

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A.MIRA-BEJAIA



Faculté des Sciences Exactes
Département de Physique

THÈSE

Présentée par

SAADI Samia

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR EN SCIENCES

Filière : Physique

Option : Physique des matériaux

Thème

**Investigation de nouveaux matériaux de mesure de dose par
thermoluminescence pour application en dosimétrie médicale**

Soutenue le : 28/06/2025

Devant le Jury composé de :

Nom et Prénom	Grade		
Mr. CHELOUCHE Azeddine	Professeur	Univ. de Bejaia	Président
Mr. BENTABET Abdelouahab	Professeur	Univ. de BBA	Rapporteur
Mr. MAHTOUT Sofiane	Professeur	Univ. de Bejaia	Co-Rapporteur
Mr. TAHRAOUI Abdelatif	Professeur	Univ. de USTHB	Examineur
Mr. BENMAKHLOUF Abdennour	Professeur	Univ. de Laghouat	Examineur
Mr. BETKA Abderrahim	M.C.A	Univ. de Sétif 1	Examineur
Mme. BOUNAB Sabrina	M.C.A	Univ. de Msila	Invitée

Année Universitaire : 2024/2025.

Dédicaces

A la mémoire de mon **père**,

Tu as toujours cru en moi, bien plus que je n'ai cru en moi-même. Ton soutien inébranlable, tes encouragements et tes conseils m'ont aidé à chaque étape de ce parcours. Tu m'as appris à préserver, à ne jamais abandonner, et à aller jusqu'au bout de mes rêves. C'est grâce à toi que j'ai pu réaliser ce travail.

Cette thèse est pour toi. Puisses-tu être fier de moi, là où tu es.

Allah Yarahmek

A ma **mère**, mon **époux** et toute ma **famille (frères et sœurs)**, en témoignage de mon affection, et pour tout le soutien et les encouragements qu'ils m'ont apportés afin de réaliser ce travail.

Remerciements

Le travail présenté dans cette thèse a été réalisé au sein du Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA) en collaboration avec l'Université Abderrahmane Mira-Bejaia.

Je tiens tout d'abord à remercier **Allah** le Tout-Puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il m'a données pour finaliser ce travail et surmonter toutes les difficultés.

Je remercie également mon promoteur, **Monsieur BENTABET Abdelouahab**, professeur à l'Université de Bourdj Bou Arréridj, qui m'a encadré durant ces années. Sa bienveillance, son efficacité et sa patience ont été d'un soutien inestimable. Je le remercie également pour la confiance qu'il m'a témoignée et pour l'autonomie qu'il m'a accordée pour mener à bien ce travail.

Je tiens également à adresser mes sincères remerciements à **Monsieur MAHTOUT Sofiane**, professeur à l'Université Abderrahmane Mira-Bejaïa, qui m'a codirigé ce travail de thèse. Je lui suis profondément reconnaissante pour son soutien constant, sa disponibilité, sa patience et sa flexibilité tout au long de la réalisation de ce travail.

Je suis très honorée que **Monsieur CHELOUCHE Azedine**, professeur à l'Université Abderrahmane Mira-Bejaia, ait accepté de présider mon jury de thèse.

Je tiens également à remercier **Monsieur TAHRAOUI Abdelatif**, professeur à l'Université des Sciences et Technologie Houari Boumediene, **Monsieur BENMAKHOUL Abdennour**, professeur à l'Université de Laghouat et **Monsieur BETKA Abderrahim**, MCA à l'Université de Sétif 1 d'avoir accepté de juger ce travail en qualité d'examineurs.

Je tiens également à remercier **Madame BOUNAB Sabrina**, MCA à l'Université de M'sila d'avoir accepté de juger ce travail en qualité d'inviter.

Je souhaite également exprimer ma sincère reconnaissance à **Madame LOUNIS-MOKRAN Zohra**, chercheuse Experte Sénior au Centre de Recherche Nucléaire d'Alger, pour son aide précieuse, sa disponibilité en des moments difficiles, ses conseils et ses encouragements qui m'ont permis de finaliser ce travail. Je lui suis également reconnaissante d'avoir accepté de m'intégrer dans son laboratoire et de m'avoir accordé une grande liberté dans l'utilisation des équipements.

Je tiens également à remercier **Monsieur BOUKRIKA Allaoua**, chercheur sénior au Centre de Recherche Nucléaire d'Alger, pour son aide, ses conseils précieux, ses encouragements, sa patience et son soutien sans faille tout au long de la réalisation de ce travail. Je lui adresse mes profonds remerciements pour sa gentillesse et sa disponibilité tout au long de ce travail de thèse.

Je remercie également **Monsieur KDIB Djamel**, chercheur principal au Centre de Recherche Nucléaire d'Alger, pour son aide précieuse dans les analyses TL/OSL et pour son aide dans l'interprétation des résultats.

Je remercie également **Monsieur SELMI Noureddine**, chercheur principal au CRNB, pour son expertise dans les analyses par diffraction de rayons X.

Je souhaite également remercier **Monsieur LARBAH Youcef**, chercheur principal au CRNA pour son aide, sa disponibilité et sa gentillesse.

Enfin, j'adresse mes remerciements à toute ma famille, tous mes amis et à tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

Table des matières

Introduction générale	1
Chapitre I : Dosimétrie par thermoluminescence	
Introduction	8
I.1. Historique de la thermoluminescence	8
I.2. Phénomène de thermoluminescence	9
I.2.1. Défauts cristallins.....	10
I.2.1.1. Défauts ponctuels	10
I.2.1.2. Défauts structuraux.....	11
I.2.2. Mécanismes de piégeage et recombinaison dans les matériaux.....	11
I.2.3. Concepts de base de la thermoluminescence et approche quantitative.....	13
I.2.3.1. Concepts de base	13
I.2.3.2. Approche quantitative.....	16
a - Cinétique du premier ordre ($I = 1$)	16
b - Cinétique du second ordre ($I = 2$)	18
c - Cinétique d'ordre général.....	18
I.2.4. Principales propriétés de quelques matériaux utilisés en dosimétrie	18
I.2.5. Luminescence optiquement stimulée (OSL).....	22
I.3. Dosimétrie OSL et TL.....	25
I.3.1. Dosimétrie médicale.....	25
I.4. Généralités sur les matériaux grenats étudiés	27
I.4.1. Structure cristallographique des grenats	27
I.4.2. Diagrammes d'équilibre et phases secondaires.....	29
I.4.3. Propriétés physiques des grenats étudiés	30
I.4.4. Propriétés de luminescence de l'ion Ce^{3+}	31
I.4.5. Propriétés dosimétriques des grenats dopés Ce^{3+}	33
I.5. Domaine d'applications	33
I.5.1. Dosimétrie du personnel	34
I.5.2. Dosimétrie de l'environnement	35
I.5.3. Dosimétrie clinique	35
Références	37

Chapitre II : Méthodes d'élaboration et techniques d'analyses des matériaux étudiés

Introduction	45
II. 1. Méthodes d'élaboration des matériaux étudiés	45
II. 1.1 Synthèse par voie chimique : chimie douce.....	46
II.1. 1. 1. Synthèse par la méthode combustion.....	46
II. 1.1. 2. Synthèse par co-précipitation.....	47
II.1. 1.3. Synthèse par hydrothermal.....	48
II. 1. 1. 4. Synthèse par pyrolyse par pulvérisation	48
II. 1.1. 5. Synthèse assistée par micro-ondes	49
II. 1. 2. Synthèse par voie sol-gel	50
II. 1. 2. 1. Principe	51
II. 1. 2. 2. Paramètres influents sur la synthèse	52
II. 1. 2. 3. Synthèse des échantillons YAGG:Ce et LuAGG:Ce	53
a. Produits chimiques utilisées dans la synthèse	53
b. Matériels employés dans la synthèse	55
c. Description du protocole de synthèse.....	55
II.2. Techniques d'analyses des échantillons.....	59
II.2.1. Diffraction des rayons X.....	59
II.2.1.1. Principe	59
II.2.1.2. Description du diffractomètre	60
II.2.1.3. Identification des phases	61
II.2.1.4. Affinement par la méthode de Rietveld	62
II.2.1.5. Profil des raies de diffraction	64
II.2.2. Spectroscopie de photoluminescence	64
II.2.2.1. Principe	64
II.2.2.2. Description du spectrophotomètre Perkin Elmer	64
II.2.3. Analyse par thermoluminescence	65
II.2.3.1. Principe de la technique	66
II.2.3.2. Description du lecteur Risø DA-20.....	66
II.2.3.3. Source d'irradiation.....	69
II.2.3.4. Conditions expérimentales de mesure.....	71
Conclusion.....	72
Références	73

Chapitre III : Etude des propriétés structurales, photoluminescence et thermoluminescence de YAGG:Ce³⁺

Introduction	77
III. 1. Etude structurale par diffraction des rayons X de YAGG:Ce ³⁺	77
III.2. Analyse par photoluminescence	81
III.3. Etudes des propriétés de thermoluminescence	84
III.3.1. Effet de Ga sur les courbes de TL	84
III.3.2. Évaluation des propriétés dosimétriques TL pour une application médicale ...	89
III.3.3. Réponse en dose	90
III.3.4. Limite de détection	92
III.3.1.5. Fading	95
III.3.1.6. Calcul de Z _{eff} du matériau (non-équivalent tissu).....	96
III.3.1.7. Etude de l'effet du taux de chauffage sur les courbes TL et les paramètres cinétiques calculés avec différentes méthodes	96
III.3.1.7.1. Méthode de la Montée Initiale / Initial Rise Method (I.R.)	97
III.3.1.7.2. Méthode de la forme du pic / Peak Shape Method (P.S.)	99
III.3.1.7.3. Méthode des Différents Taux de Chauffage / Various Heating Rate (VHR).....	101
Conclusion.....	104
Références	105
Chapitre IV : Etude des propriétés de TL/OSL des échantillons de LuAGG:Ce	
Introduction	110
IV.1. Etude structurale par diffraction des rayons X de LuAGG:Ce ³⁺	110
IV.2. Analyse par photoluminescence	113
IV.3. Etude des propriétés de thermoluminescence.....	115
IV.3. 1 Courbe de TL des échantillons LuAGG:Ce	115
IV.3. 2. Réponse en dose des échantillons LuAGG:Ce	119
IV.3. 3. Étude de la reproductibilité et la répétabilité des échantillons	121
IV.3. 4. Fading des échantillons LuAGG:Ce	123
IV.4. Étude des propriétés OSL des échantillons	125
Conclusion.....	129
Références	130
Conclusion générale	133

Liste des figures

Figure I.1. Exemple de courbe TL du cristal YAG:C, irradié avec une dose bêta de 50 Gy..... **9**

Figure I.2. Structure : a) du fluorure de lithium (LiF) [\bullet : Li ; O : F] b) de la fluorite (CaF₂ [\bullet : Ca ; O : F])..... **10**

Figure I.3. Quelques centres colorés dans les halogénures alcalins, d'après Farge et Fontana...
..... **11**

Figure I.4. Bandes d'énergie dans le cas d'un isolant **12**

Figure I.5. Niveaux d'énergie d'un isolant à l'équilibre (T = 0 K), d'après McKeever **12**

Figure I.6. Modèle simple à deux niveaux avec les transitions permises suivantes : (1) ionisation, (2) retour à l'état fondamental, (3) et (6) piégeage, (4) dépiégeage thermique, (5) recombinaison radiative **14**

Figure I.7. Probabilités de piégeage p, de dépiégeage q et de recombinaison r **16**

Figure I.8. Allure d'un pic de TL dans le cas d'une cinétique du premier ordre..... **17**

Figure I.9. Spectres d'émission de TL de quelques produits dosimétriques, d'après Portal ... **19**

Figure I.10. Courbe de réponse du LiF en fonction de la dose absorbée, d'après Marrone et Attix..... **20**

Figure I.11. Sensibilité chromatique de divers produits utilisés en dosimétrie par TL relative à une dose absorbée dans l'air de 10 mGy (⁶⁰Co), d'après Busuoli..... **21**

Figure I.12. Le concept de base et les processus dans la création de l'OSL sont les suivants : (a) excitation du détecteur OSL et formation d'électrons libres (\bullet) et de trous (\circ) ; (b) processus de latence avec une condition métastable des électrons et des trous piégés ; (c) stimulation lumineuse, entraînant la recombinaison et l'émission de photons (OSL). La moitié supérieure montre la corrélation entre le détecteur, le champ de rayonnement ionisant et la lumière de stimulation ; la moitié inférieure illustre le diagramme de bandes pour le détecteur avec les niveaux d'énergie possibles et les transitions électroniques appropriées se produisant à chaque étape **23**

Figure I.13. Modèle des coordonnées de configuration d'un atome d'impureté dans un cristal **24**

Figure I.14. Maille cubique élémentaire du YAGG:Ce avec représentation des différents site cristallographique : (a) site dodécaédrique (b) site octaédrique, et (c) site tétraédrique..... **28**

Figure I.15. Diagramme d'équilibre du système Y₂O₃-Al₂O₃..... **29**

Figure I.16. Diagramme binaire du système $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$	30
Figure I.17. Diagramme des niveaux d'énergie de Ce^{3+} dans son état libre et dans le réseau hôte	32
Figure I.18. Dosimètres des extrémités ((a) Bagues, (b) poignet)	34
Figure I.19. Dosimètres du personnel ((a) et (b) TLD et (c) OSL)	35
Figure I.20. Dosimètres de l'environnement.....	35
Figure I.21. (a) dosimètres TL utilisés en dosimétrie in vivo ; (b) dosimètres TL utilisés en dosimétrie in vitro (insérés dans un fantôme) ; (c) fantôme anthropomorphique « Rando » utilisé en dosimétrie in vitro	36
Figure II.1. Différents types de mise en forme de matériaux obtenus par voie sol-gel	52
Figure II.2. Photographie des produits chimiques intervenant dans la préparation des nanopoudres YAGG:Ce et LuAGG:Ce	54
Figure II.3. Photographie du matériels utilisés dans la synthèse des poudres YAGG:Ce et LuAGG:Ce par voie sol-gel	55
Figure II.4. Protocole de synthèse des échantillons $\text{Y}_{2.97}\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.03}$ par voie sol-gel	57
Figure II.5. Protocole de synthèse des échantillons $\text{Lu}_{2.97}\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.03}$ par la méthode sol-gel	58
Figure II.6. Schéma illustrant d'une réflexion de Bragg sur une famille de plans cristallins (hkl)	60
Figure II.7. Diffractomètre « X'PERT PRO MPD » de Philips installé au centre de recherche de Birine	61
Figure II.8. Exemple d'identification de la phase de l'échantillon YAGG:Ce ³⁺ par logiciel High Score Plus.....	62
Figure II.9. Exemple d'affinement Rietveld effectué avec le logiciel FullProf pour l'échantillon $\text{Y}_{2.97}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.03}$ préparé avec $x = 0$ Ga	63
Figure II.10. Photographie du spectromètre de photoluminescence Perkin Elmer LS 50B ...	65
Figure II.11. Lecteur Risø TL/OSL Model DA.20. (A) vue générale du dispositif : (a) unité d'irradiation et de lecture et (b) contrôleur. (B) : détaille de différentes parties du lecteur Risø TL/OSL [(1) Les disques d'échantillons (planchettes), (2) Un carrousel d'échantillons (également appelé "plateau tournant"), (3) Photo de l'élément chauffant en position de mesure	67

Figure II.12. Schéma de l'unité OSL combinée avec des LED bleues et infrarouges (IR). L'unité contient 28 LED bleues émettant à 470 nm et délivrant environ 80 mW/cm ² à l'échantillon, et 21 LED IR émettant à 870 nm et délivrant environ 145 mW/cm ² à l'échantillon.....	69
Figure II.13. Image d'irradiateur bêta.....	69
Figure II.14. Schéma de la section transversale de l'irradiateur bêta. La source ⁹⁰ Sr/ ⁹⁰ Y est montrée dans la position allumée (irradiante). Lorsque la source est éteinte, la roue est tournée de 180°, de sorte que la source pointe directement vers l'absorbeur de carbone	70
Figure III.1. Diffractogrammes X des échantillons de Y _{2,97} Al _{5-x} Ga _x O ₁₂ :Ce _{0,03} préparés avec différentes teneurs en Ga.....	77
Figure III.2. Décalage du pic de diffraction (420) en fonction de la teneur en Ga.....	78
Figure III.3. Exemple d'affinement Rietveld de l'échantillon Y _{2,97} Al ₅ O ₁₂ :Ce _{0,03} préparé avec x = 0 Ga.....	79
Figure III.4. Evolution de la taille des cristallites en fonction de la teneur en Ga.....	80
Figure III.5. Spectres d'excitation des échantillons préparés avec différentes teneurs en Ga (a), déplacement du niveau d'énergie 5d ₂ (b), déplacement du niveau d'énergie 5d ₁ (c)	82
Figure III.6. Spectres d'émission des échantillons préparés avec différentes teneurs en Ga	83
Figure III.7. Courbes de TL des échantillons de Y _{2,97} Al _{5-x} Ga _x O ₁₂ :Ce _{0,03} irradiés par des particules β de 50 Gy.....	84
Figure III.8. Pics de déconvolution de Y _{2,97} Al ₄ Ga ₁ O ₁₂ :Ce _{0,03} obtenus avec le logiciel GlowFit	87
Figure III.9. Courbes de TL des échantillons de Y _{2,97} Al ₄ Ga ₁ O ₁₂ :Ce _{0,03} exposé à différentes doses de particules β.....	90
Figure III.10. Réponse en doses de l'échantillon Y _{2,97} Al ₄ Ga ₁ O ₁₂ :Ce _{0,03} irradié avec différentes doses de particules β. La Figure insérée illustre la réponse linéaire dans la gamme de 0.125 à 10 Gy.....	91
Figure III.11. Réponse normalisée à la plus faible dose dans la plage linéaire	92
Figure III.12. Lecture TL du bruit de fond	93
Figure III.13. Courbe de l'intensité maximale de la TL en fonction de la dose	94
Figure III.14. a) Fading de la TL pour une exposition de 50 Gy avec des particules β ; b) Intensité normalisée par rapport à t = 0 h.....	95
Figure III.15. Courbes de TL de Y ₃ Al ₄ Ga ₁ O ₁₂ :Ce _{0,03} irradié avec une dose de particule β de 50 Gy a) l'intensité TL en fonction de température pour différents taux de chauffage ; b) intensité TL normalisée en fonction des taux de chauffage utilisés.....	97

Figure III.16. Exemple de la courbe de $\ln(I)$ en fonction de $\frac{1}{T}$ correspondant au taux de chauffage de 1 °C	98
Figure III.17. La courbe de $\ln(T_m^2/\beta)$ en fonction de $(1/T_m)$ pour $Y_{2.97}Al_4Ga_1O_{12}:Ce$	102
Figure. IV.1. (a) Diffractogrammes X des échantillons de $Lu_{2.97}Al_{5-x}Ga_xO_{12}:Ce_{0.03}$ préparés avec différentes teneurs en Ga et recuits à 1100°C pendant 3h. (b) Décalage du pic le plus intense (420).....	111
Figure IV.2. Exemple d'affinement Rietveld de l'échantillon de $Lu_{2.97}Al_5O_{12}:Ce_{0.03}$ à 1100°C	112
Figure IV.3. Spectres d'excitation et d'émission des échantillons préparés avec différentes teneurs en Ga.....	114
Figure IV.4. Courbes de TL des échantillons $Lu_{2.97}Al_{5-x}Ga_xO_{12}:Ce_{0.03}$ irradiés avec des particules β de 50 Gy.....	115
Figure IV.5. Variation de la bande interdite et du niveau de piège en fonction de la teneur en Ga	116
Figure IV.6. Pics de déconvolution de $Lu_{2.97}Al_5O_{12}:Ce_{0.03}$ obtenus avec le logiciel GlowFit	117
Figure IV.7. Courbes de TL de $Lu_{2.97}Al_{5-x}Ga_xO_{12}:Ce_{0.03}$ irradiés avec différentes doses de particules β	120
Figure IV.8. Réponses en dose de $Lu_{2.97}Al_{5-x}Ga_xO_{12}:Ce_{0.03}$ irradié avec différentes doses de particules β	121
Figure IV.9. Reproductibilité de l'intégrale de TL de $Lu_{2.97}Al_{5-x}Ga_xO_{12}:Ce_{0.03}$ Irradiés avec 5 Gy	122
Figure IV.10. Répétabilité des réponses des échantillons $Lu_{2.97}Al_5O_{12}:Ce_{0.03}$ irradiés avec des particules β de 5 Gy.....	123
Figure IV.11. Fading de la TL pour une irradiation avec des particules β de 50 Gy.....	124
Figure IV.12. Courbes de décroissance IR-OSL des échantillons $Lu_{2.97}Al_{5-x}Ga_xO_{12}:Ce_{0.03}$, préparés avec différents teneurs en Ga ($x = 0, 1, 2$ et 3)	126
Figure IV.13. Intensité intégrée (surface) des courbes de décroissance OSL en fonction de la dose bêta pour les différentes teneurs en Ga ($x = 0, 1, 2$ et 3)	128

Liste des tableaux

Tableau I.1. Caractéristiques de quelques produits thermoluminescents, d'après Portal	22
Tableau I.2. Paramètres cristallographiques des matrices d'accueils YAG et LuAG	29
Tableau I.3. Grandeurs physiques des matériaux grenat étudiés	31
Tableau II.1. Produits chimiques utilisés et leurs principales caractéristiques	54
Tableau III.1. Paramètres structuraux et paramètre fractionnel f_{Ga} des échantillons de $Y_{2,97}Al_{5-x}Ga_xO_{12}:Ce_{0,03}$ déterminés par la méthode de Rietveld avec différents teneurs en Ga.....	81
Tableau III.2. Paramètres cinétiques des échantillons de $Y_{2,97}Al_{5-x}Ga_xO_{12}:Ce_{0,03}$ après exposition aux particules β de 50 Gy déterminés par le logiciel GlowFit	88
Tableau III.3. Lectures du bruit de fond d'un lots de six échantillons de $Y_{2,97}Al_4Ga_1O_{12}:Ce...$	94
Tableau III.4. Les valeurs de E et S du pic le plus intense à différents taux de chauffage en utilisant la méthode Initial Rise.....	99
Tableau III.5. Les valeurs du facteur géométrique symétrique μ_g	100
Tableau III.6. Les valeurs de E (en remplaçant les constantes C_t , C_δ et C_ω) pour différents taux de chauffage en utilisant la méthode de la forme du pic	100
Tableau III.7. Calcul de β_1 , β_2 , T_{m1} , T_{m2} , E et S pour le pic obtenu avec des taux de chauffage de 1 à 10 °C/s en utilisant la méthode VHR.....	103
Tableau IV.1. Paramètres structuraux des échantillons $Lu_{2,97}Al_{5-x}Ga_xO_{12}:Ce_{0,03}$ déterminés par la méthode de Rietveld avec différentes teneurs en Ga.....	113
Tableau IV.2. Paramètres cinétiques des échantillons $Lu_{2,97}Al_{5-x}Ga_xO_{12}:Ce_{0,03}$ après une exposition avec des particules β de 50 Gy déterminés avec le logiciel GlowFit	118
Tableau IV.3. Calculs des composantes lente et rapide ainsi que leurs intensités pour tous les échantillons préparés	127

Liste des Abréviations

TL : ThermoLuminescence

OSL : Optically Stimulated Luminescence / Luminescence Optiquement Stimulée

TLD : Dosimètre ThermoLuminescence / Thermo Luminescence Dosimètre

Gy : Gray

BC : Bande de Conduction

BV : Bande de Valence

BI : Bande Interdite

RX : Centre de recombinaison

E : Energie d'activation / profondeur du piège (eV)

S : Facteur de fréquence (S^{-1})

I : Ordre cinétique

UV : Ultraviolet

IR : Infrarouge

β : Bêta

RX : Rayons X

γ : Rayons gamma

α : Rayons alpha

^{60}Co : Cobalt-60

Z_{eff} : Nombre Atomique Effectif

CT : Computed Tomography

PET : Positron Emission Tomography / Tomographie par Emission de Positron

TPS : Système de Planification de Traitement

AQ : Assurance Qualité

Y : Yttrium

Ga : Galium

Lu : Lutétium

Ce : Cérium

YAGG : Yttrium Aluminium Galium Garnet

LuAGG : Lutétium Aluminium Galium Garnet

YAGG:Ce³⁺ : Yttrium Aluminium Galium Garnet doped Cerium ($\text{Y}_3\text{Al}_{x-3}\text{Ga}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.03}$)

LuAGG:Ce³⁺ : Lutétium Aluminium Galium Garnet doped Cerium ($\text{Lu}_3\text{Al}_{x-3}\text{Ga}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.03}$)

Liste des abréviations

CIPR : Commission Internationale de la Protection Radiologique

IRM : Imagerie par Résonance Magnétique

AIEA : Agence Internationale de l'Energie Atomique

OMS : Organisation Mondiale de la Santé

ESTRO : European Society for Radiotherapy and Oncology

CRNA : Centre de Recherche Nucléaire d'Alger

RES : Réaction à l'Etat Solide

RE : Terres rares

DRX : Diffraction de Rayons X

K : Kelvin

PL : PhotoLuminescence

PM / PMT : PhotoMultiplicateur

TFD : Théorie Fonctionnelle de la Densité

FOM : Figure de mérite

LD : Limite de Détection

S : Sensibilité

Introduction générale

Introduction générale

Les patients peuvent être soumis à divers examens impliquant l'utilisation de rayonnements ionisants afin d'évaluer leur état de santé. Ces examens permettent d'obtenir des images diagnostiques fournissant des informations anatomiques nécessaires aux médecins pour établir un diagnostic et un plan de traitement pour le patient. Lorsqu'un cancer est diagnostiqué, le traitement implique souvent l'utilisation de rayonnements ionisants en radiothérapie ou en médecine nucléaire. En radiothérapie, ces rayonnements sont utilisés pour cibler et détruire les cellules cancéreuses dans le corps du patient. En médecine nucléaire, un liquide contenant des radio-isotopes émettant des rayonnements ionisants est injecté directement dans le corps humain et se concentre dans l'organe malade, où les rayonnements sont ensuite libérés de manière ciblée. Le succès du traitement dépend de l'administration de la dose appropriée et de la précision avec laquelle les rayonnements ionisants ciblent l'organe affecté. Une quantité insuffisante de rayonnement peut être inefficace, tandis qu'une exposition excessive peut être nocive. Les mesures de doses s'avèrent aussi nécessaires pour surveiller les personnes susceptibles d'être exposées aux rayonnements dans le cadre de leur travail ou pour protéger le public. L'évaluation des doses est tout aussi importante dans des situations exceptionnelles, comme les accidents nucléaires ou radiologiques. En dosimétrie pour la radioprotection, les exigences de précision ne sont pas aussi strictes qu'en dosimétrie médicale, mais la traçabilité adéquate des mesures avec un niveau défini d'incertitude est aussi un facteur important. Afin de satisfaire ces exigences, nous avons envisagé de développer d'autres matériaux à base de grenats afin de combler les lacunes des phosphores actuellement utilisés, tels que le fluorure de lithium dopé au magnésium et au titane (LiF:Mg, Ti), avec ses différentes compositions (TLD-100, TLD-600 ou TLD-700). Bien que ce dernier présente de nombreux avantages en dosimétrie du personnel et médicale, il présente également plusieurs inconvénients, comme la complexité du signal TL avec des pics superposés, une sensibilité élevée aux traitements thermiques, y compris le taux de chauffage et le processus de recuit, ainsi que des problèmes de saturation de dose. En particulier, la diminution de la réponse de certains matériaux avec l'augmentation de la densité d'ionisation du champ de rayonnement peut entraîner une sous-estimation de la dose après irradiation par des particules chargées [1-5]. De plus, il est important de noter que le borate de lithium manganèse (Li₂B₄O₇:Mn) (TLD-800), malgré sa faible limite de détection (environ 0.1 µGy), sa faible dépendance en énergie pour les photons et son profil de recuit simple, reste limité dans son utilisation en raison de son signal TL très faible. De même, l'oxyde de béryllium (BeO), un matériau équivalent tissu idéal ($Z_{\text{eff}} = 7.1$) avec une excellente

sensibilité et reproductibilité, est très difficile à utiliser en raison de sa haute toxicité sous forme de poudre et de sa grande sensibilité à la lumière [6].

Afin de surmonter les inconvénients mentionnés précédemment, il est nécessaire de développer de nouveaux matériaux. Une solution consiste à synthétiser des grenats de formule chimique $\text{Ln}_3(\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x)\text{O}_{12}:\text{Ce}$ (avec $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Lu}$). Ces nouveaux matériaux doivent posséder plusieurs caractéristiques dosimétriques importantes [7, 8], telles que : (1) Large plage linéaire : l'intensité de la luminescence doit être linéairement proportionnelle à la dose absorbée. La plupart des matériaux présentent une plage linéaire limitée par la surlinéarité et la saturation (décroissance) de l'intensité de la TL à des doses élevées. La plage utile est définie par cette dépendance linéaire à la dose. (2) Haute sensibilité : Un signal TL élevé par unité de dose absorbée est crucial. Une haute sensibilité est particulièrement importante pour la dosimétrie du personnel, la dosimétrie médicale et la surveillance de la radioactivité environnementale. (3) Faible dépendance énergétique : La réponse TL doit être peu affectée par l'énergie du rayonnement incident. Si nécessaire, cette dépendance peut être partiellement compensée par des filtres métalliques. (4) Faible fading : Le matériau doit conserver les informations dosimétriques pendant une longue période, avec une perte minimale de signal. (5) Courbe TL simple : Une courbe TL avec un pic isolé est préférable. La présence de plusieurs pics complique le protocole de chauffage du dosimètre. (6) Compatibilité spectrale : Le spectre de luminescence doit correspondre à la sensibilité spectrale maximale du photomultiplicateur utilisé. (7) Robustesse et stabilité : Le matériau dosimétrique TL doit être mécaniquement robuste, chimiquement stable et résistant aux effets des rayonnements.

Pour obtenir un dosimètre TL de haute qualité, il est important que ces critères soient respectés. Cependant, il est souvent difficile de remplir toutes les exigences, notamment celle concernant le faible fading.

Actuellement, les matrices $\text{Y}_3(\text{AlGa})_5\text{O}_{12}$ et $\text{Lu}_3(\text{AlGa})_5\text{O}_{12}$ dopées Ce^{3+} , font l'objet de nombreuses recherches en raison de leurs propriétés physico-chimiques remarquables. Elles présentent un rendement lumineux élevé, des densités élevées de 4.56 g/cm^3 (YAG) et 6.73 g/cm^3 (LuAG) [9, 10], une grande stabilité chimique [11, 12], une résistance élevée aux rayonnements et une facilité de dopage avec divers ions de terres rares (Pr^{3+} , Nd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+}). Ces excellentes propriétés en font des candidats de choix pour de nombreuses applications, notamment la détection de rayonnements, l'imagerie médicale, la technologie

laser, la physique des hautes énergies, les dispositifs optiques ainsi que les applications de dosimétrie [13-16].

La dosimétrie exploite les propriétés scintillantes des matériaux grenats dopés aux terres rares pour convertir le rayonnement incident en signaux lumineux détectables. La mesure de ces signaux lumineux fournit des informations précises sur la dose de rayonnement absorbée, contribuant ainsi à l'optimisation et au contrôle des applications basées sur le rayonnement. En général, l'ion Ce^{3+} émet une lumière ultraviolette (UV) ou bleue. Cependant, lorsqu'il est incorporé en tant que dopant dans les matrices YAG et LuAG, une émission de lumière jaune intense peut être observée, attribuée à la forte séparation du champ cristallin de l'état d'émission 5d de l'ion Ce^{3+} [17]. L'émission jaune intense du YAG: Ce^{3+} et LuAG: Ce^{3+} a conduit à de nombreuses applications innovantes.

Les poudres de $Ln_3(Al, Ga)_5O_{12}:Ce$ ($Ln = Y, Lu$) ont été largement préparées par la méthode conventionnelle de réaction à l'état solide, qui consiste à mélanger les poudres d'oxydes métalliques correspondantes. Cette méthode nécessite un mélange mécanique intensif (par broyage) et des traitements thermiques de longue durée à haute température (~ 1400 °C) [18]. Toutefois, les méthodes chimiques sont de plus en plus utilisées pour la synthèse des matériaux de grenats en raison de leurs nombreux avantages, notamment la simplicité, la polyvalence, la pureté de phase, le contrôle de la stœchiométrie, la synthèse à basse température et le mélange homogène à l'échelle atomique [19]. Parmi les méthodes chimiques les plus couramment utilisées figurent : la combustion [20, 21], la co-précipitation [22, 23], la méthode de Pechini [24], la méthode solvothermale [25, 26] et la méthode sol-gel [27, 28].

L'objectif de cette thèse est d'étudier l'effet de la variation de la teneur en gallium sur la microstructure et les propriétés de photoluminescence (PL) des échantillons $Ln_3(Al_{5-x}Ga_x)O_{12}:Ce$ (avec $Ln = Y, Lu$) synthétisés par voie sol-gel. De plus, les propriétés TL/OSL des échantillons sous irradiation β sont étudiées afin de déterminer la composition offrant les meilleures caractéristiques dosimétriques pour des applications potentielles en dosimétrie, notamment dans divers domaines cliniques.

Cette thèse est structurée en quatre chapitres :

Le premier chapitre présente les notions de base du phénomène de thermoluminescence et les concepts de dosimétrie des rayonnements. Ensuite, les propriétés physico-chimiques des matériaux grenats $Ln_3(Al_{5-x}Ga_x)O_{12}:Ce$ (avec $Ln = Y, Lu$) dopés aux ions Ce^{3+} sont abordés.

Introduction générale

La dernière partie de ce chapitre est consacrée aux principales applications des matériaux synthétisés dans différents domaines technologiques.

Le deuxième chapitre se divise en deux parties. La première partie décrit les méthodes de synthèse les plus couramment utilisées, en mettant l'accent sur le procédé sol-gel employé pour l'élaboration des poudres $\text{Ln}_3(\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x)\text{O}_{12}:\text{Ce}$ (avec $\text{Ln} = \text{Y}, \text{Lu}$), ainsi que les protocoles de synthèse détaillés. La seconde partie expose les différentes techniques de caractérisation utilisées, à savoir la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie de photoluminescence (PL/PLE) et le lecteur TL/OSL.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude des propriétés structurales, de photoluminescence et de thermoluminescence des poudres $\text{YAGG}:\text{Ce}^{3+}$ en fonction de la teneur de gallium.

Le quatrième chapitre se focalise sur l'investigation des propriétés structurales et de photoluminescence des poudres $\text{LuAGG}:\text{Ce}^{3+}$, avec une attention particulière portée aux propriétés dosimétriques et OSL en fonction de la teneur en gallium.

Enfin, une conclusion générale récapitule les points essentiels soulevés dans cette thèse.

Références

- [1] A.N. Yazici. The influence of heating rate on the TL response of the main glowpeaks 5 and 4+ 5 of sensitized TLD-100 treated by two different annealing protocols, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B 215 (2004) 174–180.
- [2] Y.S. Horowitz, L. Oster, S. Biderman, Y. Einav. The composite structure of peak 5 in the glowcurve of LiF: Mg, Ti (TLD-100): confirmation of peak 5a arising from alocally trapped electron-hole configuration, Radiat. Prot. Dosim. 100 (2002) 123–126.
- [3] B.Obryk, P. Bilski, P. Olko. Method of thermoluminescent measurement of radiation doses from micrograys up to a megagray with a single LiF: Mg, Cu, Pdetector, Radiat. Prot. Dosim. 144 (1-4) (2011) 543–547.
- [4] B.Obryk, P. Bilski, M. Glaser, M. Fuerstner, M. Budzanowski, P. Olko, A. Pajor. The response of TL lithium fluoride detectors to 24 GeV/c protons for doses ranging upto 1 MGy, Radiat. Meas. 45 (2010) 643–645.
- [5] P. Olko, 2010. Advantages and disadvantages of luminescence dosimetry, Radiat. Meas. 45 (2010) 560-511
- [6] C. Palan, Y.K. More. Borate Phosphors for Radiation Dosimetry, in: Borate Phosphors, CRC Press, 2022, pp. 167–212.
- [7] McKeever, S.W.S., Moscovitch, M., Townsend, P.D., 1995. Thermoluminescence Dosimetry Materials: Properties and Uses. Nucl. Tech. Pub., Ashford.
- [8] V. Kortov, Materials for thermoluminescent dosimetry: Current status and future trends, Radiation Measurements 42 (2007) 576–581
- [9] Speghini, A., et al., 2011. Synthesis, characterization and luminescence spectroscopy of oxide nanopowders activated with trivalent lanthanide ions: the garnet family, Opt. Mater. 33, 247-257. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2010.10.039>
- [10] Nikl, M., et al., 2007. Shallow traps and radiative recombination processes in Lu₃Al₅O₁₂:Ce single crystal scintillator. Phys. Rev. B 76, 195121. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.195121>
- [11] Zheng, R., et al., 2019. Dy³⁺- doped Y₃Al₅O₁₂ transparent ceramic for high efficiency ultraviolet excited single phase white-emitting phosphor, J. Am. Ceram. Soc. 102, 3510-3516. <https://doi.org/10.1111/jace.16210>
- [12] Nikl, M., et al., 2013. Development of LuAG-based scintillator crystals-A review, Prog. Cryst. Growth Charact. Mater. 59, 47-72. <https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2013.02.001>
- [13] Lecoq, P., 2016. Development of new scintillators for medical applications, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers,

Detectors and Associated Equipment, 809, 130-139.

<https://doi.org/10.1016/j.nima.2015.08.041>

[14] Kumar, S. A., et al., 2017. HRTEM morphological features on grain boundary diffusion and particulate necking, photoluminescence and thermoluminescence investigations of nano $\text{Ce}^{3+}:\text{LuAG}$, Mater Charact. 127, 77-87. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2017.02.024>

[15] Fujimori, K., et al., 2020. Visualizing cation vacancies in $\text{Ce}:\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$ scintillators by gamma-ray-induced positron annihilation lifetime spectroscopy. The Japan Society of Applied Physics (2020). <https://doi.org/10.35848/1882-0786/aba0dd>

[16] Potdevin, A., et al., 2012. Luminescent Nanocomposites Made of Finely Dispersed $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Tb}$ Powder in a Polymer Matrix: Promising Candidates for Optical Devices. J. Am. Chem. Soc. 28, 13526-13535. <https://doi.org/10.1021/la302816w>

[17] Zhang, R., et al., 2014. A new-generation color converter for high-power white LED: transparent $\text{Ce}^{3+}:\text{YAG}$ phosphor-in-glass Laser Photon. Rev. 8, 158-164. <https://doi.org/10.1002/lpor.201300140>

[18] K. Li, G. Shuca, H. Guangyan, Z. Jilin, Relationship between crystal structure and luminescence properties of $(\text{Y}_{0.96-x}\text{Ln}_x\text{Ce}_{0.04})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (Ln=Gd, La, Lu) phosphors, J. Rare Earths 25 (2007) 692–696. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(08\)60008-3](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(08)60008-3).

[19] A. Boukerika, L. Guerbous, N. Brihi, Ce-doped YAG phosphors prepared via sol-gel method: effect of some modular parameters, J. Alloys Compd. 614 (2014) 383–388. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.06.133>.

[20] Huczko, A., et al., 2013. Fast combustion synthesis and characterization of YAG: Ce^{3+} garnet nanopowders, Phys. Status Solidi Basic Res. 250, 2702-2708. <https://doi.org/10.1002/pssb.201300066>

[21] J. Kim, C.K. Lee, Y.J. Kim, Low temperature synthesis of $\text{Lu}_3\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$ powders using a sol-gel combustion process and its persistent luminescence properties, Opt. Mater. 104 (2020), 109944. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.109944>

[22] Yuan, F., Ryua, H., 2004. Ce-doped YAG phosphor powders prepared by co-precipitation and heterogeneous precipitation, Mater. Sci. Eng.: B 107, 14-18. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2003.10.002>

[23] V.P. Dotsenko, I.V. Berezovskaya, A.S. Voloshinovskii, B.I. Zadneprovski, N.P. Efrushina, Luminescence properties and electronic structure of Ce^{3+} doped gadolinium aluminum garnet, Mater. Res. Bull. 64 (2015) 151–155. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.12.056>

- [24] L. Zaidi, A. Boukerika, Y. Larbah, L. Benharrat, K. Hammoum, N. Selmi, L. Guerbous, Phase stabilization and luminescence properties of $Gd_3Al_5O_{12}$: Ce nanopowders prepared by Pechini method: effect of pH and annealing temperature, *Mater. Chem. Phys.* 286 (2022), 126182. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.1261802>.
- [25] J.Y. Park, H.C. Jung, G.S. Rama Raju, J.H. Jeong, B.K. Moona, J.H. Kim, Y.K. Lee, Solvothermal synthesis and luminescence properties of the novel aluminum garnet phosphors for WLED applications, *Curr. Appl. Phys.* 13 (2013) 441–447. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2012.09.001>.
- [26] Jia, N., et al., 2011. Property of YAG: Ce phosphors powder prepared by mixed solvothermal method, *J. Alloys Compd.* 509, 1848-1853. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.10.071>
- [27] A. Jain, R. Koyani, C. Munoz, P. Sengar, O.E. Contreras, P. Juarez, G.A. Hirata, Magnetic-luminescent cerium-doped gadolinium aluminum garnet nanoparticles for simultaneous imaging and photodynamic therapy of cancer cells, *J. Colloid Interface Sci.* 526 (2018) 220–229. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.04.100>.
- [28] Boukerika, A., et al., 2016. Effect of different annealing atmospheres on the structural and luminescence properties of Ce^{3+} -doped YAG phosphors synthesized by sol-gel method. *Optik* 127, 5235-5239. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2016.03.037>

Chapitre I

Introduction

Dans ce premier chapitre, nous commençons par donner un bref historique sur la thermoluminescence et des mécanismes physiques impliqués dans le phénomène de thermoluminescence (TL) et de luminescence optiquement stimulée (OSL), suivi de la dosimétrie TL et OSL et de la dosimétrie médicale. Ensuite, nous abordons la structure cristallographique du grenat $\text{Ln}_3\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$, le processus de luminescence des ions Ce^{3+} ainsi que les différentes propriétés physico-chimiques des matrices grenats. Enfin nous présenterons les domaines d'application des grenats synthétisés pour une éventuelle application en dosimétrie.

I.1. Historique de la thermoluminescence

L'émission thermostimulée a été découverte au 17^{ème} siècle par Sir Robert Boyle, qui observa la lumière émise par un diamant chauffé dans l'obscurité. En 1924, Wick approfondit l'étude de l'effet des rayons X et des électrons sur les fluorures et les carbonates [1]. En 1928, Lind publia ses recherches sur la coloration des verres par la radioactivité et leur décoloration par chauffage, accompagnée d'une émission de lumière [2]. Les premiers travaux théoriques furent réalisés par F. Urbach en 1930, suivis par les théories de Randall et Wilkins en 1945. La thermoluminescence a connu une avancée majeure avec le développement des photomultiplicateurs dans les années 1950, permettant la détection de très faibles quantités de lumière. Depuis lors, la dosimétrie par thermoluminescence a considérablement progressé, trouvant des applications variées dans le domaine environnemental et de la radioprotection [3]. Les années 1950-1960 ont vu l'élaboration des théories sur la cinétique d'ordre 1 par Randall et Wilkins (1951), et d'ordre 2 par Garlick et Gibson (1948) [4], qui ont expliqué comment les électrons piégés dans des puits de potentiel étaient libérés par chauffage, entraînant l'émission de lumière. L'utilisation de la thermoluminescence s'est étendue dans les années 1970-1980 aux dosimètres thermoluminescents (TLD), largement adoptés dans les environnements nucléaires (centrales nucléaires) et les installations médicales. Aujourd'hui, la thermoluminescence est employée dans des domaines divers tels que la datation archéologique, la géologie [5], la surveillance de l'environnement et la radioprotection. Les avancées technologiques ont permis de développer de dispositifs de mesure plus précis et sensibles, renforçant les applications potentielles de la TL. Ainsi, la thermoluminescence continue de jouer un rôle crucial dans la compréhension des interactions entre matériaux et rayonnements, avec des théories du 20^{ème} siècle continuant de guider les recherches actuelles.

I.2. Phénomène de thermoluminescence

La thermoluminescence (TL) est l'émission de lumière observée à des températures bien définies ("pics"), lorsqu'un solide cristallisé (généralement un isolant ou semi-conducteur) qui a préalablement subi une irradiation ionisante provenant de rayonnements naturels (solaire, cosmique, radioéléments) ou artificiels (UV, X, γ , α , etc.) est réchauffé. L'une des propriétés intéressantes de la TL est que son intensité est fonction de la dose absorbée par l'échantillon. Ce phénomène est très différent de l'incandescence, qui est régie par la loi de Planck, non seulement par son large intervalle de températures (de -273 à plus de 700 °C), mais aussi par son domaine spectral d'émission (de l'UV au proche infrarouge). Cette émission thermostimulée a été découverte au 17^e siècle par Boyle en chauffant un diamant. Ses premiers fondements théoriques ont été élaborés par Urbach, puis par Randall et Wilkins [6], qui ont proposé un schéma simple encore utilisé dans la plupart des modèles actuels.

La **Figure I.1** présente la courbe TL du cristal YAG après irradiation avec une dose bêta de 50 Gy. Trois pics principaux sont observés à 390 K (P₁), 465 K (P₂) et 524 K (P₃), ainsi que deux pics faibles à 580 K et 625 K, cette configuration est différente de celle observée dans le nanocristal de YAG pur. Ces pics de TL révèlent la présence de pièges à différentes profondeurs dans le cristal YAG:C, piégeant ainsi les porteurs de charge créés par l'irradiation.

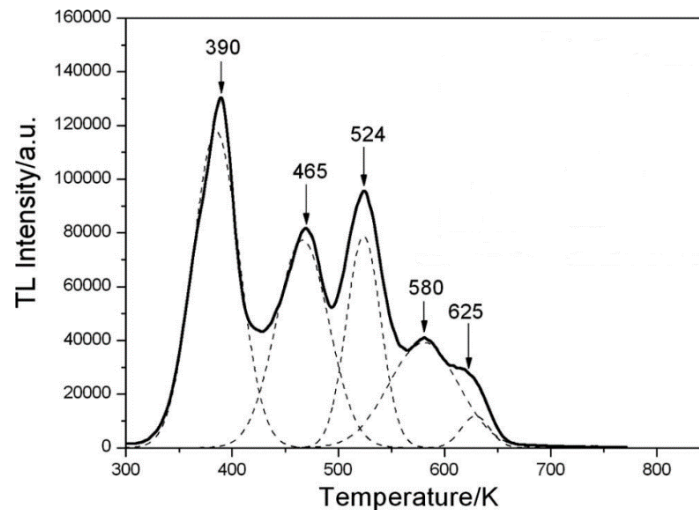


Figure I.1. Exemple de courbe TL du cristal YAG:C, irradié avec une dose bêta de 50 Gy [7].

Le domaine d'application de la TL est vaste, allant de la physique du solide (caractérisation des défauts) à la dosimétrie des rayonnements ionisants (radioprotection, datation archéologique ou géologique [8, 9, 10-12, 13]).

I.2.1. Défauts cristallins

Un cristal ionique est un arrangement ordonné et alterné d'ions positifs et négatifs (**Figure I.2**). L'énergie de liaison du cristal (énergie de Madelung) est principalement régie par les interactions électrostatiques (forces de Coulomb). Le cristal ionique parfait est créé par la répétition rigoureusement périodique d'une maille de forme et de contenu parfaitement définis. La structure cristalline devient de plus en plus complexe à mesure que l'ionicité diminue et que le nombre d'ions différents augmente.

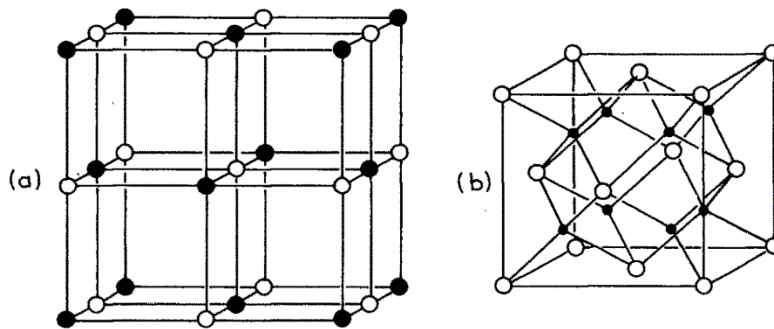


Figure I.2. Structure : a) du fluorure de lithium (LiF) [● : Li ; ○ : F] b) de la fluorite (CaF₂ [● : Ca ; ○ : F]).

En réalité, les cristaux réels que nous observons, qu'ils soient naturels ou synthétiques, ne possèdent pas une structure aussi parfaitement définie et contiennent divers types de défauts. Ces défauts peuvent jouer un rôle majeur dans de nombreuses propriétés physiques, notamment dans le processus de TL. Les défauts cristallins les plus importants se divisent en deux catégories :

I.2.1.1. Défauts ponctuels :

- **Lacunes** (absence d'ions positifs ou négatifs) : ces lacunes ne doivent pas être confondues avec celles résultant d'un effet thermique (défauts de Schottky ou de Frenkel) qui conduisent à la diffusion des ions dans un cristal, aussi parfait soit-il (conductivité ionique). Les lacunes sont à l'origine de la grande diversité de centres pouvant piéger des électrons ou des trous, d'où l'existence de centres à électrons et de centres à trous qui peuvent donner une coloration au cristal (centres colorés). L'un des centres à électrons les plus importants dans les halogénures alcalins est le centre F, constitué d'un électron piégé dans une lacune anionique (la **Figure I.3** montre la structure des centres les plus courants dans les halogénures alcalins, qui ont fait l'objet de nombreuses études en physique du solide).

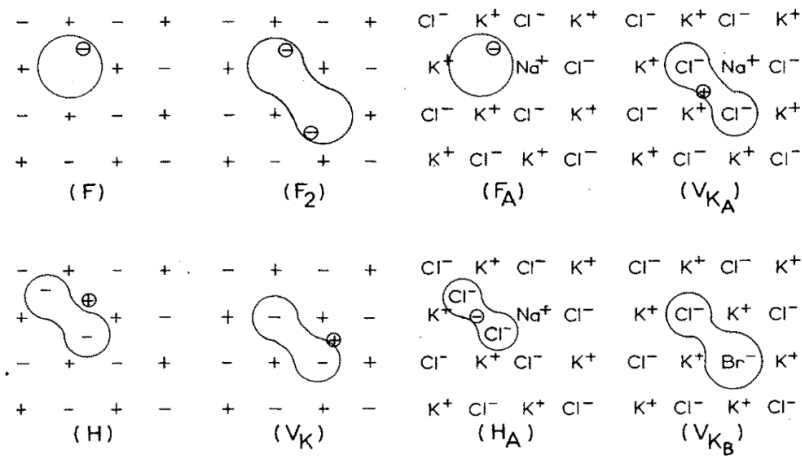


Figure I.3. Quelques centres colorés dans les halogénures alcalins, d'après Farge et Fontana [14].

