

THESE DE DOCTORAT

Délivrée par :

L'Université de Lille

Ecole doctorale : Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

Discipline : Optiques et Lasers, Physico-Chimie, Atmosphère

Soutenue publiquement le 30 Octobre 2018 par :

Nissrine ALHELOU

***Etude de verres pour la dosimétrie fibrée de
rayonnements ionisants***

Devant le jury composé de :

<i>M. Patrice MEGRET</i>	<i>Professeur, Université de Mons, Belgique</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>Mme. Anne-Marie JURDYC</i>	<i>Directrice de recherche CNRS, Université de Lyon</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>Mme. Nadège OLLIER</i>	<i>Docteur chercheur, CEA</i>	<i>Examineur</i>
<i>Mme. Sylvie LESOILLE</i>	<i>Docteur ingénieur R&D, ANDRA</i>	<i>Examineur</i>
<i>M. Marc DOUAY</i>	<i>Professeur, Université de Lille</i>	<i>Président</i>
<i>M. Bruno CAPOEN</i>	<i>Professeur, Université de Lille</i>	<i>Directeur de thèse</i>
<i>M. Hicham EL HAMZAOU</i>	<i>Docteur ingénieur de recherche, Université de Lille</i>	<i>Co-encadrant de thèse</i>

REMERCIEMENTS

Le travail de recherche présenté dans cette thèse a été réalisé au sein du laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules (PhLAM) à l'Université de Lille. Je remercie le Professeur Marc Douay de m'y avoir accueillie. Qu'il soit également remercié pour l'honneur qu'il m'accorde en présidant la commission d'examen.

Je tiens également à remercier les membres du jury pour m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail de thèse. J'adresse particulièrement mes remerciements au Prof. Patrice MEGRET de l'Université de Mons ainsi qu'au Dr. Anne Marie JURDYC de l'Université de Lyon pour avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse. Je remercie également très vivement Dr. Sylvie LESOILLE de l'ANDRA et Dr. Nadège OLLIER du CEA d'avoir accepté d'examiner mon travail.

Je tiens à exprimer ma gratitude à Monsieur Bruno CAPOEN pour son engagement à m'aider pendant mon stage de master 2 et durant ces 3 années de thèse jusqu'à son achèvement final, pour les conseils judicieux, pour son effort et sa volonté. Son encouragement constant aux pensées innovatrices était une grande motivation.

J'adresse également mes remerciements à mon encadrant de thèse Hicham EL HAMZAoui qui a été extrêmement patient et généreux en partageant son temps dans beaucoup de discussions scientifiques. J'ai beaucoup appris de ses connaissances, surtout en chimie.

Ma gratitude va également à l'ensemble des professeurs Youcef OUERDANE, Aziz BOUKENTER et Sylvain GIRARD, de l'Université Jean Monnet à Saint Etienne, pour m'avoir accueillie pendant les campagnes de mesures sous rayons X. J'ai sincèrement apprécié leurs conseils scientifiques durant nos fructueuses discussions ainsi que le temps qu'ils m'ont consacré. Je remercie également les autres membres de l'équipe MOPERIX du laboratoire Hubert Curien pour leur aide durant les campagnes de mesure.

En outre, je tiens également à remercier les membres de l'Institut de Physique de Nice, Pr. Mourad BENABDESSALAM et Dr. Franck MADY, pour leur contribution à cette thèse avec les expériences de thermoluminescence, ainsi que les membres de l'Institut de Chimie de Clermont Ferrand, Dr. Rachid MAHIOU et Prof. Geneviève CHADEYRON pour les mesures de rendement quantique.

Je souhaite exprimer ma plus sincère gratitude au Prof. Mohamed BOUAZAoui pour avoir généreusement partagé avec moi son expérience scientifique ainsi que ses conseils précieux pendant nos réunions.

Je voudrais aussi remercier Dr. Olivier VANVINCQ pour son aide dans la simulation. Je tiens à remercier aussi Prof. Géraud BOUWMANS, Dr. Andy CASSEZ, Damien LABAT, Rémi HABERT et Karen DELPLACE de l'IRCICA pour les tirages des barreaux et des fibres. J'adresse également mes remerciements à tous les membres du laboratoire PhLAM et du CERLA pour leur aide, leur disponibilité et leur bonne humeur.

De plus, j'adresse mes remerciements à Dr. Hania AHOUARI, Dr. Gregory TRICOT et Dr. Hervé VEZIN au Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman à Lille pour les mesures de RPE et l'interprétation de ces mesures.

À toutes celles et ceux que je viens de mentionner, j'exprime ma plus profonde gratitude. C'était un plaisir de travailler avec vous. Je leur suis vraiment reconnaissante d'avoir contribué à ce travail et, plus encore, à ma formation de jeune chercheuse.

Je voudrais remercier aussi ceux dont le nom n'a pas été mentionné ici pour leur aide direct ou indirecte à la réalisation de cette thèse.

Pour clore ce préambule, personnellement, je remercie vivement mon collègue de bureau Florent KRAVTCHENKO. Avec lui, j'ai partagé le même bureau pendant 2 ans. Merci pour ta gentillesse, pour les agréables discussions et les corrections linguistiques en français. Je remercie tous mes amis à Lille avec lesquels j'ai passé de beaux moments.

Je ne saurais terminer sans remercier mon père Robert, ma mère Hélène, mes deux sœurs Christine et Sylvie ainsi que toute la famille au Liban, pour leur patience, leurs prières et leur support durant cet engagement lorsque j'étais si loin. Ils ont tous cru en moi et voilà, j'y suis !

Merci,

Nissrine ALHELOU

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE	1
A. CONTEXTE GENERAL	1
B. POSITIONNEMENT DE LA THESE	3
CHAPITRE I : MILIEUX RADIATIFS ET DOSIMETRIE	5
I.1 PARTICULES, RAYONNEMENTS ET INTERACTIONS AVEC LA MATIERE, MODELE	5
<i>I.1.1 Types de rayonnements</i>	5
<i>I.1.2 Modes d'interactions des photons avec la matière</i>	6
I.1.2.1 Effet Compton ou diffusion Compton	6
I.1.2.2 Effet photoélectrique	8
I.1.2.3 Création de paires et de triplets	10
I.1.2.4 Diffusion Rayleigh	10
I.1.2.5 Dominance relative des effets	11
I.1.2.6 Atténuation du faisceau de photons	11
I.2 PRINCIPE DE LA DOSIMETRIE, UNITES	12
<i>I.2.1 Grandeurs physiques</i>	12
I.2.1.1 Fluence	12
I.2.1.2 Dose absorbée	13
I.2.1.3 Dose équivalente	13
I.2.1.4 Dose effective	14
I.2.1.5 KERMA	14
I.2.1.6 CEMA	15
I.2.1.7 Pouvoir d'arrêt	15
I.2.1.8 TLE	15
I.2.1.9 Numéro atomique effectif	16
<i>I.2.2 Propriétés des dosimètres</i>	17
<i>I.2.3 Types de dosimètres</i>	17
I.2.3.1 Dosimètres actifs	17
a- Les détecteurs à gaz	17
b- Les diodes	19
c- Les MOSFETs.....	19
d- Les dosimètres diamants	20
I.2.3.2 Dosimètres passifs	20
a- Les films photographiques	20
b- Les détecteurs à thermoluminescence (TLD)	20
I.3 TECHNIQUES DE DOSIMETRIE OPTIQUE	21
<i>I.3.1 Radioluminescence et luminescence optiquement stimulée</i>	21
<i>I.3.2 Etat de l'art</i>	23
<i>I.3.3 Modèle utilisé</i>	26
<i>I.3.4 Dispositif expérimental utilisé</i>	29

I.4 DESCRIPTION DES SOURCES D'IRRADIATIONS UTILISEES	29
CHAPITRE II : ELABORATION ET CARACTERISATION DES VERRES DE SILICE DOPES	32
II.1 DU SOL AU VERRE PAR VOIE SOL-GEL	32
<i>I.1.1 Synthèse, densification du gel et dopage par imprégnation</i>	32
<i>I.1.2 Hydrogénation des verres dopés cérium</i>	33
II.2 VERRES SILICATES PAR FUSION	34
II.3 CARACTERISATIONS DES VERRES	34
II.3.1 <i>Caractérisations optiques</i>	35
III.3.1.1 Spectrophotométrie d'absorption UV-Vis-NIR	35
III.3.1.2 Spectroscopie de photoluminescence et rendement quantique de photoluminescence	36
III.3.1.3 Spectroscopie résolue en temps	38
II.3.2 <i>Caractérisations structurales</i>	40
III.3.2.1 Spectroscopie de diffusion Raman	40
III.3.2.2 Résonance paramagnétique électronique	43
a- Effet Zeeman	44
b- Condition de résonance	45
c- Spectromètre Bruker Elexsys E500	46
II.4 PRINCIPAUX DEFAUTS DE LA SILICE PURE OU DOPEE	48
CHAPITRE III : VERRES DOPES AU CUIVRE SOUS IRRADIATIONS	53
III.1 ANALYSE SPECTROSCOPIQUE DES ECHANTILLONS AVANT IRRADIATION	54
III.1.1 <i>Spectroscopie Raman</i>	54
III.1.2 <i>Spectroscopie d'absorption</i>	57
III.1.3 <i>Spectroscopie de photoluminescence</i>	59
III.1.3.1 Spectres de photoluminescence	59
III.1.3.2 Rendement quantique de photoluminescence	61
III.1.3.3 Déclin de photoluminescence	62
III.2 INFLUENCES DES IRRADIATIONS SUR LES PROPRIETES OPTIQUES	64
III.2.1 <i>Comparaison entre verres soumis à une même dose de rayons X et γ</i>	64
III.2.1.1 Spectroscopie Raman	64
III.2.1.2 Spectroscopie d'absorption	65
III.2.1.2.1 Calcul concernant l'absorption des rayons X	65
III.2.1.2.2 Spectres d'absorption	67
III.2.1.2.3 Guérison spontanée	70
III.2.1.3 Spectroscopie de photoluminescence	71
III.2.1.3.1 Spectres et déclin de photoluminescence	71
III.2.1.3.2 Rendement quantique de photoluminescence	74
III.2.1.4 Résonance paramagnétique électronique	74