- **Ions interstitiels** : ce sont des ions du cristal qui ne se trouvent pas dans leur site normal.
- **Impuretés chimiques** (ions étrangers au réseau) : elles peuvent se trouver en position soit interstitielle, soit substitutionnelle (exemple : Mn²⁺ à la place de Ca²⁺ dans CaF₂).

I.2.1.2. Défauts structuraux : dislocations, fautes d'empilement, défauts de surface et de volume...

I.2.2. Mécanismes de piégeage et recombinaison dans les matériaux

La structure périodique du réseau d'un cristal parfait entraîne une variation périodique du potentiel cristallin dans lequel se trouvent les électrons (puits de potentiel). Dans un tel environnement, il est démontré que les énergies des électrons peuvent être regroupées en bandes permises (répartition quasi continue), séparées par des bandes interdites de grande largeur (théorie des bandes d'énergie).

La bande supérieure d'énergies permises est appelée bande de conduction (BC). A 0 K, elle est vide, tandis que toutes les autres bandes permises sont entièrement remplies d'électrons. La bande supérieure pleine est appelée bande de valence (BV). Ces deux bandes sont séparées par une bande interdite (BI), dont la largeur énergétique est appelée gap (**Figure I.4**). Dans le cas des isolants, le gap est habituellement supérieur à 6 eV, ce qui explique que le passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction ne peut se produire qu'avec des excitations de forte énergie (dites ionisantes).

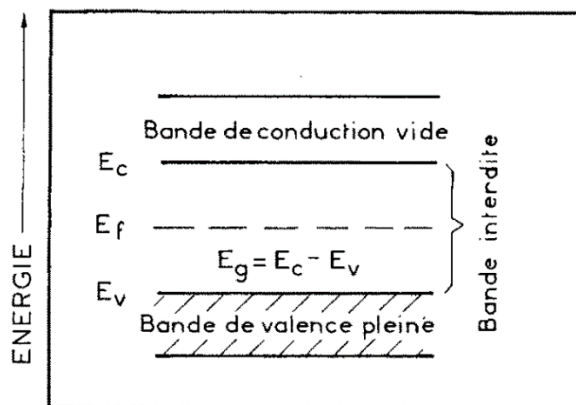


Figure I.4. Bandes d'énergie dans le cas d'un isolant.

La présence de défauts entraîne l'introduction de niveaux d'énergie permis dans la bande interdite. Deux types de niveaux peuvent ainsi apparaître :

- Des centres de piégeage (ou pièges),
- Des centres de recombinaison.

La **Figure I.5** montre les niveaux d'énergie d'un isolant à l'équilibre à 0 K : tous les niveaux situés en dessous de l'énergie de Fermi (E_f) sont remplis d'électrons, tandis que ceux situés au-dessus sont vides.

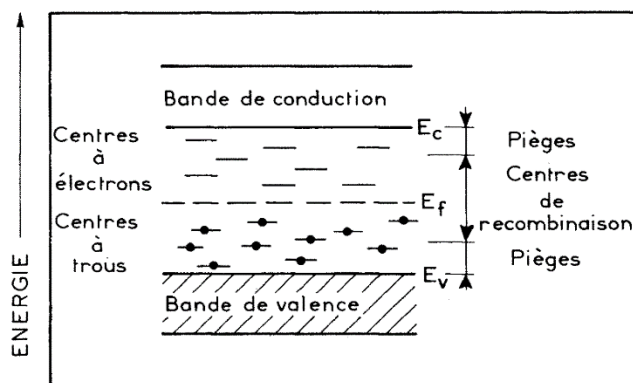


Figure I.5. Niveaux d'énergie d'un isolant à l'équilibre ($T = 0$ K), d'après McKeever [11].

Les pièges à électrons (ou à trous), qui sont des centres susceptibles de capturer des électrons (ou des trous), sont situés près de la bande de conduction (ou de la bande de valence) à une distance énergétique inférieure à 2-3 eV, alors que les centres de recombinaison sont généralement situés au-delà de cette distance.

La distinction entre les pièges et les centres de recombinaison repose principalement sur les probabilités de capture des porteurs de charge. Si σ_e représente la section efficace de capture d'un électron et σ_t est celle de capture d'un trou :

1. Un piège à électron (ou à trou) se caractérise par $\sigma_e \gg \sigma_t$, (ou $\sigma_e \ll \sigma_t$). C'est un niveau dit métastable, ce qui signifie qu'il faudra fournir une énergie d'activation (E_a), appelée profondeur de piège, pour délocaliser l'électron (ou le trou) capturé. Cette énergie correspond généralement à la distance énergétique entre le piège et le bas de la bande de conduction (ou le haut de la bande de valence).

2. Un centre de recombinaison se caractérise par $\sigma_e \approx \sigma_t$, avec σ_e et σ_t relativement importants. La recombinaison électron-trou peut alors se faire :

- Soit de manière radiative, auquel cas on parle d'un centre de luminescence. Lorsqu'il est associé à une impureté, cette dernière est appelée activateur, comme le Mn et le Dy dans le CaF_2 , ou le Cu dans le $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$,

- Soit de manière non radiative, auquel cas on parle d'un centre "poison" ; l'impureté associée est appelée inhibiteur, comme le Fe dans la plupart des cristaux.

De manière générale, pour chaque centre de recombinaison, il est important de connaître le rendement de luminescence.

$$n = \frac{P_r}{P_r + P_{nr}} \quad (\text{I.1})$$

où P_r et P_{nr} sont respectivement les probabilités de recombinaison radiative et non radiative, varient avec la température et deviennent nulles au-delà d'une certaine température, ce qui conduit à l'extinction thermique de la luminescence. Par exemple, l'émission du centre F^+ à 320 nm de l'alumine disparaît au-delà de 70-120 °C, ce qui explique qu'elle ne soit plus observée dans l'émission du pic dosimétrique à 240 °C.

I.2.3. Concepts de base de la thermoluminescence et approche quantitative

I.2.3.1. Concepts de base

La phénoménologie de la TL repose sur plusieurs modèles. Nous considérerons ici le modèle le plus simple, à deux niveaux dans la bande interdite (**Figure I.6**) :

- Un piège à électrons T, situé au-dessous de la bande de conduction à une profondeur énergétique E,
- Un centre de recombinaison R.

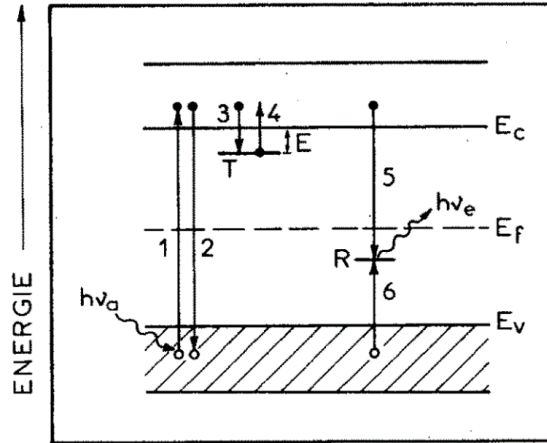


Figure I.6. Modèle simple à deux niveaux avec les transitions permises suivantes : (1) ionisation, (2) retour à l'état fondamental, (3) et (6) piégeage, (4) dépiégeage thermique, (5) recombinaison radiative.

Initialement ($t = 0$), nous supposons que le piège est vide. Nous pouvons décomposer le processus par lequel un matériau acquiert une thermoluminescence lorsqu'il est soumis à une irradiation ionisante en deux étapes :

1. Ionisation et piégeage des électrons pendant l'irradiation du matériau (absorption d'énergie),
2. Recombinaison électron-trou avec émission radiative par chauffage du matériau (restitution d'énergie).

Pendant l'irradiation, le cristal absorbe l'énergie $h\nu_a$, ce qui provoque un processus d'ionisation (transition 1) qui transfère un électron de la bande de valence à la bande de conduction. L'électron laisse alors un trou dans la bande de valence qui sera piégé par R (transition 6). L'électron peut :

- Soit se recombiner immédiatement ($\tau_0 \approx 10^{-8}$ à 10^{-10} s, τ_0 étant la durée de recombinaison, relativement indépendante de la température) avec le trou (transition 2). Si la recombinaison est radiative, elle donnera lieu à une fluorescence caractéristique de la matrice cristalline.

- Soit se recombinaison avec le centre de recombinaison R (transition 5) qui a capturé un trou, émettant une énergie radiative $h\nu_e$ caractéristique de l'activateur ;
- Soit tomber dans le piège T (transition 3). La transition du niveau piège vers le centre de recombinaison étant interdite, l'électron restera piégé pour une durée de vie déterminée par :

$$\frac{1}{\tau} = p = S \exp\left(-\frac{E}{KT}\right) \quad (I.2)$$

avec :

p = probabilité de dépiégeage par unité de temps (s)

S = facteur de fréquence (en général compris entre 10^6 et 10^{18} s^{-1})

E = profondeur du piège (habituellement en eV)

K = constante de Boltzmann = $0.86167 \cdot 10^{-4} \text{ eV/K}$

T = température du cristal (K).

La profondeur du piège E représente l'énergie d'activation nécessaire pour transférer l'électron du niveau métastable à un niveau supérieur (ici la bande de conduction) (transition 4), à partir duquel le retour à l'état initial est possible (transition 2) :

- Si E est faible (piège peu profond), l'agitation thermique du réseau peut suffire à fournir à l'électron piégé l'énergie nécessaire pour le libérer (dépiégeage). Son transfert au centre de recombinaison R entraînera une émission appelée phosphorescence. A température ambiante, les pièges d'une profondeur de l'ordre de (ou inférieure à) 0.6 eV produisent de la phosphorescence ($\approx 1 \text{ s}$ à plusieurs jours, cette durée de recombinaison étant très dépendante de la température comme l'indique l'équation (I.2)).

- Si E est relativement élevée, le dépiégeage de l'électron sera accéléré par apport d'énergie thermique extérieure. L'émission observée est alors appelée thermoluminescence, et le mécanisme est le même que ci-dessus : ainsi, la TL peut être considérée comme une phosphorescence activée thermiquement. Habituellement, on élève progressivement la température du cristal suivant une loi linéaire en fonction du temps.

L'enregistrement des variations de l'émission lumineuse en fonction de la température donne la courbe de thermoluminescence (ou thermo-luminogramme) (**Figure I.1**). Dans le cas d'un piège unique, la courbe est constituée d'un seul pic, caractérisé par la température T^* de son maximum et par sa forme. A partir de cette courbe, on peut définir trois paramètres caractérisant le piège : la profondeur (E), le facteur de fréquence (S) et l'ordre de la cinétique (I).

Une autre information importante est l'analyse spectrale du pic de TL, qui permet de déterminer l'énergie émise lors de la recombinaison électron-trou, correspondant à la distance énergétique qui sépare le centre R du bas de la bande de conduction (**Figure I.6**). En général, on utilise des matériaux dont l'émission de TL se situe dans le domaine visible ou proche UV.

I.2.3.2. Approche quantitative

Une fois dépiégé, l'électron peut être de nouveau capturé par le piège. Si l'on désigne par p la probabilité de repiégeage et par r la probabilité de recombinaison (**Figure I.7**), il est possible de calculer la variation de l'intensité de la TL en fonction de la température dans des cas simples.

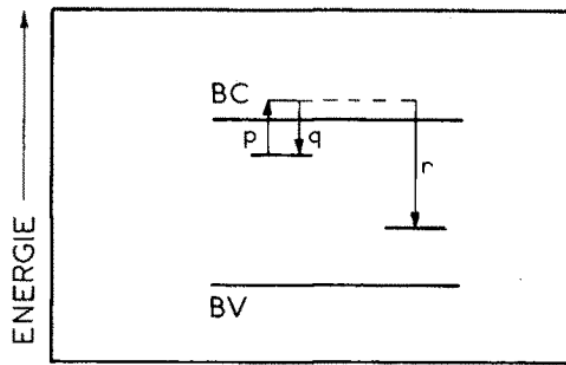


Figure I.7. Probabilités de piégeage p , de dépiégeage q et de recombinaison r .

Supposons que :

- 1) la vitesse de chauffage de l'échantillon, $\beta = \frac{dT}{dt}$, soit constante,
- 2) il n'y ait qu'un seul type de pièges et que tous ces pièges soient remplis à l'instant initial ($t = 0$),
- 3) la durée de vie des électrons dans la bande de conduction soit courte,
- 4) il n'y ait pas d'extinction thermique de l'émission.

Nous considérerons trois types de cinétiques : deux spécifiques et une générale.

a - Cinétique du premier ordre (I = 1)

Supposons que la température du cristal à l'instant t soit T et qu'il y ait n électrons dans le piège. La vitesse de sortie des électrons du piège est alors donnée par :

$$-\frac{dn}{dt} = np = ns \exp\left(-\frac{E}{KT}\right) \quad (I.3)$$

Si le repiégeage est nul ($q = 0$), la cinétique est dite de premier ordre. Conformément au modèle de Randall et Wilkins [15]. L'intensité de luminescence est donc :

$$I = -C \frac{dn}{dt} = CnS \exp\left(-\frac{E}{KT}\right) \quad (I.4)$$

où C est un facteur de proportionnalité lié au rendement de luminescence.

- A T constante, selon la relation (I.3), nous avons :

$$n = n_0 \exp(-pt) \quad (I.5)$$

ce qui donne un déclin exponentiel de la phosphorescence :

$$I = I_0 \exp(-pt) \quad (I.6)$$

Si l'échantillon est chauffé à une vitesse constante β :

$$\frac{dn}{dt} = \beta \frac{dn}{dT} \quad (I.7)$$

En substituant dans l'expression (I.3) :

$$\frac{dn}{n} = -\frac{S}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{KT}\right) dT \quad (I.8)$$

d'où :

$$n = n_0 \exp\left(-\int_{T_0}^T \frac{S}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{KT}\right) dT\right) \quad (I.9)$$

où n_0 est le nombre d'électrons présents dans le piège à l'instant $t = 0$ et à la température T_0 .

En remplaçant l'expression (I.9) dans (I.4), l'intensité de TL est donnée par :

$$I = C n_0 S \exp\left(-\frac{E}{KT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{S}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{KT}\right) dT\right) \quad (I.10)$$

En traçant I en fonction de T, on obtient un pic de TL représenté sur la **Figure I.8**.

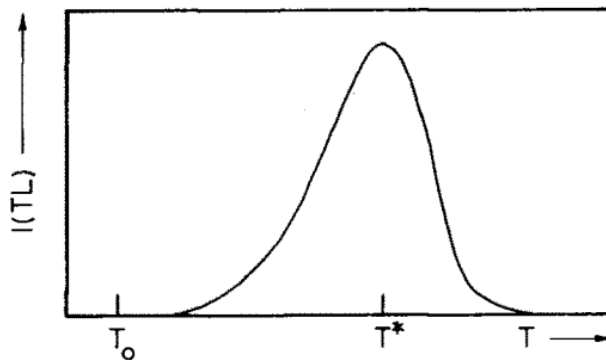


Figure I.8. Allure d'un pic de TL dans le cas d'une cinétique du premier ordre.

b - Cinétique du second ordre (I = 2)

Lorsque la probabilité de repiégeage est du même ordre de grandeur que celle de recombinaison, $q \approx r$ (cela s'applique également si $q \gg r$), la cinétique de recombinaison est dite du second ordre. Garlick et Gibson [16] ont montré que, dans ce cas :

$$I = \frac{n_0 S \exp\left(-\frac{E}{KT}\right)}{\left[1 + \frac{S}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{KT}\right) dT\right]^2} \quad (\text{I.11})$$

Le déclin de la phosphorescence est alors hyperbolique :

$$I = \frac{I_0}{(t + t_0)^2} \quad (\text{I.12})$$

où t_0 est un paramètre.

c - Cinétique d'ordre général

Dans de nombreux cas, le déclin suit plutôt la formule de Becquerel :

$$I = \frac{I_0}{(t + t_0)^\alpha} \quad (\text{I.13})$$

où α est un nombre fractionnaire généralement compris entre 1 et 2 et relié à l'ordre de la cinétique l par :

$$l = \frac{\alpha}{\alpha - 1} \quad (\text{I.14})$$

May et Partridge [17] ont montré que l'intensité de la TL pouvait être exprimée comme suit :

$$I = C n_0 S \exp\left(-\frac{E}{KT}\right) \cdot \left[\frac{(l-1)S}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{KT}\right) dT + 1 \right] - \frac{l}{l-1} \quad (\text{I.15})$$

L'utilisation de ces formules permet de déterminer les valeurs des paramètres E , S et l .

I.2.4. Principales propriétés de quelques matériaux utilisés en dosimétrie

Les propriétés des matériaux thermoluminescents utilisés en dosimétrie sont caractérisées par plusieurs paramètres, tels que :

- Une forte **sensibilité** de détection (X , γ , α , n , etc.) avec de très faibles quantités de matière (quelques milligrammes) ;
- Un **domaine spectral** d'émission, si possible à $\lambda < 600$ nm, c'est-à-dire éloigné du spectre d'émission d'incandescence, afin d'avoir un bon rapport signal/bruit de fond (**Figure I.9**) ;

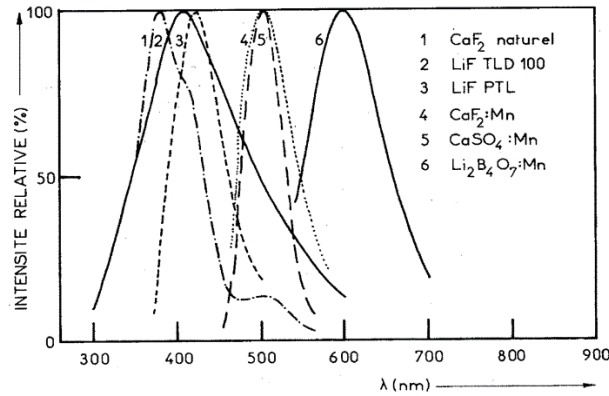


Figure I.9. Spectres d'émission de TL de quelques produits dosimétriques, d'après Portal [18].

- **Fading et stabilité de l'information** : la stabilité de la réponse est très importante pour s'assurer que les pièges créés lors de l'irradiation ne se vident pas avant la lecture à la température ambiante (fading thermique), par effet de la lumière (fading optique). Si les pièges ont une faible profondeur, le fading peut survenir facilement pendant ou après l'irradiation. Il est donc recommandé d'utiliser des matériaux dont la courbe TL présente des pics situés à $T \geq 150 \text{ }^\circ\text{C}$ [19], pour garantir une meilleure stabilité.

Pour éviter le fading thermique, seuls les pics TL stables, avec une longue durée de vie à température ambiante, doivent être utilisés. Les pics à basse température, sujets à une décroissance rapide, doivent être éliminés par un préchauffage approprié.

Le fading optique peut également poser problème, car certains pièges se vident sous l'effet de la lumière. Un dosimètre exposé à la lumière du soleil ou à des sources lumineuses artificielles peut perdre une partie de son signal par stimulation photonique des pièges chargés.

- **Réponse en fonction de la dose** : correspond à l'intensité de TL émise par le matériau lors de son retour à son état stable après avoir été excité par un rayonnement spécifique. Cette intensité est proportionnelle à la quantité de rayonnement absorbée.

La courbe de réponse d'un dosimètre TL en fonction de la dose absorbée présente généralement trois zones : une zone linéaire, une zone dite « supralinéaire » et une zone de saturation (**Figure I.10**).

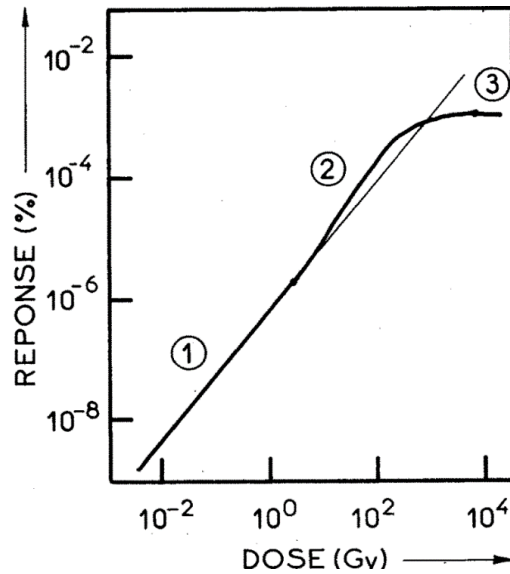


Figure I.10. Courbe de réponse du LiF en fonction de la dose absorbée, d'après Marrone et Attix [20].

1- Zone linéaire : Cette zone est particulièrement intéressante pour la dosimétrie car c'est celle où les mesures sont effectuées avec le maximum de précision. Elle est limitée du côté des faibles doses par des interférences dues au bruit de fond du matériau et du lecteur. Pour le LiF, cette zone s'étend jusqu'à 10 Gy.

2- Zone supralinéaire : Au-delà de la zone linéaire (zone 2), la sensibilité de certains matériaux TL augmente avec la dose absorbée. Bien que la sensibilité du cristal soit plus élevée dans cette zone, la précision y est moindre comparée à la zone linéaire. Pour le LiF, la supralinéarité apparaît entre 10 et 10^2 Gy.

Plusieurs hypothèses ont été avancées pour expliquer ce phénomène [21] :

- Formation de nouveaux centres pièges sous l'effet de l'irradiation ;
- Apparition de nouveaux centres luminescents résultant de la recombinaison radiative ;
- Présence de centres de recombinaison non radiative, qui limitent l'intensité dans la zone linéaire jusqu'à leur saturation ;
- Augmentation de l'efficacité intrinsèque de TL due à la multiplication des possibilités de recombinaison d'un même porteur avec plusieurs centres de luminescence.

3- Zone de saturation : La saturation se produit lorsque tous les pièges sont remplis, entraînant une diminution progressive de la sensibilité du matériau. Ce phénomène est accentué par la décoloration des cristaux et la destruction de certains éléments de la structure cristalline sous

l'effet de fortes irradiations, provoquant des dommages irréversibles à partir de 10^4 Gy. A ce niveau de dose, les mesures deviennent inexploitable et entachées d'une grande marge d'erreur. De plus, un traitement de régénération ne permet pas de restituer les propriétés initiales du cristal endommagé [21].

- **Réponse en fonction de l'énergie et du type de rayonnement** : La réponse en énergie correspond à la variation du signal TL pour une dose donnée en fonction de l'énergie des rayonnements incidents. La **Figure I.11** montre un exemple de la variation de la réponse de différents matériaux thermoluminescents en fonction de l'énergie des photons incidents, pour une même dose absorbée dans les tissus mous de l'organisme. On observe d'après la figure que la zone la plus intéressante se situe en dessous de 200 keV, où l'effet photoélectrique est prédominant.

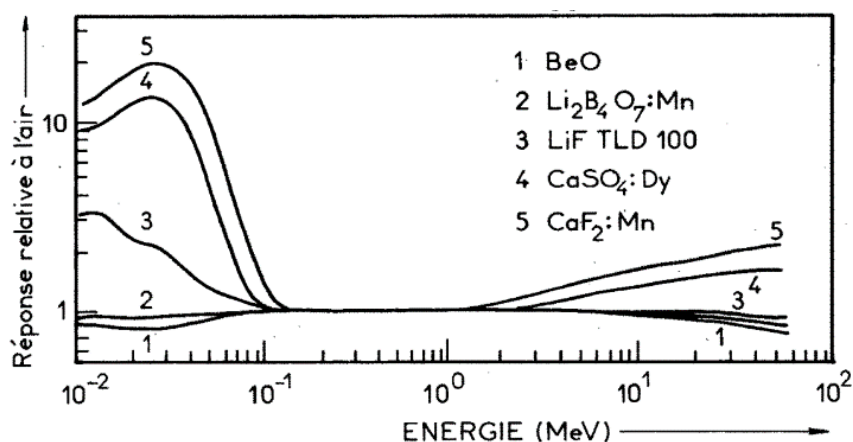


Figure I.11. Sensibilité chromatique de divers produits utilisés en dosimétrie par TL relative à une dose absorbée dans l'air de 10 mGy (^{60}Co), d'après Busuoli [15].

- **Influences diverses** : température pendant et après l'irradiation, recuit thermique, débit de dose, milieu ambiant (humidité, etc.), action de la lumière, (UV, etc.).

Pour terminer, le **Tableau I.1** présente quelques caractéristiques de produits thermoluminescents couramment utilisés en dosimétrie.

Tableau I.1. Caractéristiques de quelques produits thermoluminescents, d'après Portal [22].

Matériau	Fabricant	Z_{eff}	T^* (°C)	λ (nm)	Réponse TL X (30 keV) ^{60}Co	Sensibilité /LiF (Mg, Ti) (γ ^{60}Co)	Domaine utilisable (en Gy)	Fading (25 °C)	Sensibilité		Recuit (°C)
									Lumière (UV,...)	Autres	
LiF:Mg, Ti	Harshaw	8.2	210	400	1.3	1.0	$5 \cdot 10^{-5}/10^3$	5 % / 1 an	+		400
BeO	BW	7.1	180/220	330	1.4	3	$10^{-4}/5 \cdot 10^3$	7 % / 2 mois	++		600
Li₂B₄O₇:Mn	Harshaw	7.4	210	600	0.9	0.4	$10^{-4}/10^4$	5 % / 2 mois	++	Humidité	300
Li₂B₄O₇:Cu	Panasonic	7.4	205	370	0.8	8	$10^{-4}/10^3$	25 % / 2 mois	+++	Humidité	500
Al₂O₃	Desmarquest	10.2	250	410	3.5	0.1	$10^{-3}/5 \cdot 10^3$	5 % / 2 mois	+		650
CaSO₄:Dy	Harshaw	15.3	220	480/580	11	30	$10^{-6}/10^3$	5 % / 1 an	+++		600
CaF₂:Dy	Harshaw	16.3	200	480/580	14	16	$10^{-6}/10^3$	25 % / 1 mois	++		500
CaF₂:Mn	Harshaw	16.3	300	500	14	10	$10^{-5}/10^3$	15 % / 1 mois	++		500

Z_{eff} : nombre atomique effectif ; +a⁺⁺⁺⁺: faible à forte densité.

I.2.5. Luminescence optiquement stimulée (OSL) :

Il est connu que la luminescence optiquement stimulée (OSL) résulte d'un processus similaire à celui de l'émission de thermoluminescence (TL). La différence principale entre TL et OSL réside dans le mode de stimulation : dans le cas de la TL, les électrons sont libérés des pièges par chauffage du matériau, tandis que pour l'OSL, la stimulation se fait par la lumière. Par conséquent, au lieu d'une courbe de luminescence en fonction de la température pour la TL, appelée courbe de glow, l'OSL est représentée par une courbe de luminescence en fonction du temps.

La luminescence optiquement stimulée (OSL) est la luminescence temporaire observée lors de l'illumination de certains matériaux cristallins (isolants et semi-conducteurs) qui ont été préalablement exposés à des rayonnements ionisants. Cette excitation place le cristal dans un état métastable, où des électrons et des trous sont piégés séparément dans des défauts du réseau cristallin [23]. Lors de la stimulation, ces électrons et trous sont libérés de leurs centres de piégeage, ce qui entraîne la luminescence OSL due à la recombinaison des électrons et des trous, ainsi qu'à l'excitation des centres de luminescence. Ce processus est illustré dans la **Figure I.12**, qui montre l'utilisation fondamentale de l'OSL pour la détection et la mesure des rayonnements ionisants.

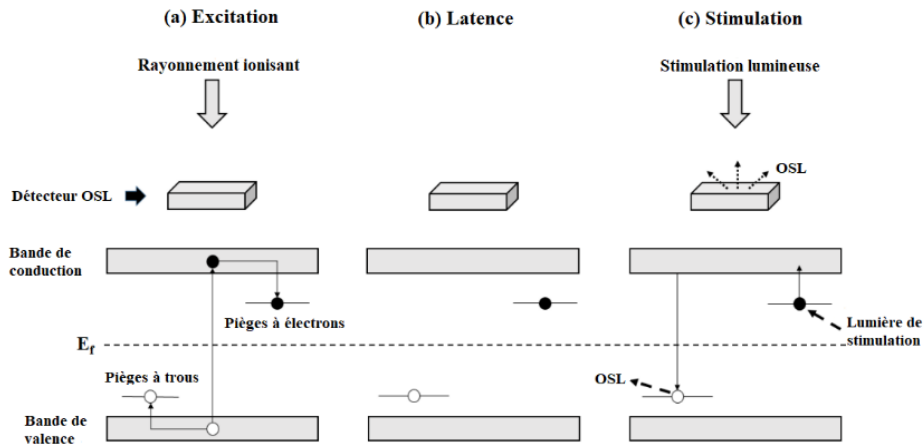


Figure I.12. Le concept de base et les processus dans la création de l'OSL sont les suivants :
 (a) excitation du détecteur OSL et formation d'électrons libres (●) et de trous (○) ; (b) processus de latence avec une condition métastable des électrons et des trous piégés ; (c) stimulation lumineuse, entraînant la recombinaison et l'émission de photons (OSL). La moitié supérieure montre la corrélation entre le détecteur, le champ de rayonnement ionisant et la lumière de stimulation ; la moitié inférieure illustre le diagramme de bandes pour le détecteur avec les niveaux d'énergie possibles et les transitions électroniques appropriées se produisant à chaque étape.

Sur la **Figure I.12a**, le détecteur est excité par le rayonnement ionisant. L'énergie transférée par ce rayonnement permet aux électrons de se déplacer vers la bande de conduction, où ils peuvent devenir libres, laissant derrière eux des trous qui peuvent également être libres dans la bande de valence. Ce processus de création d'électrons et de trous est illustré par la flèche montante reliant ces bandes sur la **Figure I.12a**. Il est possible que ces électrons et trous libres se retrouvent piégés dans certains niveaux d'énergie, représentés par des lignes horizontales courtes entre les bandes de valence et de conduction.

Après l'excitation par rayonnement ionisant, un processus de latence se produit, caractérisé par un état métastable des électrons et des trous piégés (voir **Figure I.12b**). Lorsque les puits de potentiel (ou centres de piégeage) sont suffisamment profonds, la probabilité que les charges piégées s'échappent thermiquement est négligeable sous l'effet de la chaleur à température ambiante. Cette concentration relativement stable de charges piégées est associée à l'énergie absorbée pendant le processus d'excitation, reflétant ainsi la dose de rayonnement reçue et fournissant des informations dissimulées sur le champ de rayonnement.

Les informations stockées sous forme d'énergie dans le détecteur, concernant le champ de rayonnement, peuvent être interprétées en utilisant une stimulation lumineuse (voir **Figure I.12c**). Dans cette illustration, une lumière de stimulation de longueur d'onde λ_{stim} entraîne le déplacement des électrons vers la bande de conduction. Une fois dans cette bande, les électrons peuvent se déplacer librement à travers le cristal et peuvent éventuellement atteindre le trou piégé. Le processus de recombinaison électron/trou crée un défaut dans l'état excité, qui se stabilise ensuite vers l'état fondamental en émettant un photon de longueur d'onde λ_{OSL} .

Le processus OSL, lié à l'interaction et à la vibration des électrons, peut être expliqué à l'aide du modèle des coordonnées de configuration présenté sur la **Figure I.13**. Ce modèle montre comment les niveaux d'énergie potentielle du centre luminescent varie en fonction de la distance entre l'atome d'impureté et son voisin le plus proche.

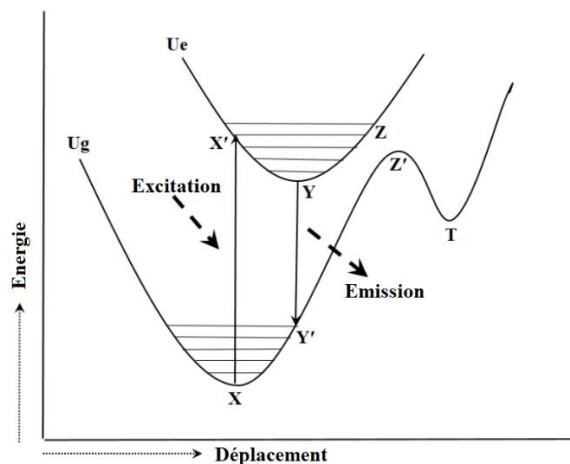


Figure I.13. Modèle des coordonnées de configuration d'un atome d'impureté dans un cristal.

Les rayonnements ionisants peuvent transférer de l'énergie à un électron dans son état fondamental (X), ce qui peut l'amener à un niveau énergétique plus élevé (X') en absorbant cette énergie. Après cette transition, une partie de l'énergie est perdue sous forme de chaleur, et l'électron retourne à l'état fondamental Y. Ensuite, une transition radiative YY' peut se produire avec l'émission de la lumière, suivie d'une transition non radiative Y'X. D'autre part, si la transition ZZ' se produit, l'électron excité peut être également piégé à T, qui est un centre de piège potentiel. Si ce piège est suffisamment profond, l'électron ne peut être stimulé que par une excitation (lumière ou chaleur). Lors de la stimulation, l'électron peut être promu au niveau Z. La transition YY' entraîne la luminescence, et ce processus est brièvement appelé OSL [24].

I.3. Dosimétrie OSL et TL

La TL et l'OSL reposent sur des mécanismes similaires. De ce fait, elles sont toutes deux largement utilisées pour des applications dosimétriques telles que la dosimétrie du personnel, environnementale, médicale et rétrospective.

La dosimétrie rétrospective permet d'évaluer l'énergie de rayonnement absorbée par des cristaux naturels internes, fournissant ainsi des informations précieuses pour les études de datation basées sur la luminescence. De manière similaire, les doses de rayonnement ionisant environnemental, telles que celles provenant des déchets nucléaires, de l'énergie nucléaire ou de l'industrie des armes nucléaires, sont mesurées en analysant les doses absorbées par les cristaux naturels présents dans l'environnement. Un autre exemple de dosimétrie rétrospective est la mesure des doses stockées par des matériaux lors d'accidents de rayonnement, ce qui permet d'estimer la dose absorbée par le corps humain.

La dosimétrie médicale, quant à elle, vise à déterminer la dose de rayonnement ionisant reçue par une personne lors de traitements ou diagnostics médicaux. Pour cette application, des dosimètres de petite taille, pouvant être utilisés directement sur le patient (*in vivo*), sont nécessaires [25-28].

I.3.1. Dosimétrie médicale

L'utilisation de la dosimétrie est indispensable dans la pratique médicale pour évaluer avec précision les doses de rayonnement administrées aux patients, afin d'estimer les risques associés à leur exposition. En radiologie diagnostique, telle que les examens aux rayons X (radiologie conventionnelle), la médecine nucléaire, les scanners CT, les PET scans, ou autres, cette évaluation est nécessaire à la fois pour l'optimisation de la qualité des images et pour assurer une protection efficace contre les rayonnements. En radiothérapie, l'objectif de la dosimétrie est de s'assurer que la dose administrée au volume cible est conforme à la prescription tout en minimisant la dose aux tissus sains environnants (l'efficacité du traitement dépendant de la précision de la dose, qui doit atteindre 5 % ou mieux dans certains cas) [29]. Ainsi, l'un des rôles de la dosimétrie par TL en radiothérapie est de garantir une administration précise de la dose à une tumeur tout en planifiant le traitement de manière à réduire au maximum la dose aux tissus sains. Ce processus inclut des calculs pour définir la répartition des doses dans un volume cible, tel qu'une tumeur ou un organe sain, avant de valider le traitement. La planification du

traitement est facilitée par des systèmes informatiques (TPS) basés sur des algorithmes de calcul Monte Carlo [30, 31].

Lors de la mise en œuvre du traitement, des mesures de validation sont effectuées à l'aide de détecteurs régulièrement étalonnés, comme des chambres d'ionisation, des dosimètres thermoluminescents, des semi-conducteurs et des films radiographiques.

La dosimétrie TL est largement utilisée dans divers domaines, notamment la radioprotection, la radiothérapie, la radiologie diagnostique. Elle joue aussi un rôle clé dans l'assurance qualité (AQ), que ce soit pour les étalonnages des équipements de traitement, la vérification des logiciels de planification, la validation de nouveaux protocoles avant leur utilisation clinique, ou encore la dosimétrie in vivo pour des techniques spécifiques ou la détection d'erreurs chez des patients individuels [32]. Il est important, en médecine, de mesurer avec précision la quantité de rayonnement administré, et l'application de la dosimétrie TL illustre bien cette nécessité [33, 34].

Parmi les dosimètres TL couramment utilisés, on trouve des dosimètres à base de phosphores tels que le fluorure de lithium dopé au magnésium et au titane (LiF:Mg, Ti), avec ses différentes compositions (TLD-100, TLD-600 ou TLD-700). Bien que ce dernier présente de nombreux avantages en dosimétrie du personnel et médicale, il présente également plusieurs inconvénients, comme la complexité du signal TL avec des pics superposés, une sensibilité élevée aux traitements thermiques (y compris le taux de chauffage et le processus de recuit), ainsi que des problèmes de saturation de dose. En particulier, la diminution de la réponse de certains matériaux avec l'augmentation de la densité d'ionisation du champ de rayonnement peut entraîner une sous-estimation de la dose après irradiation par des particules chargées [35-39]. De plus, il est important de noter que le borate de lithium manganèse (Li₂B₄O₇:Mn) (TLD-800), malgré sa faible limite de détection (environ 0.1 µGy), sa faible dépendance en énergie pour les photons et son profil de recuit simple, reste limité dans son utilisation en raison de son signal TL très faible. De même, l'oxyde de béryllium (BeO), un matériau équivalent tissu idéal ($Z_{\text{eff}} = 7.1$) avec une excellente sensibilité et reproductibilité, est très difficile à utiliser en raison de sa haute toxicité sous forme de poudre et de sa grande sensibilité à la lumière [40].

Afin de surmonter ces inconvénients, il est nécessaire de développer de nouveaux matériaux. Une solution consiste à synthétiser des grenats de formule chimique Ln₃(Al_{5-x}Ga_x)O₁₂:Ce (avec

$\text{Ln} = \text{Y}, \text{Lu}$). Ces nouveaux matériaux devront posséder plusieurs caractéristiques dosimétriques importantes [41, 42].

I.4. Généralités sur les matériaux grenats étudiés

Les grenats à base d'yttrium ou de lutécium de formule chimique $\text{Ln}_3\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Lu}$), appartiennent à une classe importante de matériaux céramiques polyvalents dotés d'une remarquable stabilité chimique, d'une grande résistance et d'une isotropie optique impressionnante [43–46]. Ces oxydes et leurs dérivés dopés aux ions de terre rares montrent une émission lumineuse contrôlée, ce qui les rend utiles dans les domaines des matériaux optiques, de l'imagerie médicale, la technologie laser et la dosimétrie des rayonnements. Dans les paragraphes suivants nous présentons la structure cristallographique et les propriétés physico-chimiques des matériaux grenat qui font l'objet de cette étude.

I.4.1. Structure cristallographique des grenats

La structure cristalline du $\text{Ln}_3\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Lu}$) permet l'incorporation d'ions métalliques trivalents, en particulier le groupe des lanthanides trivalents (Ln^{3+}), offrant ainsi une flexibilité remarquable pour optimiser et ajuster les propriétés optiques en fonction d'une application visée [47–54]. Par conséquent, les YAGG et LuAGG activés par les lanthanides ont largement contribué en tant que luminophores présentant d'excellentes propriétés optiques grâce au fort clivage du champ cristallin qui permet de nombreuses transitions optiques possibles entre les états 4f-5d. Les nombreuses études menées sur la structure du YAG [55] et du LuAG [56] dopé ou non, ou sur la famille des grenats [57–59] ont montré que ces matrices appartiennent au groupe d'espace $Ia\bar{3}d$ et cristallisent dans un système cubique avec un paramètre de maille de 12 et 11.91 Å pour la matrice YAG et LuAG respectivement [59, 60]. La maille cubique élémentaire du grenat d'aluminium d'yttrium ou de lutécium contient 160 atomes, où Y ou Lu occupe le site dodécaédrique (24 atomes par maille élémentaire) et 96 atomes d'oxygène occupent les positions (h) (notation de Wyckoff). Les atomes d'aluminium résident sur deux sites : 16 atomes dans le site octaédrique et 24 atomes dans le site tétraédrique (voir **Figure I.14**).

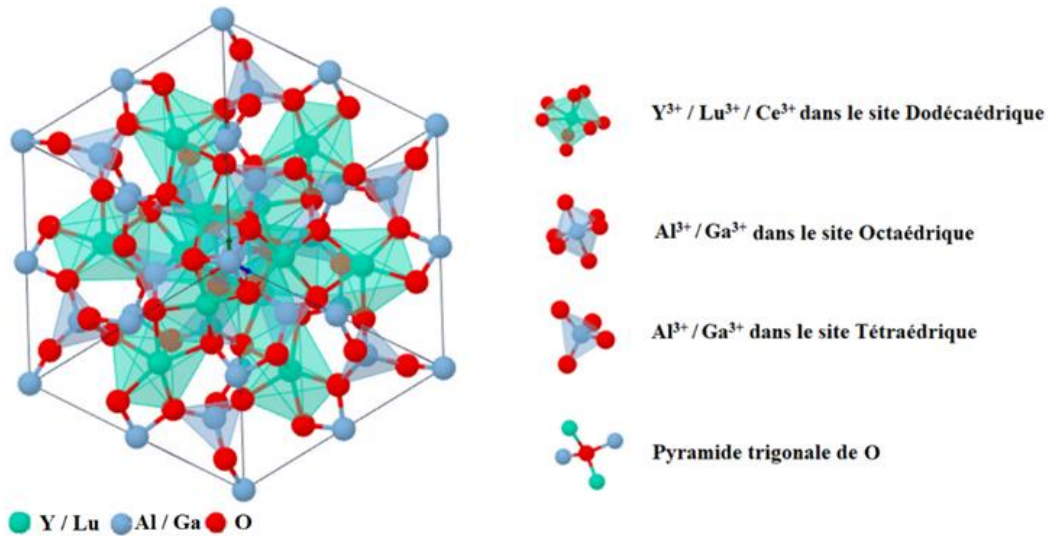


Figure I.14. Maille cubique élémentaire du $\text{Ln}_3\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Lu}$) avec représentation des différents sites cristallographiques : (a) site dodécaédrique (b) site octaédrique, et (c) site tétraédrique.

La plupart des ions dopants de terres rares occupent le site dodécaédrique en raison de leur similarité de rayon ionique. Les éléments qui partagent des similitudes de rayon ionique et peuvent remplacer l'ions de la matrice d'accueil (Y^{3+} , Lu^{3+}) aux sites dodécaédriques sont des ions de terres rares trivalents tels que Ce^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} ou La^{3+} ainsi que des cations divalents tels que Ca^{2+} . Les sites octaédriques occupés par Al^{3+} peuvent être substitués par Ga^{3+} , Sb^{3+} , In^{3+} et même par des cations de charge inférieure comme Mg^{2+} ou Mn^{2+} .

Pour cette étude, nous avons introduit des ions de cérium et de gallium par dopage. Le cérium a été incorporé préférentiellement dans les sites dodécaédriques, tandis que les ions Ga^{3+} ont remplacé les ions aluminium dans les sites octaédriques et tétraédriques.

Les principaux paramètres structuraux des deux matrices d'accueils YAG et LuAG non dopée sont présentés dans le **Tableau I.2** [60].

Tableau I.2. Paramètres cristallographiques des matrices d'accueils YAG et LuAG [60].

Matrice d'accueil	$Y_3Al_5O_{12}$	$Lu_3Al_5O_{12}$
Groupe d'espace	Ia3d	Ia3d
Paramètre de maille	12.0017 Å	11.916 Å
Volume de maille	1732 Å ³	1685 Å ³
coordination	8	8
d (Y-Y)	3.67 Å	
d (Lu-Lu)		3.63 Å

I.4.2. Diagrammes d'équilibre et phases secondaires

Le grenat $Y_3Al_5O_{12}$ est l'une des trois phases cristallines issues du système pseudobinaire Y_2O_3 - Al_2O_3 [61]. Les deux autres phases sont $YAlO_3$ (YAP) et $Y_4Al_2O_9$ (YAM), comme indiqué dans le diagramme binaire établi par Abell et ses collaborateurs [62], représenté sur la **Figure I.15**. Ces phases sont communément désignées par YAG (Yttrium aluminium Grenat), YAP (Yttrium Aluminium Perovskite) et YAM (Yttrium Aluminium Monoclinique). Les études de Cockayne [63] et de Warshaw et Roy [64] ont montré que les phases cubique et monoclinique sont stables, alors que la phase perovskite est métastable.

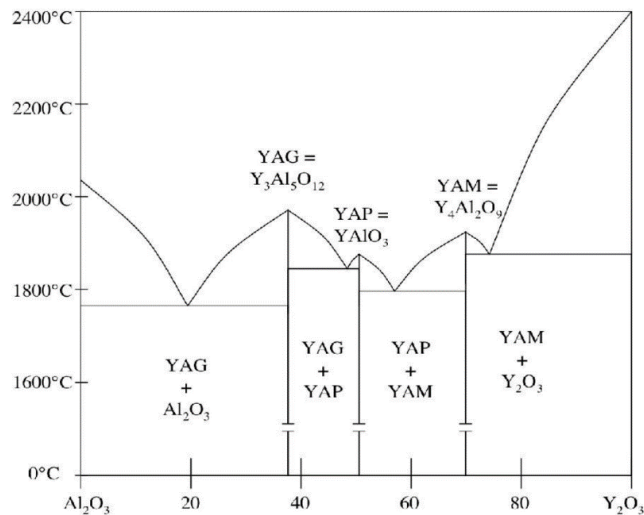


Figure I.15. Diagramme binaire du système Y_2O_3 - Al_2O_3 [62].

En effet, en appliquant l'analogie entre $Y_3Al_5O_{12}$ et $Lu_3Al_5O_{12}$, le diagramme d'équilibre résultant du mélange du système pseudo-binaire Lu_2O_3 - Al_2O_3 est présenté à la **Figure I.16**. Selon ce diagramme binaire du système Lu_2O_3 - Al_2O_3 , trois composés stœchiométriques sont

possibles : $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (LuAG) de structure cubique, LuAlO_3 (LuAP) de structure perovskite, et $\text{Lu}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ (LuAM) de structure monoclinique [65].

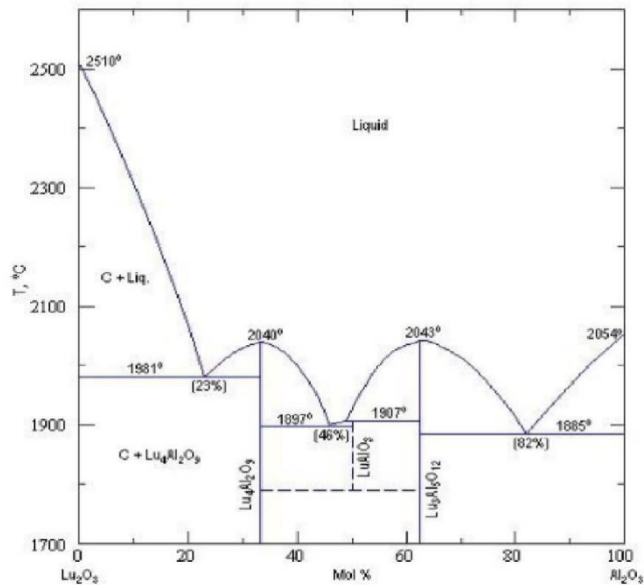


Figure I.16. Diagramme binaire du système Lu_2O_3 - Al_2O_3 [65].

I.4.3. Propriétés physiques des grenats étudiés

Les grenats étudiés dans cette thèse, notamment le YAG et le LuAG, sont largement explorés en raison de leurs propriétés physiques qui les rendent adaptés à une variété d'applications dans les domaines de la technologie des lasers, imagerie médicale, dosimétrie des rayonnements et les dispositifs de la visualisation et d'éclairage. Elles se distinguent notamment par leur importante résistance mécanique, étant parmi les oxydes les plus résistants, ainsi que par leur stabilité à haute température ($T_F \sim 1970$ °C pour le YAG, et 2060 °C pour le LuAG) [66]. Même s'ils ont été soumis à des conditions extrêmes d'irradiation, telles que celles générées par des sources très énergétiques, ces matrices conservent leur intégrité. De plus, il est possible d'incorporer des concentrations relativement élevées d'ions de terre rares sans altérer leur structure ni provoquer l'extinction de luminescence par auto-concentration [67]. Les concentrations maximales dépendent largement de la différence de taille ionique entre l'ion de terre rare (Y ou Lu dans notre cas) et l'ion dopant. Cette incorporation permet d'induire une fluorescence dont la longueur d'onde varie de l'UV à l'IR, selon le type de dopant utilisé [68]. Le **Tableau I.3** récapitule les principales caractéristiques physico-chimiques des matériaux grenat étudiés dans le cadre de cette étude.

Tableau I.3. Grandeurs physiques des matériaux grenat étudiés.

Grandeurs physiques	Y ₃ Al ₅ O ₁₂	Lu ₃ Al ₅ O ₁₂	Réf
Densité (g/cm ³)	4.56	6.7	[69] [70]
Point de fusion (°C)	1970	2060	[71] [72]
Conductivité thermique (W/m/K)	14	8.3	[60] [73]
Chaleur spécifique J/(kg.K)	590	419	
Dilatation thermique (K ⁻¹)	7.3 10 ⁻⁶		[60]
Indice de réfraction à 1 μm	1.823	1.84	

I.4.4. Propriétés de luminescence de l'ion Ce³⁺

Un nombre limité d'éléments sont utilisés comme centres optiquement actifs dans les matériaux luminescents. Le groupe le plus important de centres luminescents utilisés pour des applications technologiques est celui des ions de terres rares (Ce³⁺, Nd³⁺, Er³⁺, Eu³⁺, Tb³⁺, Sm³⁺ et Dy³⁺). L'ion Ce³⁺ est choisi en tant qu'ion activateur (dopant) dans les matériaux étudiés dans notre étude. L'ion Ce³⁺ est l'un des ions lanthanides (z = 58) et il est caractérisé par la configuration électronique [Xe] 4f¹. D'après le diagramme de Dieke [74], on sait que cet ion avec la configuration électronique [Xe] 4f¹ a une absorption 4f-4f due à la transition des niveaux ²F_{5/2} à ²F_{7/2}, générés par le couplage spin-orbite et séparés d'environ 2000 cm⁻¹ [75]. En outre, l'ion Ce³⁺ peut être excité dans la configuration électronique [Xe]4f⁰ 5d¹. En cas d'ion libre, l'absorption de l'état fondamental 4f à l'état excité 5d peut être observée à environ de 6 eV [76]. L'état excité 5d est divisé par le couplage spin-orbite en ²D_{3/2} et ²D_{5/2}, les énergies d'absorption entre ²F_{5/2} → ²D_{3/2} et entre ²F_{5/2} et l'énergie moyenne de ²D_{3/2} et ²D_{5/2} sont respectivement de 6.12 et 6.35 eV [76]. D'autre part, lorsqu'un ion Ce³⁺ est introduit dans une matrice d'accueil, deux effets majeurs dictent les propriétés de luminescence : le décalage du centroïde et la division du champ cristallin de l'orbitale 5d. Il est également connu que Ce³⁺ présente une forte absorption 4f-5d et une luminescence 5d → 4f de l'UV au visible dans les composés dopés Ce³⁺ [77]. La variation de longueurs d'onde dans les différentes matrices hôtes est donc due au décalage des niveaux d'énergie 5d. La **Figure I.17** montre le diagramme des niveaux d'énergie de Ce³⁺ dans son état libre et aussi les effets du réseau hôte sur le déplacement du centroïde et la division du champ cristallin du niveau d'énergie 5d. Le déplacement du centroïde est causé par une diminution de la répulsion électronique, il peut être déterminé par les propriétés chimiques (covalence) et physiques (polarisabilité) des anions coordonnant Ce³⁺. En effet,

lorsque le degré de covalence de la liaison entre l'ion Ce^{3+} et les anions environnants augmente, l'énergie d'un électron dans l'orbitale 5d est réduite en raison des effets stabilisateurs de la liaison covalente, ce qui fait délocaliser (expansion) cet orbitale et augmenter le décalage du centroïde [78].