III.2.2 Comparaison entre deux débits de doses après irradiation X	77
III.2.2.1 Spectroscopie d'absorption	78
III.2.2.2 Spectroscopie de photoluminescence	79
III.2.3 Comparaison entre des verres soumis à différentes doses sous rayonnements γ ..	79
III.2.3.1 Spectroscopie Raman	79
III.2.3.2 Spectroscopie d'absorption	80
III.2.3.3 Spectroscopie de photoluminescence	81
III.2.3.4 Résonnance paramagnétique électronique	83
III.2.4 Guérison thermique après irradiation	84
III.3 VERRES SILICATES	85
III.3.1 Etude des échantillons avant irradiation	85
III.3.1.1 Spectroscopie d'absorption	85
III.3.1.2 Spectroscopie Raman	87
III.3.1.2.1 Spectres Raman	87
III.3.1.2.2 Décomposition du spectre Raman	88
III.3.1.3 Spectroscopie de photoluminescence	90
III.3.1.3.1 Spectres de photoluminescence	90
III.3.1.3.2 Déclin de photoluminescence	91
III.3.2 Etude des échantillons après irradiation	92
III.3.2.1 Spectroscopie d'absorption	92
III.3.2.2 Spectroscopie de photoluminescence	93
III.4 DOSIMETRIE SOUS RAYONS X	94
III.4.1 Radioluminescence	95
III.4.1.1 Linéarité du signal de radioluminescence	95
III.4.1.2 Spectres de radioluminescence	96
III.4.2 Luminescence optiquement stimulée	97
III.4.2.1 Linéarité du signal d'OSL	97
III.4.2.1.1 A fortes doses	97
III.4.2.1.2 A faibles doses	99
III.4.2.2 Cinétique du signal d'OSL	99
III.4.2.3 Fading du signal d'OSL	101
III.5 THERMOLUMINESCENCE	102
III.6 CONCLUSION	103
CHAPITRE IV : VERRES DOPES AU CERIUM SOUS IRRADIATIONS	105
IV.1 ANALYSE SPECTROSCOPIQUE DES ECHANTILLONS AVANT IRRADIATION	106
IV.1.1 Spectroscopie Raman	106
IV.1.2 Spectroscopie d'absorption	106
IV.1.3 Spectroscopie de photoluminescence	108
IV.1.3.1 Spectres de photoluminescence	108

IV.1.3.2 Déclin de photoluminescence	111
IV.1.3.3 Rendement quantique de photoluminescence	112
IV.2 HYDROGENATION DES VERRES DOPES CERIUM	112
IV.2.1 <i>Spectroscopie d'absorption</i>	112
IV.2.1.1 Spectres d'absorption	112
IV.2.1.2 Décomposition du spectre d'absorption	114
IV.2.2 <i>Spectroscopie de photoluminescence</i>	117
IV.2.2.1 Spectres de photoluminescence	117
III.2.2.2 Déclin de photoluminescence	118
III.2.2.3 Rendement quantique de photoluminescence	120
IV.2.3 <i>Spectroscopie Raman</i>	120
IV.3 INFLUENCE DES IRRADIATIONS X SUR LES PROPRIETES OPTIQUES	121
IV.3.1 <i>Spectroscopie Raman</i>	121
IV.3.2 <i>Spectroscopie d'absorption</i>	122
IV.3.3 <i>Spectroscopie de photoluminescence</i>	123
IV.3.3.1 Spectres et déclins de photoluminescence	123
IV.3.3.2 Rendement quantique de photoluminescence	125
IV.4 INFLUENCES DES IRRADIATIONS γ SUR LES PROPRIETES OPTIQUES	125
IV.4.1 <i>Spectroscopie d'absorption</i>	125
IV.5 DOSIMETRIE SOUS RAYONS X.....	126
IV.5.1 <i>Radioluminescence</i>	126
IV.5.1.1 Comparaison entre les spectres de RL et de PL	126
IV.5.1.2 Evolution des spectres de RL avec de débit de dose	128
IV.5.1.3 Linéarité du signal de RL	129
IV.5.2 <i>Luminescence optiquement stimulée</i>	130
IV.5.2.1 Linéarité du signal d'OSL en fonction de la dose	130
IV.5.2.2 Cinétique du signal d'OSL	132
IV.5.2.3 Fading du signal d'OSL	133
IV.6 THERMOLUMINESCENCE.....	135
IV.7 SIMULATION.....	136
IV.7.1 <i>Simulation du thermogramme</i>	136
IV.7.2 <i>Simulation du signal de radioluminescence</i>	140
IV.8 CONCLUSION	142
CONCLUSION GENERALE ET PERSEPCTIVES	144
BIBLIOGRAPHIE	
Annexe : programme <i>MATLAB</i>	

INTRODUCTION GENERALE

A. CONTEXTE GENERAL

Les rayonnements ionisants sont connus pour induire une grande variété d'effets biologiques, y compris la destruction des cellules, la mutation, les anomalies chromosomiques et la cancérogenèse. La plupart des expositions à ces rayonnements concernent des patients lors d'un diagnostic ou d'une thérapie, les travailleurs en environnement nucléaire ou les spationautes. Il est devenu primordial, pour prévenir tout risque de surexposition des hommes et même de certains équipements, de se doter d'outils d'analyses précis, performants et résistants. En ce domaine, sans doute le plus grand défi auquel nous sommes confrontés depuis ces dernières décennies reste de réaliser des détecteurs permettant une dosimétrie en temps réel dans des environnements sévères et dangereux, des détecteurs à la fois sensibles à de faibles irradiations et résistants aux fortes doses. Cet enjeu demeure aujourd'hui au cœur des activités de recherche dans ce domaine. Des précautions doivent être prises lors de la sélection du bon dosimètre : par exemple, des dosimètres trop grands peuvent donner une mesure erronée par perte d'équilibre électronique. En effet, chaque particule incidente produit un grand nombre d'électrons secondaires qui vont déposer leur énergie assez loin du point d'impact. Il y a équilibre électronique quand l'énergie des électrons secondaires entrant dans un volume élémentaire donné est égale à l'énergie des électrons sortants. Cet équilibre n'est atteint que dans un volume faible par rapport aux dimensions du faisceau incident. Or, dans le cas des mini-faisceaux qui sont de plus en plus employés en radiothérapie, l'équilibre électronique latéral n'est plus atteint. Un dosimètre idéal doit donc être facile à utiliser, petit et équivalent aux tissus biologiques (dont le numéro atomique effectif Z_{eff} est proche de 7) [1]. Ces avantages se retrouvent dans l'utilisation des fibres optiques pour la surveillance et le contrôle des rayonnements, ce qui attribue aux dosimètres fibrés beaucoup d'intérêt par rapport aux autres dispositifs disponibles (MOSFET [2], dosimètres thermoluminescents TLD, diodes [3], chambres à ionisation). Par exemple, les MOSFETs (Transistors à effet de champ en oxyde métallique semi-conducteur) fonctionnent en mesurant la variation de la tension de seuil avant et après l'exposition aux rayonnements ionisants. Cependant, ils sont connus pour la dépendance angulaire de leur réponse, leur changement de sensibilité au fur et à mesure de leur utilisation et leur durée de vie relativement courte [4]. Les chambres à ionisation sont précises dans une grande gamme de doses et de débits de dose, mais elles possèdent une faible résolution spatiale. Les diodes, quant à elles, peuvent avoir une zone active de volume faible (1 mm^3) mais pas toujours vérifiable en raison de l'instabilité de la zone de déplétion [1]. En ce qui concerne les détecteurs à thermoluminescence, ils sont incapables de fournir une mesure instantanée à cause de leur mode opérationnel qui demande un chauffage. Pour ces raisons, des techniques faisant intervenir la lumière comme vecteur de l'information sur la dose ou comme source de stimulation pour lire instantanément la dose accumulée (radioluminescence ou luminescence optiquement stimulée) se sont révélées plus efficaces que la thermoluminescence. Les avantages de ces techniques optiques sont : une sensibilité élevée, une transmission de l'information à longue distance sans perte via une fibre optique, une lecture rapide et un équipement de lecture relativement simple [5]. De plus, les fibres optiques possèdent un potentiel unique pour la surveillance à distance des endroits d'accès difficiles ou dangereux [6].