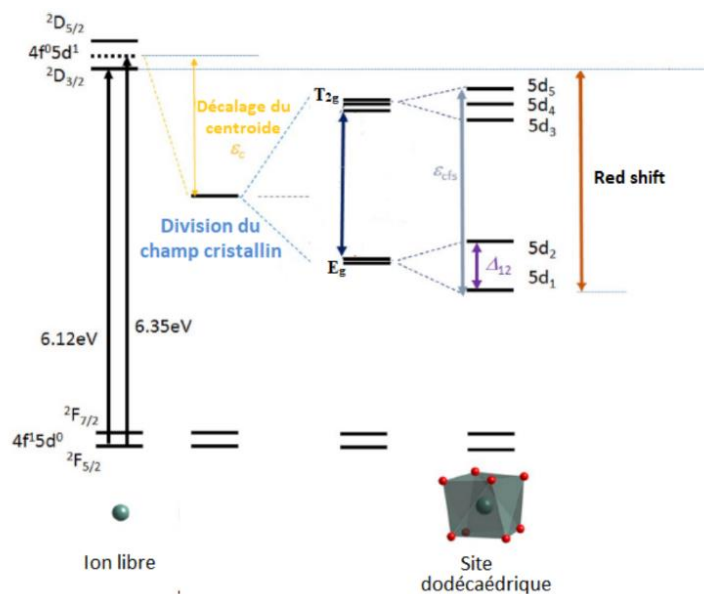


Figure I.17. Diagramme des niveaux d'énergie de Ce^{3+} dans son état libre et dans le réseau hôte [79]

Dans la structure du grenat, l'ion Ce^{3+} occupe le site dodécaédrique (comme il est déjà mentionner au paragraphe I.4.1. L'état E_g se divise en deux niveaux $5d_1$ et $5d_2$ et l'état T_{2g} se divise encore en trois niveaux $5d_3$, $5d_4$ et $5d_5$. La division entre les niveaux $5d_1$ et $5d_2$ est notée Δ_{12} et la division du champ cristallin normal entre le niveau le plus bas $5d_1$ et le plus haut $5d_5$ est notée ϵ_{cfs} . Par conséquent, un décalage significatif vers le rouge (red shift) de l'absorption $4f-5d_1$ peut être observé dans les matériaux à structure de type grenat. Généralement, la division du champ cristallin diminue avec l'augmentation du rayon ionique du cation hôte auquel se substitue l'ion optiquement actif. Un grand site cationique s'accompagne donc d'une distance cation-ligand plus grande, ce qui réduit la division du champ cristallin. Cependant, pour Ce^{3+} dans les grenats, il a été démontré que lorsque le rayon du cation hôte dans le site dodécaédrique augmente, la division du champ cristallin augmente également et l'émission de Ce^{3+} se déplace vers des longueurs d'onde plus grandes.

I.4.5. Propriétés dosimétriques des grenats dopés Ce^{3+}

Les propriétés d'un matériau dosimétrique peuvent être ajustées en dopant celui-ci avec des ions de terres rares. Rosa-Cruz et ses collaborateurs ont étudié la réponse TL de poudres de YAG dopées au Ce^{3+} et au Tb^{3+} , synthétisées par la méthode sol-gel et soumises à des rayons X ainsi qu'à des particules β [80]. Ils ont observé que le YAG dopé au Tb^{3+} était sensible à divers types d'irradiations. En comparaison, la sensibilité TL du YAG dopé au Ce^{3+} était inférieure à celle du YAG dopé au Tb^{3+} pour les rayonnements X et les particules β . Ce groupe a approfondi l'étude en examinant comment la réponse TL varie en fonction de la température de recuit et de la concentration des dopants, et a identifié les mécanismes de piégeage et de recombinaison responsables des propriétés TL [81-83]. L'efficacité TL du YAG dopé dépend fortement du type de rayonnement utilisé, de la concentration des ions dopants et des conditions de recuit. L'introduction des ions dopants a induit des variations dans la courbe de luminescence TL ainsi que dans les propriétés cinétiques, modifiant ainsi l'efficacité de la recombinaison radiative lors de l'irradiation par rayons X et particules β . Le co-dopage du YAG avec Ga^{3+} dans les sites Al^{3+} est connu pour réduire la bande interdite du réseau cristallin, ce qui modifie les propriétés physico-chimiques du matériau dosimétrique [84, 85]. L'effet de la substitution des ions Ga^{3+} sur les propriétés dosimétriques TL a été étudié sur des poudres de YAGG préparées avec différentes concentrations de Pr^{3+} par la méthode sol-gel [50]. L'analyse TL après irradiation par des particules β a révélé des variations dans la distribution des niveaux de pièges avec l'augmentation de la concentration de Ga [48]. De plus, l'incorporation de Ga a amélioré le comportement dose-réponse des échantillons avec une bonne reproductibilité. Cette étude a démontré le potentiel d'utilisation du YAGG pour des applications de dosimétrie. Elle met en évidence les possibilités d'ajustement des propriétés TL en fonction de la sélection appropriée des ions dopants, ouvrant la voie à de nouveaux matériaux TL pour des applications dosimétriques.

I.5. Domaine d'applications

Avant de prendre des décisions concernant le choix du matériau dosimétrique approprié et ses propriétés pour une application donnée, il est essentiel de comprendre d'abord les exigences et les contraintes de cette application. Voici un aperçu des domaines où la dosimétrie par thermoluminescence est cruciale en radioprotection et en dosimétrie clinique :

I.5.1. Dosimétrie du personnel

La dosimétrie du personnel est une technique utilisée pour mesurer et surveiller les doses de rayonnement reçues par les travailleurs (opérateurs des centrales nucléaires ou les techniciens d'appareils radiologiques) exposés à des sources de rayonnement ionisant dans le cadre de leurs activités professionnelles routinières. Cette surveillance est essentielle pour garantir que les doses reçues restent dans les limites de sécurité. Ces limites sont basées sur les recommandations établies par les réglementations en vigueur (agences de sécurité comme la Commission Internationale de la Protection Radiologique « CIPR »), afin de minimiser les risques pour la santé à court et à long terme.

En plus de la surveillance routinière, le domaine de la dosimétrie du personnel comprend également la détermination des doses absorbées suite à des expositions accidentelles aux rayonnements. Il existe trois types de dosimétrie du personnel [86] :

a) **Dosimétrie des extrémités** : Elle consiste à évaluer la dose maximale de rayonnement absorbée par les extrémités du corps, telles que les mains, les bras et les pieds.

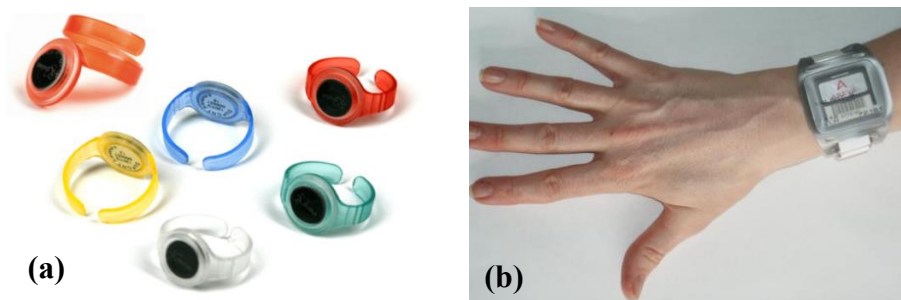


Figure I. 18. Dosimètres des extrémités ((a) Bagues, (b) poignet).

b) **Dosimétrie du corps** : Cette méthode mesure la dose de rayonnement absorbée par l'ensemble du corps humain ou des parties spécifiques du corps. Elle cible les rayonnements pénétrants, telles que les rayons gamma (γ), les neutrons et les rayons X de haute énergie ($E > 10 \text{ keV}$), afin de protéger les organes internes.

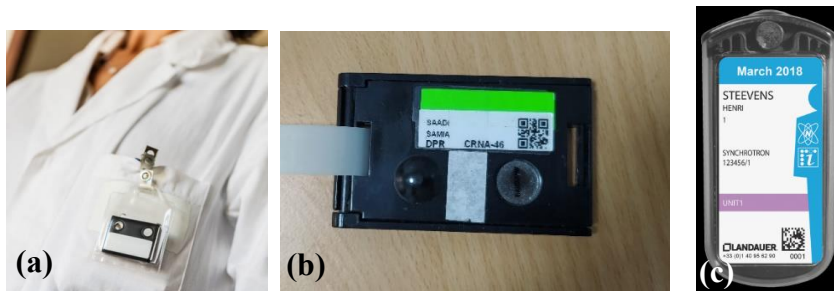


Figure I.19. Dosimètres du personnel ((a) et (b) TLD et (c) OSL)

I.5.2. Dosimétrie de l'environnement

La dosimétrie de l'environnement est la pratique de mesurer, surveiller et évaluer les niveaux de rayonnement ionisant dans l'environnement. Cette surveillance est essentielle pour protéger les écosystèmes et la santé publique contre les effets néfastes des rayonnements provenant de diverses sources, telles que les centrales nucléaires, les déchets radioactifs et les accidents nucléaires.



Figure I.20. Dosimètres de l'environnement

I.5.3. Dosimétrie clinique

La dosimétrie clinique, discipline essentielle dans le domaine des traitements médicaux utilisant des rayonnements ionisants, se consacre à la mesure, au calcul et à la surveillance rigoureuse des doses administrées aux patients. Son objectif principal est d'assurer que la dose prescrite est précisément délivrée à la zone ciblée, tout en limitant l'exposition des tissus sains, afin de minimiser les effets secondaires. L'optimisation des protocoles de traitement vise à maximiser l'efficacité thérapeutique tout en réduisant les risques.

Parmi les techniques utilisées, la dosimétrie in vivo, qui implique l'utilisation de dosimètres thermoluminescents placés sur le patient pour mesurer directement les doses reçues et aussi

évaluer les variations de la dose reçue par le volume-cible au cours du temps et les écarts avec la dose calculée par le TPS, et la dosimétrie in vitro, qui repose sur l'emploi de fantômes pour simuler et évaluer les doses avant leur administration, sont essentielles. La planification des traitements, basée sur des logiciels spécialisés, permet de modéliser la distribution des doses de rayonnement en fonction d'images médicales comme les scanners CT ou IRM. Ces méthodes sont cruciales pour améliorer les résultats thérapeutiques en ciblant précisément les tumeurs et en préservant les tissus sains, tout en permettant une gestion proactive des effets secondaires, ce qui améliore la qualité de vie des patients. En parallèle, la conformité aux normes internationales de radioprotection est assurée par l'utilisation de dosimètres pour la mesure précise des doses administrées, ainsi que par la réalisation régulière d'audits de contrôle de qualité, qui vérifient la précision des systèmes de traitement. Ces audits, menés à intervalles réguliers ou lors de modifications des protocoles, et souvent supervisés par des institutions internationales telles que l'AIEA, l'OMS ou l'ESTRO [87], visent à garantir la qualité et la conformité des traitements radiothérapeutiques, tout en identifiant des axes d'amélioration continue. Leur rôle est fondamental pour maintenir des standards élevés en matière de sécurité, de fiabilité et de transparence dans le cadre des soins aux patients.

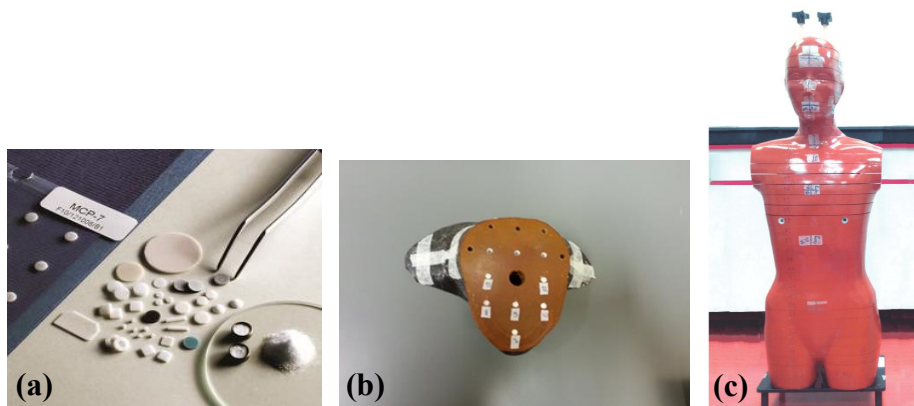


Figure I.21. (a) dosimètres TL utilisés en dosimétrie in vivo ; (b) dosimètres TL utilisés en dosimétrie in vitro (insérés dans un fantôme) ; (c) fantôme anthropomorphe « Rando » utilisé en dosimétrie in vitro.

Références

- [1] S.W.S. McKeever, 1988. Thermoluminescence of solids. Department of physics, Oklahoma State University.
- [2] « Etude de l'efficacité relative de la radiothermoluminescence induite par les particules (^{238}Pu) dans le LiF:Mg , Al_2O_3 et $\text{CaSO}_4\text{:Dy}$ » : Thèse présentée à l'université Paule Sabatier de Toulouse (sciences) pour obtenir le grade de docteur de 3^{ème} cycle spécialité physique radiologique par Masok le 19/10/1978.
- [3] « La Dosimétrie Individuelle au Liban » Mémoire de Maîtrise Option : Physique Présenté par : HABIB Bouchra & GERYES Tony Soutenu le 06/07/2005.
- [4] G.F.J.Garlick, A.F.Gibson, 1948. The electron trap mechanism of luminescence in sulphide and silicate phosphors. Proc. Phys. Soc. (London) 60 574. <https://doi.org/10.1088/0959-5309/60/6/308>
- [5] C. M. Sunta, 2015. Unraveling thermoluminescence. Book of Recherch Center and Atomic Energy, India.
- [6] Randall J.T. et Wilkins M.H.F., 1945. Phosphorescence and Electron Traps. II. The Interpretation of Long-Period Phosphorescence. Proc. Roy. Soc., A184, 390-407. <https://doi.org/10.1098/rspa.1945.0024>
- [7] Xin-Bo Yang, Jun Xu, Hong-Jun Li, Qun-Yu Bi, Liang-Bi Su, Yan Cheng, and Qiang Tang, 2009. Thermoluminescence properties of carbon doped $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) crystal. Journal of Applied Physics 106, 033105. <https://doi.org/10.1063/1.3194794>
- [8] Aitken M.J., Book 1985. Thermoluminescence dating. Academic press, Orlando/London, 351 pp.
- [9] Chen R. et Kirsh Y., 1981. Analysis of thermally stimulated processes. Volume 15 In International series in the sciene of the solid state.
- [10] Kennedy G., 1968. A method for dating: Thermoluminescence of geological materials. London: Academic press, 680 pp. [10.1126/science.163.3874.1442.a](https://doi.org/10.1126/science.163.3874.1442.a)
- [11] McKeever S.W.S., 1985. Thermoluminescence of solids. Cambridge: University press. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511564994>
- [12] McKinlay A.F., 1981. Thermoluminescence dosimetry. (Medical Physics Handbook 5). Adam Hilger Ltd, 170 pp.
- [13] Oberhofer M. et Scharmann A. Eds., 1981. Applied thermoluminescence dosimetry. Bristol: Hilger, 414 p.

- [14] Farge Y. et Fontana M., 1974. Perturbations électroniques et vibrationnelles localisées dans les solides ioniques. Bulletin de Minéralogie/Année 1976/99-6/p. 411.
- [15] Busuoli G., 1978, cité par Portal G. Thèse, Université Paul Sabatier, Toulouse.
- [16] May C.E. et Partridge J.A., 1964. Thermoluminescent Kinetics of Alpha-Irradiated Alkali Halides. J. Chem. Phys., 40 1401-1409. <https://doi.org/10.1063/1.1725324>
- [17] Mayhugh M.R., 1970. Color Centers and the Thermoluminescence Mechanism in LiF. J. Appl. Phys. 41 4776-4782. <https://doi.org/10.1063/1.1658540>
- [18] D. Lapraz et P. Iaconi, 1990. Dosimétrie par thermoluminescence. Radioprotection, Gédim 25 117-133. <https://dx.doi.org/10.1051/radiopro/1990020>
- [19] Rivera, T., 2012. Thermoluminescence in medical dosimetry Appl. Radiat. Isot. 71, 30-4. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2012.04.018>
- [20] Marrone M.J. et Attix F.H., 1964. Damage Effects In $\text{CaF}_2:\text{Mn}$ And LiF Thermoluminescent Dosimeters. Health Phys., 10:431-6. <https://doi.org/10.1097/00004032-196406000-00007>
- [21] « Dosimétrie expérimentale et cinétique des traceurs radioactifs pour application humain » : thèse à l'université Claude Bernard-Lyon présentée par Ahmed Mahidi Naji soutenue le 29 octobre 1992.
- [22] Portal G., 1986. Review of the Principal Materials Available for Thermoluminescent Dosimetry. Radiat. Prot. Dosim., 17 (1-4) 351-357. <https://doi.org/10.1093/oxfordjournals.rpd.a079839>
- [23] Yukihiro, E.G., and McKeever, S.W.S., 2011. "Optically stimulated luminescence: fundamentals and applications". A John Wiley and Sons, Ltd., UK ISBN: 978-0470-69725-2, 362 pp. <https://doi.org/10.1093/rpd/ncr357>
- [24] Vij, D.R., 1998. "Luminescence of solids". Plenum Press, New York.
- [25] Afouxenidis, D., Stefanaki, E.C., Polymeris, G.S., Sakalis, A., Tsirliganis, N.C., and Kitis, G., 2007. "TL/OSL Properties of Natural Schist for Archeological Dating and Retrospective Dosimetry". Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 580 705-709. <https://doi.org/10.1016/J.NIMA.2007.05.142>
- [26] Zacharias, N., Stuhec, M., Knezevic, Z., Fountoukidis, E., Michael, C.T., and Bassiakos, Y., 2007. "Low-Dose Environmental Dosimetry using Thermo- and Optically Stimulated Luminescence". Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 580 698-701. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2007.05.125>

- [27] Yukihiro, E.G., Gasparian, P.B.R., Sawakuchi, G.O., Ruan, C., Ahmad, S., Kalavagunta, C., Clouse, W. J., Sahoo, N., and Titt, U., 2010. “Medical Applications of Optically Stimulated Luminescence Dosimeters (OSLDs)”. *Radiat. Meas.*, 45 658-662. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2009.12.034>
- [28] Nascimento, L.F., Hornos, Y.M.M., 2010. “Proposal of a Brazilian Accreditation Program for Personal Dosimetry using OSL”. *Radiat. Meas.*, 45 51-59. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2009.11.032>
- [29] ICRP, 1996. International Commission on Radiological Protection. Radiological Protection and Safety in Medicine. ICRP Publication 73. *Annals of ICRP* 26 (2).
- [30] Azorín-Vega, C., Rivera, T., Azorín-Nieto, J., Villaseñor, L., Lujan, P., Vega-Carrillo, H.R., 2010. Monte Carlo simulation and measurements of clinical photon beams using LiF: Mg, Cu, P+PTFE. *Appl. Radiat. Isot.* 68 (4–5) 954–956. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2009.12.017>
- [31] Smith, A., Gerber, R., Hughes, B., Kline, R., Kutcher, G., Ling, C., Owen, J., Hanlon, A., Wallace, M., Hank, G., 1995. Treatment planning structure and process in the United States: a “Patterns of Care” study. *Int. J. Radiat. Oncol. Biol. Phys.* 32 225–262. [https://doi.org/10.1016/0360-3016\(94\)00472-W](https://doi.org/10.1016/0360-3016(94)00472-W)
- [32] Noel, A., Aletti, P., Bey, P., Malissard, L., 1995. Detection of errors in individual patients in radiotherapy by systematic in vivo dosimetry. *Radiother. Oncol.* 34 144–151. [https://doi.org/10.1016/0167-8140\(94\)01503-U](https://doi.org/10.1016/0167-8140(94)01503-U)
- [33] Ertl, A., Zehetmayer, M., Schoggl, A., Kindl, P., Hartl, R., 1997. Dosimetry studies with TLDs for stereotactic radiation techniques for intraocular tumours. *Phys. Med. Biol.* 42 2137-2145. <https://doi.org/10.1088/0031-9155/42/11/009>
- [34] Ginjaume, M., Ortega, X., Duch, M., Jornet, N., Sanchez-Reyes, A., 1999. Characteristics of LiF:Mg,Cu,P for clinical applications. *Radiat. Prot. Dosim.* 85 (1–4) 389–391. <https://doi.org/10.1093/oxfordjournals.rpd.a032878>
- [35] A. Necmeddin Yazici., 2004. The influence of heating rate on the TL response of the main glowpeaks 5 and 4+ 5 of sensitized TLD-100 treated by two different annealing protocols, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* 215 174–180. [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(03\)01817-2](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(03)01817-2)
- [36] Y. S. Horowitz, L. Oster, S. Biderman, Y. Einav., 2002. The composite structure of peak 5 in the glowcurve of LiF: Mg, Ti (TLD-100): confirmation of peak 5a arising from alocally trapped electron-hole configuration, *Radiat. Prot. Dosim.* 100 123–126. <https://doi.org/10.1093/oxfordjournals.rpd.a005827>

- [37] B. Obryk, P. Bilski, P. Olko., 2011. Method of thermoluminescent measurement of radiation doses from micrograys up to a megagray with a single LiF: Mg, Cu, P detector, *Radiat. Prot. Dosim.* 144 (1-4) 543–547. <https://doi.org/10.1093/rpd/ncq339>
- [38] B.Obryk, P. Bilski, M. Glaser, M. Fuerstner, M. Budzanowski, P. Olko, A. Pajor., 2010. The response of TL lithium fluoride detectors to 24 GeV/c protons for doses ranging upto 1 MGy, *Radiat. Meas.* 45 643–645. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2009.12.041>
- [39] P. Olko, 2010. Advantages and disadvantages of luminescence dosimetry, *Radiat. Meas.* 45 560-511. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2010.01.016>
- [40] C. Palan, Y.K. More., 2022. Borate Phosphors for Radiation Dosimetry, in: *Borate Phosphors*, CRC Press, pp. 167–212.
- [41] McKeever, S.W.S., Moscovitch, M., Townsend, P.D., 1995. *Thermoluminescence Dosimetry Materials: Properties and Uses*. Nucl. Tech. Pub., Ashford. [Corpus ID: 137341759](#)
- [42] V. Kortov, 2007. Materials for thermoluminescent dosimetry: Current status and future trends, *Radiation Measurements*, 42 576–581. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2007.02.067>
- [43] Fedyk R., Hreniak D., Łojkowski W., Stręk W., Matysiak H., Grzanka E., Gierlotka S., and Mazur P., 2007. Method of preparation and structural properties of transparent YAG nanoceramics *Opt. Mater. (Amst)*. 29 1252–7. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2006.05.016>
- [44] Nozawa H., Yanagitani T., Nishimura T. and Tanaka H., 2008. Mechanical properties of fully dense yttrium aluminum garnet (YAG) ceramics *J. Ceram. Soc. Japan* 116 649–652. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.116.649>
- [45] Yagi H., Takaichi K., Ueda K., Yamasaki Y., Yanagitani T. and Kaminskii a. a., 2005. The physical properties of composite YAG ceramics *Laser Phys.* 15 1338–44. [Corpus ID: 123683316](#)
- [46] Xia Z. and Meijerink A., 2017. Ce³⁺ -Doped garnet phosphors: composition modification, luminescence properties and applications *Chem. Soc. Rev.* 46 275–99. [10.1039/C6CS00551A](https://doi.org/10.1039/C6CS00551A)
- [47] Nishiura S., Tanabe S., Fujioka K. and Fujimoto Y., 2011. Properties of transparent Ce:YAG ceramic phosphors for white LED *Opt. Mater. (Amst)*. 33 688–691. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2010.06.005>
- [48] Sengar P., Borbón-Nuñez H. A., Salas-Juárez C. J., Aguilar E. M., Cruz-Vázquez C., Bernal R., 2017. β -Irradiated thermoluminescence response of nanocrystalline YAGG:Pr³⁺. *Radiation Dosimetry Mater. Res. Bull.* 90 195-204. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.03.001>

- [49] Asakura R., Isobe T., Kurokawa K., Aizawa H. and Ohkubo M., 2006. Tagging of avidin immobilized beads with biotinylated YAG:Ce³⁺ nanocrystal phosphor Anal. Bioanal. Chem. 386 1641–1647. <https://doi.org/10.1007/s00216-006-0814-6>
- [50] Marciniak L., Bednarkiewicz A., Drabik J., Trejgis K., Strek W., Romčević N. Ž., Valčić A., Ji Z., Sole J. G. and Capobianco J. A., 2017. Optimization of highly sensitive YAG:Cr³⁺, Nd³⁺ nanocrystal-based luminescent thermometer operating in an optical window of biological tissues. Phys. Chem. Chem. Phys. 19 7343–51. <https://doi.org/10.1039/C6CP07213E>
- [51] Benayas A., del Rosal B., Pérez-Delgado A., Santacruz-Gómez K., Jaque D., Hirata G. A. and Vetrone F., 2015. Nd:YAG Near-Infrared Luminescent Nanothermometers. Adv. Opt. Mater. 3 687–94. <https://doi.org/10.1002/adom.201400484>
- [52] Guo D., Ma B., Zhao L., Qiu J., Liu W., Sang Y., Claverie J. and Liu H., 2016. Bright YAG:Ce Nanorod Phosphors Prepared via a Partial Wet Chemical Route and Biolabeling Applications ACS Appl. Mater. Interfaces 8 11990–7.
- [53] Wang B., Lin H., Yu Y., Chen D., Zhang R., Xu J. and Wang Y., 2014. Ce³⁺/Pr³⁺: YAGG: A Long Persistent Phosphor Activated by Blue-Light J. Am. Ceram. Soc. 97 2539–2545. <https://doi.org/10.1111/jace.12967>
- [54] Sengar P., Hirata G. A., Farias M. H. and Castellón F., 2016. Morphological optimization and (3-aminopropyl) trimethoxy silane surface modification of Y₃Al₅O₁₂:Pr nanoscintillator for biomedical applications. Materials Research Bulletin, volume 77, pages 236-242. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2016.01.045>
- [55] L. Yang, T. Lu, H. Xu, N. Wei, 2009. Synthesis of YAG powder by the modified sol–gel combustion method, J. Alloy Compd. 484 449–451. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.04.123>
- [56] L. Hui-Li, X-J. Liu, L-P. Huang, 2007. Luminescent properties of LuAG:Ce phosphors with different Ce contents prepared by a sol–gel combustion method, Opt. Mater. 29 1138–1142. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2006.05.002>
- [57] P. Dorenbos, 2013. Electronic structure and optical properties of the lanthanide activated RE₃(Al_{1-x}Ga_x)₅O₁₂ (RE = Gd, Y, Lu) garnet compounds, J. Lumin. 134 310–318. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2012.08.028>
- [58] C. R. Stanek, K. J. McClellan, M. R. Levy, C. Milanese, R.W. Grimes, 2007. The effect of intrinsic defects on RE₃Al₅O₁₂ garnet scintillator performance, Nucl. Instrum. Meth A. 579 27–30. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2007.04.006>
- [59] L. Gao, F. Gao, 2009. Chemical bond properties and hardness estimation of rare earth garnets, Mater. Chem. Phys. 113 145–149. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.07.069>

- [60] E. C. Crespo, 2002. Propriétés spectroscopiques de l'ion Yb^{3+} dans les familles d'oxydes de molybdates $\text{K}_5\text{Bi}(\text{MO}_4)_4$, de grenats $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ et de perovskites YAlO_3 . Analyse de mécanismes d'extinction par concentration et évaluation de l'émission laser, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard-Lyon 1.
- [61] S-K. Ruan, J-G. Zhou, A-M. Zhong, J-F. Duan, X-B. Yang, M-Z. Su, 1998. Synthesis of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ phosphor by sol-gel method and its luminescence behavior, *J. Alloy Compd.* 275–277, 72–75. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(98\)00276-X](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(98)00276-X)
- [62] J. S. Abell, I. R. Harris, B. Cockayne & B. Lent, 1974. An investigation of phase stability in the $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ system, *J. Mater. Sci.* 9, pp.527-537. <https://doi.org/10.1007/BF02387524>
- [63] B. Cockayne, 1985. The uses and enigmas of the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ phase system, *J. Less-Common Met.* 114 199 – 206. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(85\)90402-3](https://doi.org/10.1016/0022-5088(85)90402-3)
- [64] I. Warshaw & R. Roy, 1959. Stable and metastable equilibria in the systems $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, and $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$, *J. Amer. Ceram. Soc.* 42 434-438. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1959.tb12970.x>
- [65] A. Cutler, 2010. Synthesis and Scintillation of Single Crystal and Polycrystalline Rare-Earth Activated Lutetium Aluminum Garnet, Master's Thesis, University of Tennessee.
- [66] A. K. Pradhan, K. Zhang, G. B. Loutts, 2004. Synthesis of neodymium-doped yttrium aluminum garnet (YAG) nanocrystalline powders leading to transparent ceramics, *Mater. Res. Bull.* 39 1291–1298. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2004.04.005>
- [67] D. J. Robbins, B. Cockayne, B. Lent, C. N. Duckworth & J. L. Glasper, 1979. Investigation on recombination processes in rare-earth activated garnet phosphors, *Phys. Rev B.* 19 1254-1269. <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.19.1254>
- [68] G. Blasse, B. C. Grabmier, 1994. *Luminescent Materials*, Berlin (Book).
- [69] H. Ogino, A. Yoshikawa, M. Nikl, J. A. Mares, J. Shimoyama, K. Kishio, 2009. Growth and optical properties of $\text{Lu}_3(\text{Ga,Al})_5\text{O}_{12}$ single crystals for scintillator application, *J. Cryst. Growth.* 311 908–911. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2008.09.146>
- [70] A. G. Petrosyan, K. L. Ovanesyan, R. V. Sargsyan, G. O. Shirinyan, D. Abler, E. Auffray, P. Lecoq, C. Dujardin, C. Pedrini, 2010. Bridgman growth and site occupation in $\text{LuAG}:\text{Ce}$ scintillator crystals, *J. Cryst. Growth.* 312 3136–3142. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2010.07.042>
- [71] V. J. Fratello and C. D. Brandle, 1993. Physical properties of a $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ melt, *J. Cryst. Growth.* 128 1006-1010. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(07\)80087-X](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(07)80087-X)
- [72] Y. Fujimoto, M. Sugiyama, T. Yanagida, S. Wakahara, S. Suzuki, S. Kurosawa, V. Chani, A. Yoshikawa, 2013. Comparative study of optical and scintillation properties of $\text{Tm}^{3+}:\text{YAG}$,

- and Tm^{3+} :LuAG single crystals, *Opt. Mater.* 35 2023–2026. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2012.10.010>
- [73] S. C. Abrahams, S. Geller, 1958. Refinement of the structure of a grossularite garnet. *Acta Cryst.* 11 835-837. <https://doi.org/10.1107/S0365110X5800116X>
- [74] M. Nikl, 2006. Scintillation detectors for X-rays, *Meas. Sci. Technol.* 17 37–54. <https://doi.org/10.1088/0957-0233/17/4/R01>.
- [75] M. Nikl, A. Yoshikawa, K. Kamada, K. Nejezchleb, C.R. Stanek, J.A. Mares, K. Blazek, 2013. Develop of LuAG-based scintillator crystals - a review, *Prog. Cryst. Growth Char. Mater.* 59 47–72. <https://doi.org/10.1016/j.pcrysgrow.2013.02.001>.
- [76] W. Chewpraditkul, L. Swiderski, M. Moszynski, T. Szczesniak, A. Syntfeld-Kazuch, C. Wanarak, P. Limsuwan, 2009. Comparative studies of $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ and $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ scintillators for gamma-ray detection, *Phys. Status Solidi A* 206 2599–2605. <https://doi.org/10.1002/pssa.200925161>.
- [77] S. Ye, F. Xiao, Y.X. Pan, Y.Y. Ma, Q.Y. Zhang, 2010. Phosphors in phosphor-converted white light-emitting diodes recent advances in materials, techniques and properties, *Mater. Sci. Eng. R Rep.* 71 1–34. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2010.07.001>.
- [78] M. Kucera, M. Hanus, Z. Onderisinova, P. Prusa, A. Beitlerova, M. Nikl, 2014. Energy transfer and scintillation properties of Ce doped $(\text{LuYGd})_3(\text{AlGa})_5\text{O}_{12}$ multicomponent garnets, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 61 282–289. <https://doi.org/10.1109/TNS.2013.2281234>.
- [79] J. Ueda, S. Tanabe, 2019. Review of luminescent properties of Ce^{3+} -doped garnet phosphors: new insight into the effect of crystal and electronic structure, *Opt. Mater. X*. 1 100018. <https://doi.org/10.1016/j.omx.2019.100018>
- [80] de la Rosa-Cruz E., Diaz-Torres L. A., Cordova-Martinez W., Rodriguez-Rojas R. A., MenesesNava M. A. and Barbosa-Garcia O., 2003. Photoluminescence and thermoluminescence of $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+},\text{Tb}^{3+}$ nanocrystalline under UV, X and β -irradiation *Applications of Photonic Technology* 4833 948–55. <https://doi.org/10.1117/12.474884>
- [81] Rodríguez R. A., la Rosa E. D., Salas P., Meléndrez R. and Barboza-Flores M., 2005. Thermoluminescence and optically stimulated luminescence properties of nanocrystalline Er^{3+} and Yb^{3+} doped $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ exposed to β -rays *J. Phys. D. Appl. Phys.* 38 3854. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/38/21/004>
- [82] De la Rosa E., Rodríguez R. A., Meléndrez R., Salas P., Diaz-Torres L. A. and Barboza-Flores M., 2007. Thermoluminescence properties of undoped and Tb^{3+} and Ce^{3+} doped YAG nanophosphor under UV, X and β -ray irradiation *Nucl. Instruments Methods Phys. Res.*

Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms 255 357–364.

<https://doi.org/10.1016/j.nimb.2006.11.135>

[83] Rodríguez R. A., la Rosa E., Díaz-Torres L. A., Salas P., Meléndrez R. and Barboza-Flores M., 2004. Thermoluminescence characterization of Tb³⁺ and Ce³⁺ doped nanocrystalline Y₃Al₅O₁₂ exposed to X and β-ray irradiation *Opt. Mater. (Amst)*. 27 293–299.

<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2004.05.003>

[84] Wang B., Lin H., Yu Y., Chen D., Zhang R., Xu J. and Wang Y., 2014. Ce³⁺/Pr³⁺: YAGG: A Long Persistent Phosphor Activated by Blue-Light *J. Am. Ceram. Soc.* 97 2539–45.

<https://doi.org/10.1111/jace.12967>

[85] Abdukayum A., Chen J. T., Zhao Q. and Yan X. P., 2013. Functional near infrared-emitting Cr³⁺/Pr³⁺ Co-doped zinc gallogermanate persistent luminescent nanoparticles with superlong afterglow for in vivo targeted bioimaging *J. Am. Chem. Soc.* 135, 38 14125–14133.

<https://doi.org/10.1021/ja404243v>

[86] Barthe J.R., Bohm J., Christensenp., Driscoll C.M.H., Harvey J.R., Julius H.W., Marshall M., Marshall T.O., Oberhoffer M., 1987. Report on a workshop on the application of the thermoluminescence dosimetry to large scale individual monitoring, Ispra 11-13 sept 1985, *Radiât. Prot. Dosim.*, 18 47-61. <https://doi.org/10.1093/oxfordjournals.rpd.a079884>

[87] Claudio Furetta, 1937. Handbook of thermoluminescence, Physics Department, Rome University la Sapienza, Italy.

Chapitre II

Introduction

Les avancés dans les méthodes de synthèse et les techniques de caractérisation des nanomatériaux ont permis le développement de matériaux luminescents nanostructurés, connus sous le nom de nanophosphores [1]. Grâce à leur taille nanométrique et à leurs remarquables propriétés de luminescence, les nanophosphores jouent un rôle majeur dans l'émergence de nanoscintillateurs à base de YAG et LuAG pour les applications biomédicales et la dosimétrie des rayonnements, tels que les dosimètres thermoluminescents (TLD) et les dosimètres à luminescence optiquement stimulée (OSL) [2, 3, 4–6, 7]. Dans la première partie de ce chapitre nous présentons les méthodes d'élaboration largement utilisées, en mettant l'accent sur les méthodes par voie de chimie douce, et plus précisément sur la méthode sol-gel choisie pour la synthèse de nos échantillons. La deuxième partie sera dédiée à la présentation des différentes techniques de caractérisation employées pour analyser les propriétés structurales, photoluminescences et thermoluminescences des matériaux dosimétriques développés dans le cadre de cette thèse.

II. 1. Méthodes d'élaboration des matériaux étudiés

Le choix de la méthode de synthèse influence significativement les propriétés physiques, chimiques et optiques d'un matériau phosphorescent dopé aux terres rares (RE). En général, les méthodes de synthèse de ces matériaux sont classées en deux catégories : (1) les méthodes physiques, principalement la réaction à l'état solide (RES) et (2) les méthodes chimiques. La RES implique un mélange minutieux des précurseurs d'oxydes de RE (Y_2O_3 , Ga_2O_3 , Al_2O_3 et CeO_2 dans le cas du YAGG:Ce), suivi d'un recuit à haute température (1400 °C). Le produit final est ensuite broyé pour obtenir des poudres de nanophosphores. La RES est l'une des méthodes les plus simples et les plus rapides pour produire des nanophosphores dopés aux terres rares. Cependant, le principal inconvénient du matériau synthétisé par RES est la présence d'un grand nombre de défauts de surface qui agissent comme des centres d'extinction de luminescence. Par conséquent, les produits générés par la RES ont souvent un rendement lumineux médiocre. En revanche, les matériaux phosphores synthétisés par des méthodes chimiques montrent une meilleure efficacité de luminescence. Parmi les méthodes les plus utilisées dans la littérature pour l'élaboration de YAGG et LuAGG dopés aux ions cérium, on retrouve la synthèse par la méthode combustion, la co-précipitation, la méthode hydrothermale, la méthode de spray, la méthode assistée par micro-ondes et la synthèse sol-gel. Une sélection

minutieuse de la méthode de synthèse est nécessaire pour obtenir des nanopoudres avec un rendement lumineux élevé, une taille et une morphologie spécifiques. Le choix de la méthode de synthèse dépend de l'application visée. Par exemple, la forme et la taille des nanoparticules jouent un rôle important dans les applications biomédicales [8], tandis que dans l'industrie de l'éclairage, c'est le rendement lumineux qui est privilégié. Généralement, les propriétés optiques, telles que les transitions électroniques et les longueurs d'onde d'excitation et d'émission des matériaux phosphores dopés aux terres rares (RE), ne changent pas avec la taille ou la morphologie des particules. Cependant, l'intensité d'émission et le rendement lumineux d'un nanophosphore dépendent fortement de la cristallinité, de la taille des particules et de la morphologie [9, 10], qui varient considérablement avec la méthode de synthèse. Par conséquent, une sélection minutieuse de la méthode de synthèse est nécessaire pour obtenir des nanoparticules avec un rendement élevé, une taille et une forme de particules optimales. Dans cette section, nous passerons en revue les différentes méthodes de synthèse par voie chimique couramment utilisées pour produire des phosphores YAG dopés aux terres rares.

II. 1.1 Synthèse par voie chimique : chimie douce

II.1. 1. 1. Synthèse par la méthode combustion

La synthèse par combustion est une méthode de synthèse couramment utilisée pour élaborer des nanophosphores YAGG:Ce et LuAGG:Ce. Elle est basée sur une réaction exothermique rapide entre les précurseurs (généralement sous forme de nitrates) dans une solution aqueuse, souvent initiée par un agent combustible. C'est une méthode rapide et simple qui permet de gagner du temps et de l'énergie. En outre, Grâce à l'utilisation de températures élevées, les produits obtenus présentent une bonne cristallinité. Le processus de synthèse par combustion est initié dans un four à moufle préchauffé où la solution d'oxydant et l'agent combustible, se déshydrate et se décompose. La réaction se termine par l'évaporation de l'eau et l'inflammation du carburant, libérant une grande quantité de gaz. En s'échappant de la réaction, les gaz produits forment une masse très poreuse de nanoparticules solides.

La synthèse par combustion de nanoparticules de YAGG:Ce et LuAGG:Ce a été largement rapportée dans littérature. Huczko et ses collaborateurs [11] ont synthétisé des nanoparticules du YAG:Ce³⁺ en utilisant la synthèse par combustion avec de l'urée, du glucose, de l'amidon soluble comme agent combustible. Leurs résultats ont indiqué la formation des nanopoudres cristallin après recuit à 900 °C pendant 2 heures avec des tailles de nanoparticules d'environ 30 à 60 nm. Des résultats similaires ont été rapportés par Sengar et ses collaborateurs [7], qui ont

obtenu des nanoparticules YAGG:Pr³⁺ avec une taille moyenne d'environ 78 nm. En effet, la distribution non homogène des températures (>1500 °C) pendant la réaction entraîne la formation de nanoparticules avec une morphologie non uniforme et irrégulière.

II.1.1.2. Synthèse par co-précipitation

La co-précipitation implique la précipitation simultanée de précurseurs de terres rares en solution. Généralement, des précurseurs de nitrate métallique sont utilisés avec un agent précipitant alcalin tel que l'urée, l'EDTA ou le bicarbonate de sodium, etc. Les nitrates métalliques et l'agent précipitant (urée) sont hydrolysés pour produire des hydroxydes métalliques et de l'ammoniac, respectivement. Avec l'augmentation de l'hydrolyse de l'agent précipitant, le pH de la solution passe d'acide à alcalin, ce qui provoque la précipitation des hydroxydes métalliques. Le processus de co-précipitation comprend les étapes majeures suivantes : (1) mélange des précurseurs pour former une solution instable et sursaturée. Cette étape constitue la base de l'étape de nucléation. (2) La nucléation implique la formation du plus petit agrégat solide d'atomes, capable de croître spontanément pour former des cristaux. (3) Au cours de l'étape suivante, de petits noyaux se rejoignent pour former des cristaux, qui grandissent pour former des produits primaires. (4) Enfin, lors de la dernière étape, les particules primaires s'agrègent pour former de plus grandes nanoparticules. Qin et ses collaborateurs [12] ont décrit la synthèse de nanoparticules YAG:Nd³⁺ en utilisant la méthode de co-précipitation à l'urée comme agent précipitant et ont montré l'effet des ions sulfate sur la morphologie du produit final. Bien que dans leurs études, les ions sulfate aient montré qu'ils empêchent la formation de la phase cristalline du grenat et favorisent l'agglomération, une quantité appropriée d'ions sulfate conduit à la formation de particules uniformes bien dispersées de 80 à 100 nm. Xu et ses collaborateurs [13] ont montré l'effet des précurseurs d'aluminium sur la morphologie des nanoparticules de YAG. Il a été constaté qu'un mélange d'un rapport molaire équivalent de sulfate d'aluminium et de nitrate d'aluminium produisait des microsphères de YAG de forme sphérique de taille d'environ de 500 nm. You et ses collaborateurs [14] ont rapporté la synthèse de nanoparticules de YAG en utilisant l'ammoniac comme agent de précipitation, et le PEG a été utilisé comme surfactant pour prévenir l'agglomération. Des nanoparticules de taille 50 nm ont été obtenues.

II.1.1.3. Synthèse par hydrothermal

La méthode hydrothermale implique la synthèse de nanocristaux sous haute pression dans un environnement scellé et chauffé au-dessus du point critique du solvant. Généralement, des cylindres scellés à parois épaisses, tels que des autoclaves ou des réacteurs à flux sont utilisés pour ce processus. À l'intérieur de l'autoclave, un gradient de température est maintenu entre les extrémités, où les précurseurs sont dissous vers l'extrémité la plus chaude pour faciliter la déposition et la croissance du cristal désiré à l'extrémité la plus froide. Hakuta et ses collaborateurs [15] ont synthétisé du YAG:Tb³⁺ en utilisant de l'eau dans des conditions supercritiques de 400 °C et 30 MPa en utilisant un réacteur à flux. Ils ont également étudié l'effet du pH sur la taille et la morphologie des nanoparticules synthétisées. Ils ont constaté que la taille des nanoparticules dépendait du pH ; à un pH plus élevé (pH = 11.6), des nanoparticules de YAG:Tb³⁺ plus petites de 14 nm avec une morphologie cubique ont été obtenues. Ils ont également découvert qu'après avoir éliminé les ions NO₃⁻ (présents dans les précurseurs de nitrate métallique) et les ions K⁺ (dus au KNO₃ utilisé pour maintenir le pH) de la solution, des nanoparticules de YAG:Tb³⁺ de 20 nm, constituées de la phase pure de YAG, pouvaient être obtenues. Une autre étude menée par Asakura et ses collaborateurs [16] a utilisé la méthode glycothermale en présence d'acide citrique pour obtenir des nanoparticules de YAG:Ce³⁺. Les auteurs ont constaté qu'en augmentant la concentration molaire d'acide citrique de 0 à 50 %, la taille des particules diminuait de ~10 nm à 4 nm, respectivement. A noter que les nanoparticules synthétisées avec une concentration molaire maximale d'acide citrique présentaient le plus haut rendement quantique (QY) de 40.1 % et la plus petite taille de ~4 nm. Isobe et ses collaborateurs [17] ont également rapporté la synthèse glycothermale de nanoparticules de YAG:Ce³⁺. Les nanoparticules synthétisées étaient agglomérées, avec une taille de nanoparticule unique déterminée par TEM d'environ 10 nm. Cependant, les rayons hydrodynamiques des nanoparticules dispersées dans l'eau étaient d'environ 45 nm. En comparant les propriétés optiques, ils ont constaté que l'intensité de photoluminescence (PL) des nanoparticules sous forme de poudre était 1/3 fois plus élevée que celle des nanoparticules de taille micrométrique.

II.1.1.4. Synthèse par pyrolyse par pulvérisation

La pyrolyse par pulvérisation est une méthode simple, peu coûteuse et évolutive, fréquemment utilisée dans les industries pour produire des nanopoudres de phosphores avec une haute cristallinité, de taille et de forme contrôlées. Il s'agit d'un procédé en aérosol qui comprend quatre étapes principales : (1) la formation de gouttelettes à partir d'une solution précurseur, (2)

l'évaporation des gouttelettes, (3) l'atomisation des gouttelettes pour former de petits cristaux d'oxyde, et (4) la formation de particules solides. La distribution de la taille des particules obtenues par pyrolyse par pulvérisation dépend en grande partie de la taille des gouttelettes. Les gouttelettes sont généralement générées soit par un processus d'atomisation à deux fluides, soit par atomisation ultrasonique. Cette dernière est connue pour produire des particules de taille étroite en raison de la formation de petites gouttelettes fines grâce à l'utilisation de hautes amplitudes ultrasoniques. Quelques rapports sur la synthèse de YAG par pyrolyse par pulvérisation sont présents dans la littérature. Mancic et ses collaborateurs [18] ont décrit la synthèse de phosphore YAG:Ce³⁺ par pyrolyse par pulvérisation ultrasonique. Les particules synthétisées présentaient une bonne cristallinité avec une taille moyenne de cristallite de 52 nm. Les observations en HR-TEM ont révélés que les microparticules formées étaient un ensemble de petites nanoparticules de morphologie allongée avec une dimension maximale de 86 nm. Une autre étude menée par Lee et ses collaborateurs [19] a rapporté la synthèse de nanophosphores YAG:Ce³⁺ par pyrolyse par pulvérisation en flamme. L'urée a été utilisée pour atteindre une température de flamme élevée grâce à sa combustion. Les nanoparticules synthétisées se sont révélées être une masse bien dispersée de particules sphériques avec une taille moyenne de 50 nm. De plus, ils ont constaté qu'un rapport molaire plus élevé d'Al et d'urée améliorerait l'émission de photoluminescence (PL) en raison d'incorporation correcte du dopant à l'intérieur de la structure cristalline du YAG.

II.1.1.5. Synthèse assistée par micro-ondes

Ces dernières années, une attention particulière a été portée à la synthèse contrôlée de nanoparticules. La synthèse par micro-ondes est l'une de ces méthodes utilisées pour synthétiser des nanoparticules de taille et de forme uniformes. En raison du chauffage rapide et homogène de la solution précurseur par irradiation micro-ondes, cette méthode est considérée comme l'un des candidats appropriés pour la production industrielle de nanoparticules homogènes. Le chauffage homogène pendant la synthèse par micro-ondes est responsable d'une croissance uniforme des noyaux et des particules. En général, la procédure de synthèse est très similaire à la méthode de coprécipitation, où l'urée est utilisée comme agent précipitant. Cependant, dans le cas de la synthèse par micro-ondes, l'irradiation micro-ondes chauffe uniformément la solution pour faciliter la croissance homogène des particules. Vaidhyathan et ses collaborateurs [20] ont synthétisé des particules de YAG en utilisant la synthèse assistée par micro-ondes. Dans la procédure de synthèse, ils ont utilisé la méthode sol-gel pour générer un

réseau de gel sec de poudres de YAG, qui a ensuite été chauffé dans un réacteur micro-ondes à une température comprise entre 500 et 1000 °C à une fréquence de 2.45 GHz fonctionnant à 1 kW. Les nanoparticules résultantes sont sous une forme de masse agglomérée de particules presque sphériques d'environ 40 nm. Ils ont récemment rapporté [21] la synthèse et les propriétés de photoluminescence (PL) de YAG:RE³⁺ (RE = Pr, Tm, Tb, Ce, Eu, Nd, Er, Yb) en utilisant un réacteur micro-ondes Antor Paar à 2.45 GHz. Ils ont aussi décrit le rôle du précurseur d'aluminium sur la morphologie des nanoparticules YAG:RE³⁺. Dans leur étude, ils ont découvert qu'un mélange de sulfate d'aluminium et d'ammonium (AAS) avec du nitrate d'aluminium (AN) à un rapport molaire de 1 produit des nanoparticules sphériques d'environ 105 nm. De plus, en sélectionnant soigneusement le dopant, l'émission du phosphore YAG:RE³⁺ peut être ajustée à l'UV, au visible ou à l'infrarouge, ce qui peut être utilisé pour diverses applications telles que les LED blanches, les lasers, les affichages optiques et l'imagerie biomédicale.

II.1.2. Synthèse par voie sol-gel

Le terme « sol-gel » est une contraction des termes « solution gélification », il traduit le passage d'un état appelé « sol » à un autre état de la matière appelé « gel ». Le sol veut dire une suspension de particules colloïdales au sein d'un liquide et le gel signifie un réseau solide, amorphe et tridimensionnel interconnecté, expansé à travers le milieu liquide d'une manière stable contenant des pores submicrométriques. Le processus sol-gel est une méthode de chimie douce largement utilisée pour synthétiser des matériaux dopés aux terres rares [22]. Le sol-gel est bien établie dans le domaine de la chimie colloïdale, qui offre la possibilité de produire différents types de nanomatériaux avec des propriétés nouvelles et prédéfinies dans un processus simple et à des coûts relativement bas. Le processus sol-gel offre des avantages uniques car il s'agit d'une méthode de synthèse à basse température permettant la synthèse de nanoparticules avec un contrôle précis de la composition. He et ses collaborateurs [23] ont rapporté la synthèse de nanoparticules YAG:Ce³⁺ par la méthode sol-gel en utilisant un mélange de glycol éthylène et d'acide citrique comme agents chélatants. Les nanoparticules étaient homogènes et bien dispersées, avec une morphologie uniforme. Leur taille se situait entre environ 60 à 120 nm, dépendante de la température de recuit. Sengar et ses collaborateurs [7] ont rapporté une taille moyenne d'environ 75 nm, avec une distribution de taille étroite et une morphologie sphérique.

Dans ce travail, nous avons utilisé cette méthode afin de synthétiser les échantillons de YAGG:Ce et LuAGG:Ce. Dans ce qui suit, nous présentons le principe, les paramètres qui régissent sur les réactions d'hydrolyse et de condensation, les matériels utilisés ainsi que le protocole de préparation des solutions mère et les conditions de recuit.

II.1.2.1. Principe

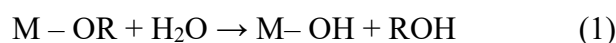
Le principe de ce procédé repose sur une série de réactions d'hydrolyse-condensation, effectuées à température modérée (autour de l'ambiante) afin d'obtenir des précurseurs organiques qui, après calcination permettront la formation des oxydes.

Deux approches sont distinguées en fonction du précurseur utilisé :

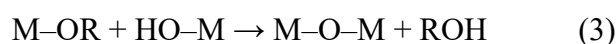
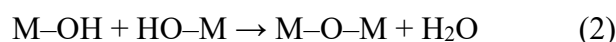
- La voie inorganique ou colloïdale : elle utilise des solutions aqueuses dans lesquelles les précurseurs sont des sels ioniques inorganiques (chlorures, nitrates, oxychlorures) dissouts dans l'eau.
- La voie métallo-organique ou polymérique : elle repose sur l'utilisation d'alcoxydes métalliques, de formule générale $M(OR)_n$, dans des solutions généralement organiques, où M représente un métal et R un radical organique.

Quelle que soit le procédé, qu'il soit colloïdal ou polymérique, le mécanisme se divise en deux étapes :

- **Une réaction d'hydrolyse**, durant laquelle une molécule d'eau réagit avec le précurseur pour former un groupement réactif M-OH, libérant ainsi une molécule d'alcool ROH dans le cas des alcoxydes, selon la réaction (1). Cette réaction est réalisée par une variation contrôlée du pH dans la voie colloïdale, ou par un ajout contrôlé d'eau dans la voie polymérique [24].



- **Une condensation** des groupements hydroxyles, entraînant l'élimination d'une molécule d'eau ou d'alcool (réactions (2) et (3)) [25, 26].



Une fois gélifié, le gel subit une étape de séchage qui est très importante. Si ce séchage est effectué de manière classique, à pression atmosphérique et à température ambiante ou légèrement supérieure, on obtient un xérogel (poudre). En revanche, si le séchage a lieu dans

des conditions hypercritiques en autoclave sous haute pression, un aérogel est formé. Ce dernier conserve presque le volume du gel initial, a une densité très faible et possède des surfaces spécifiques très élevées.

Comme illustré sur la **Figure II.1**, à partir d'une même solution et selon le mode de séchage, le matériau final peut prendre différentes formes. Il peut s'agir de matériaux denses ou massifs (monolithes de verres ou de céramiques), de poudres, d'aérogels, de fibres, de composites, de gels poreux, de membranes, ainsi que de films ou de couches minces.

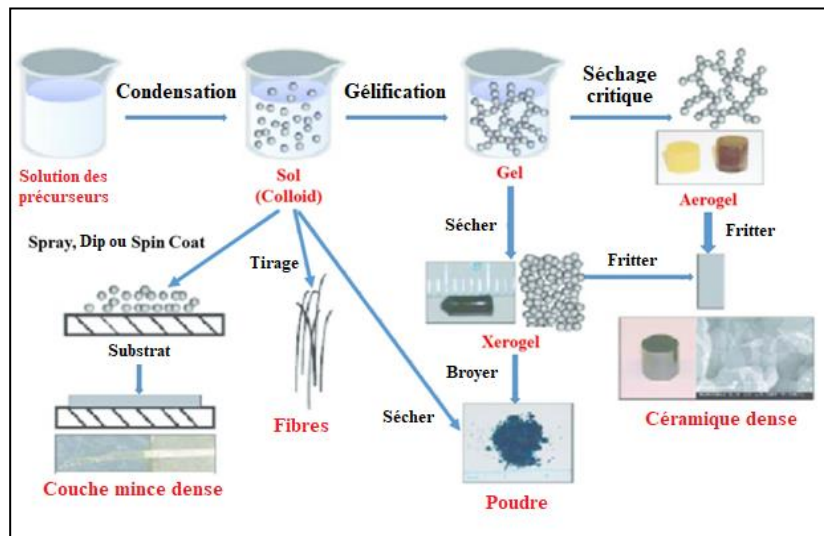


Figure II.1. Différents types de mise en forme de matériaux obtenus par voie sol-gel [27].

II.1.2.2. Paramètres influents sur la synthèse

Diverses recherches ont été effectuées pour clarifier les paramètres qui régissent les réactions d'hydrolyse et de condensation. Il est essentiel de maîtriser ces paramètres pour obtenir le matériau souhaité. Parmi ces paramètres, on trouve :

La nature du précurseur

La nature du précurseur est cruciale dans la synthèse des gels. Pour les esters de la forme $M(OR)_4$, la difficulté de la réaction d'hydrolyse augmente avec la longueur du radical organique R.

Le solvant

La synthèse d'un gel implique l'utilisation d'un solvant qui joue un rôle crucial tout au long des étapes d'hydrolyse et de séchage du produit. Ce solvant est essentiel pour obtenir une solution homogène avec une viscosité maîtrisée.

Le taux d'hydrolyse

Le taux d'hydrolyse correspond au rapport entre le nombre de moles d'eau ajoutées et le nombre de moles de métal M. il joue un rôle important dans la vitesse de gélification et les propriétés du gel résultant.

La température

La vitesse d'hydrolyse et de condensation augmente avec la température dès la préparation du sol.

La nature du catalyseur (Influence du pH)

Le catalyseur permet d'orienter les réactions en milieu basique ou acide. En milieu acide, l'hydrolyse est favorisée par rapport à la condensation. Sous catalyse acide, la voie de synthèse la plus rapide, le réseau se développe pour former une structure polymérique, aboutissant à un gel polymérique avec une structure ouverte après gélification. En revanche, un faible taux d'hydrolyse (pH basique) favorise la nucléation et conduit à la formation d'un gel colloïdale, où la taille des pores est contrôlable et pores sont plus larges.

Le **Tableau II.1** présente un récapitulatif des conditions de synthèse ainsi que les avantages et les inconvénients des méthodes de synthèse précédemment décrites [28].

II. 1. 2. 3. Synthèse des échantillons YAGG:Ce et LuAGG:Ce

a. Produits chimiques utilisés dans la synthèse

Les matériaux de départ utilisés comprenaient des nitrates d'yttrium hexahydraté, des nitrates d'aluminium nanohydraté, des nitrates de cérium hexahydraté, de l'éthanol, de l'eau désionisée, de l'acide nitrique (HNO_3), de l'acide acétique (CH_3COOH), de l'acétylacétone ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_3$), de l'éthylène glycol ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) et de l'ammoniac (NH_4OH), sans purification supplémentaire. L'éthanol et l'eau désionisée ont servi de solvant, l'éthylène glycol a été utilisé comme agent de réticulation, et l'acide acétique ainsi que l'acétylacétone ont agi comme agents chélatants. Les caractéristiques des composés chimiques impliqués dans la préparation des solutions mères sont résumées dans le **Tableau II.1** :

Tableau II.1. Produits chimiques utilisés et leurs principales caractéristiques

Produit	Formule chimique	Masse molaire	Pureté
Lutécium oxyde	Lu_2O_3	397.9310	99.90%
Nitrate d'yttrium hexa-hydraté	$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	383.0122	99.8 %
Nitrate d'aluminium nano-hydraté	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	375.1338	99.99%
Gallium trichloride	GaCl_3	176.0820	99.90%
Nitrate de cérium hexa-hydraté	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	434.2224	99.0%
Acide nitrique	HNO_3	63.0128	100%
Ethylène glycol (EG)	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	62.0678	100%
Acide acétique (AA)	CH_3COOH	60.0520	100%
Acetyl acétonate	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_3$	86.1323	..
Ammoniaque	NH_4OH	35.0458	100%

La **Figure II.2** illustre la photographie de ces produits chimiques.



Figure II.2. Photographie des produits chimiques intervenant dans la préparation des nanopoudres YAGG:Ce et LuAGG:Ce

b. Matériels employés dans la synthèse

Les outils utilisés pour la synthèse incluent des équipements simples et accessibles en laboratoire, tels que des béchers, des agitateurs magnétiques et des plaques chauffantes. En complément, une microbalance de précision et un four pour les traitements thermiques peuvent être requis (voir **Figure II.3**).



Figure II.3. Photographie des matériels utilisés dans la synthèse des poudres YAGG:Ce et LuAGG:Ce par voie sol-gel.

c. Description du protocole de synthèse

Le protocole de synthèse pour la préparation des nanogrenats avec les compositions $Y_{2.97}Al_{5-x}Ga_xO_{12}:Ce_{0.03}$ ($x = 0, 1, 2$ et 3) est illustré dans l'organigramme présenté à la **Figure II.4**. Les solutions ont été préparées en utilisant le protocole suivant :

1. Dissolution des précurseurs

- Les précurseurs contenant Y, Al et Ga, avec les rapports molaires Y:Al:Ga suivants : 3:5:0 pour $x = 0$, 3:4:1 pour $x = 1$, 3:3:2 pour $x = 2$, et 3:2:3 pour $x = 3$, ont été dissous dans 50 mL de C_2H_5OH .

- Cette solution a été mélangée avec 10 mL d'eau déionisée et agitée à 50 °C pendant 1 heure afin d'obtenir une solution transparente.

2. Addition de nitrate de cérium

- Une quantité stœchiométrique de 1.0 at. % de nitrate de Ce a été ajoutée aux solutions précédentes.

3. Addition d'éthylène glycol et d'acétylacétone

- Une quantité appropriée d'éthylène glycol (EG) et d'acétylacétone (AcAcH) avec un rapport molaire EG:EG:M³⁺ et AcAcH:M³⁺ de 1:1 (M³⁺:Y³⁺ + Al³⁺ + Ga³⁺ + Ce³⁺) a été ajoutée aux solutions.

4. Agitation

- Les solutions obtenues, avec différents teneurs en Ga, ont été agitées pendant 3 heures à température ambiante pour assurer une homogénéité élevée.

5. Séchage

- Les solutions préparées ont été séchées à 120 °C jusqu'à obtenir un xérogel.

6. Recuit

- Les xérogels ont été ensuite recuits à 1100 °C pendant 4 heures dans un four tubulaire sous atmosphère à l'air libre. Les poudres résultantes, avec différents teneurs en Ga (x = 0, 1, 2 et 3), sont illustrées sur la **Figure II.4**.

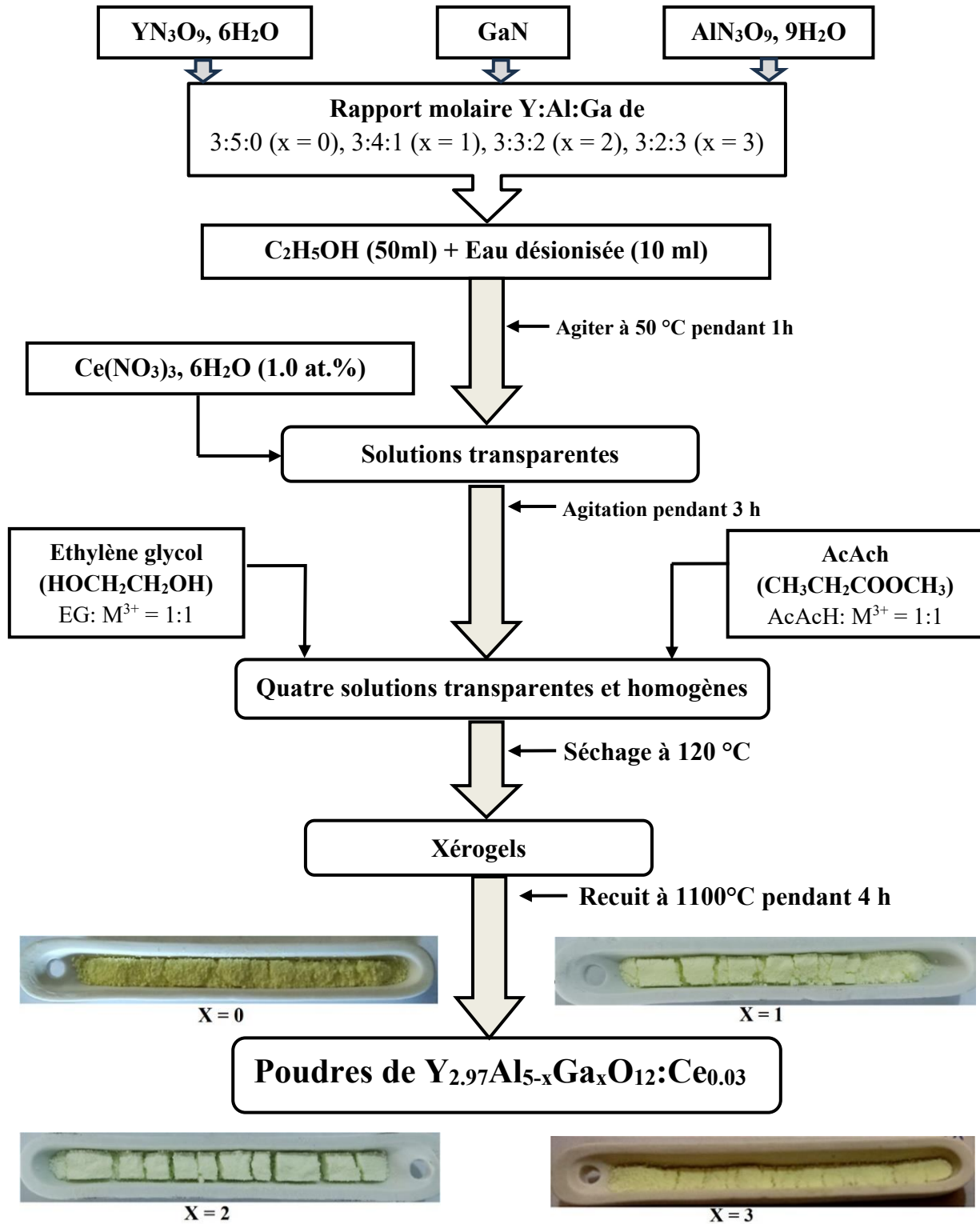


Figure II.4. Protocole de synthèse des échantillons Y_{2.97}Al_{5-x}Ga_xO₁₂:Ce_{0.03} par voie sol-gel

Le même protocole a été utilisé pour le matériau Lu_{2.97}Al_{5-x}Ga_xO₁₂:Ce_{0.03} (x = 0, 1, 2 et 3), à la différence que l'acide acétique (CH₃COOH) a été utilisé à la place de l'acétylatone

($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_3$), et que le recuit a été effectué à 1100°C pendant 3 heures au lieu de 4 heures. Les poudres résultantes, avec différentes teneurs en Ga ($x = 0, 1, 2$ et 3), sont illustrées sur la **Figure II.5**.

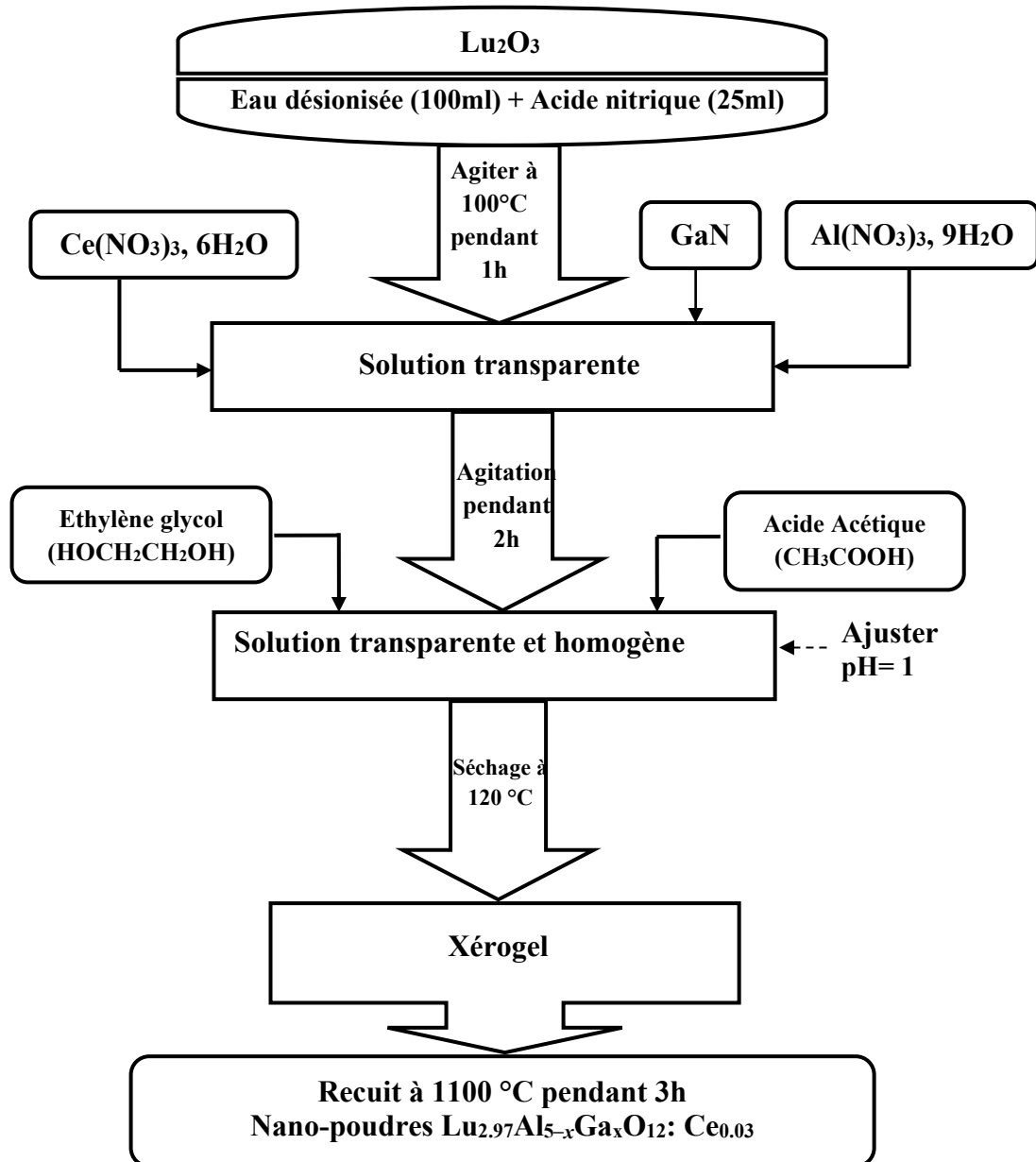


Figure II.5. Protocole de synthèse des échantillons $\text{Lu}_{2.97}\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.03}$ par la méthode sol-gel.

II.2. Techniques d'analyses des échantillons

Cette section est consacrée à la présentation des différentes techniques d'analyse utilisées pour caractériser les propriétés des matériaux synthétisés.

II.2.1. Diffraction des rayons X

La diffractométrie de rayons X (DRX, également couramment désignée par son abréviation anglaise XRD pour X-Ray Diffraction) est une technique d'analyse basée sur la diffraction des rayons X par la matière. Etant donné que la diffraction ne se produit que sur la matière cristalline, on parle aussi de radiocristallographie. Pour les matériaux non-cristallins, on parle de diffusion. La diffraction fait partie des méthodes de diffusion élastique. La diffraction des rayons X est une méthode non destructive très utilisée pour caractériser la structure d'un matériau. Elle permet de déterminer des structures élaborées et d'identifier les phases cristallisées présentes en les comparant avec des bases de données JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). Elle permet également d'estimer les tailles des cristallites et les contraintes présentes dans l'échantillon à analyser. L'appareil de mesure est appelé diffractomètre, et les données collectées forment le diagramme de diffraction ou diffractogramme.

II.2.1.1. Principe

L'identification des phases cristallines par diffraction des rayons X est possible grâce aux périodicités de l'arrangement atomique (structure) des cristaux, qui sont uniques pour chaque phase. Ces périodicités résultent de l'empilement de plans identiques dans un cristal, décrits par des longueurs correspondant aux distances entre ces plans d'empilement. Cette distance est appelée distance réticulaire ou d_{hkl} , où les indices hkl indiquent la direction considérée dans le cristal. Selon la loi de Bragg :

$$2 d_{hkl} \sin\theta_{hkl} = n \lambda \quad (\text{II.1})$$

Avec :

d = distance interréticulaire, c'est-à-dire la distance entre deux plans cristallographiques ;

θ = demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur) ;

n = ordre de réflexion (nombre entier) ;

λ = longueur d'onde des rayons X.

Les plans cristallographiques peuvent être identifiés par les indices de Miller $\{hkl\}$, ce qui permet d'indexer les pics de diffraction en utilisant ces indices.

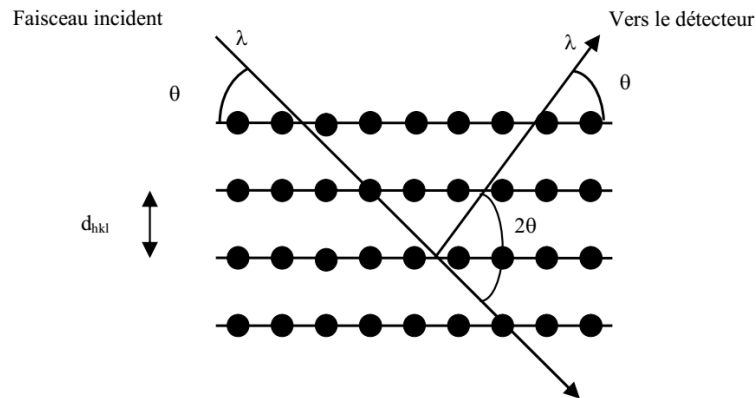


Figure II.6. Schéma illustrant d'une réflexion de Bragg sur une famille de plans cristallins (hkl).

II.2.1.2. Description du diffractomètre

Les analyses de DRX ont été réalisées avec le diffractomètre « X'PERT PRO MPD » de Philips (**Figure II.7**) en mode θ - θ (configuration Bragg-Brentano). Ce diffractomètre, installé au Centre de Recherche Nucléaire de Birine (CRNB), est équipé d'un goniomètre vertical avec un rayon de 240 mm pour mesurer les angles et muni d'un tube à rayons X à anticathode de cuivre. Le détecteur utilisé est de type PIXcel-1Det, et le porte échantillon est de type spinner. Comme le faisceau a la forme d'un trait et n'éclaire qu'une portion réduite de l'échantillon, ce type de porte échantillon permet de faire tourner l'échantillon autour de son axe afin de balayer complètement ce dernier, supposé homogène.

En configuration Bragg-Brentano, l'échantillon a une orientation fixe (bissecteur entre le faisceau incident et le faisceau détecté) tandis que la source et le détecteur sont mobiles. Pour chaque angle θ , on mesure l'intensité I du rayonnement diffracté, correspondant à une interférence constructive due à la diffraction par les plans réticulaires. Une fois les photons détectés, le compteur les transforme en charge électrique, qui est ensuite amplifiée par un système électronique. Le signal électrique est transmis à un ordinateur qui génère le spectre avec les différents pics de diffraction. Les diffractogrammes X ont été enregistrés à température ambiante, entre 10 °C et 90 °C, par pas de 0.013 °C. La source de rayons X est alimentée par

une tension de 40 kV et une intensité de 30 mA, avec une longueur d'onde de radiation émise égale à $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ de la raie K_{α} .



Figure II.7. Diffractomètre « X'PERT PRO MPD » de Philips installé au centre de recherche de Birine.

II.2.1.3. Identification des phases

L'analyse par diffraction des rayons X sur poudre vise à identifier les phases présentes dans le matériau ainsi que leur proportion relative. Pour cela, on compare l'intensité relative des raies de diffraction correspondant aux différentes phases observées. Dans un diffractogramme X, la position et le profil des raies de diffraction sont essentielles pour déterminer la structure cristalline. Actuellement, l'obtention de ces données repose sur un traitement mathématique qui consiste à ajuster un modèle calculé aux données expérimentales à l'aide du logiciel High Score plus (voir **Figure II.8**). Ce logiciel permet également de lisser le diffractogramme, de soustraire le fond continu et éventuellement la contribution de la radiation $K_{\alpha 2}$ ($\lambda = 1.54439 \text{ \AA}$) de l'anticathode de Cu. En général, la composition chimique de l'échantillon est partiellement connue, ce qui permet au logiciel d'identifier l'espèce concernée en comparant avec des bases de données telles que les fiches COD et JCPDS-ICDD, qui répertorient toutes les espèces connues avec leurs caractéristiques.

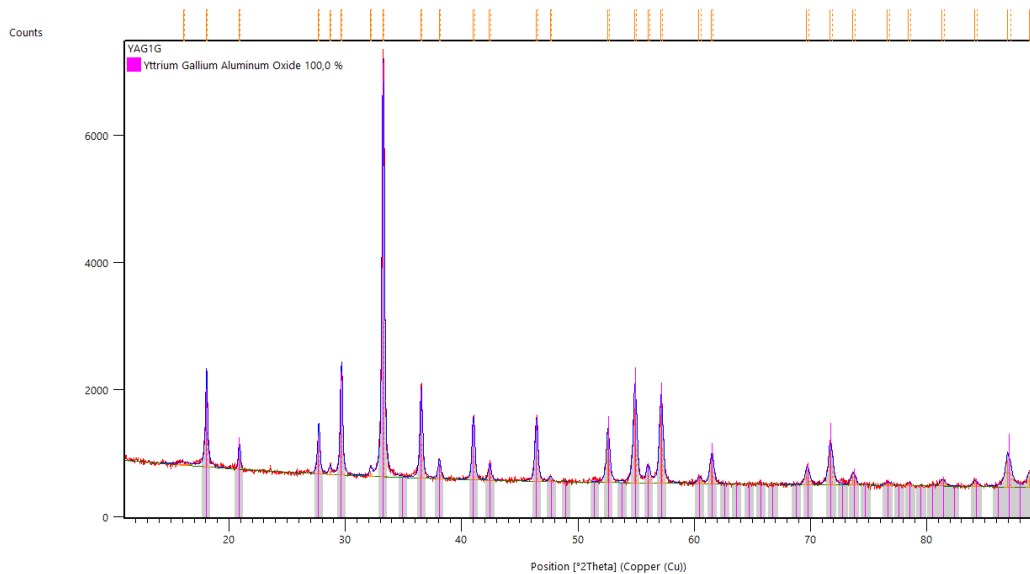


Figure II.8. Exemple d'identification de la phase de l'échantillon YAGG:Ce³⁺ par logiciel High Score Plus.

II.2.1.4. Affinement par la méthode de Rietveld

Après avoir analysé la structure du matériau et identifié la phase, il devient possible d'affiner la structure pour déterminer précisément les paramètres structuraux. Dans ce travail, l'affinement de la structure est réalisé par la méthode de Rietveld à l'aide du programme FullProf.

La méthode de Rietveld est une technique efficace pour analyser un diagramme de diffraction, permettant d'extraire le maximum d'informations structurales à partir du profil du diagramme. Elle consiste à décrire complètement le diagramme, y compris le bruit de fond, la forme, la position et les intensités des raies de diffraction observées pour les différentes phases à l'aide de modèles structuraux. Cette méthode repose sur la minimisation par la méthode des moindres carrés de la différence entre les intensités observées et calculées en ajustant divers paramètres, appelé « *fitting* » en anglais, tels que le fond continu, les paramètres du profil des raies de diffraction, le paramètre de maille, les positions atomiques, le taux d'occupation de chaque site par les atomes et les facteurs de déplacements atomiques isotropes.

Afin de quantifier l'accord entre les diagrammes de diffraction expérimental et calculé, on utilise des facteurs de fiabilité. Ces facteurs incluent le facteur de profil non pondéré (R_p), le facteur de profil pondéré (R_{wp}) et le facteur espéré (R_{exp}). Ils dépendent des intensités mesurées et calculées, du poids statistique de chaque mesure, du nombre de paramètres affinés, ainsi que du nombre de contraintes entre ces paramètres.

Ces facteurs caractérisent ainsi la qualité de l'affinement global en tenant compte de la forme des raies, de la position et de la surface des pics. Le programme utilise un algorithme itératif. A chaque étape, un ou plusieurs paramètres sont modifiés, et l'on observe si cela provoque une diminution ou une augmentation de la fonction de fiabilité. Le jeu de paramètre retenu pour l'étape suivante est celui qui donne la plus faible valeur du facteur de fiabilité. Le calcul s'arrête lorsque l'on n'arrive plus à diminuer le facteur de fiabilité, on parle donc de la convergence. La qualité de l'affinement obtenu est également évaluée en calculant un paramètre statistique, appelé goodness of fit (GOF) ou χ^2 , qui doit tendre vers l'unité pour indiquer un affinement réussi.

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2 \quad (II.2)$$

La **Figure II.9** présente un exemple d'un affinement Rietveld effectué avec le logiciel FullProf :

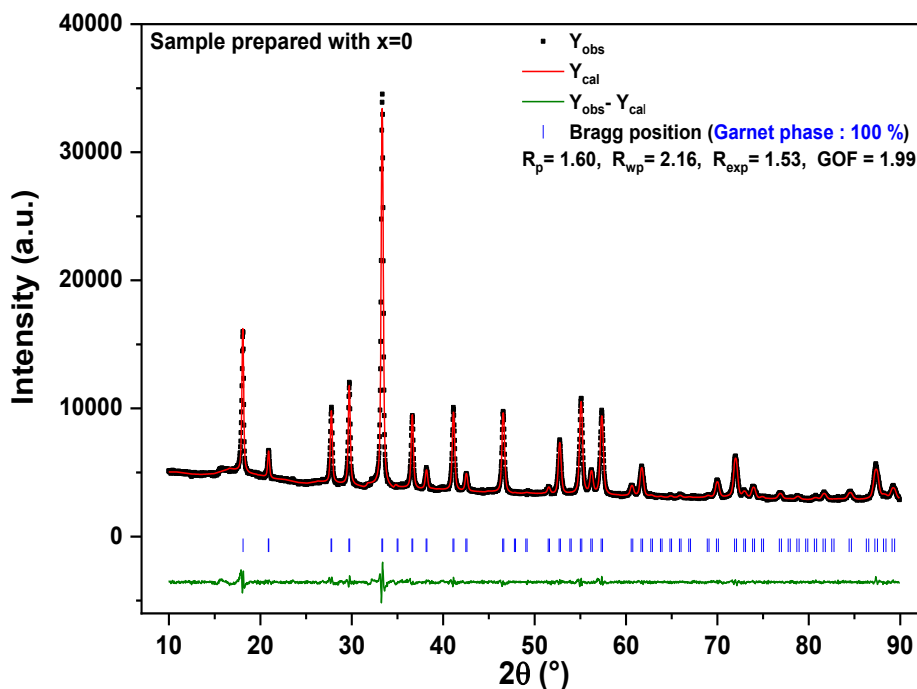


Figure II.9. Exemple d'affinement Rietveld effectué avec le logiciel FullProf pour l'échantillon $Y_{2.97}Al_5O_{12}:Ce_{0.03}$ préparé avec $x = 0$ Ga.

II.2.1.5. Profil des raies de diffraction

Le profil d'une raie de diffraction est le produit de convolution d'une fonction instrumentale et du profil lié à la microstructure (taille des cristallites et les micro-contraintes) de l'échantillon. La détermination de la contribution instrumentale s'effectue en réalisant une expérience de diffraction des rayons X sur un échantillon de référence (généralement une poudre LaB_6 ou du silicium polycristallin massif (Si)) qui doit présenter un minimum de défauts cristallins susceptibles de créer un élargissement du profil de diffraction.

La détermination de la contribution de l'échantillon est réalisée en analysant minutieusement les profils des raies de diffraction pour obtenir des informations sur la microstructure de l'échantillon : notamment la taille des cristallites et les microcontraintes.

II.2.2. Spectroscopie de photoluminescence

II.2.2.1. Principe

On appelle luminescence l'émission de tout rayonnement électromagnétique visible, ultraviolet ou infrarouge, qui n'est pas d'origine purement thermique. Elle peut être provoquée de différentes façons, notamment en irradiant le matériau considéré avec des photons (photoluminescence), des rayons X (roentgénoluminescence ou luminescence X), des électrons accélérés (cathodo-luminescence), des particules, (radio-luminescence) ou encore par application d'un champ électrique (électroluminescence).

Le phénomène de luminescence se décompose toujours au moins en deux phases : l'excitation du système électronique de la substance et sa désexcitation au cours de laquelle l'émission lumineuse se produit. Excitation et émission peuvent être séparées par des phases intermédiaires, ce qui conduit en particulier à distinguer deux types d'émission lumineuse : la fluorescence lorsque l'émission suit presque instantanément l'excitation (τ de l'ordre de 10^{-8} s) et la phosphorescence quand l'émission persiste au bout d'un temps plus long (τ pouvant aller de la fraction de seconde à plusieurs jours) [29].

II.2.2.2. Description du spectrophotomètre Perkin Elmer

Les mesures de la photoluminescence réalisées dans le cadre de ce travail sont effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin Elmer LS 50 B installé au niveau du centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA).

Le spectromètre est entièrement automatisé et se compose de deux parties interdépendantes : l'unité optique et l'unité de contrôle des mesures et de traitement des données. La photographie de l'appareil est montrée sur la **Figure II.10**.

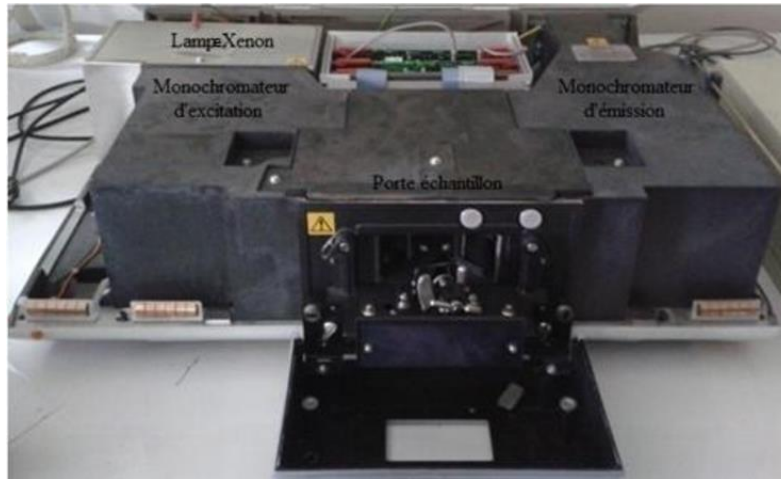


Figure II.10. Photographie du spectromètre de photoluminescence Perkin Elmer LS 50B.

La source lumineuse est une lampe à Xénon de puissance 150 W. Le faisceau lumineux émis par la lampe est focalisé sur la fente d'entrée du monochromateur d'excitation dont le rôle est de sélectionner la longueur d'onde d'excitation de l'échantillon. Une partie du faisceau sortant est dirigée vers un détecteur de contrôle (photodiode de référence) au moyen d'une lame semi-transparente (beam splitter). Le rayonnement de luminescence émis par l'échantillon est dirigé vers le monochromateur d'émission. Après la sélection de la longueur d'onde d'émission, l'intensité correspondante est mesurée par le photomultiplicateur. L'intensité du faisceau excitateur, nécessaire à la détermination du rendement quantique, est mesurée à l'aide de la photodiode de référence. Le signal électrique analogique des photomultiplicateurs est transformé en signal digital. Des circuits électroniques spécifiques assurent la connexion entre la partie optique de l'appareil et le micro-ordinateur. Les différentes mesures sont dirigées depuis le micro-ordinateur au moyen d'un logiciel spécialisé FL Winlab. Avant d'effectuer les mesures, les paramètres tels que l'ouverture des fentes des deux monochromateurs, la vitesse de balayage du spectromètre de l'appareillage sont à ajuster.

II.2.3. Analyse par thermoluminescence

La luminescence stimulée thermiquement et optiquement est une technique bien établie, utilisée dans les domaines de la dosimétrie des rayonnements et de la datation géologique. Pour améliorer ces techniques et développer de nouveaux matériaux luminescents, il est essentiel de

disposer d'un dispositif capable de mesurer la luminescence d'un échantillon sous stimulation thermique et optique. Dans notre travail nous avons utilisé le lecteur TL/OSL de marque Risø modèle DA-20 afin de caractériser les échantillons YAGG:Ce et LuAGG:Ce à des fins d'application en dosimétrie.

II.2.3.1. Principe de la technique

Un seul lecteur a été utilisé pour les mesures de la TL et l'OSL. Ce lecteur démontre les avancées dans le développement de l'instrumentation liée à la dosimétrie par luminescence. La conception des lecteurs de TL a évolué vers des systèmes capables de gérer des opérations plus complexes avec une grande précision grâce à une gestion automatisée des composants. Le lecteur TL/OSL-DA-20 est l'un de ces systèmes, offrant la possibilité d'effectuer des mesures d'OSL et de les combiner avec des mesures de TL.

La mesure de luminescence est généralement réalisée dans une atmosphère d'azote de haute pureté. L'azote permet de réduire les signaux parasites causés par la triboluminescence ou la chimiluminescence. Les performances des photomultiplicateurs (PM) étant sensibles aux variations de température, un refroidissement à l'azote permet de réduire le bruit de fond. Pour les mesures à des doses élevées, un filtre réducteur est ajouté aux filtres du PM, comprenant un filtre antithermique et un filtre sélectif, pour le protéger. Le filtre sélectif est choisi selon le spectre d'émission du matériau thermoluminescent afin d'optimiser la transmission du signal de luminescence, tandis que le filtre neutre permet d'atténuer un signal intense.

Toutes les opérations nécessaires à la préparation des échantillons au laboratoire ont été effectuées sous des conditions d'éclairage contrôlées, avec une lumière rouge ou jaune-orangée.

II.2.3.2. Description du lecteur Risø DA-20

Le lecteur TL/OSL Risø modèle DA-20, fabriqué par le Risø National Laboratory (Danemark), se compose de deux unités : une unité de lecture et une unité de contrôle. Il permet de réaliser des mesures de luminescence par stimulation thermique et optique, séparément ou simultanément (**Figure II.11**). Ce système est programmable, l'unité de lecture est gérée par l'unité de contrôle qui exécute les séquences programmées pour les mesures à l'aide de logiciels de contrôle et d'édition de séquences (les logiciels Control, Sequence Editor, Viewer et Analyst).

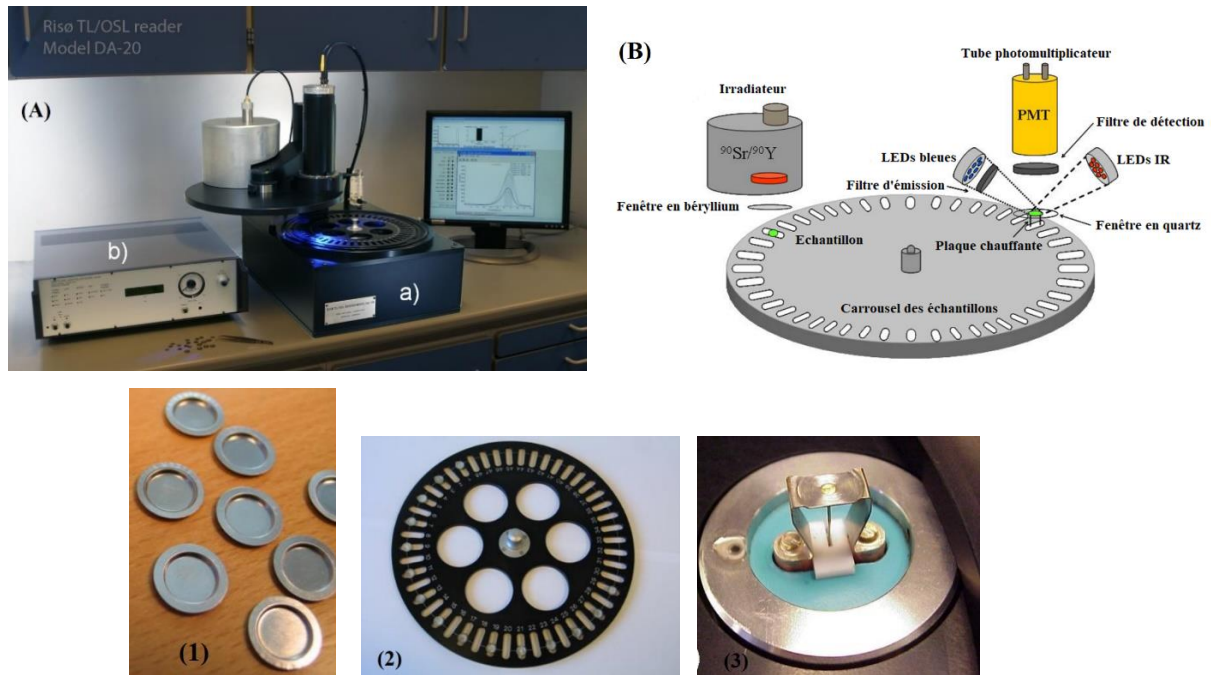


Figure. II.11. Lecteur Risø TL/OSL Model DA.20. (A) vue générale du dispositif : (a) unité d'irradiation et de lecture et (b) contrôleur. (B) : détaille de différentes parties du lecteur Risø TL/OSL [(1) Les disques d'échantillons (planchettes), (2) Un carrousel d'échantillons (également appelé "plateau tournant"), (3) Photo de l'élément chauffant en position de mesure.

Le lecteur effectue essentiellement une stimulation de la luminescence par excitation thermique dans la gamme allant de l'ambiante à 700 °C ou/et optique dans la gamme du bleu ou de l'infrarouge. L'élément chauffant a deux fonctions : i) il chauffe l'échantillon (**Figure II.11 B (3)**) et ii) il soulève l'échantillon jusqu'à la position de mesure. La bande chauffante est fabriquée en kanthal de faible masse (un alliage à haute résistance) pour assurer une bonne transmission de la chaleur à l'échantillon et pour le soulever de manière sécurisée et reproductible jusqu'à la position de mesure. Le chauffage est réalisé en alimentant un courant contrôlé à travers l'élément chauffant. Le contrôle en boucle fermée de la température utilise un thermocouple Cromel-Alumel monté sous la bande chauffante. Le thermocouple est fixé à l'élément chauffant à l'aide d'un rivet en Or. Le chauffage est assuré par un générateur d'onde sinusoïdale à fréquence fixe et continue. Le système de chauffage est capable de chauffer les échantillons jusqu'à 700 °C à des taux de chauffages constants de 0.1 à 10 °C/s. En OSL, la probabilité de libération dépend de la vitesse à laquelle les photons arrivent au piège et de la sensibilité de ce piège particulier à la photolibération. La sensibilité du piège dépend fortement de la longueur d'onde de la lumière de stimulation : généralement, plus la longueur d'onde est courte, plus la probabilité de libération est grande. Cependant, la longueur d'onde de la lumière

de stimulation n'est pas le seul facteur à prendre en considération. La longueur d'onde de la luminescence émise doit également être prise en compte. L'intensité de la luminescence émise est de plusieurs ordres de grandeur inférieure à celle de la lumière de stimulation, il est donc nécessaire de séparer efficacement les longueurs d'onde de la lumière de stimulation et de la luminescence, ou d'utiliser des filtres appropriés, pour empêcher la lumière de stimulation d'atteindre le PMT.

Conventionnellement, les échantillons sont stimulés à une intensité lumineuse constante (mode continu CW), ce qui produit un signal décroissant de manière exponentielle à mesure que les pièges à électrons se vident. Cependant, les courbes de décroissance de la plupart des échantillons contiennent plus d'une composante (c'est-à-dire des pièges avec différentes sections efficaces optiques) et nécessitent plusieurs fonctions exponentielles pour décrire adéquatement les données. Dans l'OSL modulée linéairement (ML-OSL), l'intensité de la lumière de stimulation varie linéairement (généralement de zéro à une valeur prédéfinie). Les électrons dans les pièges les plus sensibles à la lumière seront libérés à faible intensité, tandis que les pièges moins sensibles à la lumière se videront à des intensités plus élevées. Ainsi, en augmentant l'intensité lumineuse, une courbe de stimulation est obtenue dans laquelle différents pics représentent différentes sensibilités à la lumière [30]. Dans l'OSL pulsée (OSLP, [31]), la lumière de stimulation est pulsée et l'OSL est mesurée uniquement entre les impulsions. La pulsation fournit un aperçu du processus de recombinaison de la luminescence, réduit le besoin de filtrage et constitue un moyen instrumental de séparer la luminescence émise par différents phosphores.

Dans le lecteur TL/OSL standard de Risø [32], il existe deux sources de stimulation au choix : 1) des diodes électroluminescentes (LED) infrarouges (IR) et 2) des LED bleues (voir **Figure II.12**). Les LED sont peu coûteuses, compactes, ont des temps de réponse courts et la densité de puissance d'illumination peut être contrôlée électroniquement. Cela offre la possibilité de stimuler à différentes intensités et de varier l'intensité de stimulation en fonction du temps de stimulation. L'ensemble de LED est équipé d'un système de servo-boucle de rétroaction optique pour assurer la stabilité de la puissance de stimulation. La stimulation en mode CW et en mode ML est possible dans tous les lecteurs Risø. La stimulation en mode pulsé nécessite du matériel supplémentaire et n'est offerte qu'en option supplémentaire.

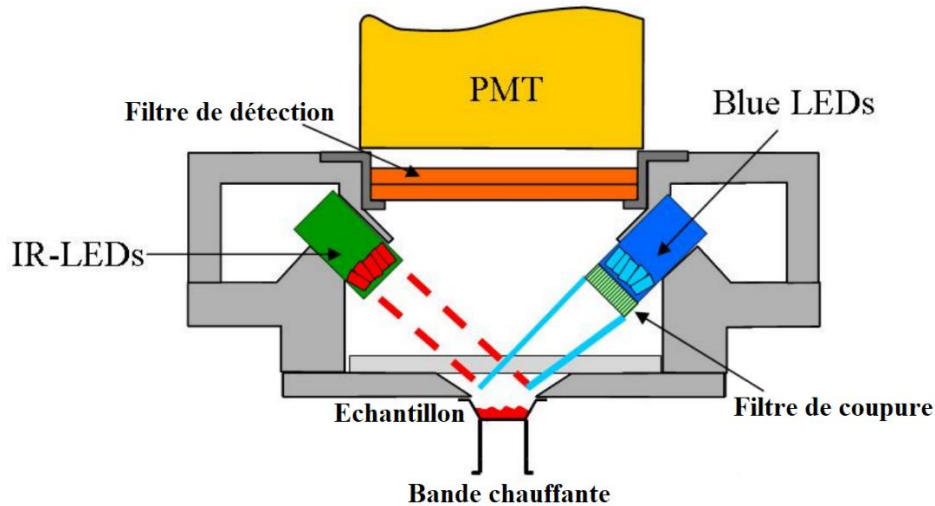


Figure II.12. Schéma de l'unité OSL combinée avec des LED bleues et infrarouges (IR). L'unité contient 28 LED bleues émettant à 470 nm et délivrant environ 80 mW/cm² à l'échantillon, et 21 LED IR émettant à 870 nm et délivrant environ 145 mW/cm² à l'échantillon [33].

Les LED sont disposées en groupes, montés concentriquement dans un support en forme d'anneau situé entre l'élément chauffant et le tube photomultiplicateur. Le support est ajusté de manière à ce que toutes les diodes individuelles soient focalisées sur l'échantillon.

II.2.3.3. Source d'irradiation

Dans le lecteur TL/OSL de Risø, les échantillons peuvent être irradiés in situ à l'aide d'une source de rayonnement bêta (⁹⁰Sr/⁹⁰Y).

Les irradiations sont contrôlées par logiciel, permettant des irradiations simples (durée minimale d'irradiation de 1 seconde). La **Figure II.13** montre l'image d'irradiateur bêta.

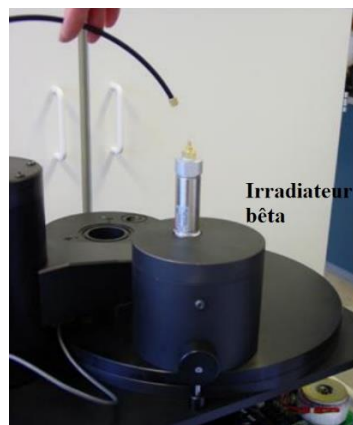


Figure II.13. Image d'irradiateur bêta.

L'irradiateur bêta détachable est situé au-dessus du carrousel d'échantillons, et un dessin schématique de l'unité irradiante est présenté dans la **Figure II.14**. L'irradiateur est en laiton et est entouré d'un bouclier en plomb. De plus, un casque de sécurité en aluminium recouvre entièrement l'irradiateur et le bouclier en plomb. Cet irradiateur contient une source bêta $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$. Sa demi-vie est de 30 ans.

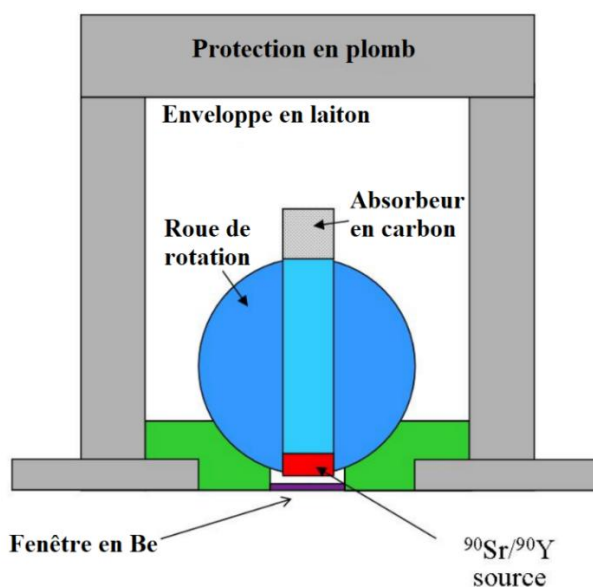


Figure II.14. Schéma de la section transversale de l'irradiateur bêta. La source $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ est montrée dans la position allumée (irradiante). Lorsque la source est éteinte, la roue est tournée de 180° , de sorte que la source pointe directement vers l'absorbeur de carbone [33].