Le besoin de tels dosimètres existe dans différents domaines :

- En radiothérapie-oncologie, on assiste à l'avènement de nouvelles techniques pour limiter la taille des faisceaux ou pour moduler leurs intensités (Radiothérapie conformationnelle par modulation d'intensité). De ce fait, il est de plus en plus difficile d'obtenir une mesure *in vivo* précise de la dose absorbée. Or, un contrôle minutieux et exact de la distribution spatiale des doses reçues sur l'organe d'intérêt du patient est indispensable afin d'éviter un surdosage accidentel. Il est donc essentiel que des informations en temps réel soient fournies sur le débit de dose et la dose accumulée. En effet, l'efficacité des irradiations en tant que traitement curatif exige un dépôt de la dose prescrite en se limitant à la zone de la tumeur, laissant les cellules saines voisines non-exposées aux rayonnements [7].
- L'environnement nucléaire (centrales, sites de stockage de déchets radioactifs) (**Figure i**) est particulièrement difficile car il implique souvent des conditions physiques extrêmes : température élevée, haute pression, corrosion, toxicité, interférences électromagnétiques et dégradation de composants exposés à des rayonnements très énergétiques. Les fibres optiques pourront être déployées pour la surveillance à distance (possible sur plusieurs kilomètres). Leur capacité à opérer, même en cas de coupure d'alimentation électrique, ainsi que l'immunité de ces fibres optiques vis-à-vis du champ électromagnétique, leur donne un avantage par rapport aux autres détecteurs [8,9].

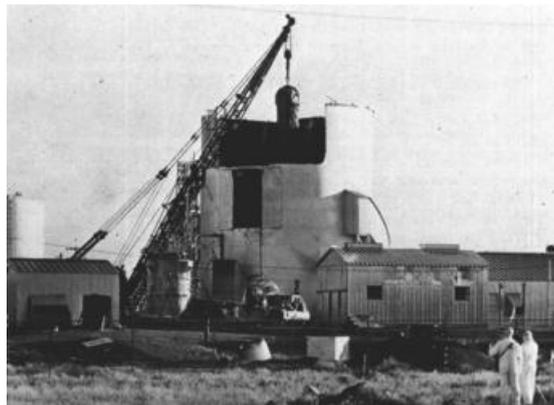


Figure i : Réacteur SL-1 retiré du laboratoire national de l'Idaho (États-Unis) en janvier 1961.

- Les astronautes dans l'espace sont exposés à des radiations qui peuvent causer des conséquences néfastes sur la santé. Il s'agit d'un mélange de rayons cosmiques (GCR : galactic cosmic rays) constitués principalement de protons, de noyaux d'hélium, de particules neutres. Ces particules sont piégées dans le champ magnétique terrestre ou encore poussées par les tempêtes solaires. Des informations sur les doses accumulées par les astronautes seraient donc utiles pour disposer d'un historique de leur exposition, mais surtout pour les informer du risque ou pour leur donner des preuves que la limite de l'exposition aux irradiations n'a pas été dépassée [10, 11, 12, 13].

B. POSITIONNEMENT DE LA THESE

Comme mentionné ci-dessus, la dosimétrie optique présente de nombreux avantages par rapport aux autres techniques.

La radioluminescence (RL) des fibres optiques ou utilisant une fibre comme vecteur du signal constitue l'une des options prometteuses dans ce domaine de la dosimétrie qui permet une mesure en temps réel du débit de dose. De nombreux groupes de recherche ont étudié ce type de détecteur depuis plusieurs années, investiguant différents matériaux scintillants organiques et inorganiques. On citera par exemple le cristal d'oxyde d'aluminium dopé au carbone $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ [4] et les détecteurs à scintillateurs plastiques [14,15].

En outre, au cours de la dernière décennie, les dosimètres basés sur la luminescence optiquement stimulée (OSL) se sont imposés comme de véritables concurrents aux autres systèmes de dosimétrie des rayonnements ionisants. L'OSL s'apparente à la thermoluminescence (TL) car dans les deux phénomènes, les mêmes défauts interviennent pour piéger les porteurs de charge lors d'une irradiation ionisante. En OSL, cependant, au lieu de chauffer le matériau pour libérer les charges et dépeupler ces niveaux pièges, ces charges sont stimulées par un faisceau de lumière visible ou infrarouge. Les électrons ainsi libérés peuvent se recombinaison avec les trous sur des centres de recombinaison. Ce phénomène est accompagné d'une émission de lumière qui a généralement une longueur d'onde plus faible que la longueur d'onde de stimulation. A ce jour, aucun matériau pour la dosimétrie OSL n'est aussi répandu que l'alumine réduite $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$, considérée comme le matériau standard pour ses propriétés en TL et en OSL [16]. Pour étendre l'utilisation de la technique OSL, de nouveaux matériaux ont été développés. Cette recherche est motivée par un certain nombre de lacunes présentées par $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$. Par exemple, l'alumine réduite reste insensible aux neutrons [17], ce qui peut être préjudiciable à son utilisation dans des réacteurs nucléaires. De plus, $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ se présente exclusivement sous forme cristalline et ne peut donc être fibré. Parmi ces concurrents, on peut citer les borates et les silicates vitreux dopés au cérium [18], à l'euporium [19] ou au samarium [20]. D'autres tentatives ont été faites avec de nouveaux matériaux cristallins tels que BeO [21], NaMgF_3 [22], $\text{MgO}:\text{Tb}$ [23], $\text{LiMgPO}_4:\text{Tb}$, B [24], bien que certains de ces matériaux soient encore en phase de développement. Parallèlement, de nouveaux matériaux OSL plus simples mais assez efficaces sont apparus : c'est le cas du quartz naturel ou synthétique dopé avec des impuretés telles que des ions Cu^+ [25].

Dans cette thèse, pour étendre la gamme des matériaux scintillants, des verres de silice dopés soit au cuivre soit au cérium, élaborés par le procédé sol-gel, ont été étudiés sous rayons X et γ . Un montage a été réalisé pour déterminer la réponse de ces matériaux en RL ainsi qu'en OSL. Parmi les avantages de ces verres par rapport aux autres matériaux, on peut citer : une efficacité de luminescence importante, la possibilité d'insérer ces verres au cœur d'une préforme et de les étirer sous forme de fibres, contrairement aux cristaux comme l' $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$, une bonne résistance aux fortes doses de rayonnement pour l'utilisation en milieux sévères.

Au cours de cette thèse, le travail a été réalisé en collaboration entre le laboratoire PhLAM (Université de Lille), le laboratoire Hubert Curien (Université Jean Monnet à Saint-Etienne), l'Institut de chimie de Clermont-Ferrand et l'Institut de Physique de Nice (InPhyNi). Ce travail collaboratif a débouché en octobre 2017 sur le démarrage du projet SURFIN financé par l'Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs (ANDRA) au titre du Programme d'Investissements d'Avenir (PIA).

Ce manuscrit est constitué de quatre chapitres.

Le premier donnera un aperçu général sur les milieux radiatifs, les processus d'interaction photon-matière et les principales grandeurs physiques et dosimétriques utilisées dans le domaine de la radioprotection et de la dosimétrie. On fera une brève présentation des diverses méthodes de détection des rayonnements. Dans cette thèse, on s'intéresse aux techniques de dosimétrie optique : la RL et l'OSL, pour lesquelles on présentera le montage expérimental utilisé sous rayons X. Le modèle utilisé en simulation pour la RL et la TL, ainsi que la description des différentes sources d'irradiation utilisées seront encore traités dans cette partie.

Le deuxième chapitre sera consacré à la présentation des techniques expérimentales utilisées pour l'élaboration des verres (sol-gel et fusion), ainsi qu'à l'hydrogénation des verres dopés cérium. Les techniques de caractérisation structurale et optique des échantillons seront aussi décrites dans ce chapitre.

Le troisième chapitre concernera plus particulièrement l'étude des verres dopés au cuivre. On présentera d'abord les défauts induits par irradiation X et γ , ainsi que l'effet d'un traitement thermique pour la guérison de ces échantillons. Ensuite, les résultats de dosimétrie des rayonnements X, obtenus en RL ou en OSL, seront discutés dans ce chapitre. Nous présenterons aussi quelques résultats de thermoluminescence obtenus à InPhyNi pour déterminer la profondeur des niveaux pièges par la méthode dite « initial rise ». Enfin, les résultats de simulation seront comparés aux courbes de RL et de TL.

Enfin, le quatrième chapitre présentera une étude similaire à celle du troisième chapitre, mais avec les verres dopés au cérium.

CHAPITRE I : MILIEUX RADIATIFS ET DOSIMETRIE

I.1 PARTICULES, RAYONNEMENTS ET INTERACTIONS AVEC LA MATIERE, MODELE

I.1.1 Types de rayonnements

Les rayonnements ionisants peuvent être classés en 2 catégories : directs et indirects. Les rayonnements ionisants directs peuvent directement ioniser la matière car ils sont constitués de particules chargées tels que:

- Electrons (e^-)
- Protons (p^+)
- Particules (α)
- Positrons (e^+)
- Ions lourds.

Lors d'une ionisation directe, l'énergie est directement déposée dans le milieu par interactions de Coulomb entre la particule ionisante chargée et les électrons orbitaux des atomes.

Par contre, une ionisation indirecte fait intervenir des particules neutres telles que les photons ou les neutrons. Le dépôt de l'énergie se fait alors selon 2 processus : la première étape consiste en une libération de particules chargées dans le milieu (les photons, par exemple, libèrent des électrons ou des positrons), lesquelles déposent de l'énergie dans le milieu à travers une interaction de Coulomb avec les électrons orbitaux des atomes.