La source est montée dans une roue en acier inoxydable rotative, activée pneumatiquement ; il faut à la source 0.11 s pour passer de la position fermée à la position ouverte [34]. Ce temps de décalage est constant pour toutes les irradiations et est négligeable pour les irradiations longues. Pour les irradiations brèves, il peut être compensé en le soustrayant du temps d'irradiation programmé.

La source est placée à l'intérieur de l'irradiateur. Lorsque la source est "éteinte" (position par défaut), elle est orientée vers le haut directement vers un absorbeur en carbone. Lorsque la source est "allumée" (position activée), elle est orientée vers le bas, vers la chambre de mesure. Une fenêtre en béryllium est placée entre l'irradiateur et la chambre de mesure pour servir d'interface sous vide pour la chambre de mesure.

Sur un carrousel de 48 échantillons (voir **Figure II.11**), la distance entre les centres des positions d'échantillons adjacents est de 17 mm. La conséquence de cet espacement étroit est

que l'irradiation d'un échantillon entraînera une dose absorbée dans les échantillons adjacents. Ce phénomène est appelé "interférence d'irradiation" ou "irradiation croisée". Thomsen et ses collaborateurs [35] ont mesuré l'irradiation croisée qui est de $0.250 \% \pm 0.003 \%$ pour les échantillons adjacents et de $0.014 \% \pm 0.002 \%$ pour les échantillons secondaires les plus proches.

II.2.3.4. Conditions expérimentales de mesure

Les courbes de TL des échantillons étudiées exposés aux particules β ont été enregistrées à l'aide du lecteur TL-OSL Risø Model DA-20 automatisé, équipé d'un tube photomultiplicateur (PMT) EMI 9235QB servant de détecteur. Les mesures TL ont été réalisées avec un filtre optique Schott BG39, sélectionné pour sa transmittance élevée d'environ 90%. L'utilisation de ce filtre optique garantissait que les mesures de TL étaient optimisées pour détecter spécifiquement la réponse TL associée à l'émission de Ce^{3+} dans les échantillons. Les échantillons ont été exposés aux particules β en utilisant une source de $^{90}Sr/^{90}Y$, émettant à un débit de dose de 67 mGy/s, positionnée à une distance de 7 mm. Différentes doses de particules β , allant de 0.125 à 100 Gy, ont été utilisées dans l'expérience. Les courbes de TL ont été enregistrées dans la gamme de température de 25 °C à 450 °C, avec un taux de chauffage de 5 °C/s. Pour éviter tout signal d'émission indésirable des échantillons, une atmosphère protectrice d'azote inerte (N_2) a été maintenue. Les courbes de TL enregistrées ont été analysées à l'aide du logiciel GlowFit pour déterminer les paramètres cinétiques, notamment l'énergie d'activation (E_a), la température de pic (T_m) et le facteur de fréquence (s).

Pour les mesures OSL, des diodes électroluminescentes infrarouges et un filtre de détection BG-39 ont été utilisés. Ces LED infrarouges ont une longueur d'onde d'émission de 870 nm avec une largeur à mi-hauteur FWHM = 40 nm. Le système de stimulation optique de Risø TL/OSL contient 21 LED infrarouges avec une puissance maximale de 145 mW/cm². La distance entre les LED d'excitation infrarouges et l'échantillon est d'environ 20 mm. Les mesures IR-OSL ont été réalisées en mode de stimulation continue CW-OSL pendant une période de 600 s.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons exploré plusieurs voies de synthèse qui peuvent être utilisées dans l'élaboration des grenats à base de YAGG:Ce et LuAGG:Ce sous forme de poudres. Une attention particulière a été portée au procédé sol-gel. Nous avons discuté des étapes clés de cette technique, notamment la dissolution des précurseurs, les mécanismes des réactions mise en jeu et l'impact des paramètres physico-chimiques sur la formation de solution de précurseurs homogènes. Nous avons aussi détaillé les protocoles spécifiques pour l'élaboration de poudres luminescentes de YAGG et LuAGG dopées aux ions de cérium. Les techniques de caractérisation physico-chimiques appliquées sur les poudres synthétisées ont été également présentées dans le but de connaître le principe de fonctionnement et identifier l'équipement de chaque technique.

Références

- [1] Dhand C, Dwivedi N, Loh X J, Jie Ying A N, Varma N K, Beuerman R W, Lakshminarayanan R and Ramakrishna S, 2015. Methods and Strategies for the Synthesis of Diverse Nanoparticles and their Applications: A Comprehensive Overview. *Rsc Adv.*, **5** 105003–105037. [10.1039/C5RA19388E](https://doi.org/10.1039/C5RA19388E)
- [2] Benayas A, del Rosal B, Pérez-Delgado A, Santacruz-Gómez K, Jaque D, Hirata G A and Vetrone F, 2015. Nd:YAG Near-Infrared Luminescent Nanothermometers. *Adv. Opt. Mater.*, **3** 687–94. <https://doi.org/10.1002/adom.201400484>
- [3] Guo D, Ma B, Zhao L, Qiu J, Liu W, Sang Y, Claverie J and Liu H, 2016. Bright YAG:Ce Nanorod Phosphors Prepared via a Partial Wet Chemical Route and Biolabeling Applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8** 11990–11997. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b01460>
- [4] Jayanthi K and Manorama S V, 2014. Lumino-magnetic YAG:Ce nanophosphors: novel synthesis routes for efficient luminescence and magnetic properties. *J. Mater. Chem. C* **2** 10322–30. <https://doi.org/10.1039/C4TC01960A>
- [5] Kortov V S, 2010. Nanophosphors and outlooks for their use in ionizing radiation detection. *Radiat. Meas.* **45** 512–515. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2009.11.009>
- [6] Jung J Y, Hirata G A, Gundiah G, Derenzo S, Wrasidlo W, Kesari S, Makale M T and McKittrick J, 2014. Identification and development of nanoscintillators for biotechnology applications. *J. Lumin.* **154** 569–577. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.05.040>
- [7] Sengar P, Hirata G A, Farias M H and Castellón F, 2016. Morphological optimization and (3-aminopropyl) trimethoxy silane surface modification of Y₃Al₅O₁₂:Pr nanoscintillator for biomedical applications. *Mater. Res. Bull.* **77** 236–242. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2016.01.045>
- [8] Ankamwar B, 2012. Size and Shape Effect on Biomedical Applications of Nanomaterials *Biomedical Engineering: Technical Applications in Medicine.* <https://dx.doi.org/10.5772/46121>
- [9] Wang L S, Zhou Y H, Quan Z W and Lin J, 2005. Formation mechanisms and morphology dependent luminescence properties of Y₂O₃:Eu phosphors prepared by spray pyrolysis process. *Mater. Lett.*, **59** 1130–1133. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2004.09.054>
- [10] Kumari P and Manam J, 2016. Effects of morphology on the structural and photoluminescence properties of co-precipitation derived GdVO₄:Dy³⁺. *Chem. Phys. Lett.*, **662** 56–61. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2016.09.013>

- [11] Huczko A, Kurcz M, Baranowski P, Bystrzejewski M, Bhattarai A, Dyjak S, Bhatta R, Pokhrel B and Kafle B P B P, 2013. Fast combustion synthesis and characterization of YAG: Ce³⁺ garnet nanopowders. *Phys. Status Solidi Basic Res.* **250** 2702–2708. <https://doi.org/10.1002/pssb.201300066>
- [12] Qin H, Liu H, Sang Y, Lv Y, Zhang X, Zhang Y, Ohachi T and Wang J, 2012. Ammonium sulfate regulation of morphology of Nd:Y₂O₃ precursor via urea precipitation method and its effect on the sintering properties of Nd:Y₂O₃ nanopowders. *Cryst Eng Comm* **14** 1783-1789. <https://doi.org/10.1039/C1CE06230A>
- [13] Xu X, Sun X, Liu H, Li J G, Li X, Huo D and Liu S, 2012. Synthesis of monodispersed spherical yttrium aluminum garnet (YAG) powders by a homogeneous precipitation method. *J. Am. Ceram. Soc.* **95** 3821–3826. <https://doi.org/10.1111/jace.12046>
- [14] You Y, Qi L, Li X and Pan W, 2013. Preparation of YAG nano-powders via an ultrasonic spray co-precipitation method. *Ceram. Int.* **39** 3987–3992. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.10.248>
- [15] Hakuta Y, Haganuma T, Sue K, Adschiri T and Arai K, 2003. Continuous production of phosphor YAG:Tb nanoparticles by hydrothermal synthesis in supercritical water. *Mater. Res. Bull.* **38** 1257–1265. [https://doi.org/10.1016/S0025-5408\(03\)00088-6](https://doi.org/10.1016/S0025-5408(03)00088-6)
- [16] Asakura R, Isobe T, Kurokawa K, Takagi T, Aizawa H and Ohkubo M, 2007. Effects of citric acid additive on photoluminescence properties of YAG:Ce³⁺ nanoparticles synthesized by glycothermal reaction. *J. Lumin.* **127** 416–422. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2007.02.046>
- [17] Isobe T, 2012. Glycothermally Synthesized YAG:Ce³⁺ Nanophosphors for Blue LEDs. *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **2** R3012. <https://doi.org/10.1149/2.003302jss>
- [18] Mancic L, Marinkovic K, Marinkovic B A, Dramicanin M and Milosevic O, 2010. YAG:Ce³⁺ nanostructured particles obtained via spray pyrolysis of polymeric precursor solution. *J. Eur. Ceram. Soc.* **30** 577–582. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2009.05.037>
- [19] Lee J S, Kumar P, Gupta S, Oh M H, Ranade M B and Singh R K, 2010. Enhanced Luminescence Properties of YAG : Ce³⁺ Nanophosphor Prepared by Flame Spray Pyrolysis. *J. Electrochem. Soc.* **157** K25. <https://doi.org/10.1149/1.3262609>
- [20] Vaidhyanathan B and Binner J G P, 2006. Microwave assisted synthesis of nanocrystalline YAG. *J. Mater. Sci.* **41** 5954–5957. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-0260-z>
- [21] Jain A, González C A E, Tejada E M, Durán A, Contreras O E and Hirata G A, 2018. Covering the optical spectrum through different rare-earth ion-doping of YAG nanospheres produced by rapid microwave synthesis. *Ceram. Int.* **44** 1886–1893. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.10.127>

- [22] Danks A E, Hall S R and Schnepf Z, 2016. The evolution of “sol–gel” chemistry as a technique for materials synthesis. *Mater. Horiz.* **3** 91–112. [10.1039/C5MH00260E](https://doi.org/10.1039/C5MH00260E)
- [23] He X, Liu X, Li R, Yang B, Yu K, Zeng M and Yu R, 2016. Effects of local structure of Ce³⁺ ions on luminescent properties of Y₃Al₅O₁₂:Ce nanoparticles. *Sci. Rep.* **6** 22238. <https://doi.org/10.1038/srep22238>
- [24] J.P. Jolivet, 1994. From solution to oxide. Cations condensation in aqueous solution. *Surface chemistry of oxides.* (Universite Pierre et Marie Curie, 75 – Paris (France)). CNRS Editions ; Paris(France) ; ISBN 2-7296-0526-6 ; ISBN 2-271-05252-1; 696 refs.
- [25] C. Sanchez, J. Livage, 1987. Sol-gel chemistry from metal alkoxide precursors, *New J Chem* **14** 513-521. <http://pascal-francis.inist.fr/vibad/index.php?action=getRecordDetail&idt=19279344>
- [26] J. Livage, C.Sanchez, M.Henry, S. Doeu, 1989. The chemistry of the sol-gel process. *Solid State Ion*, **32-33** 633-638. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(89\)90338-X](https://doi.org/10.1016/0167-2738(89)90338-X)
- [27] « Synthèse par voie sol-gel et caractérisation des matériaux scintillants à base de grenats mixtes pour application à la détection des rayonnements ionisants » : Thèse présentée à l’université Mouloud Mammeri De Tizi-Ouzou pour obtenir le grade de docteur de 3^{ème} cycle spécialité Matière et Rayonnement par ZAIDI Lydia (2024).
- [28] A. Jain, P.Sengar, G. A. Hirata, 2018. Rare-Earth-Doped Y₃Al₅O₁₂ (YAG) Nanophosphors: Synthesis, Surface Functionalization and Applications in Thermoluminescence Dosimetry and Nanomedicine. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **51** 303002. <https://doi.org/10.1088/1361-6463/aaca49>
- [29] L. Guerbous, 2007. Étude des propriétés spectroscopiques de quelques composés en vue d'applications dans le domaine des matériaux scintillateurs et des lasers accordables dans l'ultra-violet, Thèse de Doctorat, Université Farhat abbas-Setif.
- [30] Bulur, E, 1996. An alternative technique for optically stimulated luminescence (OSL) experiment. *Rad. Meas.* **26** 701–709. [https://doi.org/10.1016/S1350-4487\(97\)82884-3](https://doi.org/10.1016/S1350-4487(97)82884-3)
- [31] McKeever, S. W. S., Markey, B. G., and Akselrod, M. S., 1996. Pulsed optically stimulated luminescence dosimetry using α -Al₂O₃:C. *Radiat. Prot. Dosimetry*, **65** 267–272. <https://doi.org/10.1093/oxfordjournals.rpd.a031639>
- [32] Bøtter-Jensen, L., Bulur, E., Duller, G. A. T., and Murray, A. S. (2000). Advances in luminescence instrument systems. *Radiat. Meas.*, **32** 523–528. [https://doi.org/10.1016/S1350-4487\(00\)00039-1](https://doi.org/10.1016/S1350-4487(00)00039-1)
- [33] Guide to “The Risø TL/OSL Reader”. DTU Nutech, Denmark August 2015.

- [34] Markey, B. G., Bøtter-Jensen, L., and Duller, G. A. T., 1997. A new flexible system for measuring thermally and optically stimulated luminescence. *Radiat. Meas.*, **27** 83–89. [https://doi.org/10.1016/S1350-4487\(96\)00126-6](https://doi.org/10.1016/S1350-4487(96)00126-6)
- [35] Thomsen, K. J., Bøtter-Jensen, L., Denby, P. M., and Murray, A. S., 2006. Luminescence response to irradiation using mini X-ray generators. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, **252** 267–275. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2006.08.021>

Chapitre III

Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter les résultats expérimentaux et les discussions relatives à l'étude de l'effet de la variation de la teneur en Ga sur la microstructure et les propriétés de photoluminescence (PL) des nano-poudres de $Y_{2.97}Al_{5-x}Ga_xO_{12}:Ce_{0.03}$ (YAGG:Ce³⁺) synthétisées par la méthode sol-gel. La réponse TL du YAGG:Ce³⁺ exposée à des particules β est également étudiées afin de déterminer la composition offrant les meilleures caractéristiques TL pour une application potentielle en dosimétrie, en particulier dans divers domaines cliniques et à des fins variés.

III. 1. Etude structurale par diffraction des rayons X de YAGG:Ce³⁺

Les Diffractogrammes X des échantillons de $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}:Ce^{3+}$ préparés par la méthode sol-gel avec différentes teneurs en Ga³⁺ ($x = 0, 1, 2$ et 3) sont présentés sur la **Figure III.1**.

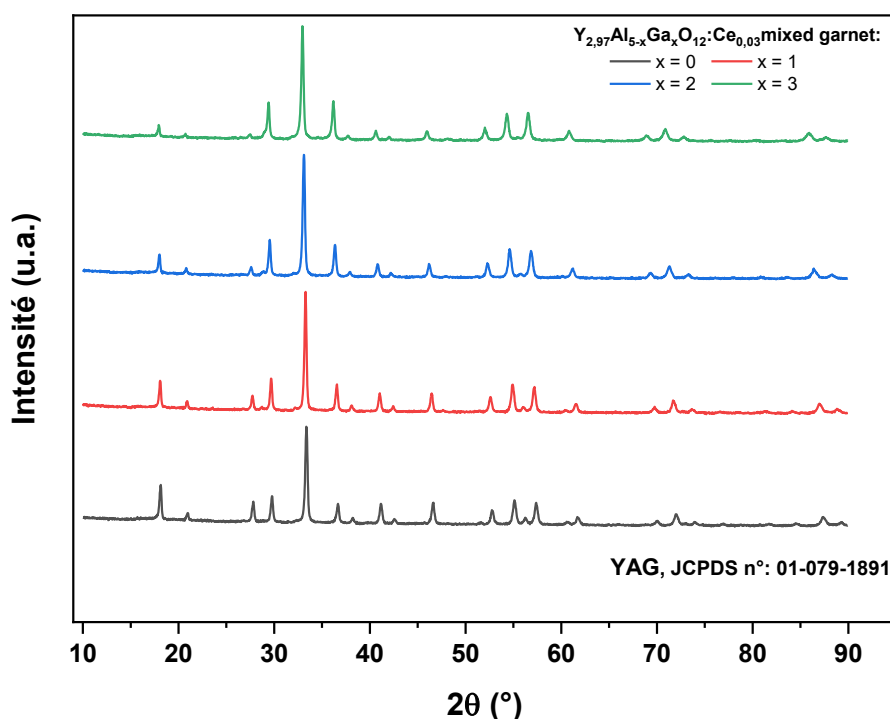


Figure III.1. Diffractogrammes X des échantillons de $Y_{2.97}Al_{5-x}Ga_xO_{12}:Ce_{0.03}$ préparés avec différentes teneurs en Ga.

Les pics de diffraction observés dans tous les échantillons sont indexés conformément à la fiche standard JCPDS 01-079-189. Les résultats obtenus montrent que les échantillons sont cristallisés dans une seule phase pure de structure cubique de groupe d'espace Ia-3d et aucune phase secondaire n'a été détectée.

Lors de la comparaison des diffractogrammes X des échantillons YAG et YAGG (présenté sur la **Figure III.2**), un décalage des pics de diffraction a été observé, particulièrement visible pour le plan (420). Ce décalage devient plus prononcé au fur à mesure que la teneur en Ga augmente, entraînant un déplacement progressif du pic de diffraction (420) vers des angles plus bas ($2\theta \approx 33.36$ pour $x = 0$ à $2\theta \approx 32.95$ pour $x = 3$). Cela peut être expliqué par le rayon ionique de Ga³⁺ (0.62 Å) qui est plus grand par rapport à celui de Al³⁺ (0.53 Å) [1, 2]. En outre, l'augmentation de la teneur en Ga a entraîné une amélioration significative de l'intensité des pics de diffraction, confirmant ainsi l'amélioration de la cristallinité des échantillons de YAGG.

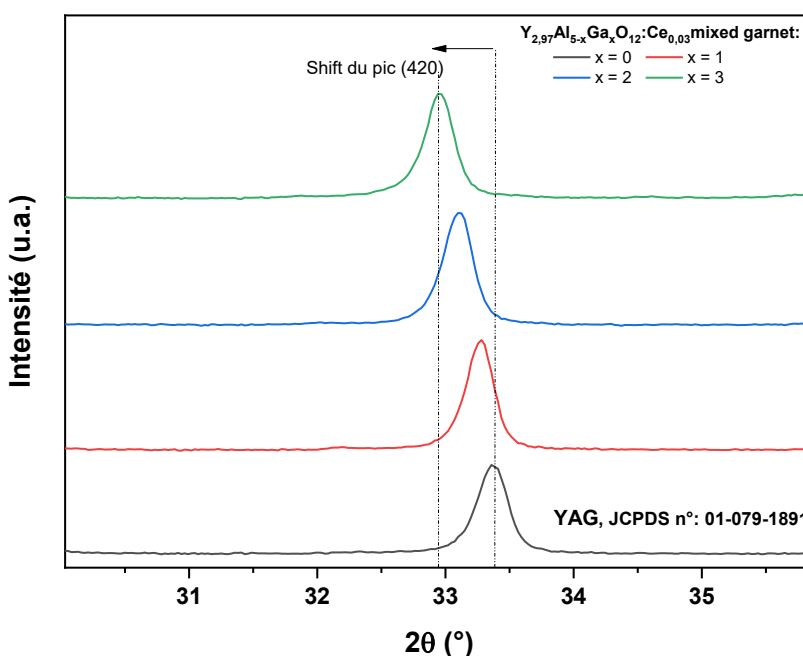


Figure III.2. Décalage du pic de diffraction (420) en fonction de la teneur en Ga.

Pour étudier l'évolution des paramètres structuraux des échantillons Y₃Al_{5-x}Ga_xO₁₂:Ce³⁺ en fonction de la teneur en Ga, le paramètre de maille, la taille moyenne des cristallites et les micro-contraintes ainsi que les paramètres d'affinement ont été calculés par la méthode de Rietveld. Les résultats de ces calculs sont reportés sur le **Tableau III.1**. À titre d'exemple, nous avons présenté sur la **Figure III.3**, l'affinement Rietveld de l'échantillon préparé avec $x = 0$ Ga. Les intensités observées sont représentées par des points noirs, tandis que les intensités calculées sont montrées par des lignes rouges. La courbe verte représente la différence entre les intensités observées et calculées, et la ligne verticale bleue indique la réflexion de Bragg [3, 4]. Les paramètres d'affinement R_p , R_{wp} , R_{exp} et GOF affichés sur la **Figure III.3** confirment la

fiabilité d'affinement Rietveld obtenu et la faible valeur de GOF indique une bonne qualité d'ajustement.

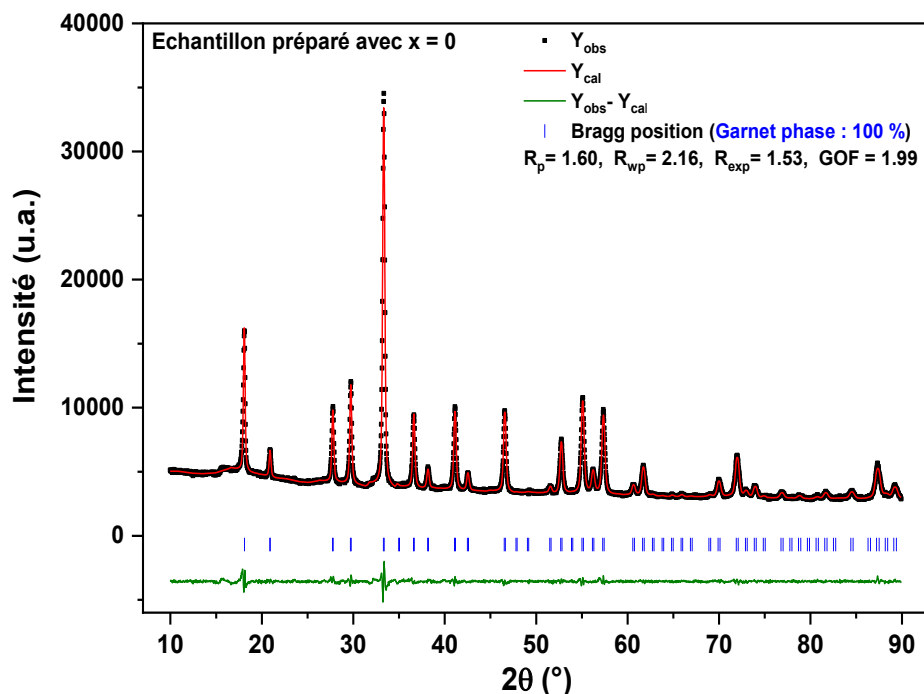


Figure III.3. Exemple d'affinement Rietveld de l'échantillon $Y_{2.97}Al_5O_{12}:Ce_{0.03}$ préparé avec $x = 0$ Ga.

La Figure III.4 illustre l'évolution du paramètre de maille en fonction de la teneur en Ga, passant de 12.02 Å à 12.20 Å lorsque la teneur en Ga varie de 0 à 3 respectivement, conformément à la loi de Vegard [5]. L'expansion de la maille cristalline peut être attribuée à la substitution des ions Ga^{3+} dans les sites Al^{3+} , car les ions de Ga^{3+} ont un rayon ionique plus grand par rapport aux ions Al. Cette substitution a entraîné une augmentation des distances interatomiques et a, par conséquent, dilaté la maille cristalline. Un résultat similaire pour les échantillons de YAGG dopées au Dy^{3+} (YAGG:Dy) a été rapporté par Praveena et ses collaborateurs [6]. Les données répertoriées dans le Tableau III.1 montrent que la taille des cristallites (D_R) a progressivement augmenté avec la substitution du Ga, variant de 36 à 53 nm. Le rayon ionique de Ga est plus grand que celui d'Al, ce qui conduit à une distorsion de la maille qui affecte l'arrangement spatial des atomes dans les sites tétraédriques et octaédriques [7]. Cette constatation est confirmée par l'augmentation des valeurs de contrainte (ϵ) obtenues suite à l'incorporation de Ga.

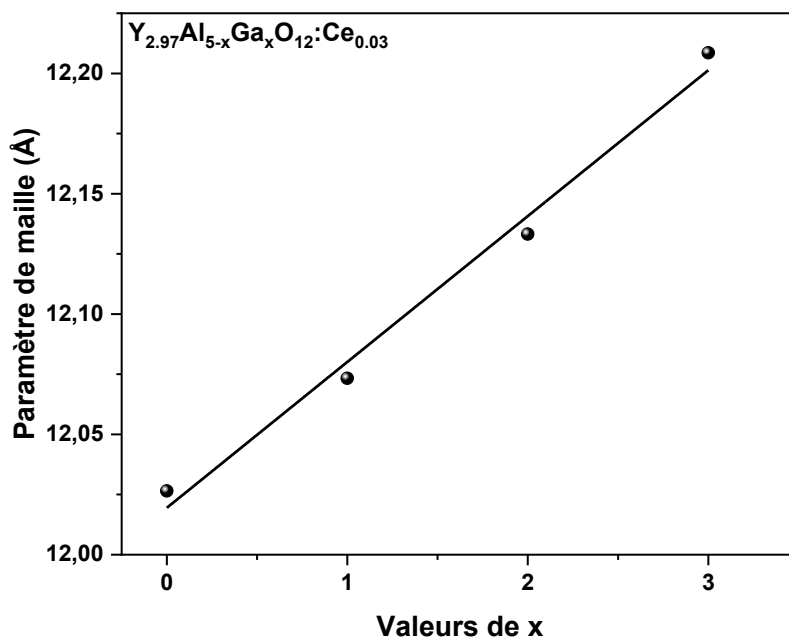


Figure III.4. Evolution de la taille des cristallites en fonction de la teneur en Ga

En général, les atomes de Al et de Ga sont incorporés dans les sites octaédriques et tétraédriques. L'occupation des sites par les ions Al³⁺ et Ga³⁺ a été calculée à l'aide des données d'affinement Rietveld. Un paramètre important des matériaux YAGG appelé paramètre fractionnel f_{Ga} a été calculé. Ce paramètre, correspondant au degré de préférence de Ga³⁺ pour le site tétraédrique, a été déterminé en utilisant la méthodologie décrite par Nakatsuka et ses collaborateurs [7]. Les valeurs de f_{Ga} pour les teneurs étudiées sont données sur le **Tableau III.1**. Les résultats obtenus montrent que les valeurs de f_{Ga} sont bien supérieures à 0.6 pour toutes les compositions (toutes les teneurs en Ga), ce qui indique que Ga³⁺ préfère occuper le site tétraédrique plutôt que le site octaédrique. Par ailleurs, la diminution du f_{Ga} est probablement due à une augmentation du paramètre de maille des échantillons YAGG. Un comportement similaire des nanophosphores de YAGG:Cr³⁺ a été observé par Boiko et ses collaborateurs [8]. La répartition des ions Ga et Al sur les sites tétraédriques et octaédriques dans les cristaux Y₃Al_{5-x}Ga_xO₁₂:Ce et les films Lu₃Al_{5-x}Ga_xO₁₂:Ce a également été étudiée à l'aide de la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) de ²⁷Al et ⁷¹Ga [9]. Il a été constaté que pour les solutions solides à base de Y et de Lu, les ions volumineux de Ga³⁺ préfèrent se situés au niveau du site tétraédrique, tandis que les petits ions de Al³⁺ préfèrent les sites octaédriques du cristal de grenat.

Chapitre III : Étude des propriétés structurales, photoluminescence et thermoluminescence de YAGG:Ce³⁺

Tableau III.1. Paramètres structuraux et paramètre fractionnel f_{Ga} des échantillons de $Y_{2.97}Al_{5-x}Ga_xO_{12}:Ce_{0.03}$ déterminés par la méthode de Rietveld avec différents teneurs en Ga.

$Y_{2.97}Al_{5-x}Ga_xO_{12}:Ce_{0.03}$	D_R (nm)	ϵ (%)	a (Å)	V (Å ³)	f_{Ga}
x = 0 Ga	36.06	15.39	12.0265	1739.4537	---
x = 1 Ga	42.41	17.66	12.0733	1759.8384	0.975
x = 2 Ga	46.40	29.09	12.1332	1786.2007	0.965
x = 3 Ga	53.59	29.11	12.2086	1819.6882	0.954

Ce résultat a été expliqué par la covalence la plus forte de la liaison Ga-O par rapport à la liaison Al-O, ainsi que par la nécessité de réduire la force de répulsion cation-cation. Un travail similaire a été également réalisé par Zagorodniy et ses collaborateurs [10] pour des cristaux mixtes de $Lu_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$. Cependant, les résultats expérimentaux ont été complétés par des calculs théoriques basés sur la Théorie Fonctionnelle de la Densité (TFD), afin de projeter les modèles de substitutions d'Al par Ga dans les grenats mixtes. Les résultats expérimentaux et théoriques ont tous deux démontré une forte tendance du Ga à se positionner dans les sites tétraédriques de la structure du grenat, malgré son rayon ionique plus grand que celui de l'Al et la plus petite taille des tétraèdres par rapport aux octaèdres.

III.2. Analyse par photoluminescence

Les spectres d'excitation des échantillons $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}:Ce^{3+}$, sous une longueur d'onde d'émission de 520 nm, sont représentés sur la **Figure III.5 (a)**. La figure montre clairement que l'augmentation de la teneur en Ga a entraîné des changements significatifs tant dans la position que dans l'intensité des bandes d'excitation des échantillons. Les bandes d'absorption dans la gamme 200 à 260 nm peuvent être attribuées à l'absorption du réseau $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$ [11]. Les larges bandes observées dans les spectres d'excitation, s'étendant de 347 à 357 nm avec une faible intensité et de 438 à 462 nm avec intensité plus élevée, qui peuvent être dues aux transitions de l'état fondamental 4f vers les niveaux d'énergie excités 5d₂ et 5d₁ des ions Ce³⁺, respectivement [12, 13, 14]. Des spectres d'excitation similaires ont été rapportés par Ueda et ses collaborateurs [15, 16, 17]. De plus, afin d'étudier l'effet de Ga sur le décalage des bandes 5d, les spectres normalisés des bandes 5d₂ et 5d₁ sont présentés respectivement sur la **Figure**

III.5 (b) et (c). Lorsque la teneur en Ga augmente, la bande 5d₁ s'est décalée vers des longueurs d'onde plus courtes, passant de 462 nm à 438 nm (décalage vers le bleu), tandis que la bande 5d₂ s'est décalée dans la direction opposée (décalage vers le rouge), passant d'environ 347 nm à 357 nm.

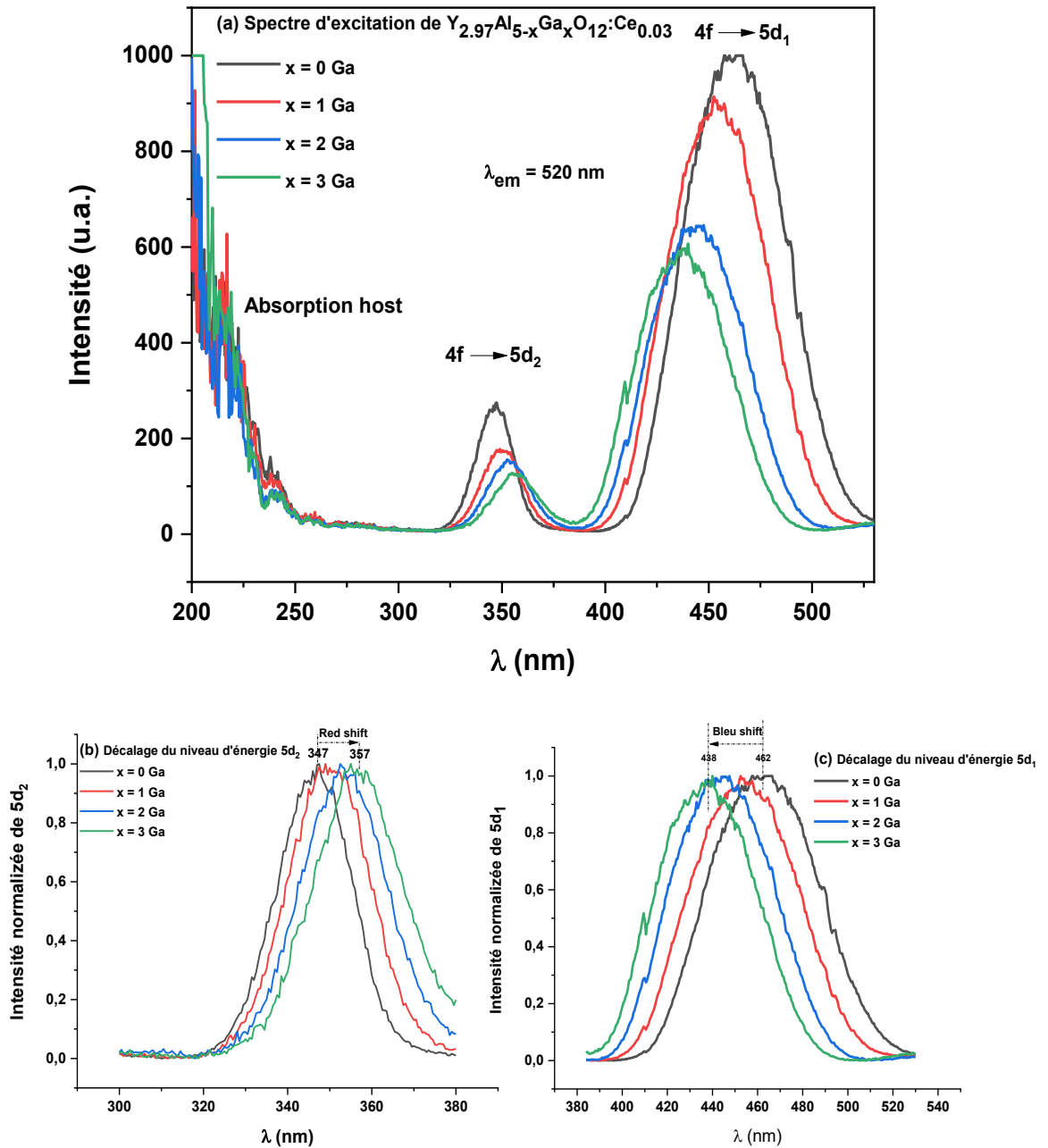


Figure III.5. Spectres d'excitation des échantillons préparés avec différentes teneurs en Ga (a), déplacement du niveau d'énergie 5d₂ (b), déplacement du niveau d'énergie 5d₁ (c).

Ce phénomène entraîne une réduction de la division du champ cristallin et un déplacement du centre de gravité (CG) vers des niveaux d'énergie plus élevés des états excités (5d) des ions Ce³⁺. Fu et ses collaborateurs [18] ont rapporté une observation similaire dans leur étude, où ils ont examiné l'impact de la substitution Al/Ga sur les propriétés structurales et luminescence des poudres Y₃(Al_{5-x}Ga_x)₅O₁₂:Ce³⁺ synthétisés par une méthode de réaction à l'état solide à haute température.

La Figure III.6 illustre les spectres d'émission des échantillons Y_{2.97}Al_{5-x}Ga_xO₁₂:Ce_{0.03}, enregistrés à température ambiante sous une longueur d'onde d'excitation de 470 nm.

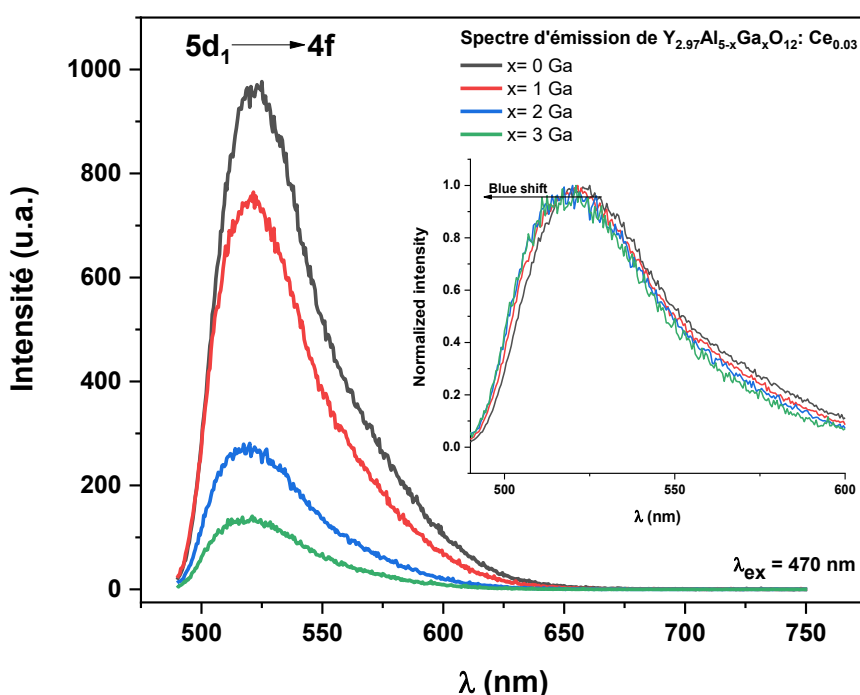


Figure III.6. Spectres d'émission des échantillons préparés avec différentes teneurs en Ga.

Ces spectres révèlent une bande d'émission jaune entre 490 et 750 nm, correspondant aux transitions de l'état excité 5d₁ vers les états fondamentaux 4f des ions Ce³⁺ [15, 19, 20]. L'intensité la plus élevée est observée à 523 nm, et l'augmentation de la teneur en Ga entraîne une diminution significative de la luminescence, communément appelée extinction de la luminescence. Ces observations peuvent être dues à la diminution de la bande interdite des échantillons et à la proximité étroite entre le bas niveau de 5d₁ et la bande de conduction (BC). En conséquence, la probabilité d'ionisation thermique augmente, entraînant une diminution de l'intensité d'émission. Des phénomènes similaires ont été décrits dans d'autres études

antérieures [21]. Pour examiner l'impact de la teneur en Ga³⁺ sur le décalage de la bande d'émission, les spectres d'émission sont normalisés et présentés dans l'encart de la **Figure III. 6**. Un petit décalage vers le bleu de la bande d'émission a été observée lorsque la teneur en Ga³⁺ augmente. Des observations similaires ont été reportées dans plusieurs composés de grenats mixtes, notamment GdAGG:Ce [22], LuAGG:Ce [23, 24], et GdYAGG:Ce [23].

III.3. Etudes des propriétés de thermoluminescence

III.3.1. Effet de Ga sur les courbes de TL

Les courbes de TL des échantillons Y_{2.97}Al_{5-x}Ga_xO₁₂:Ce_{0.03} préparées avec différentes teneurs en Ga et irradiées avec une dose de particules β de 50 Gy sont présentées sur la **Figure III.7**.

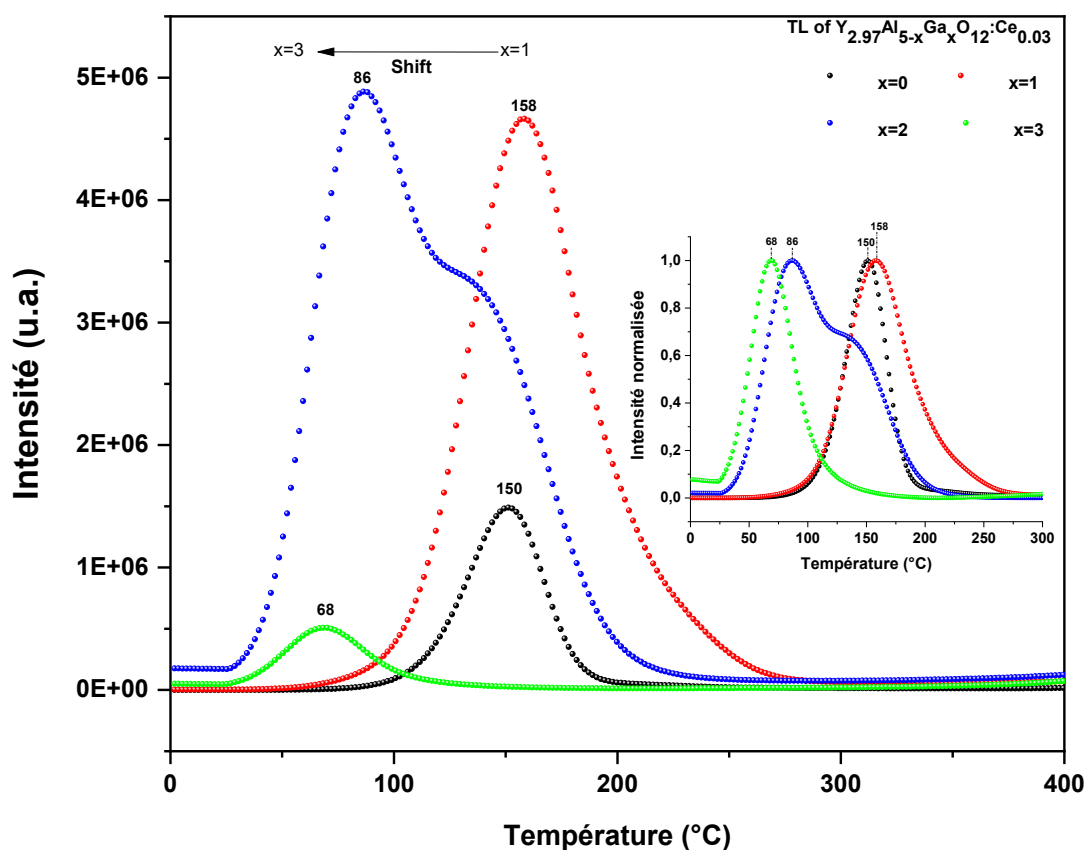


Figure III.7. Courbes de TL des échantillons de Y_{2.97}Al_{5-x}Ga_xO₁₂:Ce_{0.03} irradiés par des particules β de 50 Gy.

On peut noter que l'augmentation de la teneur en Ga a eu un impact significatif sur la forme, l'intensité et la position des pics maximaux des courbes de TL. D'ailleurs, pour l'échantillon

préparé avec $x = 0$ Ga, les courbes de TL sont dominées par une émission avec un pic maximal centré à 150 °C dans la gamme 100 à 200 °C.

À mesure que la teneur en Ga augmente, on observe une amélioration de l'intensité de TL, avec la plus forte émission lumineuse observée pour l'échantillon préparé avec $x = 2$ Ga. L'analyse des courbes obtenus a montré que, pour $x = 1$ Ga et $x = 2$ Ga, les courbes de TL sont dominées par une émission sur une large gamme de température, allant de 70 à 280 °C et de 25 à 250 °C respectivement. Pour $x = 3$ Ga, on observe une diminution significative de l'intensité de la TL, confirmant ainsi l'extinction thermique et les résultats de la photoluminescence.

L'analyse de la position des pics de TL en fonction de la teneur en Ga, illustrée dans l'encart de la **Figure III.7**, a mis en évidence un décalage vers des températures plus élevées pour $x = 1$ Ga (~ 158 °C) et vers des températures plus basses pour $x = 2$ Ga (~ 86 °C) et $x = 3$ Ga (~ 68 °C). Ce changement de direction du décalage, passant d'une température plus élevée à une température plus basse, pourrait s'expliquer par la variation de la largeur de la bande interdite dans la matrice $Y_{2.97}Al_{5-x}Ga_xO_{12}:Ce_{0.03}$ en fonction de la teneur en Ga et par conséquent, par la variation de la profondeur de piégeage, comme c'est décrit dans la littérature [13, 16, 17, 25, 26]. En effet, le décalage observé pour l'échantillon $x = 1$ Ga pourrait potentiellement être attribué à l'élargissement de la bande interdite de la matrice dû à l'incorporation de Ga. Par conséquent, les pièges à l'intérieur du matériau $Y_{2.97}Al_4Ga_1O_{12}:Ce_{0.03}$ deviennent plus profonds, ce qui entraîne un décalage vers des températures élevées du pic principal de la courbe de TL [13]. Vrabel et ses collaborateurs [26] ont rapporté des résultats similaires où ils ont démontré, à travers des calculs de la théorie fonctionnelle de la densité (TFD), que le fond de la bande de conduction (BC) dans $Y_3Al_4GaO_{12}$ est significativement plus profond que celui dans $Y_3Al_5O_{12}$. Cela a été attribué à une diminution de la séparation entre les couches cristallines de l'état 4d de l'yttrium, ce qui pourrait expliquer pourquoi la température du pic maximum de la TL dans le composé YAGG:Ce³⁺-TM³⁺ (TM = Sc, V, Cr) avec une teneur en Ga ($x = 1$) est nettement plus élevée que celle des échantillons avec une teneur en Ga de $x = 0$ [26]. Cependant, pour une teneur en Ga plus élevée (pour $x > 1$ Ga), on observe une réduction de l'énergie de la bande interdite de la matrice de grenat, conduisant à des pièges peu profonds et à une libération des électrons piégés en privilégiant la recombinaison radiative, ce qui est illustré par l'apparition d'un pic prédominant à 86 °C pour un échantillon préparé avec $x = 2$. À mesure que la teneur en Ga augmente, l'écart d'énergie continue à diminuer. Ceci entraîne l'extinction de la luminescence, confirmant ainsi la prédominance de la recombinaison compétitive non radiative,

comme observé pour $x = 3$ Ga. Le phénomène d'extinction thermique de la luminescence du Ce^{3+} dans $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ est bien établi, mais son mécanisme reste flou. Ueda et ses collaborateurs [16, 17] ont proposé deux processus d'extinction thermique dans les matériaux dopés au Ce^{3+} avec une luminescence 5d-4f. L'un est le passage croisé thermiquement activé de l'état excité 5d à l'état fondamental 4f, l'autre est l'ionisation thermique de l'état excité 5d vers le bas de la bande de conduction (BC) [16, 17, 23].

Comme la profondeur de piégeage des électrons dans le matériau TL est liée à l'énergie d'activation, l'effet de la teneur en Ga sur les paramètres cinétiques de TL, tels que l'énergie d'activation (E) et le facteur de fréquence (s), a également été étudié. Une analyse de déconvolution des courbes de luminescence thermiquement stimulée (CGCD) a été réalisée sur tous les spectres expérimentaux des échantillons de $\text{Y}_{2.97}\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.03}$, en utilisant le logiciel GlowFit basé sur le modèle de Randall-Wilkins (cinétique de premier ordre) [27]. Selon la méthode CGCD, le nombre initial de pics de TL doit être estimé et le logiciel peut aider à optimiser ces pics afin de trouver le meilleur ajustement de la courbe de TL. La qualité de l'ajustement est généralement évaluée par un paramètre appelé figure de mérite (FOM).

La **Figure III.8** illustre une étape du processus d'ajustement à l'aide du logiciel GlowFit pour un échantillon de $\text{Y}_{2.97}\text{Al}_4\text{GaO}_{12}:\text{Ce}_{0.03}$. Le nombre de pics de TL a été déterminé expérimentalement en utilisant la méthode T_m-T_{stop} [28]. Selon cette méthode, l'échantillon $\text{Y}_{2.97}\text{Al}_4\text{GaO}_{12}:\text{Ce}_{0.03}$ irradié a été chauffé, avec une vitesse de chauffage constante de $5\text{ }^\circ\text{C/s}$ jusqu'à atteindre la température T_{stop} , puis refroidi rapidement à la température ambiante avant d'être chauffé à nouveau au même taux pour enregistrer la totalité de la courbe de TL restante. Ce cycle de chauffage, d'enregistrement, de refroidissement et de chauffage à nouveau a été répété jusqu'à atteindre une température finale de $300\text{ }^\circ\text{C}$. Quatre régions plates ont été obtenues dans la courbe représentant T_m-T_{stop} , indiquant la présence de quatre pics individuels utilisés pour un ajustement optimal de la courbe de TL (voir la **Figure III.8**).

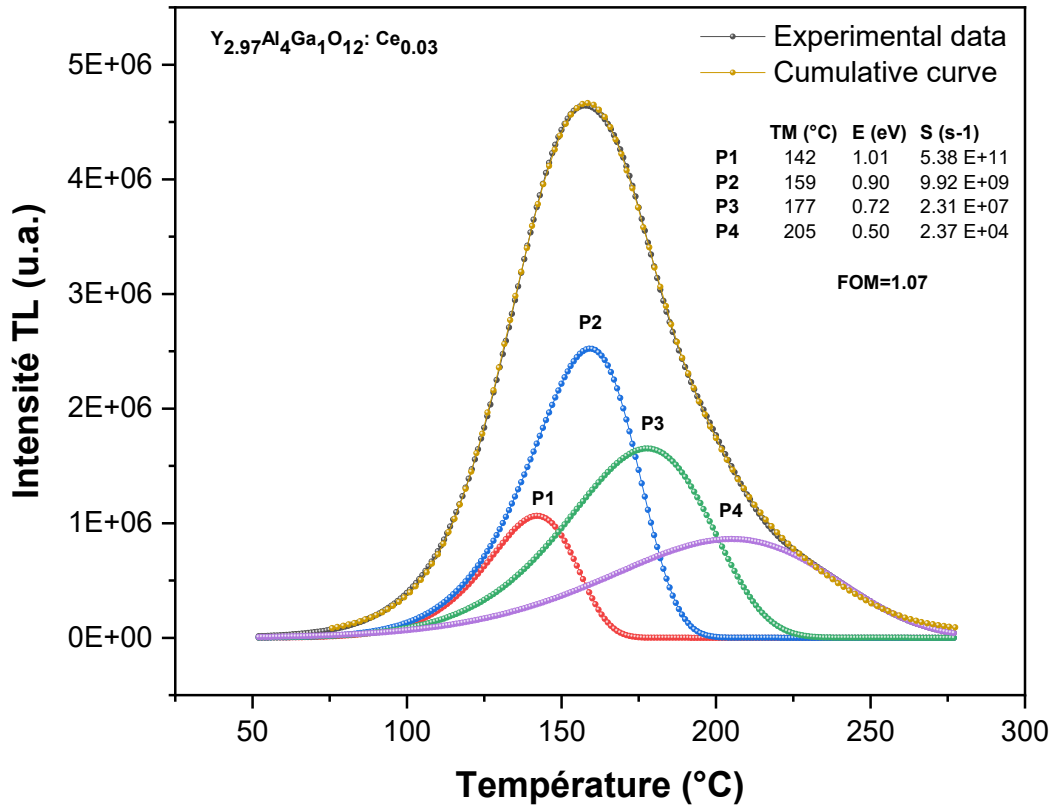


Figure III.8. Pics de déconvolution de $Y_{2.97}Al_4Ga_1O_{12}:Ce_{0.03}$ obtenus avec le logiciel GlowFit

Les données du **Tableau III.2** résument les valeurs de la température maximal du pic (T_m), de l'énergie d'activation (E) et du facteur de fréquence (s) obtenues à partir de l'ajustement des courbes de TL de tous les échantillons. Lorsque $x = 0$ Ga, l'énergie d'activation variait de 1.16 eV à 0.5 eV. En revanche, la substitution avec différents teneurs en Ga dans la matrice YAG:Ce a entraîné une diminution de l'énergie d'activation, avec des valeurs allant de 1.01 eV à 0.5 eV. La valeur la plus élevée de l'énergie d'activation a été observée dans le cas de YAG:Ce, indiquant la présence de pièges plus profonds par rapport aux échantillons préparés avec différentes teneurs en Ga. Cela indique qu'il existe une barrière énergétique plus importante pour le transfert d'électrons et la génération de lumière par incandescence dans le YAG:Ce, ce qui rend plus difficile pour les électrons de surmonter cette barrière par rapport aux autres échantillons. Les valeurs d'énergie d'activation mesurées pour les électrons piégés sont en accord avec celles rapportées dans la littérature pour les matériaux YAG non dopé [29], le YAG:Ce [14, 30], et le YAGG:Ce [31]. De plus, il est important de souligner que les valeurs du facteur de fréquence (s) présentent une forte corrélation avec l'énergie d'activation suivant une

Chapitre III : Étude des propriétés structurales, photoluminescence et thermoluminescence de YAGG:Ce³⁺

tendance similaire. Les facteurs de fréquence déterminés varient de 2.37×10^4 à 1.99×10^{13} . Ces valeurs concordent étroitement avec celles rapportées par Xiong et ses collaborateurs [32] pour $Y_{2.96}Al_{3.4}Ga_{1.6}O_{12}:0.04Ce$ préparé à l'aide d'une méthode de réaction solide à haute température. En ce qui concerne les valeurs (s) (voir **Tableau III.2**), il est à noter que certaines d'entre elles semblent anormalement basses (de l'ordre de 10^4 s^{-1}), en particulier pour les pics de température élevés. Il est intéressant de noter que ces faibles valeurs du facteur de fréquence ($\sim 10^4$) ont été déjà observé auparavant par Shivaramu et ses collaborateurs [33], pour une poudre nanocristalline de YAG. Ces valeurs basses pourraient être expliquées, comme l'ont souligné Sunta et ses collaborateurs [34], par la forte probabilité de piégeage et à la saturation des pièges dans le modèle à un piège-un centre de recombinaisons. Chen et ses collaborateurs [35] ont également rapportés une valeur de facteur de fréquence trop faible.

Tableau III.2. Paramètres cinétiques des échantillons de $Y_{2.97}Al_{5-x}Ga_xO_{12}:Ce_{0.03}$ après exposition aux particules β de 50 Gy déterminés par le logiciel GlowFit

Ga content	Parameters	FOM	P1	P2	P3	P4
X = 0	T_M (°C)		137	151	162	191
	E (eV)	1.53	1.04	1.16	1.01	0.50
	S (s^{-1})		2.51E+12	1.99E+13	1.60E+11	3.60E+04
X = 1	T_M (°C)		142	159	177	205
	E (eV)	1.07	1.01	0.90	0.72	0.50
	S (s^{-1})		5.38E+11	9.92E+09	2.31E+07	2.37E+04
X = 2	T_M (°C)		76	97	124	153
	E (eV)	3.06	0.71	0.78	0.55	0.5
	S (s^{-1})		1.39E+10	3.28E+10	4.08E+6	2.63E+5
X = 3	T_M (°C)		62	78	90	119
	E (eV)	2.63	0.68	0.98	0.63	0.50
	S (s^{-1})		1.46E+10	1.28E+14	3.08E+08	1.09E+06

En résumé, les conclusions de l'analyse des courbes de luminescence indiquent que l'échantillon préparé avec $x = 1$ Ga devrait être privilégié pour évaluer ses propriétés dosimétriques, étant donné que la température maximale du pic se situe dans la gamme de température recommandée de 150 à 260 °C pour les applications dosimétriques [36].

III.3.2. Évaluation des propriétés dosimétriques TL pour une application médicale

La dosimétrie TL représente l'une des techniques passives les plus utilisées en dosimétrie médicale. Son premier objectif est d'améliorer les contrôles de qualité et d'aider à standardiser les pratiques de dosimétrie des programmes pour les faisceaux de radiothérapie, conformément aux recommandations de l'Agence internationale de l'énergie atomique (AIEA) et l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) [37]. Son second objectif est d'assurer une administration précise de la dose à la tumeur. Dans une récente revue sur les matériaux de dosimétrie par TL, Olko [38] a récapitulé les avancées récentes dans l'application des détecteurs de luminescence en radiothérapie, et a noté que les recommandations cliniques habituelles pour la précision de l'administration de dose sont d'environ 5 %. Plusieurs paramètres nécessaires aux applications de dosimétrie médicale ont été abordés, notamment la gamme de mesure, la réponse en dose, la précision ($\pm 3\%$ de 10 mGy à 10 Gy), la limite de détection, la résolution spatiale, le fading et l'équivalence tissulaire, qui sont très utiles en dosimétrie de radiothérapie [38]. Les bénéfices de l'utilisation de YAGG:Ce³⁺ par rapport aux matériaux courants de dosimétrie médicale passive sont considérables. En premier lieu, YAGG:Ce³⁺ offre une gamme étendue de linéarité de réponse aux doses, couvrant jusqu'à 100 Gy, assurant ainsi des mesures précises sur un large spectre de doses de radiation. De plus, ses valeurs élevées de Z_{eff} , environ quatre fois supérieures à celles des tissus humains, améliorent sa sensibilité à l'énergie, notamment dans la gamme de 50 à 66 keV, similaire à celle des oxydes contenant de l'yttrium [39]. Cette caractéristique rend le YAGG:Ce³⁺ idéal pour les applications de dosimétrie où une équivalence tissulaire n'est pas essentielle, bien qu'avec un étalonnage précis, il peut également être efficacement utilisé dans les environnements médicaux [36]. D'ailleurs, le YAGG:Ce³⁺ présente des avantages prometteurs en termes de sensibilité et d'efficacité par rapport au TLD-100 traditionnel, ce qui en fait une alternative précieuse pour les tâches de surveillance des rayonnements. Sa large gamme de sensibilité énergétique renforce encore son utilité et lui permet d'être compatible avec diverses sources de rayonnement, y compris les rayons X. Cette polyvalence élargit son applicabilité à une gamme d'applications de dosimétrie, soulignant ainsi son efficacité et sa flexibilité dans le domaine.

Étant donné que le matériau $\text{Y}_{2.97}\text{Al}_4\text{Ga}_1\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.03}$ n'est pas équivalent aux tissus humains, les applications suggérées sont la standardisation du champ thérapeutique et les services dosimétriques postaux des unités de radiothérapie. Pour cette étude préliminaire sur le potentiel

du matériau étudié pour les applications en radiothérapie, les résultats de certaines caractéristiques dosimétriques sont présentés.

III.3.3. Réponse en dose

Les courbes de TL des échantillons Y_{2.97}Al₄Ga₁O₁₂:Ce_{0.03}, exposés à différentes doses de particules β allant de 0.125 à 100 Gy, sont illustrées sur la **Figure III.9**. Cette dernière montre une corrélation nette entre les valeurs de dose et l'intensité enregistrée sur la courbe de TL. Ce phénomène est directement lié au nombre d'électrons piégés libérés.

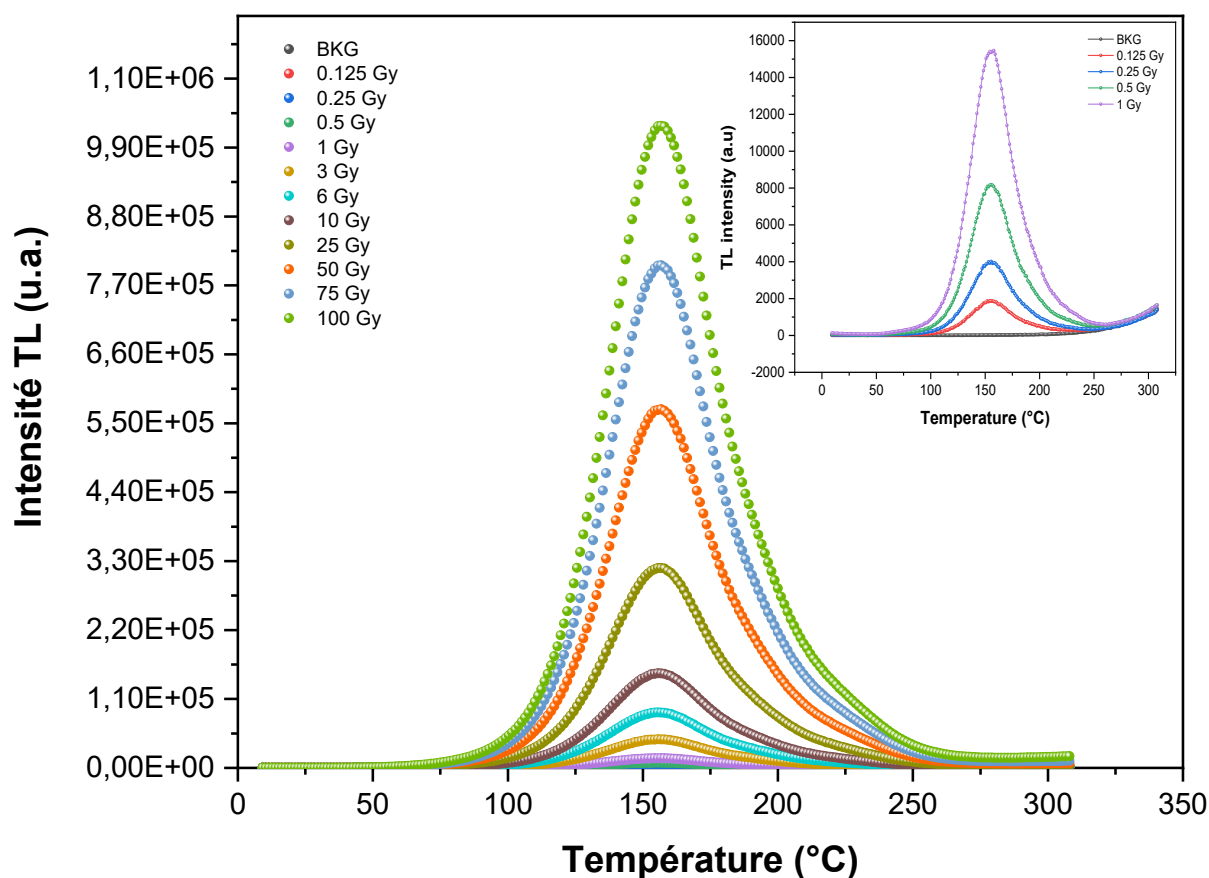


Figure III.9. Courbes de TL des échantillons de Y_{2.97}Al₄Ga₁O₁₂:Ce_{0.03} exposé à différentes doses de particules β.

Avec l'augmentation de la dose des particules β, de nombreux paires électron-trou sont générées et piégées dans le matériau. Par conséquent, lors de l'analyse TL, un plus grand nombre d'électrons piégés sont libérés, ce qui entraîne une augmentation de l'intensité de la courbe de TL. Il est important de noter que dans cette gamme d'exposition aux particules β, la forme de la courbe de TL reste inchangée, ce qui indique que la distribution et les caractéristiques des centres de piégeage à l'intérieur du nanogrenat ne sont pas affectées par la variation des doses.

Par ailleurs, l'augmentation de la dose de 0.125 à 100 Gy n'a entraîné aucun décalage des pics maximaux, ce qui semble confirmer l'adéquation de l'hypothèse du modèle cinétique du premier ordre utilisé pour la déconvolution des courbes de luminescence.

Sur la **Figure III.10**, on observe la réponse en dose des échantillons $Y_{2.97}Al_4Ga_1O_{12}:Ce_{0.03}$ exposé avec différentes doses de particules β . Pour être utilisé en dosimétrie, il est nécessaire que le dosimètre présente des caractéristiques linéaires sur une gamme spécifique de doses absorbées [40]. Notre échantillon synthétisé de $Y_{2.97}Al_4Ga_1O_{12}:Ce_{0.03}$ a montré une réponse linéaire de l'intensité TL intégrée en fonction de la dose β sur une large gamme de doses allant de 0.125 à 100 Gy. L'encart de la **Figure III.10** met l'accent sur la réponse dans une gamme de doses inférieure à 10 Gy, la plus couramment utilisée en dosimétrie médicale.

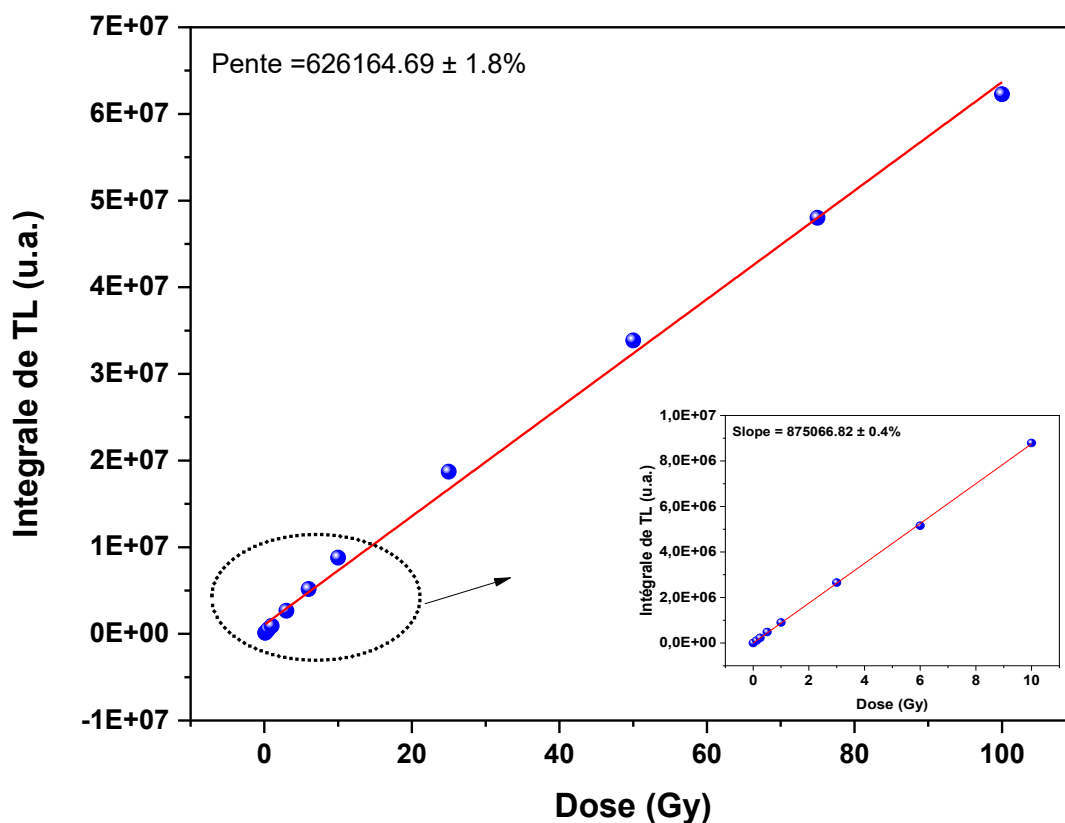


Figure III.10. Réponse en doses de l'échantillon $Y_{2.97}Al_4Ga_1O_{12}:Ce_{0.03}$ irradié avec différentes doses de particules β . La Figure insérée illustre la réponse linéaire dans la gamme de 0.125 à 10 Gy.

La pente de ces deux réponses linéaires représente la sensibilité de ce matériau TL en utilisant l'intensité TL intégrée pour une réponse du matériau de 1 Gy. On peut noter qu'avec

l'augmentation de la limite supérieure de la gamme de doses allant de 10 à 100 Gy, la sensibilité diminue de 28.5 %. Ce résultat indique clairement un comportement sous-linéaire clair dans la gamme de doses allant de 10 à 100 Gy. Ce phénomène peut être attribué à la compétition entre les recombinaisons radiatives et non radiatives, comme l'ont souligné Mische et McKeever [41]. Par ailleurs, la **Figure III.11** illustre la réponse normalisée à la plus faible dose dans la gamme linéaire en fonction de la dose β . On constate que la variation de la dose normalisée est inférieure à $\pm 8\%$ sur toute la plage de doses étudiée ; de 0.125 à 100 Gy, et inférieure à $\pm 5\%$ dans la plage de 1 à 100 Gy. Ce qui répond ainsi à l'une des exigences les plus importantes pour une application de dosimétrie en radiothérapie.

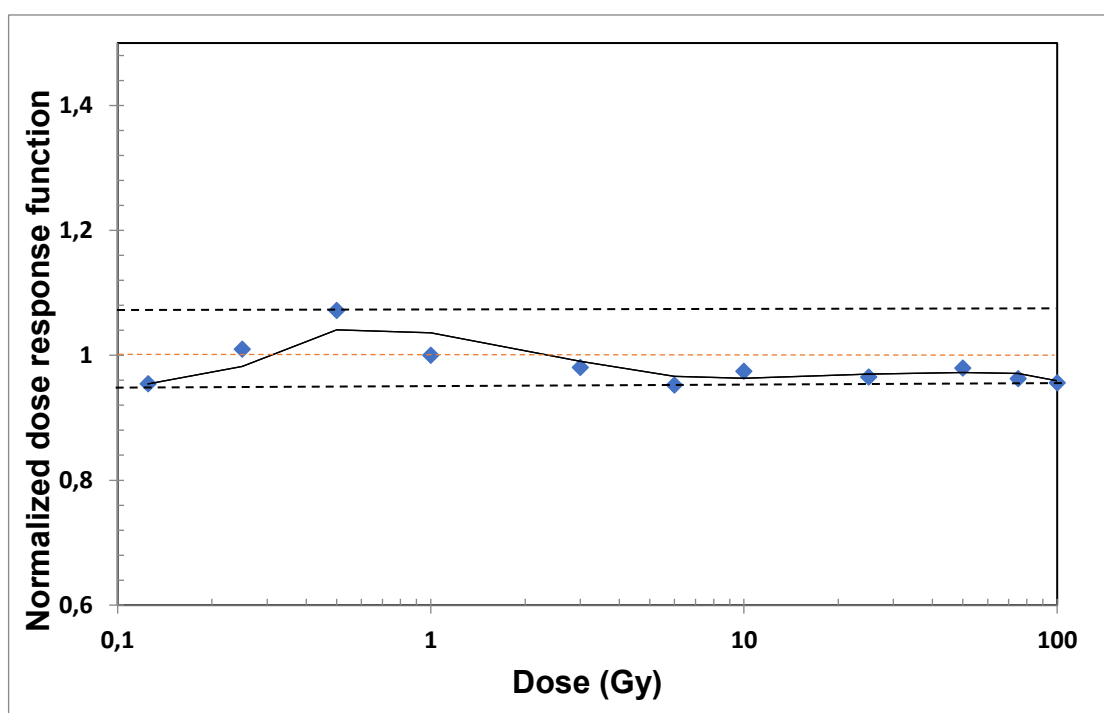


Figure III.11. Réponse normalisée à la plus faible dose dans la plage linéaire

III.3.4. Limite de détection

La limite de détection d'un matériau dosimètre est une mesure essentielle qui est définie comme la plus petite quantité de rayonnement ionisant que le matériau dosimètre peut mesurer de manière fiable, avec une probabilité élevée que cette mesure ne soit pas simplement le résultat du bruit de fond ou des fluctuations statistiques. Le Calcul de cette limite implique de comprendre et d'utiliser plusieurs concepts statistiques et de métrologie. Afin de calculer la LD de notre échantillon $Y_{2,97}Al_4Ga_1O_{12}:Ce_{0,03}$, nous avons suivi les étapes décrites ci-dessous :

- 1- Mesurer le bruit de fond.
- 2- Calculer la moyenne et l'écart-type du bruit de fond.

- 3- Calculer le facteur de sensibilité.
- 4- Calculer la limite de détection.

1- Mesure du bruit de fond

Pour mesurer le bruit de fond, nous avons utilisé six échantillons de $Y_{2.97}Al_4Ga_1O_{12}:Ce_{0.03}$ et pour chaque échantillon, nous avons effectué dix lectures TL sans irradiation. Après avoir tracé la courbe TL (voir **Figure III.12**), nous avons éliminé la première lecture, qui a été utilisée pour effacer le signal, car une seule lecture suffit pour effacer le signal.

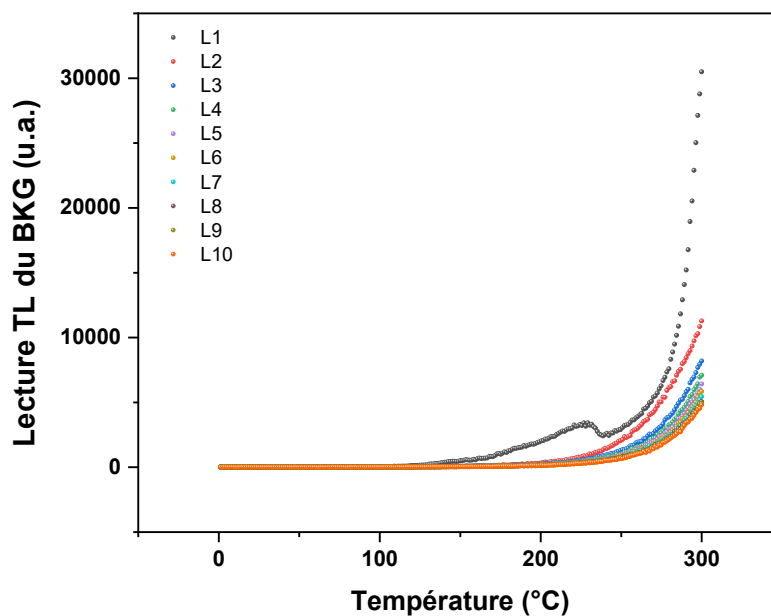


Figure III.12. Lecture TL du bruit de fond

2- Calcul de la moyenne et l'écart-type du bruit de fond

Cette partie consiste à calculer la moyenne et la déviation standard des intensités maximales TL des 9 lectures et pour chaque échantillon séparément et les résultats sont représentés sur le **Tableau III.3** :

Chapitre III : Étude des propriétés structurales, photoluminescence et thermoluminescence de YAGG:Ce³⁺

Tableau III.3 : Lectures du bruit de fond d'un lot de six échantillons de Y_{2,97}Al₄Ga₁O₁₂:Ce

	I _{max2}	I _{max 3}	I _{max 4}	I _{max 5}	I _{max 6}	I _{max 7}	I _{max 8}	I _{max 9}	I _{max 10}	Moyenne	Déviati on standard	
Echantillon 1	83	77	74	64	60	57	60	48	47	63.33	12.51	
Echantillon 2	114	83	80	79	64	80	57	79	82	79.78	15.63	
Echantillon 3	105	112	91	79	80	68	73	65	80	83.67	16.08	
Echantillon 4	112	93	87	85	82	73	71	61	64	80.89	15.85	
Echantillon 5	125	116	93	90	94	83	75	83	64	91.44	19.06	
Echantillon 6	91	81	78	59	70	67	60	58	54	68.67	12.45	
										Moyenne	77.96	15.26

Avec la moyenne de la déviation standard représente $\sigma_{BKG} = 15.26$

3- Calcul du facteur de sensibilité

Pour obtenir la LD, nous devons d'abord transformer les unités de lecture en dose absorbé (Gy). Pour cela, nous devons calculer le facteur de sensibilité. L'échantillon de Y_{2,97}Al₄Ga₁O₁₂:Ce_{0.03} a été irradié avec des particules β de différentes doses, allant de 0.125 à 10 Gy pour étudier la variation de l'intensité maximale avec la dose, nous avons tracé la courbe de I_{max} en fonction de la dose (**Figure III.13**) et qui est donné par l'équation suivante :

$$I_{max} = S \cdot D \quad (III.1)$$

Où S (la sensibilité) : est définie comme étant la pente de la courbe et qui est égale à 15025.31952 (u.a./Gy)

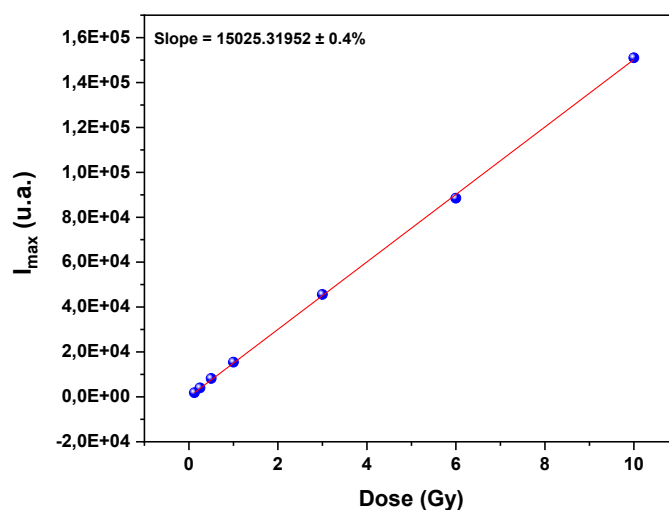


Figure III.13. Courbe de l'intensité maximale de la TL en fonction de la dose

4- Calcul de la limite de détection

Le calcul de la limite de détection (qui est généralement exprimé en unités de dose absorbée (Gy)) se fait en utilisant l'équation ci-dessous :

$$D_{LD} = 3 \sigma_{BKG} / S \quad (\text{III.2})$$

Le résultat final nous donne : $D_{LD} = 3.1 \pm 0.6$ mGy.

Sur la base de ce calcul, la valeur de LD pour le $\text{Y}_{2.97}\text{Al}_4\text{Ga}_1\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.03}$ était de 3.1 mGy. Ce résultat suggère que ce matériau offre une large gamme de détermination des doses d'irradiation en plus de son utilisation pour la dosimétrie médicale.

III.3.1.5. Fading

Dans cette étude, l'échantillon $x = 1$ a été soumis à une irradiation avec des particules β de 50 Gy pendant 120 heures. Après chaque irradiation, les échantillons ont été maintenus dans l'obscurité jusqu'à l'acquisition de la lecture TL. Ensuite, les intensités intégrées normalisées ont été tracés en fonction du temps pour la teneur en Ga ($x = 1$), comme illustré sur la **Figure III. 14**. D'après cette Figure, une réduction initiale d'environ 34 % a été observée dans la première heure. Au cours des 24 heures, l'intensité TL subit une perte substantielle de 88 %. Au bout de 120 heures, l'intensité TL, comparée à l'intensité TL initiale, a diminué d'environ 97 %. Sur la base de ce résultat, il est clair que l'échantillon préparé avec $x = 1$ peut être considéré comme un matériau bien adapté aux applications de dosimétrie par thermoluminescence.

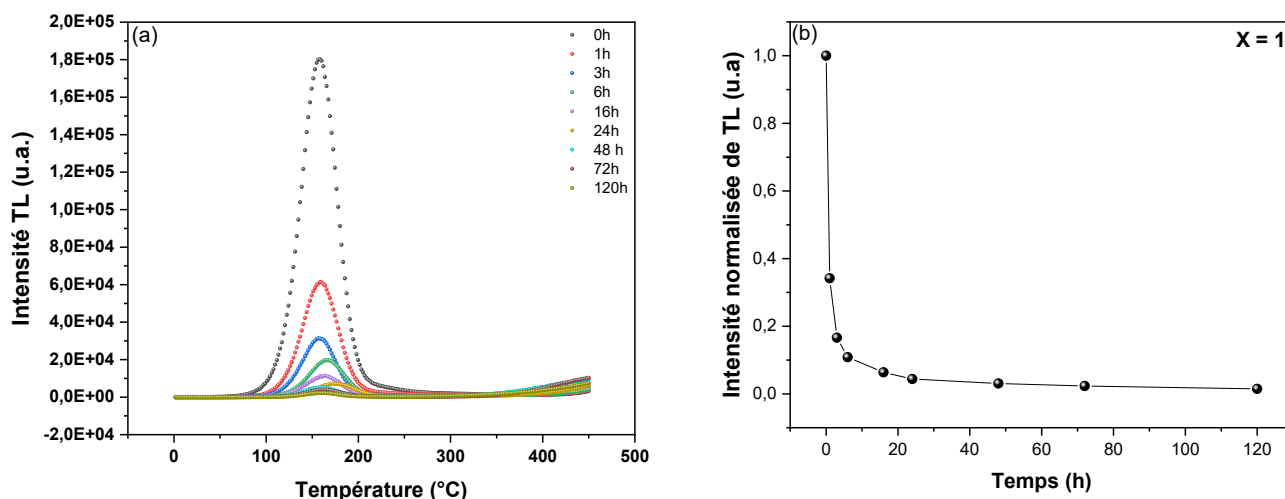


Figure III.14. a) Fading de la TL pour une exposition de 50 Gy avec des particules β ; b) Intensité normalisée par rapport à $t = 0$ h.

III.3.1.6. Calcul de Z_{eff} du matériau (non-équivalent tissu)

Le comportement de la réponse énergétique du matériau est très important pour les applications dosimétriques, en particulier en dosimétrie médicale [36]. Une propriété importante pour des mesures précises de la dose de radiation est la valeur du numéro atomique effectif (Z_{eff}), qui fournit des informations sur la réponse TL attendue à différentes énergies pour une dose absorbée donnée. Z_{eff} de $Y_{2.97}Al_4Ga_1O_{12}:Ce_{0.03}$ a été calculé en utilisant les équations suivantes :

$$Z_{eff} = \sqrt[x]{(a_1 Z_1^x) + (a_2 Z_2^x) + \dots} \quad (III.3)$$

$$a_i = \frac{n_i(Z_i)}{\sum_i n_i(Z_i)}$$

$$n_i = N_A \cdot Z_i$$

Où a_1, a_2, \dots sont les contenus fractionnaires d'électrons appartenant respectivement aux éléments Z_1, Z_2, \dots , n_i est le nombre d'électrons dans une mole, appartenant à chaque élément Z_i , N_A est le nombre d'Avogadro et la valeur de x est de 2.94 [42]. La valeur de Z_{eff} calculée pour l'échantillon $Y_{2.97}Al_4Ga_1O_{12}:Ce_{0.03}$ est égale à 30.22. Cette valeur de Z_{eff} du matériau est environ 4 fois supérieures à celles des tissus humains ($Z_{eff} = 7.4$). Ce matériau YAGG:Ce⁺³ peut être utilisé pour la dosimétrie là où l'équivalence tissulaire n'est pas requise. Cependant, avec une calibration précise, le matériau synthétisé peut également être utilisé dans des applications médicales [36].

III.3.1.7. Etude de l'effet du taux de chauffage sur les courbes TL et les paramètres cinétiques calculés avec différentes méthodes

Cette partie présente les résultats expérimentaux réalisés dans le but d'étudier l'influence du taux de chauffage sur les courbes TL et les paramètres cinétiques du $Y_3Al_4Ga_1O_{12}:Ce_{0.03}$ (YAGG:Ce) sous forme de poudre. En premier lieu, nous avons tracé l'intensité TL en fonction de la température pour différents taux de chauffage et le résultat est montré sur la **Figure III.15**. Afin d'évaluer les paramètres cinétiques, à savoir l'énergie d'activation (E) le facteur de fréquence (S) nous avons utilisé trois méthodes :

- Méthode de Montée Initiale (Initial Rise Method)
- Méthode de la Forme du Pic (Peak Shape Method)
- Méthode des Différents Taux de Chauffage (Various Heating Rate (VHR) Method)

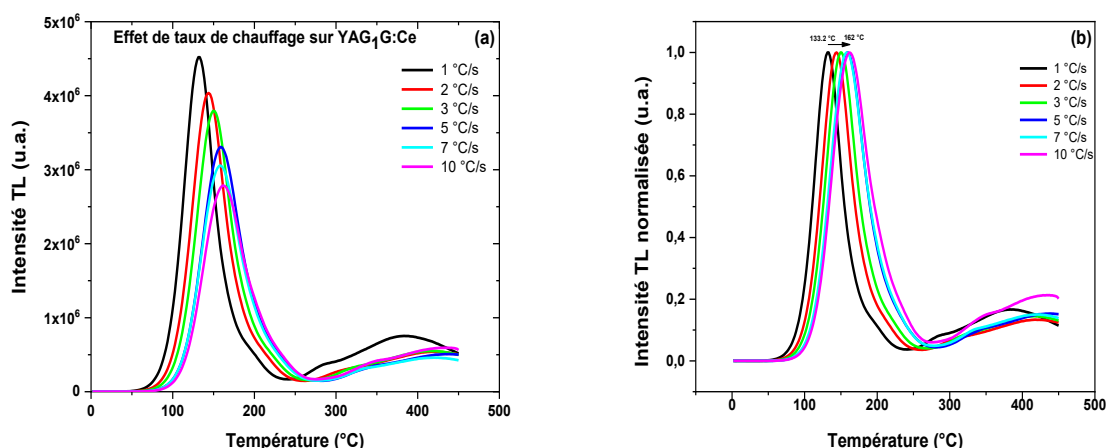


Figure III.15. Courbes de TL de Y₃Al₄Ga₁O₁₂:Ce_{0.03} irradié avec une dose de particule β de 50 Gy a) l'intensité TL en fonction de température pour différents taux de chauffage ; b) intensité TL normalisée en fonction des taux de chauffage utilisés.

La **Figure III.15** montre les courbes de TL de Y₃Al₄Ga₁O₁₂:Ce_{0.03} obtenues après irradiation avec des particules β de 50 Gy en variant les taux de chauffage de 1, 2, 3, 5, 7 à 10 °C/s. La **Figure III.15 (a)** montre une réduction importante de l'intensité TL en fonction du taux de chauffage mais l'allure générale de la courbe reste la même. Cette réduction est dû au fait que les électrons peuvent être libérés thermiquement à des températures plus élevées où ils ont moins de chance de se recombiner radiativement. Cette réduction peut se produire dans certains phosphores [43, 44]. Ce phénomène est présent également dans l'échantillon Y₃Al₄Ga₁O₁₂:Ce_{0.03}. La **Figure III.15 (b)**, montre l'intensité TL normalisée en fonction du taux de chauffage utilisé. Comme on peut le voir sur cette figure, que la température du pic maximum à T_m, se déplace vers les températures les plus élevées lorsque le taux de chauffage augmente, allant de 133.2 °C à 162 °C pour les taux de chauffage de 1 °C/s à 10 °C/s, respectivement. Ce décalage peut s'expliquer par le fait que les électrons dans les pièges profonds nécessitent plus de temps pour être libérés, ce qui se produit à des températures plus élevées. Ce même décalage a été observé et rapporté par d'autres auteurs [43-46].

III.3.1.7.1. Méthode de la Montée Initiale / Initial Rise Method (I.R.)

Cette méthode est une technique utilisée en thermoluminescence (TL) et qui a été proposée pour la première fois par Garlick et Gibson [47] pour calculer l'énergie d'activation (E) des pièges à électrons et le facteur de fréquence (S) dans un matériau thermoluminescent. Cette

méthode est basée sur l'hypothèse que, dans la première partie de la courbe TL (région où $T \ll T_m$, T étant la température (°C) et T_m la température du pic à son intensité maximale (°C)), le nombre d'électron piégés n'a pas encore diminué de manière significative et l'intensité est alors donnée par l'expression :

$$I \propto \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (\text{III.4})$$

où E est l'énergie d'activation (eV), k est la constante de Boltzmann (eV.K⁻¹).

En traçant les courbes $\ln(I)$ en fonction de $1/T$, pour les différents taux de chauffages allant de 1 °C/s à 10 °C/s, on obtient des droites dont la pente est égale à $-E/k$. nous avons pris comme exemple le cas de la courbe $\ln(I)$ en fonction de $\frac{1}{T}$ qui correspond au taux de chauffage de 1 °C/s et le résultat est illustré sur la **Figure III.16**.

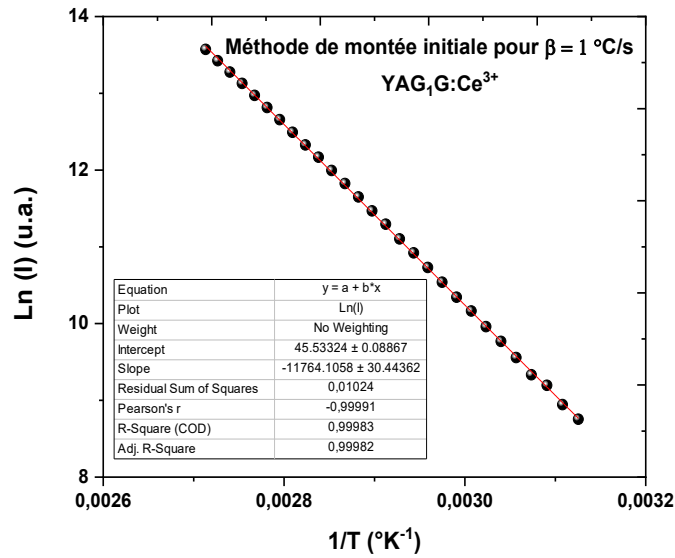


Figure III.16. Exemple de la courbe de $\ln(I)$ en fonction de $\frac{1}{T}$ correspondant au taux de chauffage de 1 °C

En utilisant cette méthode, E est évalué sans aucune connaissance du facteur de fréquence (S). Il est donc possible d'évaluer le facteur de fréquence à partir de l'équation suivante :

$$\frac{\beta E}{kT_m^2} = s \exp\left(-\frac{E}{kT_m}\right) \quad (\text{III.5})$$

où T_m est la température (°C) à l'intensité maximale, et β est le taux de chauffage (°C/s).

Chapitre III : Étude des propriétés structurales, photoluminescence et thermoluminescence de YAGG:Ce³⁺

En suivant la même procédure, pour les taux de chauffage de 2, 3, 5, 7 et 10 °C/s, les valeurs de E et S ont également été calculées. Les résultats du calcul sont résumés sur le **Tableau III.4**.

Tableau III.4. Les valeurs de E et S du pic le plus intense à différents taux de chauffage en utilisant la méthode Initial Rise

Taux de chauffage (°C/s)	E (eV)	S (s ⁻¹)
1	1.013	2.666E11
2	1.014	2.475E11
3	1.036	4.695E11
5	1.028	3.342E11
7	1.064	1.269E12
10	1.070	1.650E12

D'après le **Tableau III.4**, on remarque que l'énergie d'activation augmente avec l'augmentation du taux de chauffage en allant de 1.01289 eV pour le taux de chauffage de 1 °C/s à 1.06979 eV pour le taux de chauffage de 10 °C/s, à l'exception de la valeur qui correspond au taux de chauffage de 5 °C/s. Les valeurs du facteur de fréquence varient de 2.66E11 pour le taux de chauffage de 1 °C/s à 1.65E12 pour le taux de chauffage de 10 °C/s, ce qui est conforme aux résultats trouvés par d'autres études [14, 48, 49].

III.1.7.2. Méthode de la forme du pic / Peak Shape Method (P.S.)

Les méthodes de la forme du pic pour l'analyse des courbes de TL ont été proposées par Lushchik [50], Halperin et Braner [51] et Chen [52] pour déterminer les paramètres cinétiques d'un pic TL, notamment E et S. Elles sont basées sur trois températures caractéristiques d'un seul pic TL, à savoir T_1 : du côté basse température du pic à son intensité moitié, T_2 : la température à la décroissance du pic, à son intensité moitié, et T_m : la température du pic à son intensité maximale. Les paramètres de symétrie du pic de la courbe TL nécessaires pour appliquer ces méthodes sont : $\tau = T_m - T_1$, la demi-largeur du côté basse température du pic, $\delta = T_2 - T_m$, la demi-largeur vers la décroissance du pic de luminescence, $\omega = T_2 - T_1$, la demi-largeur totale (FWHM). Le facteur géométrique symétrique, dit μ_g , est défini comme $\mu_g = \delta/\omega$, étant $\mu_g = 0.42$ pour un pic de cinétique d'ordre un (1) et $\mu_g = 0.52$ pour un pic de cinétique d'ordre deux (2).

La méthode de la forme du pic pour la cinétique d'ordre général proposée par Chen [53] est basée sur le fait que le facteur de symétrie μ_g n'est pas sensible aux variations de l'énergie d'activation et du facteur de fréquence, mais il change avec l'ordre cinétique. L'expression générale est donnée par :

Chapitre III : Étude des propriétés structurales, photoluminescence et thermoluminescence de YAGG:Ce³⁺

$$E_{\alpha} = C_{\alpha}(kT_m^2/\alpha) - b_{\alpha}(2kT_m) \quad (\text{III.6})$$

où α représente τ , δ ou ω et les valeurs de C_{α} et b_{α} pour les trois méthodes sont données par :

$$C_{\tau} = 1.51 + 3(\mu_g - 0.42); b_{\tau} = 1.58 + 4.2(\mu_g - 0.42)$$

$$C_{\delta} = 0.976 + 7.3(\mu_g - 0.42); b_{\delta} = 0$$

$$C_{\omega} = 2.52 + 10.2(\mu_g - 0.42); b_{\omega} = 1$$

Le facteur de fréquence (S) pour la cinétique d'ordre général, est donné par :

$$s = \left[\frac{kT_m^2 \exp\left(-\frac{E}{kT_m}\right)}{\beta E} \left(1 + \frac{2kT_m(b-1)}{E} \right) \right]^{-1} \quad (\text{III.7})$$

où b est l'ordre cinétique selon Chen [53].

Les énergies d'activation correspondant aux taux de chauffage 1 °C/s à 10 °C/s ont été calculés en utilisant l'équation (III.6), en remplaçant les constantes C_{τ} , C_{δ} et C_{ω} . Ainsi que, les facteurs de fréquence ont été calculés en utilisant l'équation (III.7). Les résultats des calculs sont donnés sur le **Tableau III.6**.

Tableau III.5. Les valeurs du facteur géométrique symétrique μ_g

Taux de chauffage (°C/s)	T_M	T_1	T_2	τ	δ	ω	μ_g
1	406.35	383.589	428.187	22.761	21.837	44.598	0.490
2	417.15	393.135	442.907	24.015	25.757	49.772	0.517
3	422.55	398.594	450.373	23.956	27.823	51.779	0.537
5	431.55	405.451	463.186	26.099	31.636	57.735	0.548
10	435.15	406.623	469.643	28.527	34.493	63.020	0.547

Tableau III.6. Les valeurs de E et S (en remplaçant les constantes C_{τ} , C_{δ} et C_{ω}) pour différents taux de chauffage en utilisant la méthode de la forme du pic

Taux de chauffage (°C/s)	E_{τ} (eV)	S_{τ} (s ⁻¹)	E_{δ} (eV)	S_{δ} (s ⁻¹)	E_{ω} (eV)	S_{ω} (s ⁻¹)	E_a (eV)	S (s ⁻¹)
1	1.042	6.004E11	0.966	6.493E10	0.960	5.337E10	0.989	2.396E11
2	0.982	9.383E10	0.982	9.414E10	0.986	1.068E11	0.983	9.826E10
3	1.044	5.690E11	1.013	2.319E11	1.031	3.896E11	1.029	3.968E11
5	1.006	1.730E11	0.968	5.958E10	0.988	1.041E11	0.987	1.122E11
7	0.943	-	0.926	-	0.937	-	0.935	-
10	0.923	2.682E10	0.901	1.447E10	0.913	2.040E10	0.912	2.056E10

Le **Tableau III.5** résume les différents paramètres géométriques en fonction des taux de chauffage allant de 1 °C/s à 10 °C/s. d'après le tableau, on a le facteur μ_g qui varie de 0.49 pour le taux de chauffage de 1 °C/s à 0.55 pour le taux de chauffage de 5 °C/s et 10 °C/s.

Le **Tableau III.6** montre les valeurs de l'énergie d'activation moyennes qui varient de 0.91219 pour le taux de chauffage de 10 °C/s à 1.02911 pour le taux de chauffage de 3 °C/s à et les valeurs du facteur de fréquence moyennes varient de 2.05633E10 pour le taux de chauffage de 10 °C/s à 3.96802E11 pour le taux de chauffage de 3 °C/s.

III.3.1.7.3. Méthode des Différents Taux de Chauffage / Various Heating Rate (VHR)

La méthode VHR est une technique utilisée pour déterminer les paramètres cinétiques des pics TL, notamment E et S. Cette méthode exploite la relation de la température du pic maximum (T_m) et le taux de chauffage (β). Elle fournit ainsi des informations essentielles pour la compréhension des processus de piégeage et de dépiégeage dans les matériaux TL.

Il est bien connu que lorsque le taux de chauffage change, la température maximale du pic change également. À des taux de chauffage plus élevés, la valeur de T_m se déplace vers une température plus élevée. Selon Booth [54] et Bohun [55], en considérant la condition maximale pour un pic de premier ordre, deux taux de chauffage différents β_1 et β_2 sont obtenus.

$$\frac{\beta_1 E}{k T_{m1}^2} = s \exp\left(-\frac{E}{k T_{m1}}\right) \quad (\text{III.8})$$

$$\frac{\beta_2 E}{k T_{m2}^2} = s \exp\left(-\frac{E}{k T_{m2}}\right) \quad (\text{III.9})$$

Et ensuite

$$E = k \frac{T_{m1} \cdot T_{m2}}{T_{m1} - T_{m2}} \ln\left(\frac{\beta_1}{\beta_2}\right) \left(\frac{T_{m2}}{T_{m1}}\right)^2 \quad (\text{III.10})$$

avec T_m est la température qui correspond à l'intensité maximale (I_m) de TL.

Une autre approche a été suggérée par Hoogenstraaten [56] en utilisant différents taux de chauffage et en se basant sur l'expression suivante :

$$\ln\left(\frac{T_m^2}{\beta}\right) = \left(\frac{E}{k}\right) \left(\frac{1}{T_m}\right) + \text{constante} \quad (\text{III.11})$$

Dans ce cas, le tracé de $\ln\left(\frac{T_m^2}{\beta}\right)$ en fonction de $\left(\frac{1}{T_m}\right)$ (voir la **Figure III.17**) devrait générer une droite avec une pente $\left(\frac{E}{k}\right)$. En extrapolant à $\frac{1}{T_m} = 0$, une valeur de $\ln(Sk/E)$ est obtenue à partir de laquelle S peut être calculé en insérant la valeur de $\frac{E}{k}$ trouvée à partir de la pente.

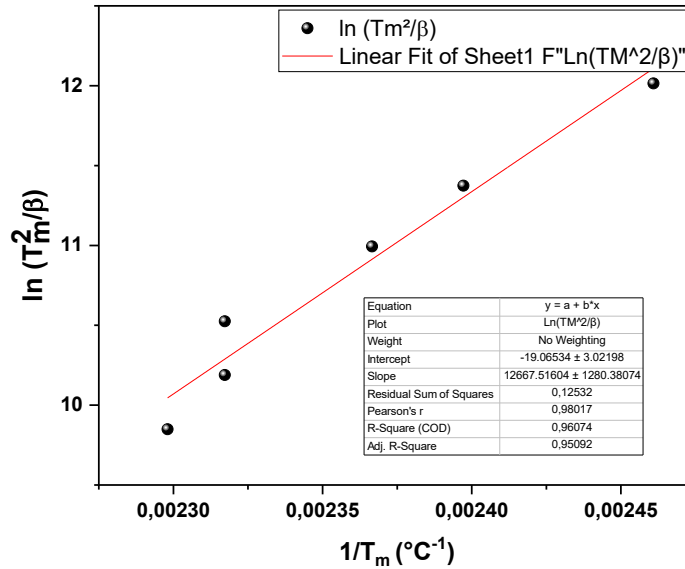


Figure III.17. La courbe de $\ln(T_m^2/\beta)$ en fonction de $(1/T_m)$ pour $Y_{2.97}Al_4Ga_1O_{12}:Ce$

La **Figure III.17** montre la relation linéaire entre $\ln(T_m^2/\beta)$ et $(1/T_m)$ obtenue avec la méthode de Hoogenstraaten [56] pour le pic le plus intense en utilisant différents taux de chauffage : 1, 2, 3, 5, 7 et 10 °C/s. À partir de la pente de cette courbe, une valeur de E égale à 1.09067 eV est obtenue. Le facteur de fréquence obtenu à partir de l'intersection du fit avec l'axe de y égal à 2.41358E12.

La méthode de Booth [54] a été appliquée pour le pic le plus intense de TL en utilisant l'équation (III.10) avec différentes configurations de taux de chauffage. Le **Tableau III.7** montre les β_1 , β_2 , T_{m1} , T_{m2} , et E pour le pic obtenu avec des taux de chauffage de 1, 2, 3, 5, 7 et 10 °C/s. Cette méthode a montré que lorsque $\beta_1 = 2$ °C et β_2 égale à 3, 5, 7 et 10 °C, la valeur de E du pic principal était respectivement de 1.067, 0.913, 1.275 et 1.324 eV. Ces valeurs montrent que seulement lorsque $\beta_1 = 2$ et $\beta_2 = 3$ et 5 °C/s, la valeur de E était similaire aux valeurs obtenues avec les autres méthodes. Les autres configurations ont donné des valeurs de E légèrement élevée.

Chapitre III : Étude des propriétés structurales, photoluminescence et thermoluminescence de YAGG:Ce³⁺

Tableau III.7. Calcul de β_1 , β_2 , T_{m1} , T_{m2} , E et S pour le pic obtenu avec des taux de chauffage de 1 à 10 °C/s en utilisant la méthode VHR

β_1 (°C/s)	β_2 (°C/s)	T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)	E (eV)	S (s ⁻¹)	E_{moy} (eV)	S_{moy} (s ⁻¹)
1	2	406.35	417.15	0.866	3.403E9	0.959	3.279E12
1	3	406.35	422.55	0.931	2.374E10		
1	5	406.35	431.55	0.892	7.456E9		
1	7	406.35	431.55	1.094			
1	10	406.35	435.15	1.145	1.308E13		
2	3	417.15	422.55	1.067	1.145E12	1.102	6.040E14
2	5	417.15	431.55	0.913	1.344E10		
2	7	417.15	431.55	1.275	-		
2	10	417.15	435.15	1.324	1.811E15		
3	5	422.55	431.55	0.818	9.179E8	1.128	2.108E16
3	7	422.55	431.55	1.405	-		
3	10	422.55	435.15	1.439	4.217E16		
5	7	431.55	431.55	-	-	3.039	3.100E35
5	10	431.55	435.15	3.039	3.100E35		
7	10	431.55	435.15	1.527	-	1.527	-

En résumé, la température maximum, T_m , de la courbe TL de $Y_3Al_4Ga_1O_{12}:Ce_{0.03}$, se déplace vers des valeurs de température plus élevées lorsque le taux de chauffage augmente, mais elle conserve sa forme globale. La méthode de montée initiale a montré que l'énergie d'activation augmente lorsque le taux de chauffage augmente, en allant de 1.01289 eV pour le taux de chauffage de 1 °C/s à 1.06979 eV pour le taux de chauffage de 10 °C/s, à l'exception de la valeur qui correspond au taux de chauffage de 5 °C/s. Les valeurs du facteur de fréquence varient de 2.66E11 pour le taux de chauffage de 1 °C/s à 1.65E12 pour le taux de chauffage de 10 °C/s, ce qui est conforme aux résultats trouvés par d'autres études [14, 48, 49]. La méthode de la forme du pic a montré que le pic le plus intense de la courbe de TL de $Y_3Al_4Ga_1O_{12}:Ce_{0.03}$ obtenu avec des taux de chauffage de 1, 2, 3, 5, 7 et 10 °C/s correspondent à une cinétique d'ordre général. Les énergies d'activation du pic le plus intense obtenue par cette méthode étaient similaires aux valeurs obtenues avec la méthode de montée initiale. Enfin, en appliquant la méthode de Hoogenstraaten [56], les résultats ont montré que lorsque $\beta_1 = 2$ °C et β_2 égale à 3, 5, 7 et 10 °C, la valeur de E du pic principal était respectivement de 1.067, 0.913, 1.275 et 1.324 eV. Ces valeurs montrent que seulement lorsque $\beta_1 = 2$ °C et $\beta_2 = 3$ et 5 °C/s, la valeur de E était similaire aux valeurs obtenues avec les autres méthodes. Les autres configurations ont donné des valeurs de E un peu élevée.