Les rayonnements électromagnétiques indirectement ionisants sont classés en :

- Rayons X résultant de la transition de l'électron entre les niveaux énergétiques des atomes (longueur d'onde entre 10^{-12} et 10^{-8} m). Ils peuvent être produits naturellement (sources astrophysiques) ou artificiellement (tubes à rayons X, lasers à rayons X, synchrotrons et cyclotrons).
- Rayonnement continu de freinage ou *bremsstrahlung* résultant de l'interaction de Coulomb entre les électrons d'un faisceau accéléré et les noyaux atomiques d'une cible.
- Rayons γ résultant des transitions nucléaires (longueur d'onde $< 10^{-12}$ m). Ils sont produits par les objets les plus énergétiques de l'univers, tels que les étoiles à neutrons et les pulsars, les explosions de supernova et les régions autour des trous noirs. Sur Terre, les rayons γ sont générés par les explosions nucléaires, la foudre et les désintégrations radioactives tels que celles de ^{60}Co .

Dans un tube à rayons X, une cible quelconque (Molybdène, Cuivre,...) est bombardée par un faisceau d'électrons accélérés par une tension U . Le spectre d'émission (**Figure 1.1**) est alors constitué de deux émissions principales :

- L'émission spectralement large due au freinage.
- L'émission caractéristique due aux transitions électroniques dans les atomes cibles.

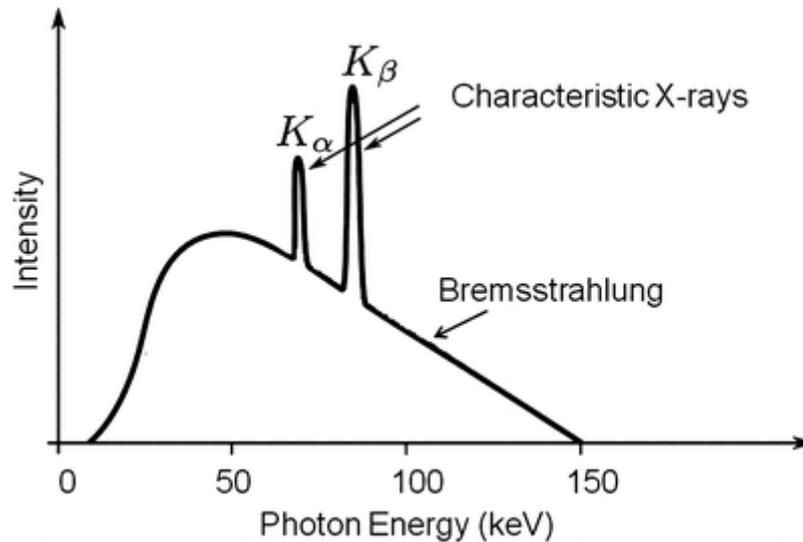


Figure 1.1 : Le spectre d'émission d'un tube à rayons X pour une cible de molybdène avec une tension d'accélération de 35 kV.

I.1.2 Modes d'interactions des photons avec la matière

I.1.2.1 Effet Compton ou diffusion Compton

En 1923, Compton a mesuré l'intensité des rayons X diffusés sur une cible solide en fonction de la longueur d'onde pour différents angles.

L'effet Compton représente la diffusion élastique d'un photon X ou γ avec un électron libre et stationnaire de la couche orbitale. L'énergie du photon incident $h\nu$ doit être largement supérieure à l'énergie de liaison de l'électron. Alors, le photon sera diffusé avec un angle θ par rapport à la direction du photon incident en cédant une partie de son énergie à l'électron, lequel sera éjecté avec un angle ϕ en acquérant une énergie cinétique E_k [26, 27] (**Figure 1.2**).

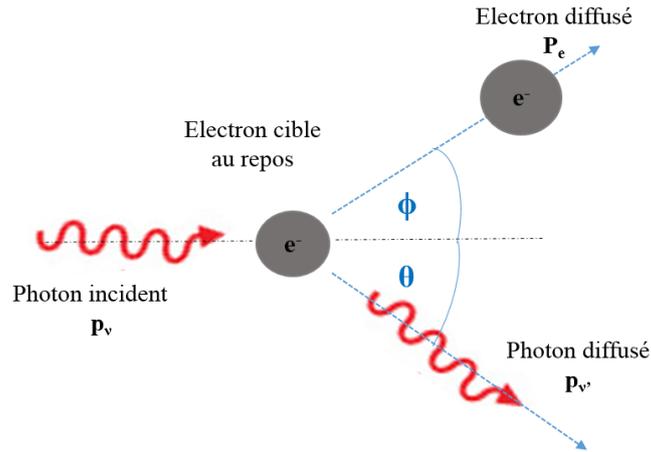


Figure 1.2 : Schéma représentatif de l'effet Compton. Un photon incident ayant une énergie $h\nu$ interagit avec un électron faiblement lié. L'électron est éjecté avec une énergie cinétique E_e et le photon est diffusé avec une énergie $h\nu' = h\nu - E_e$.

La conservation de l'énergie donne :

$$E_\nu = E_{\nu'} + E_e$$

L'expression relativiste de l'énergie d'une particule de masse m ayant une impulsion \vec{p} est

$$E = \sqrt{p^2 c^2 + m^2 c^4}$$

où c est la célérité de la lumière dans le vide.

Ainsi, dans notre cas :

$$p_\nu c + m_0 c^2 = p_{\nu'} c + c \sqrt{m_0^2 c^2 + p_e^2}$$

où m_0 est la masse de l'électron, p_ν l'impulsion du photon incident et $p_{\nu'}$ celle du photon diffusé.

L'équation précédente se réécrit : $p_e^2 = (p_\nu - p_{\nu'})^2 + 2m_0 c(p_\nu - p_{\nu'})$

Par ailleurs, la conservation de l'impulsion (quantité de mouvement) donne :

$$\vec{p}_\nu = \vec{p}_{\nu'} + \vec{p}_e$$

si bien que :

$$p_e^2 = p_\nu^2 + p_{\nu'}^2 - 2p_\nu p_{\nu'} \cos \theta$$

En égalisant les 2 expressions de p_e^2 , on obtient :

$$p_\nu p_{\nu'} (1 - \cos \theta) = m_0 c (p_\nu - p_{\nu'})$$

Comme l'impulsion et la longueur d'onde d'un photon sont reliés par $p_\nu = \frac{h}{\lambda}$, où h est la constante de Planck, la différence de longueur d'onde entre le photon émis et le photon primaire s'écrit :

$$\Delta\lambda = \lambda' - \lambda = \frac{h}{m_0 c} (1 - \cos \theta)$$

On note $\lambda_c = \frac{h}{m_0 c}$ la longueur d'onde de Compton

Finalement, l'énergie du photon diffusé sera :

$$E_{\nu'} = E_{\nu} \frac{1}{1 + \varepsilon(1 - \cos \theta)}$$

$$\text{Avec } \varepsilon = \frac{E_{\nu}}{E_0}$$

où $E_0 = m_0 c^2 = 0,511 \text{ MeV}$ est l'énergie de l'électron au repos.

La section efficace différentielle par unité d'angle solide pour la diffusion Compton est donnée par Klein and Nishina [28] :

$$\frac{d\sigma_c}{d\omega} = \frac{1}{2} r_e^2 \frac{1}{[1 + \varepsilon(1 - \cos \theta)]^2} \left(1 + \cos^2 \theta + \frac{\varepsilon^2 (1 - \cos \theta)^2}{1 + \varepsilon(1 - \cos \theta)} \right)$$

où r_e est le rayon de l'électron (égal à 2,818 fm).

La section efficace intégrée est donnée par :

$$\sigma_c = 2\pi r_e^2 \left\{ \frac{1 + \varepsilon}{\varepsilon^2} \left[\frac{2(1 + \varepsilon)}{1 + 2\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon} \ln(1 + 2\varepsilon) \right] + \frac{1}{2\varepsilon} \ln(1 + 2\varepsilon) - \frac{1 + 3\varepsilon}{(1 + 2\varepsilon)^2} \right\}$$

On voit donc que l'effet Compton ne dépend pas a priori des atomes diffuseurs.

I.1.2.2 Effet photoélectrique

L'effet photoélectrique fut découvert par Hertz en 1887 lors de ses recherches sur les ondes électromagnétiques. Il provient du transfert total d'énergie d'un photon incident vers un électron du cortège électronique d'un atome. Cet effet survient lorsque l'énergie $E_{\nu} = h\nu$ du photon est supérieure à l'énergie de liaison de l'électron E_L . Ce dernier, appelé photoélectron, est éjecté du nuage électronique avec une énergie cinétique $E_c = E_{\nu} - E_L$. Cette énergie cinétique peut provoquer d'autres ionisations et des excitations. L'électron éjecté laisse une place libre qui sera comblée par des électrons des couches supérieures ou bien par un électron extérieur. Ce remplacement est accompagné de la libération d'une énergie E_R qui se traduit par l'émission d'un photon de fluorescence. Dans un autre processus, l'énergie E_R est communiquée à un électron ayant une énergie de liaison $E_p < E_R$, appelé électron Auger, lequel sera éjecté avec une énergie cinétique égale à $E_R - E_p$ [29] (**Figure 1.3**).