Conclusion

Les échantillons de grenat d'aluminium et de gallium dopé au cérium (YAGG:Ce³⁺) ont été synthétisés par voie sol-gel. Les échantillons de Y_{2.97}Al_{5-x}Ga_xO₁₂:Ce_{0.03} ont été préparés avec différentes teneurs en gallium, à savoir x = 0, 1, 2 et 3. L'effet de la substitution du gallium sur les propriétés structurales, photoluminescences et thermoluminescences de ces échantillons a été étudié à l'aide de techniques de diffraction des rayons X (DRX), de photoluminescence (PL) et de thermoluminescence (TL). Les résultats de la DRX ont montré que tous les échantillons étaient cristallisés dans la phase cubique, indépendamment de la teneur en Ga. Les spectres de PL ont révélé une bande d'émission verte-jaune centrée à 522 nm, attribuée aux transitions 5d → 4f des ions Ce³⁺ pour tous les échantillons. Les courbes de thermoluminescence (TL), enregistrés après irradiation par des particules β, ont montré une forte dépendance de la position, de la forme et de l'intensité des pics de température par rapport à la teneur en Ga. L'échantillon avec x = 2 Ga a présenté la plus grande sensibilité TL, avec un pic principal à basse température (85 °C), tandis que l'échantillon avec x = 1 Ga a montré une sensibilité TL élevée avec un pic principal à haute température (~158 °C). La réponse en dose de cet échantillon a été étudiée dans une large gamme de doses, de 0.125 à 100 Gy, pour évaluer son potentiel en dosimétrie des rayonnements.

Références

- [1] Shannon, RD., and Prewitt, CT., 1969. Effective ionic radii in oxides and fluorides. *Acta Crystallogr Sect B* 1969, 25: 925–946. <https://doi.org/10.1107/S0567740869003220>
- [2] Praveena, R., et al., 2017. Photoluminescence properties of Ho³⁺/Tm³⁺-doped YAGG nanocrystalline Powders, *Opt. Mater.* 72, 666-672. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.06.045>
- [3] Li, H.M., et al., 2019. Commendable Pr³⁺-activated Ba₂Ga₂GeO₇ phosphor with highbrightness white long-persistent luminescence, *J. Mater. Chem. C.* 7, 6698-6705. <https://doi.org/10.1039/C9TC01735F>
- [4] Feng, L., et al., 2017. Warm-white persistent luminescence of Lu₃Al₂Ga₃O₁₂:Pr³⁺ phosphor, *J. Rare Earths* 35, 47-52. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(16\)60172-2](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(16)60172-2)
- [5] Liou, B.T., et al., 2005. Vegard's law deviation in band gaps and bowing parameters of the wurtzite III-nitride ternary alloys, *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* 5628, 296-305. <https://doi.org/10.1117/12.575300>
- [6] Praveena, R., et al., 2016. White light generation from Dy³⁺-doped yttrium aluminium gallium mixed garnet nano-powders, *J. Lumin* 170, 262-270. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.10.012>
- [7] Nakatsuka, A., et al., 1999. Cation distribution and crystal chemistry of Y₃Al_{5-x}Ga_xO₁₂ (0 ≤ x ≤ 5) garnet solid solutions, *Acta Cryst. B* 55, 266. <https://doi.org/10.1107/S0108768198012567>
- [8] Boiko, V., et al., 2022. Size-dependent persistent luminescence of YAGG:Cr³⁺ nanophosphors. *Materials*, 15(13), 4407. <https://www.mdpi.com/1996-1944/15/13/4407#>
- [9] Laguta, V., et al., 2016. Aluminum and gallium substitution in yttrium and lutetium aluminum–gallium garnets: investigation by single-crystal NMR and TSL methods. *J. Phys. Chem. C* 120-42, 24400-24408. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b08593>
- [10] Zagorodniy, Y. O., et al., 2019. Gallium preference for the occupation of tetrahedral sites in Lu₃(Al_{5-x}Ga_x)O₁₂ multicomponent garnet scintillators according to solid-state nuclear magnetic resonance and density functional theory calculations, *J. Phys. Chem. Solids.* 126, 93-104. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2018.10.027>
- [11] Zaidi, L., et al., 2022. Effect of Ga³⁺ ions substitution on the garnet phase stability and photoluminescence properties of GLAGG: Ce solid solutions prepared via sol-gel method. *JSolid State Chem* 315, 123460. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2022.123460>

- [12] Ou, Y., et al., 2020. Luminescence tuning of Ce³⁺, Pr³⁺ activated (Y,Gd) AGG system by band gap engineering and energy transfer, *J. Rare Earths* 38, 514-522. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2020.01.001>
- [13] Katayama, Y., et al., 2017. Thermoluminescence investigation on Y₃Al_{5-x}Ga_xO₁₂:Ce³⁺-Bi³⁺ green persistent phosphors, *J. Lumin* 183, 355-359. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.11.074>
- [14] Trofimov, A.A., et al., 2022. Microstructure, luminescence and thermoluminescence of laser-sintered polycrystalline ceramic YAG:Ce scintillators, *J. Lumin* 251, 119206. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.119206>
- [15] Ou, Y., et al., 2020. Luminescence tuning of Ce³⁺, Pr³⁺ activated (Y,Gd) AGG system by band gap engineering and energy transfer, *J. Rare Earths* 38, 514-522. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2020.01.001>
- [16] Ueda, J., et al., 2015. Control of electron transfer between Ce³⁺ and Cr³⁺ in the Y₃Al_{5-x}Ga_xO₁₂ host via conduction band engineering *J. Mater. Chem. C* 3, 5642-51. <https://doi.org/10.1039/C5TC00546A>
- [17] Ueda, J., et al., 2015. Insight in the Thermal Quenching Mechanism for Y₃Al₅O₁₂:Ce³⁺ through Thermoluminescence Excitation Spectroscopy, *J. Phys. Chem. C*, 119, 25003-25008. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b08828>
- [18] Fu, S., et al., 2018. Effect of Al/Ga substitution on the structural and luminescence properties of Y₃(Al_{1-x}Ga_x)₅O₁₂:Ce³⁺ phosphors, *Opt. Mater* 75, 619-625. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.11.021>
- [19] Dorenbos, P., 2002. 5d-level energies of Ce³⁺ and the crystalline environment. IV. Aluminates and “simple” oxides, *J. Lumin.* 99, 283-299. [https://doi.org/10.1016/S0022-2313\(02\)00347-2](https://doi.org/10.1016/S0022-2313(02)00347-2)
- [20] Kamada, K., et al., 2012. Crystal growth and scintillation properties of Ce doped Gd₃(Ga,Al)₅O₁₂ single crystals, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 59, 2112-2115. <http://dx.doi.org/10.1109/TNS.2012.2197024>
- [21] Zhu, S., et al., 2019. Phase transformation and luminescence properties of Y_{2.94}Al_{5-x}Ga_xO₁₂:0.06Ce³⁺ phosphors. *Ceram Int* 45, 4964-4971. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.11.196>
- [22] Xu, J., et al., 2015. Fabrication of Ce³⁺-Cr³⁺ co-doped yttrium aluminium gallium garnet transparent ceramic phosphors with super long persistent luminescence. *Scripta Mat* 102, 47-50. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.01.029>

- [23] Ueda, J., and Tanabe, S., 2019. (INVITED) Review of luminescence properties of Ce³⁺ - doped garnet phosphors: New insight into the effect of crystal and electronic structure. *Opt. Mater*: X 100018, <https://doi.org/10.1016/j.omx.2019.100018>
- [24] An, JM., et al., 2021. New insights into phosphorescence properties of LuAGG: Long afterglow phosphor-in glass for optical data, storage. *Ceram Int*47, 3185-3194. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.09.155>
- [25] Sengar, P., et al., 2017. β -Irradiated thermoluminescence response of nanocrystalline YAGG:Pr³⁺ for radiation dosimetry *Mater. Res. Bull.* 90, 195-204. <https://doi.org/10.1016/J.MATERRESBULL.2017.03.001>
- [26] Vrubel, Ivan I., et al., 2017. Bandgap engineering in Yttrium-Aluminum Garnet with Gadoping, *Cryst. Growth Des* 17, 1863-1869. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.6b01822>
- [27] Puchalska, M., and Bilski, P., 2006. GlowFit - a new tool for thermoluminescence glow-curve deconvolution, *Radiat. Meas.* 41, 659. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2006.03.008>
- [28] McKeever, S. W. S., 1985. *Thermoluminescence of Solids*, Cambridge University Press, Cambridge, 1985. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511564994>
- [29] Rodríguez-Rojas, R.A., et al., 2005. Thermoluminescence characterization of nanocrystalline and single Y₃Al₅O₁₂ crystal exposed to b-irradiation for dosimetric applications, *Opt. Mater* 27, 1240-1244. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2004.11.017>
- [30] Upasani, M., et al., 2017. Effect of Si codoping on thermoluminescence properties of undoped and RE (RE:Ce/Tb/Pr/Eu/Yb/Nd) doped YAG phosphor under UV, and g-ray irradiation, *Opt. Mater* 73, 799e804. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.09.034>
- [31] Boiko, V., et al., 2020. Effect of Ce³⁺ concentration on persistent luminescence of YAGG:Ce³⁺, Cr³⁺,Nd³⁺ nanophosphors obtained by the co-precipitation method, *Opt. Mater* 107, 109956. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.109956>
- [32] Xiong, Z., et al., 2023. Study of thermoluminescence, photoluminescence and dosimetry for the YAGG:Ce (Y_{2.96}Al_{3.4}Ga_{1.6}O₁₂:0.04Ce) phosphor, *Appl RadiatIsotopes* 193, 110615. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2022.110615>
- [33] Shivaramu, N.J., et al., 2014. Thermoluminescence studies of γ -irradiated nanocrystalline Y₃Al₅O₁₂. *Radiat. Eff. Defects Solids.* 169 (8), 696-705. <http://dx.doi.org/10.1080/10420150.2014.922561>
- [34] Sunta, C.M., et al., 1999. Limitation of peak fitting and peak shape methods for determination of activation energy of thermoluminescence glow peaks. *Radiat. Meas.* 30, 197-201. [https://doi.org/10.1016/S1350-4487\(99\)00033-5](https://doi.org/10.1016/S1350-4487(99)00033-5)

- [35] Chen, R., et al., 2016. Evaluated thermoluminescence trapping parameters-What do they really mean? *Radiat. Meas.* 91, 21–27. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2016.04.006>.
- [36] Rivera, T., 2012. Thermoluminescence in medical dosimetry *Appl. Radiat. Isot.* 71, 30-4. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2012.04.018>
- [37] Izewska, J., and Andreo, P., 2000. The IAEA/WHO TLD postal programme for radiotherapy hospitals, *Radiother Oncol* 54, 65-72. [https://doi.org/10.1016/so167-8140\(99\)00164-4](https://doi.org/10.1016/so167-8140(99)00164-4)
- [38] Olko, P., 2010. Advantages and disadvantages of luminescence dosimetry, *Radiation Measurements* 45, 506-511. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2010.01.016>
- [39] Zhydachevskii, Ya., et al., 2015. Energy response of the TL detectors based on YAlO₃:Mn crystals, *Radiat. Meas.* 90, 262–264. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2015.12.001>
- [40] Kortov, V., 2007. Materials for thermoluminescent dosimetry: Current status and future trends, *Radiation Measurements* 42, 576-581. [doi:10.1016/j.radmeas.2007.02.067](https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2007.02.067)
- [41] Mische, E., and McKeever, S.W.S., 1989. Mechanisms of Supralinearity in lithium fluoride thermoluminescence dosimeters, *Radial. Prot. Dosim.* 29, 159-175. <https://doi.org/10.1093/oxfordjournals.rpd.a080548>
- [42] Furetta, C., 2003. *Handbook of Thermoluminescence*.
- [43] Furetta, C., 2010. *Handbook of Thermoluminescence*. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore.
- [44] Chen, R., Pagonis, V., 2011. *Thermally and Stimulated Luminescence. A Simulation Approach*. A John Wiley & Sons, Ltd., Publication. <https://doi.org/10.1002/9781119993766.indauth>
- [45] McKeever, S.W.S., Moscovitch, M., Townsend, P.D., 1995. *Thermoluminescence Dosimetry Materials: Properties and Uses*. Nuclear Technology Publishing, Ashford, Kent, UK. [ID:137341759](https://doi.org/10.1002/9781119993766.indauth)
- [46] Cruz-Zaragoza, E., González, P.R., Azorín, J., Furetta, C., 2011. Heating rate effect on thermoluminescence glow curves of LiF:Mg,Cu,P+PTFE phosphor. *Appl. Radiat. Isot.* 69, 1369–1373. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2011.05.033>
- [47] Garlick, G.F.J., Gibson, A.F., 1948. The electron trap mechanism of luminescence in sulphide and silicate phosphors. *Proc. Phys. Soc.* 60, 574–590. <https://doi.org/10.1088/0959-5309/60/6/308>

- [48] You, F., Bos, A. J. J., Shi, Q., Huang, S. and Dorenbos, P., 2011. Electron transfer process between Ce³⁺ donor and Yb³⁺ acceptor levels in the bandgap of Y₃Al₅O₁₂ (YAG). *J. Phys. Condens. Matter* 23, 215502 (6pp). [doi:10.1088/0953-8984/23/21/215502](https://doi.org/10.1088/0953-8984/23/21/215502)
- [49] González, P.R., Azorín, J., Furetta, C., 2022. Effect of heating rate on MgB₄O₇:Tm,Dy glow curve and its kinetic parameters calculated with different methods. *applied radiation and isotopes* 183, 110153. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2022.110153>
- [50] Lushchik, C.B., 1956. The investigation of trapping centers in crystals by the method of thermal bleaching. *Sov. Phys. - JETP* 3, 390–399. <https://www.researchgate.net/publication/308983756>
- [51] Halperin, A., Braner, A., 1960. Evaluation of thermal activation energies from glow curves. *Phys. Rev.* 117, 408–415. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.117.408>
- [52] Chen, R., 1969a. On the calculation of activation energies and frequency factors from glow curves. *J. Appl. Phys.* 40 (2), 570–585. <https://doi.org/10.1063/1.1657437>
- [53] Chen, R., 1969b. Glow curves with general order kinetics. *J. Electrochem. Soc.* 116 (9), 1254–1257. <https://doi.org/10.1149/1.2412291>
- [54] Booth, A.H., 1954. Calculation of electron trap depths from thermoluminescence maxima. *Can. J. Chem.* 32 (2), 214–215. <https://doi.org/10.1139/v54-027>
- [55] Bohun, A., 1954. Thermoemission und photoemission von natriumchlorid. *Czech. J. Phys.* 4 (1), 91–93. <https://doi.org/10.1007/BF01688114>
- [56] Hoogenstraaten, W., 1958. Electron traps in zinc-sulphide phosphors. *Philips Res. Rep.* 13, 515–693.

Chapitre IV

Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter les résultats expérimentaux et les discussions relatives à l'étude de l'effet de la variation de la teneur en Ga sur la microstructure et les propriétés de photoluminescence (PL) des échantillons de $\text{Lu}_{2.97}\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.03}$ ($\text{LuAGG}:\text{Ce}^{3+}$) synthétisés par la méthode sol-gel. L'étude de la réponse en thermoluminescence (TL) du $\text{LuAGG}:\text{Ce}^{3+}$ exposé à des particules β , la reproductibilité, le fading et la luminescence stimulée optiquement (OSL) sont également étudiées afin de déterminer la composition qui offre les meilleurs caractéristiques TL pour une application en dosimétrie, en particulier dans divers domaines cliniques et à des fins variées.

IV.1. Etude structurale par diffraction des rayons X de $\text{LuAGG}:\text{Ce}^{3+}$

La technique de diffraction des rayons X (DRX) est une méthode essentielle pour la caractérisation de la structure d'un matériau et l'identification de ses phases cristallines. Afin d'étudier l'effet de la substitution du Ga sur la structure cristalline du $\text{LuAG}:\text{Ce}^{3+}$, les diffractogrammes X correspondants sont explorés. Comme le montre la **Figure IV.1 (a)**, l'ensemble des pics de diffraction des échantillons coïncide avec la fiche standard JCPDS n° 98-002-3846, ce qui confirme la formation d'une seule phase de structure cubique appartenant au groupe spatial Ia-3d. Aucun pic de diffraction supplémentaire provenant d'incorporation des ions Ga^{3+} n'a été observé, ce qui laisse supposer que les ions Ga^{3+} n'ont pas d'impact significatif sur la structure cristalline du $\text{LuAG}:\text{Ce}^{3+}$. Les intensités des pics de diffraction ont diminuées, ce qui indique une détérioration de la cristallinité lorsque le rapport de substitution Ga/Al augmente. On observe aussi d'après la figure, que les pics de diffraction se sont décalés progressivement vers des angles de diffraction plus petits, cela est expliqué par le fait que le rayon ionique du cation Ga^{3+} (0.62 Å) est plus grand par rapport à celui du cation Al^{3+} (0.54 Å). Etant donné que le cation Ga^{3+} avec un plus grand rayon (0.62 Å) occupe le site du cation Al^{3+} de rayon inférieur (0.54 Å). Cela est clairement visible dans la région agrandie (32.5°-35°) de la **Figure IV.1 (b)**. Un comportement similaire est observé dans plusieurs études antérieures [1-4].

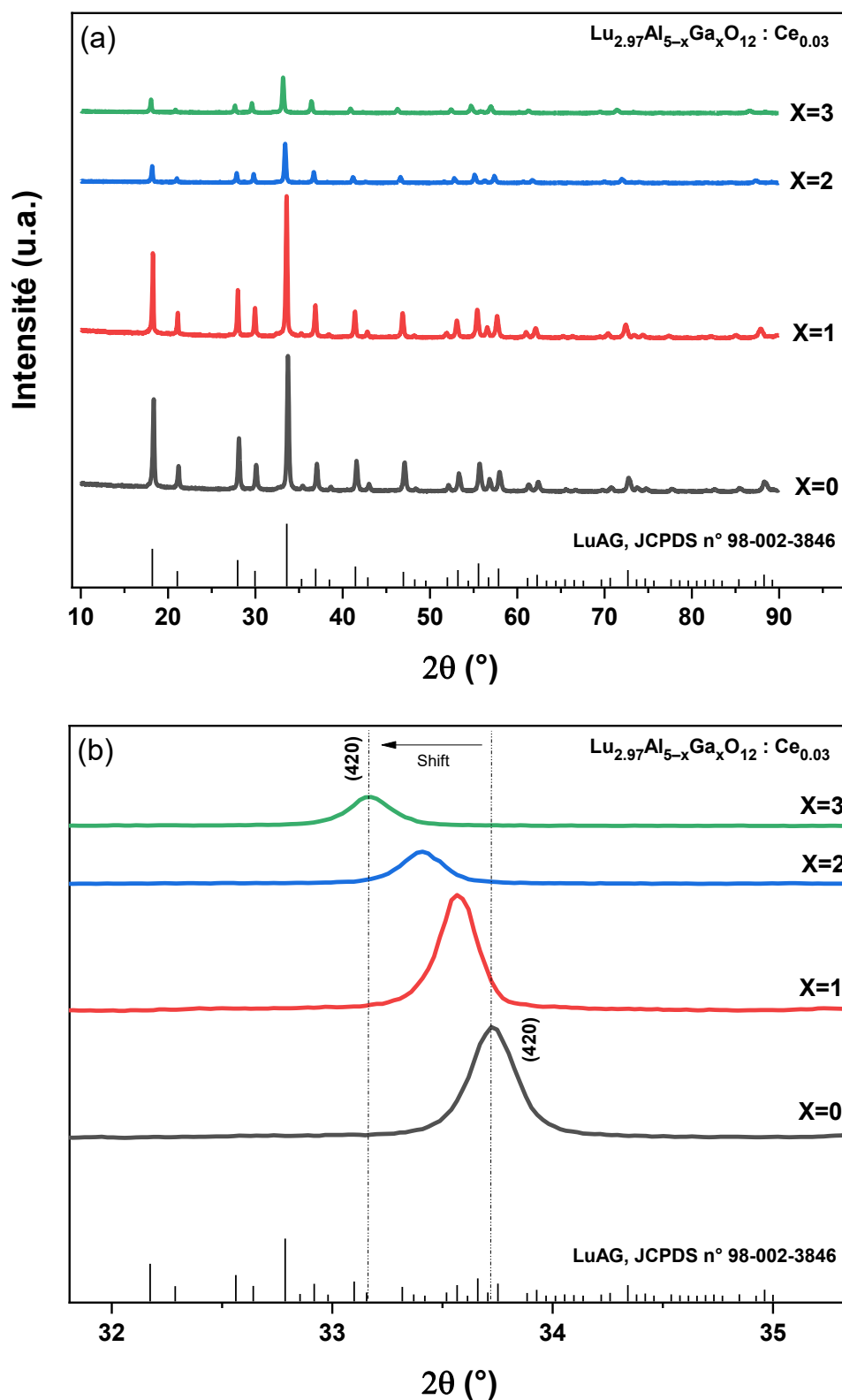


Figure. IV.1. (a) Diffractogrammes X des échantillons de Lu_{2.97}Al_{5-x}Ga_xO₁₂:Ce_{0.03} préparés avec différentes teneurs en Ga et recuits à 1100°C pendant 3h. (b) Décalage du pic le plus intense (420).

La **Figure IV.2** présente les résultats de l'affinement Rietveld par diffraction des rayons X des échantillons LuAG:Ce³⁺ (x = 0) en utilisant le logiciel Fullprof Suite.

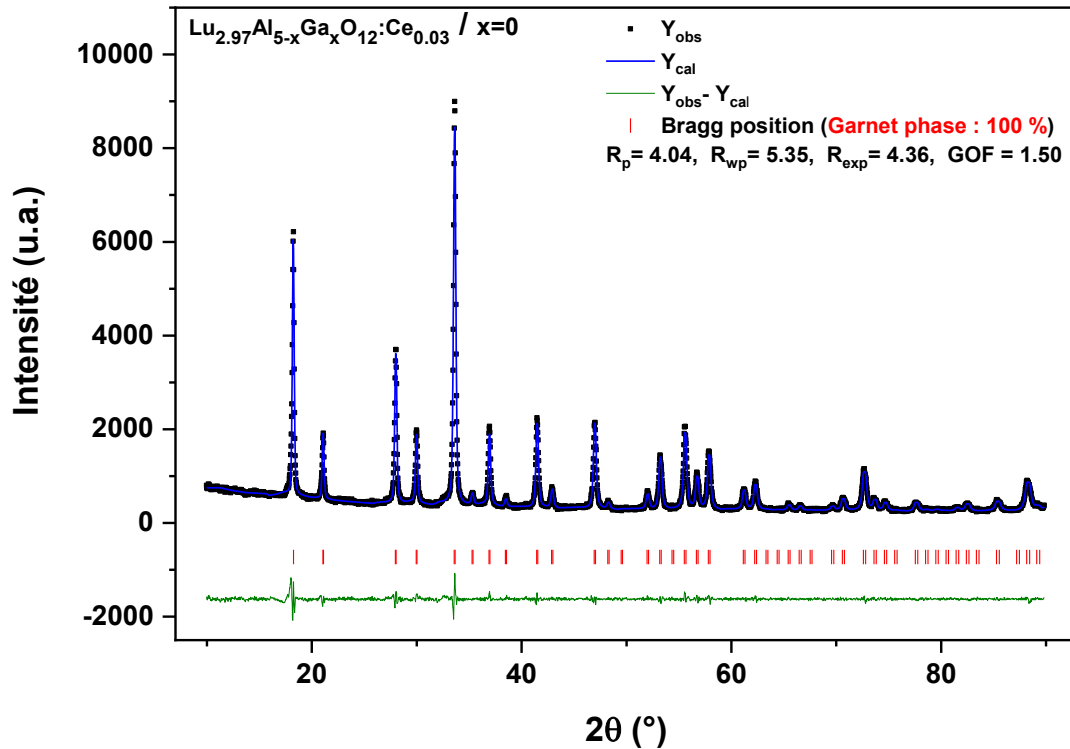


Figure IV.2. Exemple d'affinement Rietveld de l'échantillon de Lu_{2.97}Al₅O₁₂:Ce_{0.03} à 1100°C.

Les paramètres structuraux affinés du LuAGG:Ce³⁺ synthétisé sont résumés sur le **Tableau IV.1**. Les facteurs de fiabilité obtenus (R_p , R_{wp} , R_{exp}) indiquent que les résultats sont fiables et aucune phase d'impureté n'est observée, la faible valeur de GOF révèle une bonne qualité d'ajustement. De plus, un affinement Rietveld a également été réalisé pour étudier l'influence de la substitution du Ga³⁺ sur les paramètres structuraux. L'augmentation de la teneur en Ga entraîne une expansion graduelle des paramètres de maille, passant de 11.92 Å pour x = 0 à 12.11 Å. Kim et ses collaborateurs ont également observé une expansion similaire pour les échantillons Lu₃Al_{5-x}Ga_xO₁₂:Ce³⁺,Cr³⁺ préparées par la méthode de sol-gel combustion (SGC). Le paramètre de maille obtenu passe de a = 11.91 Å pour x = 0 Ga à a = 12.09 Å pour x = 3 Ga [5]. Les résultats présentés sur le **Tableau IV.1** indiquent également une augmentation significative de la taille des cristallites, passant de 49.24 nm à x = 0 à 75.71 nm à x = 3. En effet, l'introduction des ions Ga³⁺ avec un rayon ionique plus grand que celui d'Al³⁺ induit une distorsion du réseau. Cela est confirmé par les valeurs de contrainte qui augmentent avec l'augmentation de la teneur en Ga (**Tableau IV.1**).

Tableau IV.1. Paramètres structuraux des échantillons $\text{Lu}_{2.97}\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.03}$ déterminés par la méthode de Rietveld avec différents teneurs en Ga.

$\text{Lu}_{2.97}\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.03}$	$x = 0$	$x = 1$	$x = 2$	$x = 3$
R_p	4.04	4.58	6.97	8.04
R_{wp}	5.35	6.06	8.98	10.4
R_{exp}	4.36	4.40	8.64	8.85
GOF	1.50	1.89	1.08	1.39
Paramètres de la maille a (Å)	11.926	11.981	12.042	12.118
Volume de la maille V (Å³)	1696.314	1719.791	1746.190	1779.808
Taille des cristallites D_R (nm)	49.24	75.23	73.31	75.71
Microcontraintes ε (%)	28.65	31.15	32.25	36.17

IV.2. Analyse par photoluminescence

Les spectres d'excitation et d'émission des échantillons $\text{LuAGG}:\text{Ce}^{3+}$ à différents teneurs en Ga sont représentés sur la **Figure IV.3**. D'après les spectres d'excitation, tous les échantillons présentent un profil similaire des spectres d'excitation mesurés pour une longueur d'onde d'émission $\lambda_{em} = 550$ nm. La bande observée dans la gamme allant 200 et 260 nm peut être attribuée à l'absorption de la matrice. Les spectres d'excitation présentent deux larges bandes dans la gamme 390 à 485 nm et de 325 à 380 nm, correspondant aux transitions des doublets de l'état fondamental ($^2F_{7/2}$ et $^2F_{5/2}$) vers le premier et le deuxième niveau excité 5d ($5d_1$, $5d_2$) [6]. Avec une augmentation de la teneur en Ga, les bandes d'absorption $5d_1$ se déplacent vers des longueurs d'onde plus courtes (décalage vers le bleu) allant de 450 à 434 nm ; tandis que la bande $5d_2$ est décalée vers des longueurs d'onde plus élevées dans la gamme 353 à 360 nm. Ce qui indique que la substitution de Ga entraîne une modification dans la division du champ cristallin des ions Ce^{3+} [7, 8].

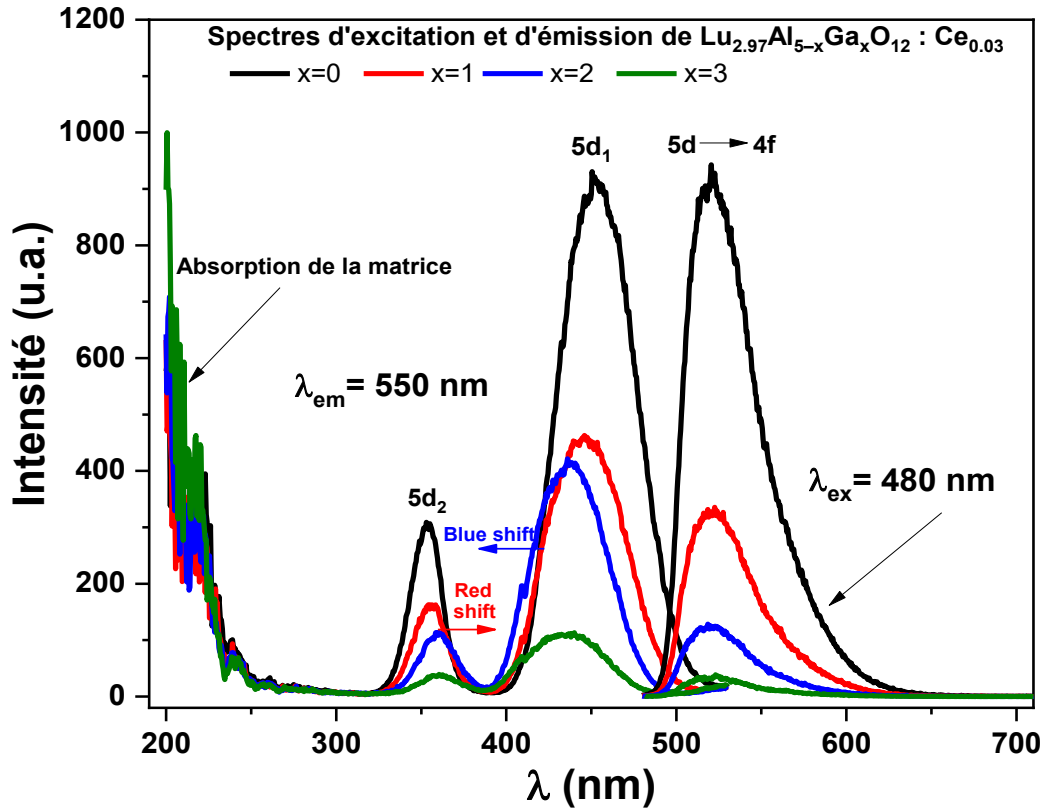


Figure IV.3. Spectres d'excitation et d'émission des échantillons préparés avec différentes teneurs en Ga.

Lors de l'excitation à 480 nm, les spectres d'émission présentent une large bande verte-jaune centrée à environ 520 nm, associée aux transitions $5d \rightarrow 4f$ (${}^2F_{5/2, 7/2}$) [9, 10]. L'intensité d'émission est fortement influencée par la variation de la teneur en Ga^{3+} . On observe une diminution de l'intensité jusqu'à atteindre un minimum pour l'échantillon préparé avec $x = 3$ Ga. Cela peut être attribué au rétrécissement de la bande interdite, qui est le résultat de la substitution des ions Ga^{3+} . Katelnikovas et ses collaborateurs [11] ont étudié les effets de la substitution du Ga sur la bande interdite de $Lu_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}$ et ont conclu que la bande interdite diminue avec l'augmentation de la teneur en Ga, passant de 56.500 cm^{-1} pour $x = 0$ à 50.800 cm^{-1} pour $x = 3$. Par conséquent, le niveau le plus bas de $5d$ se rapproche de la bande de conduction (CB), augmentant ainsi la probabilité d'ionisation thermique.

IV.3. Etude des propriétés de thermoluminescence

IV.3.1 Courbe de TL des échantillons LuAGG:Ce

Les courbes de TL des échantillons $\text{Lu}_{2.97}\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.03}$, obtenues après une exposition à une dose de particules β de 50 Gy sont représentées sur la **Figure IV.4**. Nous avons constaté que l'augmentation de la teneur en Ga affecte significativement le décalage, la forme et l'intensité des courbes de TL. L'encart de la **Figure IV.4** montre clairement que la température du pic des courbes de TL pour l'échantillon $x = 0$ Ga est nettement centrée à 265 °C. Cependant, avec une augmentation de la teneur en Ga à $x = 1, 2$ et 3 , on observe un remarquable décalage de la température du pic vers des températures plus basses de 200, 100 et 80 °C, respectivement.

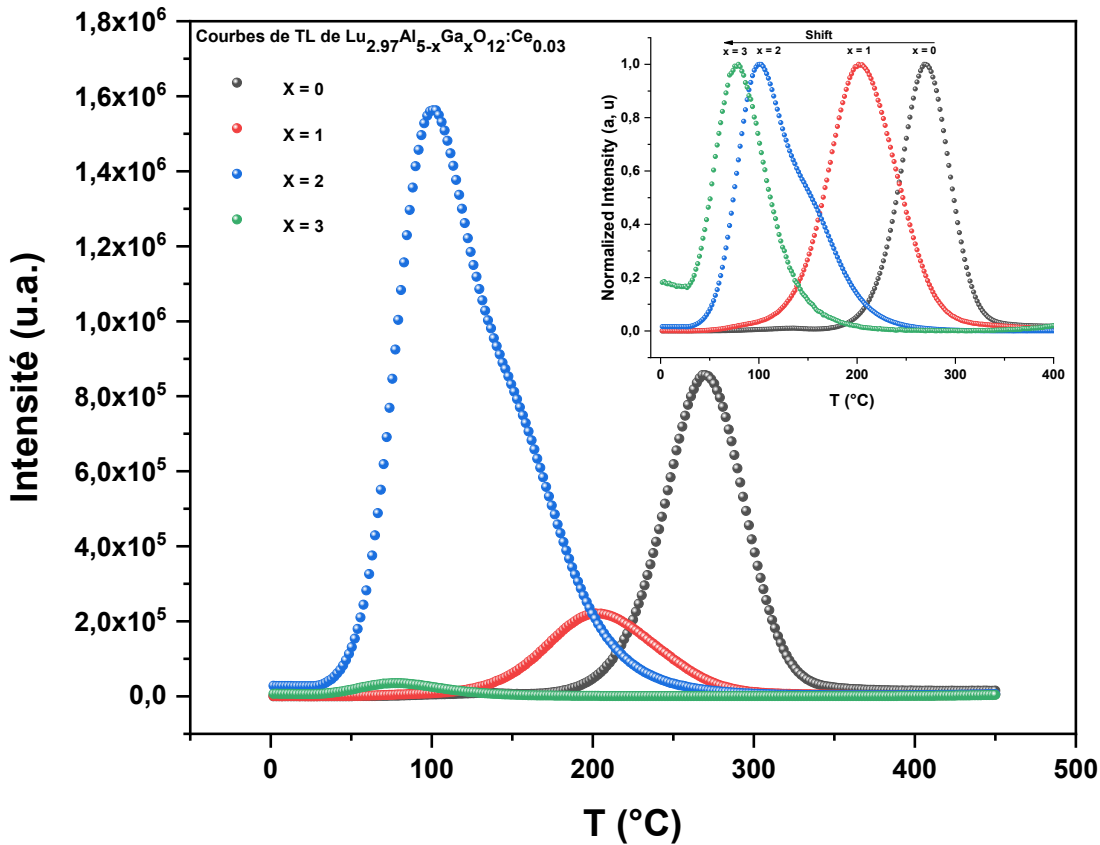


Figure IV.4. Courbes de TL des échantillons $\text{Lu}_{2.97}\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.03}$ irradiés avec des particules β de 50 Gy.

Des études ont montré que la substitution de Ga dans la matrice LuAG entraîne une réduction de la bande interdite (E_g) [12, 13]. Cette substitution conduit à une diminution du bas de la bande de conduction (BC), réduisant ainsi l'écart d'énergie (E_g) entre la BC et les niveaux de pièges peu profonds dans la matrice LuAG:Ce, comme il est indiqué sur la **Figure IV.5**. Par

conséquent, l'ensemble de la courbe de TL se déplace vers des températures plus basses lors de l'incorporation de Ga. Des comportements similaires sont observés dans différentes matrices, telles que $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}:Ce^{3+}-Bi^{3+}$ [14], $Y_{2.99}Al_{5-x}Ga_xO_{12}:0.01Pr^{3+}$ [15] et $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}:Cr^{3+}$ [16]. En outre, les courbes de TL des échantillons synthétisés avec $Ga = 0, 1$ et 3 ont présenté une forme similaire. Cependant, l'échantillon préparé avec $x = 2$ Ga a montré une courbe de TL superposée, indiquant la possibilité de formation de pièges supplémentaires.

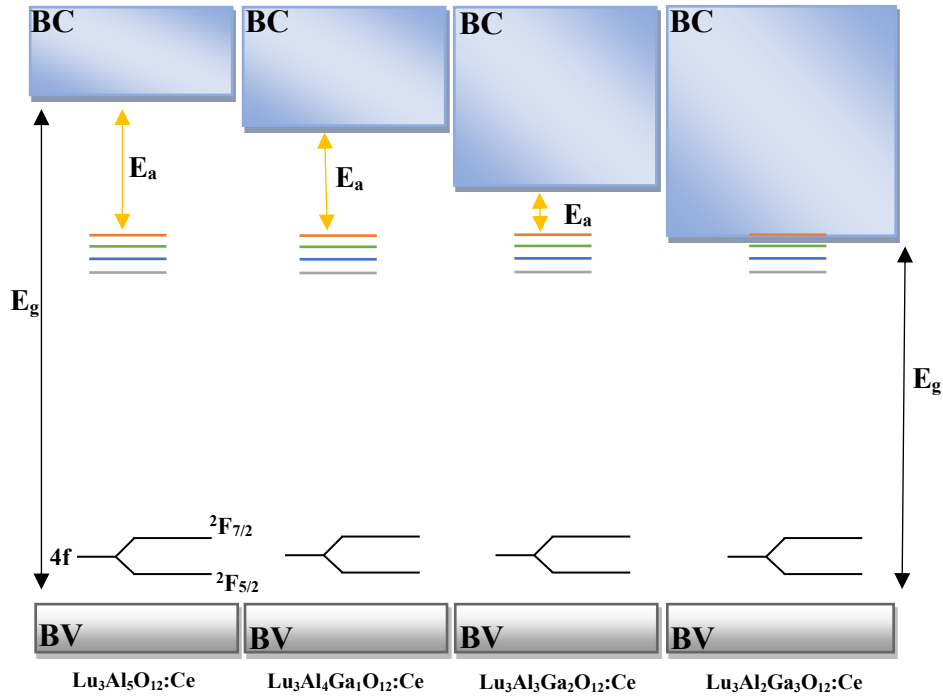


Figure IV.5. Variation de la bande interdite et du niveau de piège en fonction de la teneur en Ga.

Afin d'étudier l'effet de l'augmentation de la teneur en Ga sur les paramètres cinétiques des échantillons $Lu_{2.97}Al_{5-x}Ga_xO_{12}:Ce_{0.03}$, les résultats expérimentaux des courbes de TL sont analysés à l'aide du logiciel GlowFit basé sur le modèle de Randall-Wilkins (cinétique de premier ordre) [17]. La **Figure IV.6** illustre un exemple du processus d'ajustement avec le logiciel GlowFit pour un échantillon préparé avec $x = 1$ Ga, indiquant quatre (4) pics TL à 463, 480, 513 et 563 K avec un facteur de mérite (FOM) égale à 1.22 %.

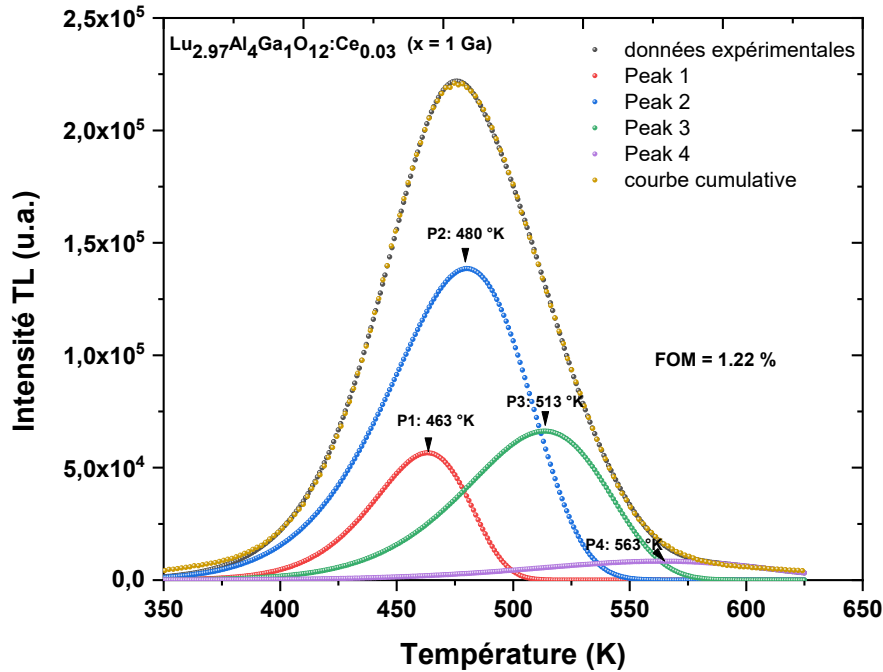


Figure IV.6. Pics de déconvolution de $\text{Lu}_{2.97}\text{Al}_4\text{Ga}_1\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.03}$ obtenus avec le logiciel GlowFit.

Le **Tableau IV.2** résume les valeurs calculées de la température du pic (T_{max}), de l'énergie d'activation (E) et du facteur de fréquence (s) correspondant à chaque pic individuel pour tous les échantillons préparés en utilisant les équations suivantes rapportées par Chen et ses collaborateurs [18].

$$E = \left(\frac{T_m}{500} \right) \quad (\text{IV.1})$$

$$\frac{\beta E}{kT_m^2} = s \cdot \exp \left(-\frac{E}{kT_m} \right) \quad (\text{IV.2})$$

Les résultats présentés sur le **Tableau IV.2** montrent que l'augmentation de la teneur en Ga dans la matrice LuAG:Ce entraîne une diminution de l'énergie d'activation (E), allant de 1.15 eV à 0.65 eV. Cela indique qu'avec des faibles teneurs en Ga, il existe une barrière énergétique plus élevée pour la libération des électrons (dépiégeage) et la production ultérieure de lumière par incandescence. Par conséquent, les électrons rencontrent plus de difficulté à franchir cette barrière. En revanche, la barrière d'énergie est considérablement réduite pour une teneur en Ga élevée. Ce comportement observé confirme une réduction de la bande interdite (gap) avec l'augmentation de la teneur en Ga. D'autre part, en maintenant la même teneur en Ga, une augmentation de E est observée. Par exemple, cela varie de 1.06 à 1.15 eV pour l'échantillon préparé avec $x = 0$ Ga et de 0.65 à 0.78 eV pour celui préparé avec $x = 3$ Ga. Les valeurs

calculées de E pour les électrons piégés correspondent bien à celles rapportées dans la littérature pour les matériaux hôtes tels que le YAG non dopés [19], le YAG:Ce [20, 21] et le YAGG:Ce [22]. Également, le facteur de fréquence calculé pour chaque pic individuel se situe dans la plage de 10^{11} . Ces valeurs calculées sont en accord avec les résultats rapportés dans plusieurs études [23, 24].

Tableau IV.2. Paramètres cinétiques des échantillons $\text{Lu}_{2.97}\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.03}$ après une exposition avec des particules β de 50 Gy déterminés avec le logiciel GlowFit.

Ga content	Parameters	FOM	P1	P2	P3	P4
x = 0	T_m (K)	0.23	530.25	547.36	563.59	575.66
	E_a (eV)		1.06	1.09	1.13	1.15
	S (s^{-1})		1.54 E+11	1.49 E+11	1.44 E+11	1.41 E+11
x = 1	T_m (K)	1.22	463.29	480.17	513.49	563.61
	E_a (eV)		0.93	0.96	1.03	1.13
	S (s^{-1})		1.76 E+11	1.70 E+11	1.59 E+11	1.44 E+11
x = 2	T_m (K)	3.53	361.50	381.50	409.90	439.90
	E_a (eV)		0.72	0.76	0.82	0.88
	S (s^{-1})		2.25 E+11	2.13 E+11	1.99 E+11	1.85 E+11
x = 3	T_m (K)	3.97	323.3	343.1	361	388.4
	E_a (eV)		0.65	0.68	0.72	0.78
	S (s^{-1})		2.51 E+11	2.37 E+11	2.25 E+11	2.09 E+11

En se basant sur les caractéristiques des dosimètres TLD rapportées par Kortov [25], il est intéressant de noter que les échantillons préparés avec $x = 0$ et 1 Ga présentent des pics TL les plus intenses à 269 °C et 209 °C, respectivement. Cela révèle que ces échantillons sont particulièrement bien adaptés aux applications de dosimétrie. Cependant, pour les échantillons préparés avec $x = 2$ et 3 Ga, il convient de noter que le pic le plus intense est observé à 100 °C et 80 °C, respectivement, correspondant aux pièges adaptés pour obtenir d'excellentes propriétés de luminescence persistante ou d'AfterGlow (AG). Dans des études récentes, les matrices grenats préparées avec différents rapports Al/Ga ont montré des résultats prometteurs pour le développement de matériaux de luminescence à longue persistance [26]. Après l'exposition aux rayonnements, les électrons piégés à des niveaux peu profonds sont excités thermiquement vers la bande de conduction à environ la température ambiante, puis se recombinent pour donner une luminescence persistante (LP), également appelée AG. Par conséquent, la lecture doit être effectuée juste après l'exposition aux rayonnements, ce qui peut être une méthode pratique pour les mesures de dose in situ, in vivo et en temps réel [17]. De plus, l'instrument de mesure LP est simple car il ne nécessite pas de processus de chauffage

pour la luminescence comme dans le cas des TLD, ce qui en fait une méthode rentable et donc bénéfique en physique médicale.

IV.3. 2. Réponse en dose des échantillons LuAGG:Ce

Afin d'étudier les propriétés dosimétriques des échantillons $\text{Lu}_{2.97}\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.03}$ ($x = 0$ à 3), ces derniers sont exposés à différentes doses de particules β , allant de 0.125 à 100 Gy. La **Figure IV.7** montre la variation de l'intensité TL en fonction de la température pour différentes doses d'irradiation. A partir de cette Figure, nous avons observé que, pour tous les échantillons, les courbes de TL ne présentaient aucun changement de forme et/ou de décalage du pic TL. Cette observation confirme que les courbes TL suivent une cinétique de premier ordre. D'ailleurs, une nette proportionnalité entre les valeurs de dose et l'intensité enregistrée pour la courbe de TL est observée pour toutes les teneurs en Ga. Ce comportement est particulièrement lié au nombre d'électrons piégés libérés. À mesure que la dose de particules β augmente, un plus grand nombre de paires électron-trou sont générées et piégées dans le réseau hôte. Par conséquent, lors de l'analyse de TL, un plus grand nombre d'électrons piégés sont libérés, entraînant une augmentation de l'intensité de la courbe de TL. L'évolution de l'intégral de TL en fonction de la dose de particules β pour tous les échantillons est présentée sur la **Figure IV.8**. Pour $x = 0$ et 1 Ga, un comportement linéaire de l'intégral de TL allant de 0.125 à 100 Gy est clairement observé (encart de la **Figure IV.8 (a) et (b)**), avec des coefficients de corrélation de 0.995 et 0.997 respectivement. De plus, une corrélation linéaire parfaite est observée pour des doses allant de 0.125 à 10 Gy, avec des valeurs de R^2 de 0.9997 et 0.9995 pour $x = 0$ et 1 respectivement. Ces résultats confirment parfaitement le potentiel d'application de ces matériaux en radiothérapie. Cependant, pour les échantillons préparés avec $x = 2$ et $x = 3$, la zone de linéarité se limite aux doses comprises entre 0.125 à 10 Gy, avec des coefficients de corrélation de 0.997 et 0.9837 respectivement (voir l'encart de la **Figure IV.8 (c) et (d)**). Au-delà de ces doses, la réponse TL affiche un comportement clairement sous-linéaire, ce qui constitue un inconvénient pour les matériaux TL lors de l'estimation des doses élevées.

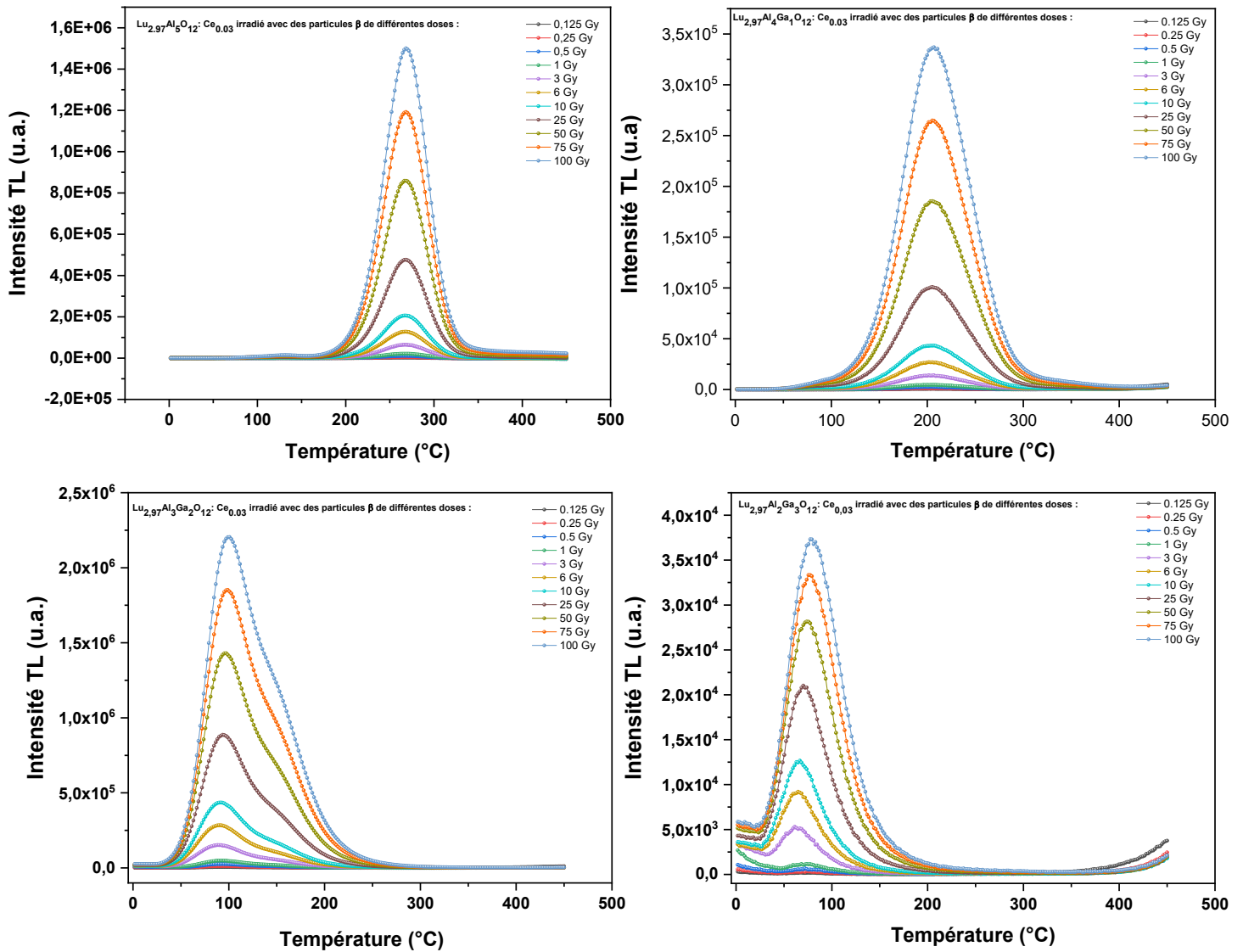


Figure IV.7. Courbes de TL de $\text{Lu}_{2,97}\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0,03}$ irradiés avec différentes doses de particules β .