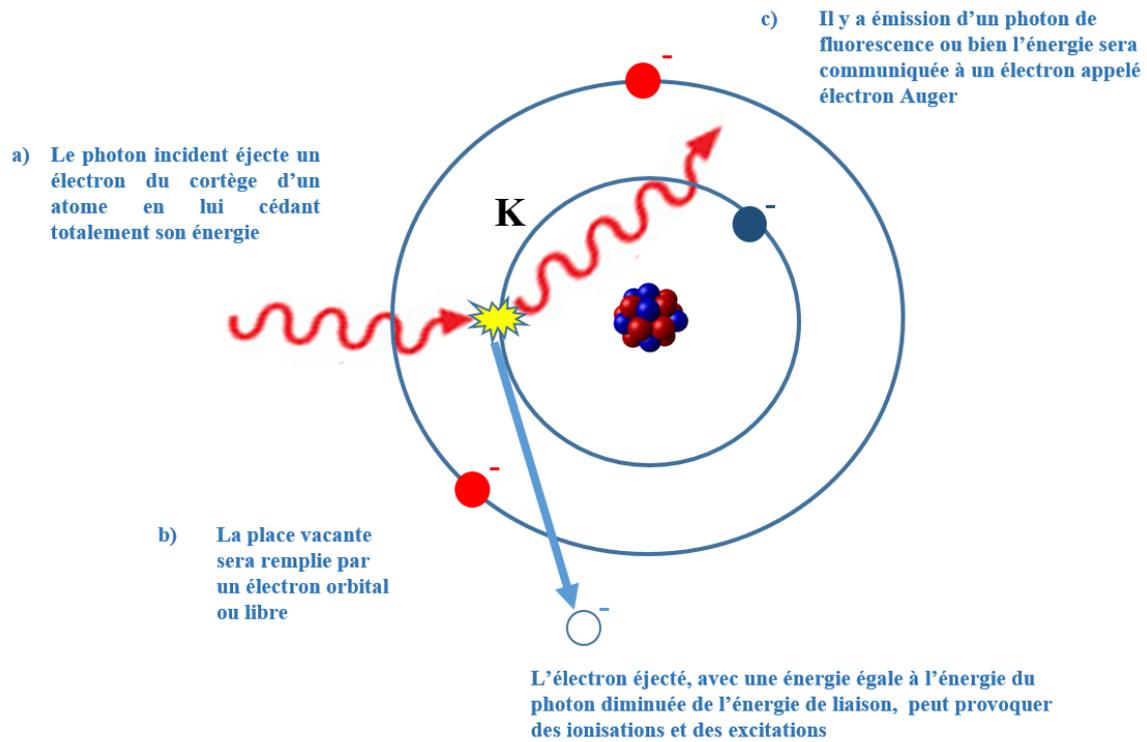


Figure 1.3 : Schéma représentatif de l'effet photoélectrique.

La section efficace pour l'effet photoélectrique se met sous la forme :

$$\sigma_{PE} = \frac{8\pi r_0^2 Z^2}{3(137)^4} 4\sqrt{2}(\varepsilon)^{-7/2}$$

Donc en général, l'importance de cet effet augmente avec le numéro atomique Z du matériau. Par ailleurs, il varie comme $E_\nu^{-7/2}$ et devient donc prépondérant aux faibles énergies de photons.

I.1.2.3 Création de paires et de triplets

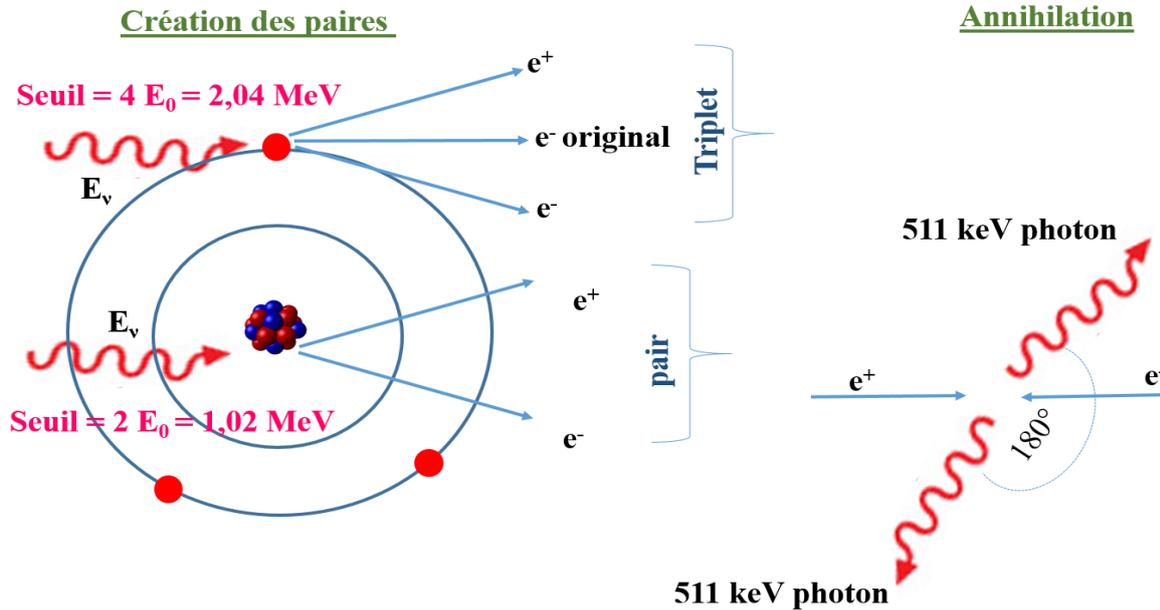


Figure 1.4 : Schéma représentatif du phénomène de création des paires et triplets suivi de l'annihilation.

Ce phénomène se produit pour des photons très énergétiques passant à proximité du noyau ou à proximité d'un électron du cortège (production de triplet). L'énergie seuil pour la création de paires est $2E_0$ (E_0 : énergie au repos de l'électron, égale à 511 keV) tandis que celle des triplets est de $4E_0$. Le photon incident se matérialise sous forme d'un électron et d'un positron (e^- , e^+) ayant une même masse m_0 et la même énergie cinétique E_e .

Dans la création de paires, si E_ν est l'énergie incidente, alors la conservation de l'énergie s'écrit :

$$E_\nu = 2E_0 + 2E_e$$

À la fin du parcours, le positron se recombine avec un électron à travers une réaction d'annihilation qui donne naissance à 2 photons de 511 keV, chacun émis dans 2 sens opposés [30] (**Figure 1.4**).

La section efficace pour la création des paires est nulle si $E_\nu < 2E_0$, tandis que, si $E_\nu > E_0$, on distingue 2 cas [31] :

$$2E_0 \leq E_\nu < \frac{E_0}{\alpha Z^{1/3}} \quad \rightarrow \quad \sigma_{paire} = \alpha Z^2 r_e^2 \left[\frac{28}{9} \ln \left(\frac{2E}{E_0} \right) - \frac{218}{27} \right] \text{ en m}^2 \text{ atome}^{-1}$$

$$E_\nu \geq \frac{E_0}{\alpha Z^{1/3}} \quad \rightarrow \quad \sigma_{paire} = \alpha Z^2 r_e^2 \left[\frac{28}{9} \ln \left(\frac{183}{Z^{1/3}} \right) - \frac{2}{27} \right] \text{ en m}^2 \text{ atome}^{-1}$$

où $\alpha = 1/137$ est la constante de structure fine.

I.1.2.4 Diffusion Rayleigh

Le photon interagit avec un électron orbital lié. Cette interaction est élastique puisqu'il n'y a pas de transfert énergétique des photons vers les particules chargées. Le photon sera diffusé

avec un angle très faible [32]. Puisqu'aucun transfert d'énergie ne se produit du photon à la particule chargée, la diffusion Rayleigh ne joue aucun rôle dans le coefficient de transfert d'énergie mais elle contribue au coefficient d'atténuation. La section efficace de la diffusion Rayleigh σ_R est proportionnelle à $(Z/h\nu)^2$.

I.1.2.5 Dominance relative des effets

Le processus par lequel les photons électromagnétiques sont absorbés dans la matière dépend de leur énergie et du numéro atomique du matériau absorbant. La **Figure 1.5** résume l'importance et la dominance des modes d'interaction photons-matière. Dans nos expériences, où l'on utilise des verres de silice ayant un $Z_{\text{eff}} = 11,6$ (voir section **I.2.1.10**), la dominance est pour l'effet photoélectrique et l'effet Compton dans le cas des rayons X d'énergie $E = 0,04$ MeV. Par contre, pour les rayons γ avec $E = 1,2$ MeV, c'est l'effet Compton qui domine.

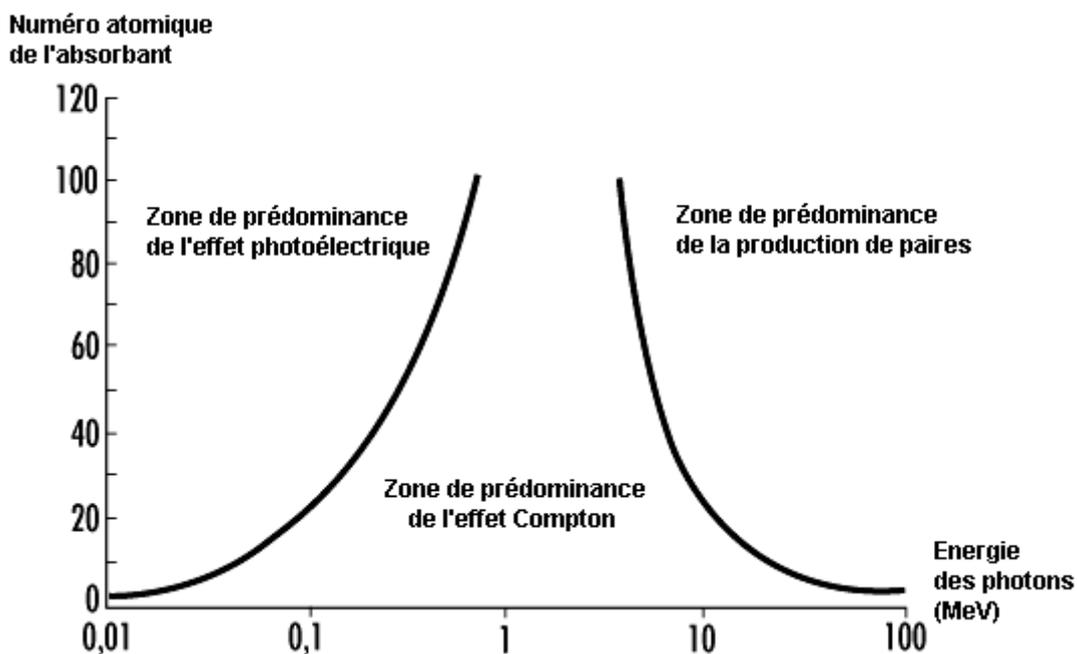


Figure 1.5 : Dominance relative des trois différents modes d'interactions photon-matière [33].

I.1.2.6 Atténuation du faisceau de photons

L'intensité du rayonnement traversant une épaisseur x (en cm) est donnée par :

$$I(x) = I(0)e^{-\alpha(h\nu,Z)x}$$

où $I(0)$ est l'intensité initiale du faisceau incident, $\alpha(h\nu,Z)$ est le coefficient d'atténuation linéaire qui dépend de l'énergie des photons ainsi que du numéro atomique Z . L'unité de α est le cm^{-1} .

$$\alpha = n \times \sigma = n(\sigma_C + \sigma_{\text{PE}} + \sigma_{\text{pair}} + \sigma_R)$$

où n est le nombre d'atomes par cm^3 dans le matériau et σ la section efficace totale d'absorption en cm^2

Le coefficient d'atténuation massique α_m , le coefficient d'atténuation atomique α_a ainsi que le coefficient d'atténuation électronique α_e sont proportionnels au coefficient d'atténuation linéaire par les relations suivantes :

$$\alpha = \rho\alpha_m = \frac{\rho N_A}{A} \alpha_a = \frac{\rho N_A Z}{A} \alpha_e$$

où ρ , Z et A sont respectivement la masse volumique, le numéro atomique et le nombre de masse de l'atténuateur.

Ainsi, lorsqu'un rayonnement électromagnétique traverse la matière, son intensité est progressivement réduite avec la profondeur à cause des interactions citées plus haut : l'effet Compton, l'effet photoélectrique, la diffusion Rayleigh, la production des paires.

I.2 PRINCIPE DE LA DOSIMETRIE, UNITES

Le rayonnement est une forme d'énergie qui peut se déposer en totalité ou en partie dans le milieu et produire ainsi un effet. Les types les plus connus de rayonnements ionisants sont les rayonnements α , β , γ , X, UV et le rayonnement neutronique. Ils ont été découverts par différents chercheurs mais c'est avec W.C Röntgen en 1895 et H. Becquerel en 1896 que ces domaines scientifiques complètement nouveaux ont commencé à être explorés.

I.2.1 Grandeurs physiques

La dosimétrie est la discipline qui s'attache à étudier l'effet des rayonnements ionisants sur la matière et surtout à en mesurer les effets. Il s'agit d'un ensemble de méthodes utilisées pour déterminer quantitativement l'énergie déposée dans un milieu lors des irradiations, cette énergie étant associée à des ionisations directes ou indirectes. Les différentes grandeurs physiques et unités définies ci-dessous seront utiles pour décrire un faisceau d'irradiation donné [34, 35, 36].

I.2.1.1 Fluence

La fluence est le nombre de photons ou de particules traversant un milieu par unité de surface.

$$\Phi = \frac{dN}{dS}$$

dN est le nombre de particules ou de photons incidents et dS est la surface traversée.

Une unité de la fluence est donc le m^{-2} .

L'utilisation d'une sphère de section efficace dS exprime d'une manière la plus simple le fait que l'on considère une zone perpendiculaire à la direction de chaque particule et donc que la fluence des particules est indépendante de l'angle incident du rayonnement (**Figure 1.6**).

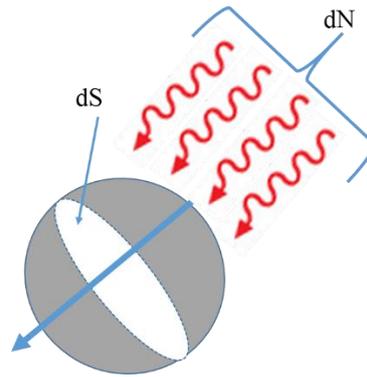


Figure 1.6 : Représentation d'un flux de photons traversant une sphère.

La fluence énergétique est définie par le rapport :

$$\psi = \frac{dE}{dS}$$

où dE est l'énergie incidente sur la sphère. Une unité de la fluence énergétique est le J/m^2 . Cette grandeur pourrait être déterminée à partir de la fluence selon la relation :

$$\psi = \frac{dN}{dS} E_\nu = \Phi E_\nu$$

où $E_\nu = \frac{dE}{dN} = h\nu$ représente l'énergie d'un photon.

I.2.1.2 Dose absorbée

La dose absorbée par un milieu s'écrit :

$$D = \frac{d\bar{E}}{dm}$$

où $d\bar{E}$ est l'énergie moyenne transmise à une masse dm de matière. $d\bar{E}$ vaut l'énergie incidente à laquelle on soustrait l'énergie sortante. Une unité est le joule par kilogramme (J/kg) ou le Gray ($1 Gy = 1 J/kg$). Cette dose ne prend pas en compte les effets biologiques des rayonnements sur les tissus vivants.

I.2.1.3 Dose équivalente

C'est une mesure de la dose du rayonnement dans le tissu en tenant compte des différents effets biologiques relatifs aux différents types de rayonnements. La dose équivalente est obtenue en multipliant la dose absorbée par l'organe par le facteur de pondération radiologique W_R qui dépend du type de rayonnement et qui vaut 1 dans le cas des photons :

$$H_T = \sum_R W_R D_{TR}$$

où D_{TR} est la dose absorbée moyenne dans l'organe ou le tissu T pour un rayonnement R. Son unité est le Sievert (Sv) si les doses D_{TR} sont exprimées en Gy.

I.2.1.4 Dose effective

C'est une grandeur relative à chaque organe. En fait, chaque tissu possède sa propre radiosensibilité. La dose effective est calculée en additionnant les doses équivalentes à l'organe, chacune multipliée par le facteur de pondération approprié W_T pour les tissus. Elle est définie par :

$$E = \sum_T W_T H_T = \sum_T W_T \sum_R W_R D_{TR}$$

Son unité est également le Sievert (Sv).

I.2.1.5 KERMA

Le nom est l'acronyme de *Kinetic energy released per unit mass*. C'est l'énergie cinétique moyenne transférée aux particules chargées (électrons) dans un milieu à partir d'une ionisation indirecte.

$$K = \frac{d\bar{E}_{tr}}{dm} \text{ (Gy)}$$

Pour un faisceau mono-énergétique et unidirectionnel, le KERMA peut être exprimé en utilisant la fluence énergétique ψ_E :

$$K = \int \psi_E(E) \frac{\mu_{tr}(E)}{\rho} dE$$

où $\frac{\mu_{tr}(E)}{\rho}$ est le coefficient de transfert massique en énergie du matériau, s'exprimant en m^2/kg .

Le KERMA pourrait être divisé en 2 parties : Kerma collisionnel (K_{col}) et kerma radiatif (K_{rad}).

K_{col} : partie du kerma permettant la production d'électrons qui dissipent leur énergie par ionisation dans le milieu.

K_{rad} : partie du kerma permettant la production de photons quand les particules chargées secondaires ralentissent et interagissent avec le milieu. Les interactions les plus importantes proviennent du rayonnement Bremsstrahlung.

$$K_{total} = K_{col} + K_{rad}$$

et

$$K_{col} = K_{total}(1 - g)$$

où g est la fraction initiale de l'énergie cinétique de la particule transférée par Bremsstrahlung. Pour un faisceau poly-énergétique, le Kerma collisionnel est relié à la fluence énergétique par la relation suivante

$$K_{col} = \int \psi_E(E) \frac{\mu_{en}(E)}{\rho} dE$$

où $\frac{\mu_{en}(E)}{\rho}$ est le coefficient d'absorption massique en énergie du matériau qui s'exprime en m^2/kg .

I.2.1.6 CEMA

Quantité uniquement applicable aux particules chargées. Son acronyme signifie « converted energy per unit mass ».

$$C = \frac{dE_c}{dm}$$

où dE_c est l'énergie perdue par les particules chargées (sauf les électrons secondaires) rentrant en collision avec les atomes au sein d'une masse dm du matériau.