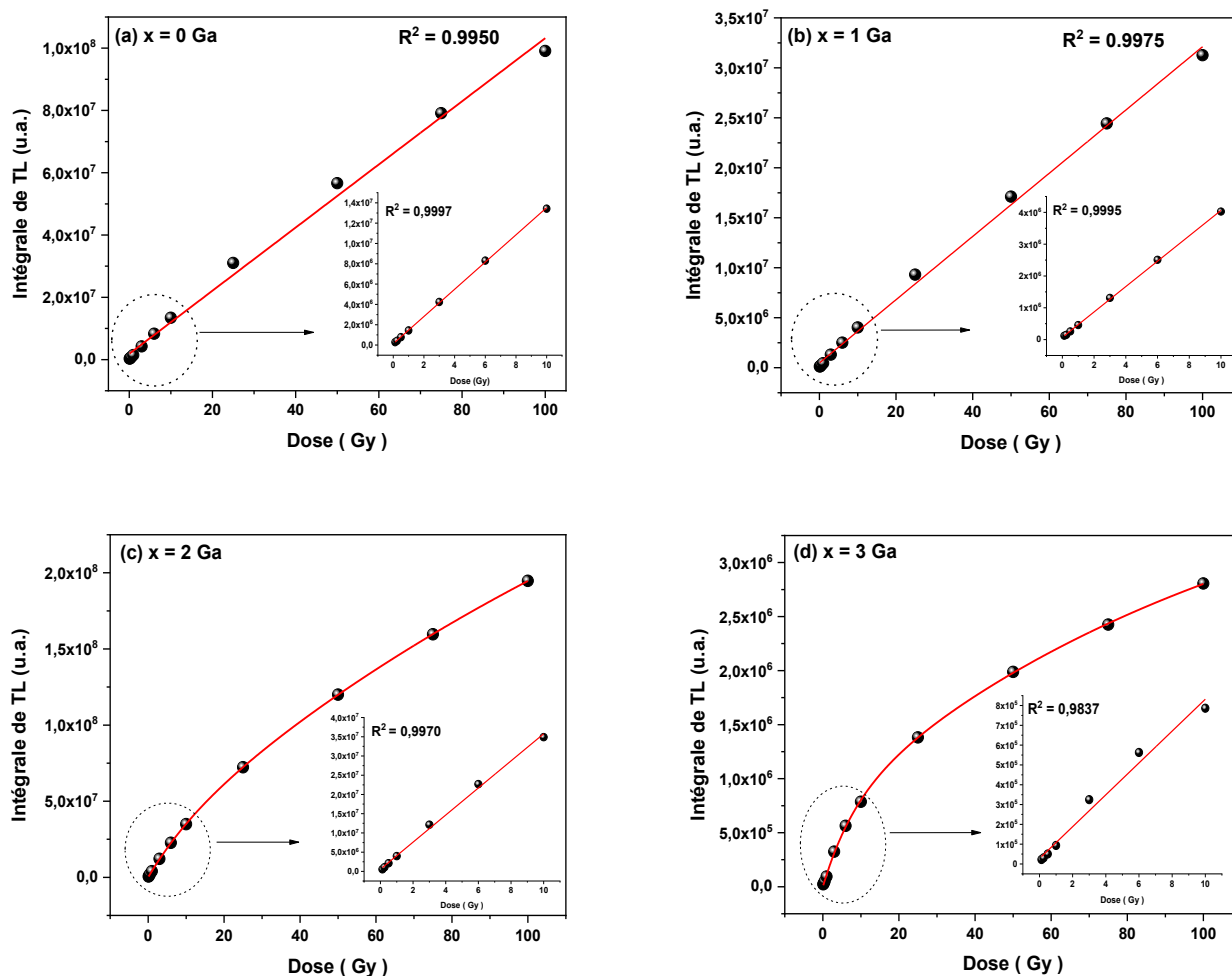


Figure IV.8. Réponses en dose de $\text{Lu}_{2.97}\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.03}$ irradié avec différentes doses de particules β .

IV.3.3. Étude de la reproductibilité et la répétabilité des échantillons

Un autre critère important à considérer lors du choix d'un matériau de dosimétrie est la reproductibilité de ses résultats. Un dosimètre de haute qualité doit afficher des lectures TL constantes sur plusieurs cycles. Par conséquent, la reproductibilité des échantillons a été évaluée dans des conditions identiques d'exposition. Les dix (10) échantillons sont irradiés avec une dose de 5 Gy, et la mesure est répétée (10) fois consécutives. Le signal est réinitialisé après chaque lecture, car il est constaté qu'une seule lecture suffit à effacer la TL induite par l'irradiation, éliminant ainsi le besoin de recuit préalable à l'irradiation. Les résultats sont présentés sur la **Figure IV.9**. A partir de cette figure, nous observons une excellente stabilité pour les échantillons avec les teneurs $x = 0$ Ga, $x = 1$ Ga et $x = 2$ Ga, avec des écarts d'environ 0.6 %, 1.4 % et 1.5 %, respectivement. Tandis que, pour $x = 3$ Ga, l'écart atteint 7.7 %. Nous

en déduisant que les échantillons avec $x = 0$ et 1 Ga peuvent être considérés comme des matériaux de dosimétrie fiables. En ce qui concerne $x = 2$ Ga, bien qu'il présente une bonne reproductibilité, il ne répond pas à d'autres critères pour être considéré comme un matériau dosimétrique fiable. Quant à l'échantillon $x = 3$ Ga, son écart significatif par rapport à la valeur la plus élevée indique qu'il ne convient pas non plus comme matériau de dosimétrie approprié.

Afin de vérifier la répétabilité de la réponse TL à des fins dosimétriques, nous avons présenté comme exemple la teneur en Ga ($x = 0$) qui est illustré sur la **Figure IV.10**, nous avons observé que la forme et la structure des courbes de TL restent inchangées pour les (10) lectures. Il est assez évident, d'après la figure, que l'intensité du pic est presque la même pour toutes les lectures. Par conséquent, le matériau en question présente une excellente répétabilité.

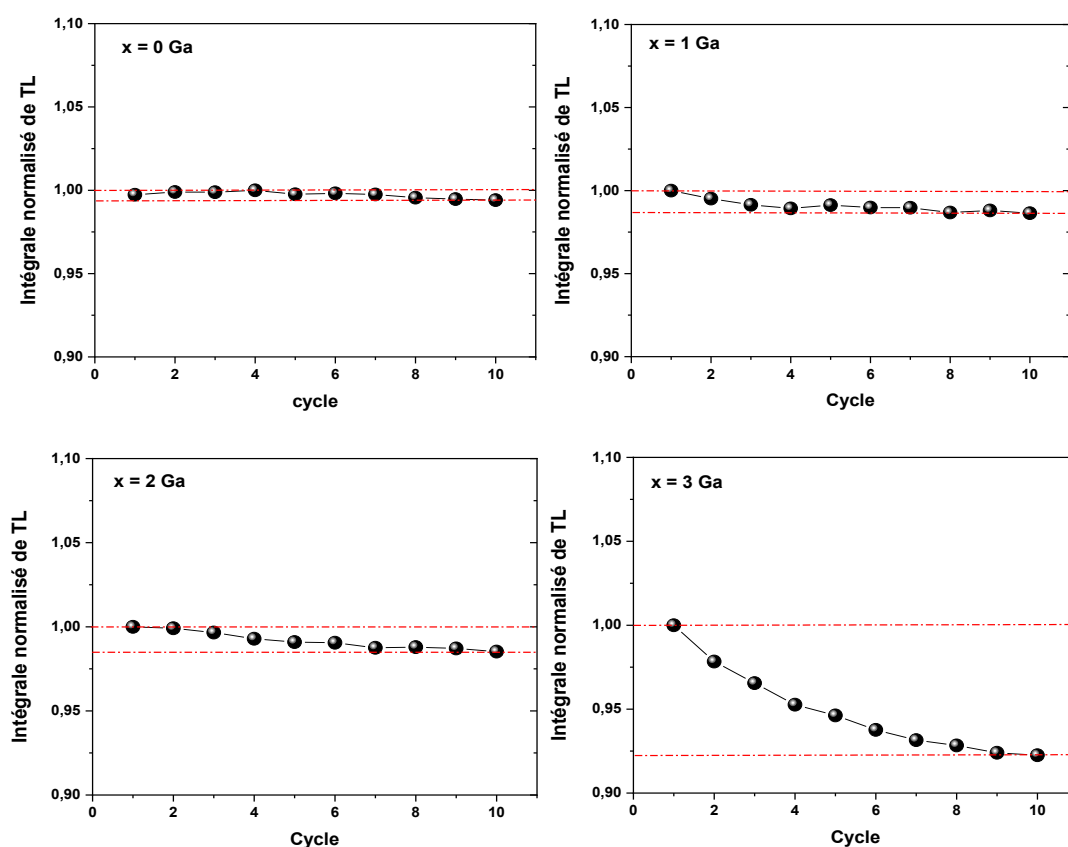


Figure IV.9. Reproductibilité de l'intégrale de TL de $\text{Lu}_{2.97}\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.03}$ irradiés avec 5 Gy.

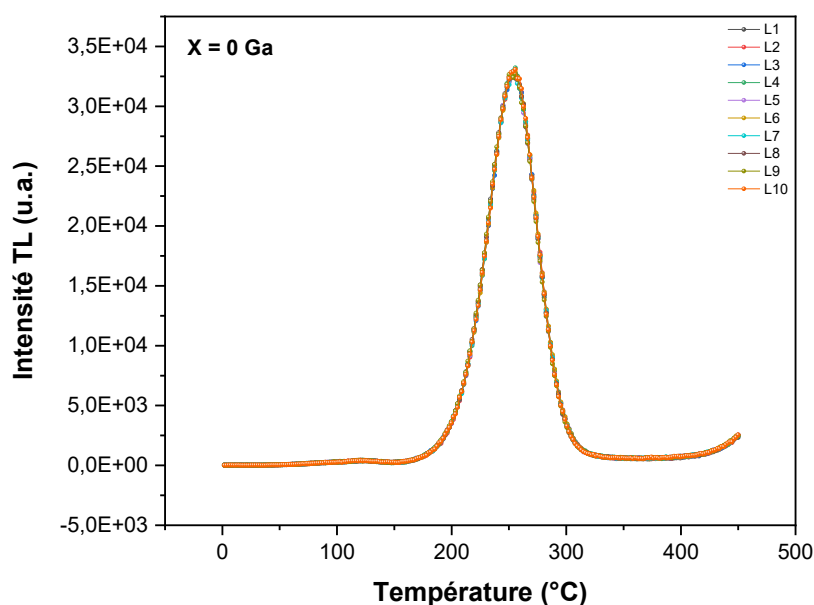


Figure IV.10. Répétabilité des réponses des échantillons $\text{Lu}_{2,97}\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0,03}$ irradiés avec des particules β de 5 Gy.

IV.3.4. Fading des échantillons LuAGG:Ce

Le terme « fading », dans le contexte des applications dosimétriques, désigne la perte involontaire d'informations latentes dans un matériau, principalement due à l'influence thermique. Cette caractéristique revêt une importance significative pour les matériaux de TL. Dans cette étude, tous les échantillons sont soumis à une irradiation avec des particules β de 50 Gy pendant 128 heures. Après chaque irradiation, les échantillons sont maintenus dans l'obscurité jusqu'à l'acquisition de la lecture TL. Ensuite, les intensités intégrées normalisées sont tracés en fonction du temps pour différentes teneurs en Ga, comme illustré sur la **Figure IV.11**. Pour l'échantillon préparé avec $x = 0$ Ga, une réduction initiale d'environ 38 % est observée dans la première heure. Au cours des 24 heures suivantes, une diminution de 86 % est enregistrée. Par la suite, le signal TL s'est stabilisé, montrant une diminution plus lente avec des intensités de pic principales d'environ ~ 103 unités arbitraires. La décroissance entre les courbes de TL correspondant à 24 heures et 128 heures est estimée à environ ~ 9 %. Après 128 heures, le fading est évalué à environ 95 %. En outre, pour $x = 1$ Ga, après une période de stockage d'une heure, il est évident que la perte de signal est presque identique à celle de $x = 0$, soit environ 40 %. Au cours des 24 heures suivantes, l'extinction initiale d'intensité TL est évaluée à environ 73 % et a commencé à tendre vers la stabilisation jusqu'à 128 heures avec une perte d'intensité de 10 %. L'extinction totale d'intensité entre la valeur initiale et celle correspondant

à 128 heures est calculée à 84 %. Par conséquent, pour $x = 2$ Ga, l'extinction d'intensité est plus importante, atteignant 62 % après seulement 1 heure. Après 24 heures, l'intensité TL subit une perte substantielle de 89 %.

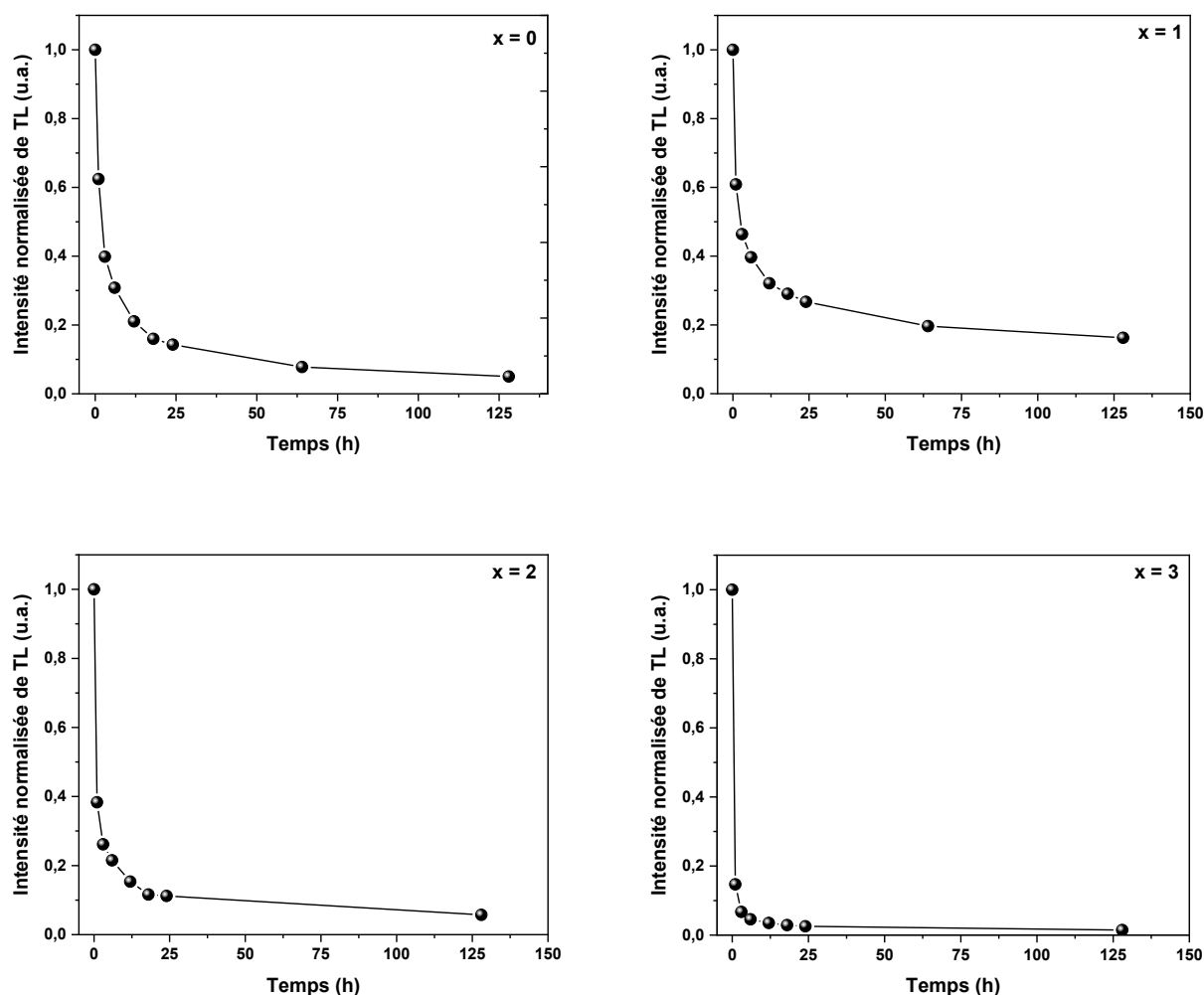


Figure IV.11. Fading de la TL pour une irradiation avec des particules β de 50 Gy.

Au bout de 128 heures, l'intensité TL, comparée à l'intensité TL initial, a diminué d'environ 94 %. De plus, pour $x = 3$ Ga, il est évident qu'il présente la décroissance la plus prononcée d'intensité TL. Au cours de la première heure, une perte d'environ 85 % est observée, et à partir de 3 heures, l'intensité TL approche un niveau de fond. Sur la base de ces résultats, il est clair que les échantillons préparés avec $x = 0$ et 1 Ga sont mieux adaptés aux applications de dosimétrie par thermoluminescence. Tandis que, les échantillons préparés avec $x = 2$ et 3 Ga ne peuvent pas être considérés comme des matériaux TL efficaces.

IV.4. Étude des propriétés OSL des échantillons

La **Figure IV.12 (a-d)** illustre les courbes de décroissance IR-OSL des échantillons $\text{Lu}_{2.97}\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.03}$, préparés avec différents teneurs en Ga ($x = 0, 1, 2$ et 3) et mesurés avec une intensité lumineuse constante. Les spectres OSL obtenus peuvent être décomposés en deux exponentielles selon la formule suivante [27] :

$$I(t) = A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2} + y_0 \quad (\text{IV.3})$$

Où : A_1, A_2 représentent les amplitudes des courbes, τ_1 et τ_2 correspondent aux constantes du temps de décroissance rapide et lente respectivement, y_0 est le décalage de la ligne de base provenant des coïncidences aléatoires. Nous avons également déterminé l'intensité de ces composantes en utilisant les équations.

$$I_1 = \frac{A_1 \tau_1}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2} \quad \text{et} \quad I_2 = \frac{A_2 \tau_2}{A_1 \tau_1 + A_2 \tau_2} \quad (\text{IV.4})$$

À partir de la **Figure IV.12 (a-c)**, on observe clairement que la composante lente a augmenté de 21 s à 42 s lorsque la teneur en Ga augmente de $x = 0$ à 2, respectivement. La même constatation est observée pour la composante rapide. Ce comportement observé résulte probablement d'une augmentation du nombre de pièges, modifiant la vitesse à laquelle les électrons sont piégés dans le système. Cependant, lorsque $x \geq 2$ Ga, la décroissance de l'OSL diminue pour atteindre respectivement 31.8 s et 180 s pour les composantes lente et rapide (voir **Figure IV.12 (c)**), en raison de l'activation d'un plus grand nombre de centres de piégeage. Cependant, dès que ce seuil de teneur en Ga est dépassé, on observe une décroissance rapide de l'OSL. Cette observation est en accord avec la diminution progressive des valeurs de la bande interdite dans la matrice de grenat à mesure que la teneur en Ga augmente. Par conséquent, cela provoque un chevauchement entre le bas de la bande de conduction du grenat et les niveaux de piégeage des électrons, entraînant ainsi l'"ionisation thermique" des centres de piégeage correspondants.

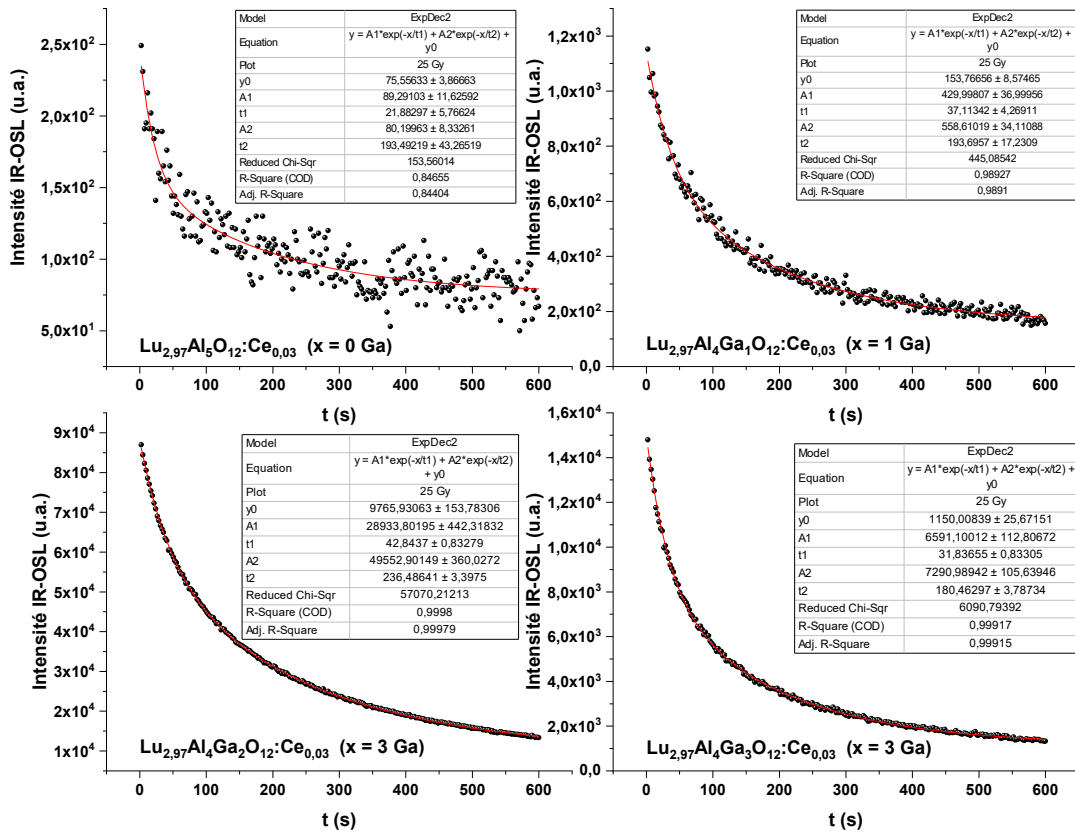


Figure IV.12. Courbes de décroissance IR-OSL des échantillons Lu_{2.97}Al_{5-x}Ga_xO₁₂:Ce_{0.03}, préparés avec différents teneurs en Ga (x = 0, 1, 2 et 3).

Pour évaluer l'influence de la dose de particules β sur l'évolution des composantes lente et rapide, ainsi que sur leurs intensités respectives, tous les échantillons sont soumis à une irradiation avec différentes doses, à savoir 0.25, 1, 6, 25 et 75 Gy. Les résultats de l'ajustement des données en utilisant l'équation (IV.4) sont présentés sur le **Tableau IV.3**. On se basant sur ces résultats, Il est clair que les valeurs de temps de décroissance de l'OSL pour les deux composantes augmentent progressivement avec l'augmentation de la dose. Cette évolution peut être directement attribuée à l'augmentation de la concentration de pièges, ce qui entraîne un ralentissement plus prononcé du mécanisme de dépiégeage et une augmentation de l'intensité du signal OSL. De plus, une tendance similaire est observée dans les intensités de chaque composante de décroissance. Il est à noter que les erreurs de mesure sont plus prononcées pour les doses plus faibles, même dans les échantillons préparés avec x = 0 Ga. Cela est probablement dû à la variation entre les points de résultats expérimentaux dispersés, ce qui indique une sensibilité réduite de ces matériaux aux faibles doses et à une teneur en Ga plus faible.

Tableau IV.3. Calculs des composantes lente et rapide ainsi que leurs intensités pour tous les échantillons préparés

Echantillons	Dose (Gy)					
		0.25	1	6	25	75
0 Ga	τ_1 (s)	-	7.58 ± 11.76	23.24 ± 6.45	21.88 ± 5.76	34.30 ± 7.31
	I_1 (%)	-	12.29	19.76	11.18	9.97
	τ_2 (s)	-	65.47 ± 41.32	$177.91 \pm$	193.49 ± 43.26	376.90 ± 18.50
	I_2 (%)	-	87.71	69.39	88.82	90.02
1 Ga	τ_1 (s)	10.69 ± 4.57	13.25 ± 2.66	24.31 ± 2.58	37.11 ± 4.26	38.00 ± 5.37
	I_1 (%)	35.11	20.79	16.56	12.85	8.42
	τ_2 (s)	115.28 ± 115	$127.13 \pm$	$132.35 \pm$	193.69 ± 17.23	244.42 ± 25.26
	I_2 (%)	64.89	30.11	10.10	87.15	91.58
2 Ga	τ_1 (s)	13.37 ± 0.14	14.59 ± 0.21	30.93 ± 0.39	42.84 ± 0.83	45.88 ± 0.94
	I_1 (%)	4.87	34.99	18.43	9.56	6.10
	τ_2 (s)	109.97 ± 2.35	130.52 ± 4.65	171.17 ± 2.30	236.48 ± 3.39	291.63 ± 3.99
	I_2 (%)	95.13	65.01	81.57	90.44	93.90
3 Ga	τ_1 (s)	14.22 ± 1.32	14.50 ± 0.46	26.56 ± 0.54	31.83 ± 0.83	33.94 ± 087
	I_1 (%)	23.08	24.36	22.66	13.75	10.64
	τ_2 (s)	123.01 ± 4.33	125.79 ± 5.53	143.30 ± 3.31	180.46 ± 3.78	216.77 ± 4.44
	I_2 (%)	76.92	75.64	77.34	86.25	89.36

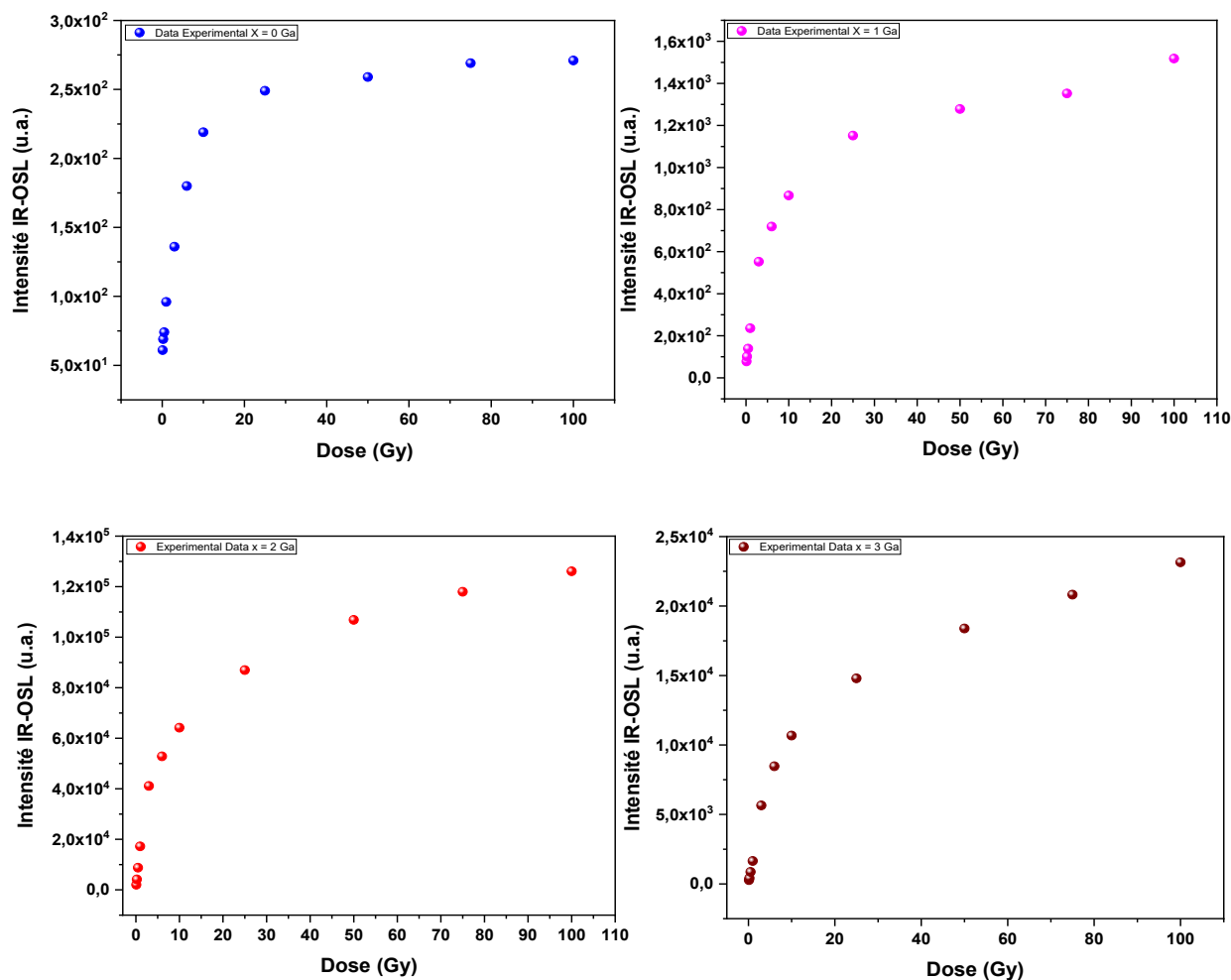


Figure IV.13. Intensité intégrée (surface) des courbes de décroissance OSL en fonction de la dose bêta pour les différents teneurs en Ga ($x = 0, 1, 2$ et 3)

La **Figure IV.13** montre le comportement de l'intégrale de la courbe de décroissance OSL (air sous la courbe) en fonction de la dose β . Ces courbes sont équivalentes aux courbes dose-réponse, car la durée d'irradiation est proportionnelle à la dose d'exposition β de l'échantillon. Le comportement de l'intégrale des courbes OSL en fonction de la dose est ajusté en utilisant une fonction exponentielle. Nous observons pour le cas de $x = 0$ Ga que la courbe présente un signal de saturation plus prononcé par rapport aux autres teneurs en Ga ($x = 1, 2$ et 3). La raison de la saturation de l'intensité du signal OSL pour de longs temps d'irradiation pourrait être due à : i) un nombre relativement faible de paires électron-trou libérées pendant l'irradiation, ii) une concentration relativement faible de pièges disponibles, iii) une concentration relativement faible de centres de recombinaison, et iv) le piégeage-dépiégeage des charges par l'irradiation β .

Conclusion

Dans cette étude, des échantillons de $\text{Lu}_{2.97}\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.03}$ ($x = 0, 1, 2, 3$) ont été synthétisés en utilisant la voie sol-gel et calcinés à $1100\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 3 heures. L'effet de la teneur en Ga sur les propriétés structurales, les photoluminescences (PL), et notamment les courbes de thermoluminescence (TL), la réponse en dose, la reproductibilité et le fading ont été étudiés et discutés. Les résultats de diffraction des rayons X (DRX) ont révélé que tous les échantillons synthétisés étaient cristallisés dans la phase cubique. Les spectres d'émission PL ont montré une large bande d'émission correspondant à la transition $5d \rightarrow 4f$ (${}^2F_{5/2}, {}^2F_{7/2}$) des ions Ce^{3+} dans la structure de grenat. De plus, une diminution significative de l'intensité d'émission a été observée avec une augmentation de la teneur en Ga. Les caractéristiques de TL des échantillons exposés aux particules β ont révélé un effet significatif de la teneur en Ga sur la position du pic dosimétrique, la forme et l'intensité des courbes TL, ce qui peut s'expliquer par la réduction de la bande interdite et la distribution des niveaux de pièges. La réponse en dose dans la gamme de 0.125 à 100 Gy a été étudiée pour différents teneurs en Ga, révélant un bon comportement linéaire pour $x = 0$ et 1 Ga. De plus, les échantillons préparés avec $x = 0, 1$ et 2 Ga ont montré une bonne reproductibilité sur un lot de 10 échantillons. Des études de fading ont également été réalisées sur 128 heures et ont révélé une faible extinction de la luminescence pour les échantillons synthétisés avec $x = 0$ et 1 Ga. Ces résultats suggèrent des applications potentielles de $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ et $\text{Lu}_3\text{Al}_4\text{Ga}_1\text{O}_{12}:\text{Ce}$ en dosimétrie des rayonnements ionisants.

Références

- [1] Chiang, C.C., et al., 2007. Preparation of Cerium-Activated GAG Phosphor Powders: Influence of Co-Doping on Crystallinity and Luminescent Properties, *J. Electrochem. Soc.* 154, J326. <https://doi.org/10.1149/1.2768900>
- [2] Kottaisamy, M., 2008. Color tuning of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ phosphor and their blend for white LEDs. *Mater. Res. Bull.* 43, 1657-1663. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2007.09.005>
- [3] Zhan, K., et al., 2007. Synthesis of $(\text{Y}, \text{Gd})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ nanophosphor by co-precipitation method and its luminescence behavior, *J. Mater. Sci.* 42, 9200. <https://doi.org/10.1007/S10853-007-1913-2>
- [4] Pan, Y.X., et al., 2004. Tailored photoluminescence of YAG:Ce phosphor through various methods *J. Phys. Chem. Solid* 65, 845-850. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2003.08.018>
- [5] Kim, J., et al., 2020. Low temperature synthesis of $\text{Lu}_3\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$ powders using a sol-gel combustion process and its persistent luminescence properties, *Opt. Mater.* 104, 109944. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.109944>
- [6] Ahn, W., and Kim, Y.J., 2017. Substitutional solubility limit for Ce^{3+} ions in $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{xCe}^{3+}$ and its effect on photoluminescence, *Ceram. Int.* 43, S412–S416. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.05.221>
- [7] Ueda, J., and Tanabe, S., 2019. Review of luminescent properties of Ce^{3+} -doped garnet phosphors: new insight into the effect of crystal and electronic structure, *Opt. Mater.* X. 1, 100018. [10.1016/j.omx.2019.100018](https://doi.org/10.1016/j.omx.2019.100018)
- [8] Bartosiewicz, K., et al., 2019. Ga for Al substitution effects on the garnet phase stability and luminescence properties of $\text{Gd}_3\text{Ga}_x\text{Al}_{5-x}\text{O}_{12}:\text{Ce}$ single crystals, *J. Lumin.* 216, 116724. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116724>
- [9] Blasse, G., and Grabmaier B.C., 1994. *Luminescent Materials*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-79017-1>
- [10] Zorenko, Y., et al., 2010. Time-resolved luminescent spectroscopy of YAG: Ce single crystal and single crystalline films, *Radiat. Meas.* 45, 395–397. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2009.10.106>
- [11] Katelnikovas, A., et al., 2011. On the correlation between the composition of Pr^{3+} doped garnet type materials and their photoluminescence properties, *J. Lumin.* 131, 2754–2761. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2011.06.012>
- [12] Dorenbos, P., 2013. Electronic structure and optical properties of the lanthanide activated $\text{RE}_3(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_5\text{O}_{12}$ (RE = Gd, Y, Lu) garnet compounds, *J. Lumin* 134, 310–318. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2012.08.028>

- [13] Khanin, V., et al., 2016. Changes in trap parameters in various mixed oxide garnets, *Radiat. Meas.* 90, 104-108. <http://dx.doi.org/10.1016/j.radmeas.2016.02.001>
- [14] Katayama, Y., et al., 2017. Thermoluminescence investigation on $Y_3Al_{5-x}Ga_xO_{12}:Ce^{3+}-Bi^{3+}$ green persistent phosphors, *J. Lumin* 183, 355–359. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.11.074>
- [15] Sengar, P., et al., 2017. β -Irradiated thermoluminescence response of nanocrystalline YAGG:Pr³⁺ for radiation dosimetry, *Mater. Res. Bull.* 90, 195–204. <http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.03.001>
- [16] Xiong, Z., et al., 2023. Study of thermoluminescence, photoluminescence and dosimetry for the YAGG:Ce ($Y_{2.96}Al_{3.4}Ga_{1.6}O_{12}:0.04Ce$) phosphor, *Appl. Radiat. Isot.* 193, 110615. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2022.110615>
- [17] Puchalska-Kamińska, M., and Bilski, P., 2006. GlowFit - a new tool for thermoluminescence glow-curve deconvolution, *Radiat. Meas.* 41, 659. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2006.03.008>
- [18] Chen, R., 1969. On the Calculation of Activation Energies and Frequency Factors from Glow Curves, *J. Appl. Phys.* 40, 570–585. <https://doi.org/10.1063/1.1657437>
- [19] Rodríguez-Rojas, R.A., et al., 2005. Thermoluminescence characterization of nanocrystalline and single $Y_3Al_5O_{12}$ crystal exposed to b-irradiation for dosimetric applications, *Opt. Mater* 27, 1240–1244. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2004.11.017>
- [20] Trofimov, A.A., et al., 2022. Microstructure, luminescence and thermoluminescence of laser-sintered polycrystalline ceramic YAG:Ce scintillators, *J. Lumin* 251, 119206. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.119206>
- [21] Upasani, M., et al., 2017. Effect of Si codoping on thermoluminescence properties of undoped and RE (RE:Ce/Tb/Pr/Eu/Yb/Nd) doped YAG phosphor under UV, and γ -ray irradiation, *Opt. Mater* 73, 799e804. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.09.034>
- [22] Boiko, V., et al., 2020. Effect of Ce^{3+} concentration on persistent luminescence of YAGG:Ce³⁺, Cr³⁺,Nd³⁺ nanophosphors obtained by the co-precipitation method, *Opt. Mater* 107, 109956. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.109956>
- [23] Chen, R., and Hag-Yahya A., 1996. Interpretation of very high activation energies and frequency factors in TL as being due to competition between centers. *Radiat Prot Dosimetry.* vol. 65, Nos. 1-4, 17-20. <https://doi.org/10.1093/oxfordjournals.rpd.a031614>
- [24] Lempicki, A., and Glodo, J., 1998. Ce-doped scintillators: LSO and LuAP. *Nucl. Instrum. Methods A* 416, 333. [https://doi.org/10.1016/S0168-9002\(98\)00689-5](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(98)00689-5)

- [25] Kortov, V., 2007. Materials for thermoluminescent dosimetry: Current status and future trends, *Radiat. Meas.* 42, 576–581. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2007.02.067>
- [26] Fu, S., et al., 2018. Effect of Al/Ga substitution on the structural and luminescence properties of $Y_3(Al_{1-x}Ga_x)_5O_{12}:Ce^{3+}$ phosphors, *Opt. Mater* 75, 619-625. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.11.021>
- [27] Drozdowski, W., et al., 2018. Scintillation properties of $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}:Ce$ (GAGG :Ce) : a comparison between monocrystalline and nanoceramic samples, *Opt. Mater.*79, 227-231. <https://doi.org/10.1016/J.OPTMAT.2018.03.042>

Conclusion générale

Conclusion Générale

Le travail présenté dans cette thèse porte sur la synthèse par voie sol-gel, la caractérisation et la qualification de matériaux du type grenat de formule chimique $\text{Ln}_{2.97}\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.03}$ (avec $\text{Ln} = \text{Y}$ et Lu) destinés à des applications médicales en dosimétrie des rayonnements ionisants. L'effet de la teneur en Ga^{3+} ($x = 0, 1, 2, 3$) sur les propriétés structurales, photoluminescence et thermoluminescence a été soigneusement étudié à l'aide de plusieurs techniques, notamment la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie de photoluminescence (PL/PLE) et le lecteur TL/OSL.

La première partie des travaux expérimentaux se concentre sur l'étude des échantillons $\text{Y}_3\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ ($x = 0, 1, 2$ et 3). Les propriétés structurales, de photoluminescence et de thermoluminescence des échantillons préparés ont été soigneusement étudiés, montrant une forte corrélation avec la teneur en Ga. L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) a révélé la formation d'une phase pure de grenat indépendamment de la teneur en Ga. Une analyse plus approfondie à l'aide de l'affinement de Rietveld a révélé qu'une augmentation de la teneur en Ga entraînait une augmentation de la taille des cristallites, du paramètre de maille et de la microcontrainte. L'intensité d'émission des ions Ce^{3+} a montré des variations significatives en fonction de la teneur en Ga. Il est particulièrement remarquable que l'échantillon synthétisé avec $x = 0$ Ga présente la plus forte intensité d'émission. Toutefois, pour $x > 0$ Ga, cette intensité a significativement diminué. Ce comportement peut être attribué à une réduction de l'énergie de la bande interdite, augmentant la probabilité de phénomène d'ionisation thermique et photoélectrique. L'analyse TL a révélé que la phase de grenat de $\text{Y}_{2.97}\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.03}$ présentait une grande sensibilité aux particules β . La courbe de TL de l'échantillon préparé avec $x = 1$ Ga présente une intensité nettement plus élevée et une courbe TL simple centrée à 158°C , ce qui le rend adapté aux applications de dosimétrie. Pour des valeurs de $x > 1$ Ga, on observe un décalage notable du pic de température maximale vers des températures plus basses. Cette variation est liée à la réduction de la largeur de la bande interdite des échantillons. La réponse en doses de $\text{Y}_{2.97}\text{Al}_4\text{Ga}_1\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.03}$ a démontré un comportement linéaire dans la gamme de 0.125 à 100 Gy, avec une bonne corrélation linéaire pour les doses de 1 à 100 Gy, présentant un écart inférieur à $\pm 5\%$. Ces résultats sont fortement recommandés pour la dosimétrie en radiothérapie, notamment pour le contrôle qualité, l'audit postal et la standardisation du champ thérapeutique. Cette étude met en évidence les bonnes caractéristiques dosimétriques de $\text{Y}_{2.97}\text{Al}_4\text{Ga}_1\text{O}_{12}:\text{Ce}_{0.03}$ en tant que dosimètre TL potentiel. Une étude du fading de l'échantillon $x = 1$ Ga a été réalisée sur une période de 120 heures, indiquant un comportement d'extinction

Conclusion Générale

de la lumière remarquablement faible. Il serait pertinent d'approfondir cette analyse dosimétrique en explorant d'autres aspects tels que la réponse à différents types de rayonnements ionisants, la reproductibilité et la répétabilité des mesures, ainsi que l'effet de la dépendance en énergie.

Dans la deuxième partie expérimentale, l'influence de la teneur en Ga sur les propriétés TL et OSL de la matrice LuAGG:Ce a été étudié. L'analyse par diffraction des rayons X a montré que tous les échantillons préparés cristallisaient dans une phase de grenat cubique pure. Cependant, la taille moyenne des cristallites augmentait avec l'augmentation de la teneur en Ga. Les spectres de PL ont révélé une bande d'émission jaune centrée autour de 520 nm, attribuée aux transitions $5d \rightarrow 4f (^2F_{5/2, 7/2})$ des ions Ce^{3+} . Les caractéristiques TL des échantillons ont indiqué un décalage significatif du pic dosimétrique vers des températures plus basses avec l'augmentation de la teneur en Ga. Notamment, les échantillons avec des teneurs en Ga de $x = 0$ et $x = 1$ ont présenté les pics TL les plus intenses, centrés autour de 269 °C et 209 °C, respectivement, les rendant particulièrement adaptés aux applications de dosimétrie. L'étude de la linéarité de la réponse en dose des échantillons dans la gamme de dose allant de 0.125 à 100 Gy a montré un bon comportement linéaire, avec des coefficients de régression de 0.995 et 0.997 pour les échantillons avec $x = 0$ et $x = 1$, respectivement. De plus, les mesures de reproductibilité/répétabilité des échantillons ont démontré leur réutilisabilité exceptionnelle, indiquant qu'il suffit de quelques lectures TL pour éliminer le signal induit par l'irradiation. Cette caractéristique offre un avantage significatif pour les matériaux conçus pour les applications de dosimétrie de rayonnements. Les échantillons avec une teneur en Ga de $x = 0$ et $x = 1$ ont également présenté une reproductibilité parfaite. Une étude de fading des échantillons, préparés avec différentes teneurs en Ga, a été réalisée sur une période de 128 heures. Les résultats ont montré un comportement d'extinction de la lumière remarquablement fort pour $x = 0, 1, 2$ et 3 . En revanche, la réponse en dose des échantillons utilisant la luminescence stimulée optiquement par infrarouge (IR-OSL) a été étudiée. L'étude a montré que pour $x = 2$ et $x = 3$, des intensités plus élevées étaient observées. Il convient également de noter qu'une réponse non linéaire a été observée pour toutes les teneurs en Ga. Les résultats de l'étude TL/OSL sur les échantillons de LuAGG:Ce ont révélé des caractéristiques dosimétriques intéressantes, telles qu'une courbe TL simple, un bon comportement linéaire, une reproductibilité parfaite et une faible diminution de l'intensité pour les échantillons avec une teneur en Ga de $x = 0$ et 1 . Ces résultats suggèrent qu'il pourrait être possible d'utiliser ces matériaux pour des applications de dosimétrie des rayonnements.

Conclusion Générale

Cette thèse a apporté une contribution significative à la recherche et au développement de nouveaux matériaux dosimétriques synthétisés par voie sol-gel, envisagés comme des alternatives prometteuses aux dosimètres classiques. Nous avons particulièrement étudié l'impact de la substitution du gallium sur les propriétés dosimétriques et autres caractéristiques des matériaux étudiés. Les résultats obtenus ouvrent de nouvelles perspectives d'application dans des domaines tels que la radiothérapie, la radiodiagnostic...etc. À l'avenir, nos efforts se concentreront sur la réalisation d'audits postaux dans les hôpitaux pour vérifier l'exactitude des doses administrées. De plus, il est intéressant d'étudier l'effet de la nature du rayonnement ionisant (RX, gamma...etc) sur les propriétés dosimétriques des matériaux grenats.

Résumé

Ce travail porte sur la synthèse par voie sol-gel, la caractérisation et la qualification de matériaux de type grenat dopé aux ions Ce^{3+} , dont la formule chimique est $Ln_{2.97}Al_{5-x}Ga_xO_{12}:Ce_{0.03}$ ($x = 0, 1, 2$ et 3). Les échantillons ont été analysés par diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie de photoluminescence et le lecteur TL/OSL afin d'étudier l'effet de la substitution de Ga^{3+} sur les propriétés dosimétriques. L'analyse par DRX a révélé qu'une phase cristalline cubique unique et pure était formée pour tous les échantillons de nanoposphores, indépendamment de la teneur en Ga. Tous les échantillons ont montré une large bande d'émission centrée à 520 nm, caractéristique à la transition $5d \rightarrow 4f$ de l'ion Ce^{3+} dans la matrice grenat. Les courbes TL enregistrés après irradiation par des particules β ont montré une forte dépendance en termes de position, de forme et d'intensité des pics dosimétriques en fonction de la teneur en Ga. L'échantillon $Y_{2.97}Al_4Ga_1O_{12}:Ce_{0.03}$ et $Lu_{2.97}Al_5O_{12}:Ce_{0.03}$ ont montré une haute sensibilité TL, avec une courbe TL simple présentant un pic dosimétrique à 158 °C et 265 °C, respectivement. De plus, l'étude de la linéarité, de la reproductibilité et du fading de ces échantillons met en évidence le potentiel d'utilisation pour des applications de dosimétrie des rayonnements.

Abstract

This work focuses on the sol-gel synthesis, characterization, and qualification of garnet-type materials doped with Ce^{3+} ions, with the chemical formula $Ln_{2.97}Al_{5-x}Ga_xO_{12}:Ce_{0.03}$ ($x = 0, 1, 2,$ and 3). The samples were analyzed using X-ray diffraction (XRD), photoluminescence spectroscopy, and the TL/OSL reader to study the effect of Ga^{3+} substitution on the dosimetric properties. XRD analysis revealed that a single, pure cubic crystalline phase was formed for all nanoparticle samples, regardless of the Ga content. All samples exhibited a broad emission band centered at 520 nm, characteristic of the $5d \rightarrow 4f$ transition of the Ce^{3+} ion in the garnet matrix. TL curves recorded after β -particle irradiation showed a strong dependence on the position, shape, and intensity of the dosimetric peaks as a function of Ga content. The samples $Y_{2.97}Al_4Ga_1O_{12}:Ce_{0.03}$ and $Lu_{2.97}Al_5O_{12}:Ce_{0.03}$ showed high TL sensitivity, with single TL curves exhibiting dosimetric peaks at 158 °C and 265 °C, respectively. Furthermore, the study of linearity, reproducibility, and fading of these samples highlights their potential use for radiation dosimetry applications.

ملخص

يهدف هذا العمل إلى تحضير وتوصيف عينات من نوع الجرنات المختلطة المطعمة بأيونات Ce^{3+} ، ذات الصيغة الكيميائية $Ln_{2.97}Al_{5-x}Ga_xO_{12}$ (حيث $x = 0, 1, 2, 3$). تم تحليل العينات باستخدام تقنيات إنعراج الأشعة السينية (DRX)، ومطيافية الفوتو ضوئية (PL)، وقارئ TL/OSL لدراسة تأثير استبدال Ga^{3+} على ثبات الطور، وخصائص الضوئية ومنحنيات TL. كشف تحليل DRX أن الهيكل البلوري المكعب النقي تشكل لجميع عينات. وأظهرت جميع العينات نطاق انبعاث واسع متمركز عند 520 نانومتر مميز لانتقال $4f \rightarrow 5d$ لأيون Ce^{3+} في مصفوفة الجرنات. أظهرت منحنيات TL المسجلة بعد تعرضها لإشعاع جسيمات β تأثير استبدال Ga^{3+} على موقع وشكل وشدة ذروات منحنيات TL. أظهرت عينتا $Lu_{2.97}Al_5O_{12}$ و $Y_{2.97}Al_{5-x}Ga_xO_{12}$ المطعمة بأيونات Ce^{3+} حساسية TL عالية، حيث أظهرت منحنى TL بسيط ذروة جرعية عند 158 درجة مئوية و 265 درجة مئوية على التوالي. بالإضافة إلى ذلك، تسلط دراسة الخطية والتكرارية وتلاشي هذه العينات على الإمكانيات المحتملة لاستخدام هذه المواد في تطبيقات معدل الجرع الإشعاعي.