I.2.1.7 Pouvoir d'arrêt

Le pouvoir d'arrêt linéique est la perte moyenne d'énergie des particules par unité de distance parcourue au sein d'un matériau donné. L'unité la plus utilisée est MeV/cm.

$$S = \frac{dE}{dx}$$

Le pouvoir d'arrêt total est la somme du pouvoir d'arrêt collisionnel résultant des interactions des particules chargées avec les électrons orbitaux et le pouvoir d'arrêt radiatif résultant des interactions des particules chargées avec le noyau.

$$S = S_{coll} + S_{rad}$$

Le pouvoir d'arrêt massique est défini comme le pouvoir d'arrêt linéique divisé par la masse volumique du milieu absorbant. Cette division élimine presque la dépendance du pouvoir d'arrêt massique avec la densité du milieu. Son unité usuelle est le MeV.cm²/g.

$$\frac{S}{\rho} = \frac{dE}{\rho dx}$$

I.2.1.8 TLE

Le pouvoir d'arrêt est défini par l'énergie perdue par une particule chargée (sauf les électrons) en traversant un milieu absorbant. Par contre, lorsqu'on s'intéresse au milieu, on introduit une nouvelle quantité qui est le transfert d'énergie linéique (TLE). Le TLE décrit l'énergie transférée à la matière par une particule ionisante par unité de distance.

D'après la formule de Bethe-Bloch [37]:

$$TLE = -\frac{dE}{dx} = \frac{z^2 e^4}{4\pi \epsilon_0^2 m_e v^2} NZ \left[\ln \left(\frac{2m_e v^2}{I} \right) - \ln(1 - \beta^2) - \beta^2 - \frac{C}{Z} \right]$$

avec ze la charge de la particule incidente, v sa vitesse, $\beta = v/c$,

m_e et e sont respectivement la masse au repos et la charge de l'électron.

N est le nombre des noyaux par unité de volume du matériau absorbant, de numéro atomique Z .

ϵ_0 est la permittivité du vide, c la vitesse de la lumière dans le vide.

C est un terme de correction qui dépend de l'énergie et de Z lorsque l'on tient compte de la structure complète des noyaux de la matière [38].

I est le potentiel moyen d'ionisation, tel que $I = 9,1 \times Z (1 + 1,9 \times Z^{-2/3})$ [39].

I.2.1.9 Numéro atomique effectif

Les propriétés radiologiques de différents matériaux sont généralement comparées entre elles ou à celles de l'eau dont sont constitués la plupart des tissus vivants. Cela se fait en considérant le numéro atomique effectif (Z_{eff}) de la matière analysée et du dosimètre. Pour un matériau composé, Z_{eff} est donné en première approximation par l'équation suivante [40]:

$$Z_{eff} = \sqrt[m]{\sum f_i Z_i^m}$$

où Z_i est le numéro atomique d'un élément i , $f_i = \frac{Z_i}{\sum_j Z_j}$ représente la fraction des électrons d'un élément i par rapport à la somme des électrons atomiques du matériau, m est un exposant qui provient des règles de l'interaction des photons avec la matière. Sa valeur est encore aujourd'hui controversée car elle dépend elle-même des Z_i en présence et de l'énergie des photons. Nous choisissons la valeur $m = 2,94$ préconisée par Mayneord [41].

Par exemple Z_{eff} de l'eau vaut :

$$Z_{eff} = \sqrt[2,94]{\frac{1}{5} \times 1^{2,94} + \frac{4}{5} \times 8^{2,94}} = 7,42$$

La quantité d'énergie absorbée par une structure donnée dépend directement de son numéro atomique. Cette absorption augmente lorsque Z_{eff} augmente et lorsque l'énergie diminue. Ainsi, des photons de faible énergie (keV) seront plus fortement absorbés par la matière que ceux de haute énergie (MeV). C'est pourquoi l'influence de Z_{eff} sur l'interaction rayonnement-matière est le plus important à faible énergie, c'est-à-dire dans le domaine de prédominance de l'effet photoélectrique où la section efficace d'absorption varie en Z^2 .

Afin d'effectuer une mesure de dose la plus simple et la plus représentative d'un milieu d'intérêt, c'est-à-dire sans utiliser de facteur de correction en énergie, il est préférable que le Z_{eff} du dosimètre se rapproche au maximum de celui du milieu d'intérêt. Il s'agira donc de prendre un dosimètre équivalent au silicium ($Z = 14$) pour la microélectronique et équivalent au tissu humain ($Z_{eff} = 7,48$) pour la dosimétrie médicale. Si tel n'est pas le cas, il conviendra d'appliquer à la dose mesurée un facteur de correction afin de prendre en compte la composition du détecteur, tout en ayant conscience que ce facteur peut varier en fonction de l'énergie des photons incidents. Par exemple, pour un détecteur ayant un Z_{eff} plus élevé que celui de l'eau, il y aura plus d'interactions autour et dans la zone sensible, de sorte que la dose mesurée sera surestimée.

1.2.2 Propriétés des dosimètres

Un dosimètre est un dispositif qui mesure ou évalue, directement ou indirectement, la dose déposée, le KERMA, le débit de dose ou la dose équivalente.

Pour fonctionner correctement, un dosimètre de radiations doit posséder des propriétés et caractéristiques physiques qui dépendent de la grandeur mesurée (dose ou débit de dose), du type de particules et de leur énergie. Les qualités les plus souvent requises sont [34] :

- L'exactitude et la précision.
- La linéarité de la réponse en fonction de la dose ou du débit de dose : au-delà d'une certaine gamme, la non-linéarité consiste généralement en une saturation. La sensibilité du dosimètre diminue alors et la mesure devient compliquée.
- La résolution spatiale : La détermination de la distribution de la dose lorsqu'existent des gradients de dose élevés tels qu'en curiethérapie ou en radiothérapie stéréotaxique, par exemple, nécessite des dosimètres à résolution spatiale suffisamment élevée. Cela permet aussi d'estimer la profondeur maximale du dépôt d'énergie où l'équilibre électronique est établi.
- L'indépendance en énergie : cela relève de l'universalité de l'utilisation du dosimètre.
- L'indépendance angulaire : La variation de réponse en fonction de l'angle d'incidence du rayonnement est appelée dépendance angulaire d'un dosimètre. En raison des détails de construction et de la taille physique, les dosimètres présentent habituellement une certaine dépendance angulaire. Cette dépendance est préjudiciable à la répétabilité des mesures et donc à leur fiabilité.
- La reproductibilité.

1.2.3 Types de dosimètres

Les dosimètres se séparent en 2 catégories : les dosimètres actifs et passifs. Les dosimètres actifs sont ceux qui permettent un affichage en permanence et en temps réel de la dose accumulée par la personne qui les porte. Ils peuvent aussi avoir quelques fonctions supplémentaires telles que des alarmes du seuil pour les valeurs de dose ou de débit de dose. Les dosimètres passifs ne fournissent pas d'informations directes à l'utilisateur. La dose déposée est généralement rapportée après la fin de la période de mesure.

1.2.3.1 Dosimètres actifs

a- Les détecteurs à gaz :

En principe, c'est un condensateur rempli de gaz diélectrique. Le gaz choisi est inerte, comme Xe ou Ar, pour éviter des réactions chimiques après les événements d'ionisation, ce qui pourrait fausser la réponse du détecteur. En pratique, la configuration la plus efficace ne possède pas des électrodes parallèles mais cylindriques. L'interaction des irradiations avec les atomes du gaz produit des ionisations. Ainsi, sous l'action d'une tension de polarisation, l'électron arraché et les atomes ionisés positivement seront respectivement attirés vers l'électrode centrale collectrice positive (anode) et vers l'électrode négative qui est la paroi extérieure (cathode) [35] (**Figure 1.7**).

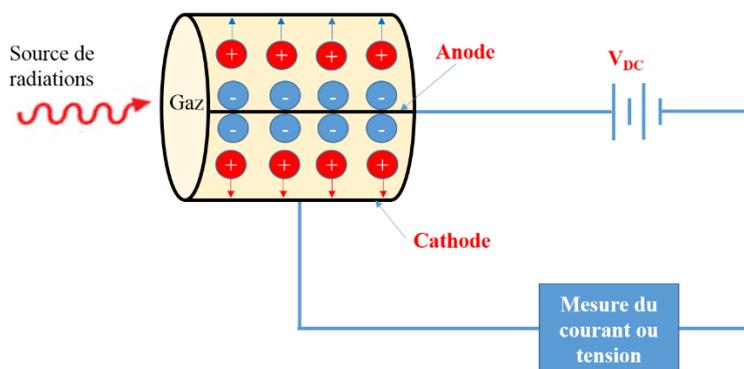


Figure 1.7 : Représentation schématique d'un détecteur à gaz cylindrique.

On peut distinguer différents régimes de fonctionnement selon la différence de potentiel appliquée entre les bornes des électrodes (Figure 1.8) :

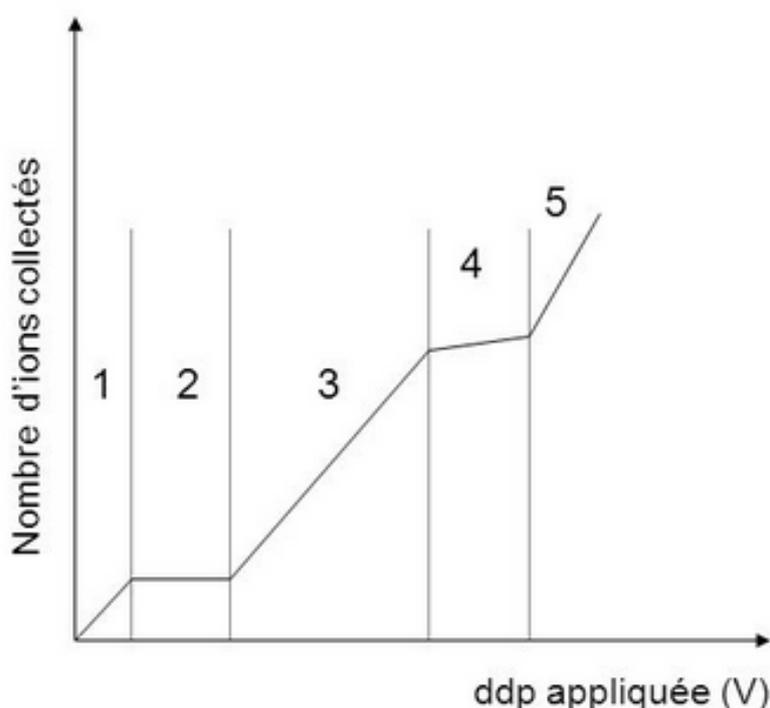


Figure 1.8 : les différents modes de fonctionnement des détecteurs à gaz.

- **Le régime de recombinaison partielle** (1) où la différence de potentiel est faible. Dans cette région, des recombinaisons se produisent avant que certaines charges atteignent les électrodes. Le signal est donc faible, mais augmente avec la tension.
- **Le régime d'ionisation primaire** (2): c'est la zone de fonctionnement des chambres à ionisation. La différence de potentiel est au-dessus de 100 V. Toutes les charges sont collectées. Le débit de dose est proportionnel au courant produit, donc au nombre d'électrons primaires. La réponse est alors indépendante de V_{DC} . Notons qu'une chambre à ionisation n'est pas capable de distinguer l'origine de la dose déposée, soit le type de radiation (α , β , γ , etc).
- **Le régime de proportionnalité** (3) : si on augmente V_{DC} entre 300 et 1000 V, les électrons primaires sont beaucoup accélérés et produisent des ionisations secondaires qui amplifient le courant en cascade. Les détecteurs qui fonctionnent dans ce régime sont les compteurs proportionnels.

- **Le régime de semi-proportionnalité** (4) dans lequel le rapport du nombre d'électrons secondaires sur le nombre d'électrons primaires n'est plus constant. Aucun détecteur ne fonctionne dans cette région.
- **Le régime Geiger-Muller** (5): c'est à partir de 1100 V que chaque ionisation primaire entraîne une avalanche d'ions secondaires. Ainsi, le nombre d'ions collectés devient indépendant du nombre d'ions primaires. Tout le gaz de la chambre est ionisé simultanément et participe au signal. L'amplification peut arriver à un facteur 10^{10} , donc même une seule particule peut être détectée, mais sans aucune information sur son énergie car le détecteur est saturé : ceci est un compteur Geiger-Muller [42].

b- Les diodes :

Ce sont des détecteurs solides idéaux qui ont la capacité de séparer les charges. Ils ont un faible bruit de fond et une bonne conductivité pour les paires ionisées. Une diode Si est une jonction p-n. Elle est réalisée en prenant du silicium de type n ou de type p à la surface duquel on implante ou l'on fait diffuser sur une couche d'épaisseur contrôlée, un dopage opposé. Les diodes seront ainsi appelées n-Si ou p-Si en fonction du matériau de base. Les zones p et n sont séparées par une couche non dopée I qu'on appelle zone de déplétion, au sein de laquelle s'établit un champ électrique E . Sous irradiation, il y a création de paires électrons-trous dans la diode, y compris dans la zone de déplétion. Les charges minoritaires qui ont été ainsi produites au sein du dosimètre vont être accélérées dans la zone de déplétion. Les électrons générés dans la zone p seront donc entraînés vers la zone n par le champ électrique puis dans le circuit extérieur, provoquant la circulation d'un courant inverse [34].

Les diodes sont plus sensibles et plus petites que les chambres à ionisation. Par contre, leur réponse dépend de la température. Elles ont besoin d'être calibrées après chaque mesure in-vivo et par ailleurs, plusieurs facteurs de correction doivent être appliqués pour corriger la réponse. La sensibilité des diodes dépend de l'historique des rayonnements qui les ont frappées et la calibration doit donc être répétée périodiquement.

c- Les MOSFETs :

Un MOSFET (metal-oxide semiconductor field effect transistor) est basé sur la mesure d'une tension seuil qui est linéaire en fonction de la dose absorbée. Les rayonnements ionisants génèrent des charges dans l'oxyde de la grille qui sont piégées d'une façon permanente (**Figure 1.9**). La dose absorbée pourrait être mesurée pendant l'irradiation. Le transistor doit être connecté à une alimentation. Parmi les avantages des MOSFETs, on peut citer leur résolution spatiale élevée (1 mm^3), leur réponse dans une large gamme de photons et d'électrons, ainsi que leur dépendance angulaire négligeable.

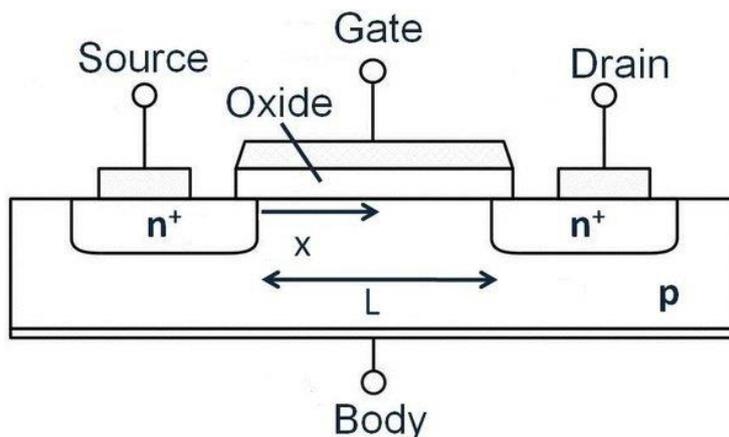


Figure 1.9 : La structure du MOSFET.

d- Les dosimètres diamants :

Les dosimètres diamants ont une réponse assez proche de celle du tissu humain ($Z_{eff} = 6$). La résistance électrique du diamant est modifiée sous rayonnement ionisant. Aussi, lorsqu'on applique une tension, le courant résultant est proportionnel au débit de dose. Ces dosimètres ont un volume faible qui permet une mesure de la distribution de la dose avec une résolution spatiale élevée.

I.2.3.2 Dosimètres passifs

a- Les films photographiques :

Les films permettent les mesures de dose accumulée pour les rayonnements X, γ , les neutrons et les électrons dans la gamme allant de 50 μGy à 10 Gy. Ils peuvent être portés à la poitrine ou au poignet pour la dosimétrie personnelle ou être mis en œuvre dans des cartographies de champ en radiothérapie, par exemple. Une émulsion de micro-grains de bromure d'argent AgBr (ou d'un autre halogénure d'argent) est dispersée dans une couche de gélatine (10-20 μm), elle-même disposée sur une (ou les deux) face(s) du film. Le rayonnement absorbé produit une oxydo-réduction dans les micro-grains, provoquant la conversion d'un certain nombre d'ions Ag^+ en atomes métalliques Ag^0 . Ce petit nombre d'atomes Ag dans un grain constitue une image latente. Parmi les avantages des films photographiques, on notera leur aptitude à conserver les informations. Par ailleurs, les cristaux d'halogénure d'argent ont une petite taille, ce qui permet d'enregistrer l'information sur l'homogénéité du champ de rayonnement avec une excellente résolution spatiale. Par contre, les films sont sensibles à la chaleur et aux agents chimiques. En outre, ils sont insensibles aux radiations β d'énergie inférieure à 100 keV et ils ne sont pas réutilisables.

b- Les détecteurs à thermoluminescence (TLD) :

Ce sont les détecteurs les plus répandus. Leurs applications pratiques vont de la datation de la poterie archéologique à la dosimétrie des rayonnements. Le principe des détecteurs à thermoluminescence est généralement basé sur l'aptitude de certains cristaux, contenant des défauts du réseau cristallin, à piéger les porteurs de charge, puis à les libérer sous traitement thermique pour générer une luminescence. Les défauts du cristal TL induisent en effet des niveaux d'énergie supplémentaires pour les électrons, lesquels se trouvent juste en dessous de la bande de conduction, donc bien séparés de la bande de valence. Les niveaux d'énergie des défauts représentent des "pièges" pour les électrons : une fois excité par un rayonnement

ionisant, l'électron peut ainsi rester piégé pendant un temps très long. Une fois le TLD soumis à haute température, les électrons sont libérés avec émission d'un photon visible. La courbe de luminescence (appelée *glow curve*) représente le signal de TL obtenu par l'analyse d'un TLD, suivant un balayage en température.

Les dosimètres TL les plus couramment utilisés dans les applications médicales sont les fluorures de lithium grâce à leur équivalence tissulaire. En effet, le numéro atomique effectif de LiF est $Z_{eff} \approx 8,14$, proche de celui des tissus humains $Z_{eff} \approx 7,4$. On trouve ainsi couramment des matériaux tels que (LiF: Mg, Ti), (LiF: Mg, Cu, P) et $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$: Mn.

Parmi les avantages de ces dosimètres, on citera :

- Leur réponse linéaire en fonction de la dose accumulée dans une large gamme
- Leur sensibilité élevée
- Leur faible taille, autorisant de les placer n'importe où sur la peau ou à l'intérieur du corps sans problème de câbles
- Leur caractère réutilisable

Parmi les inconvénients, on peut citer :

- Leur sensibilité à la chaleur et aux agents chimiques
- La perte des informations, effacées après la lecture

I.3 TECHNIQUES DE DOSIMETRIE OPTIQUE

I.3.1 Radioluminescence et luminescence optiquement stimulée

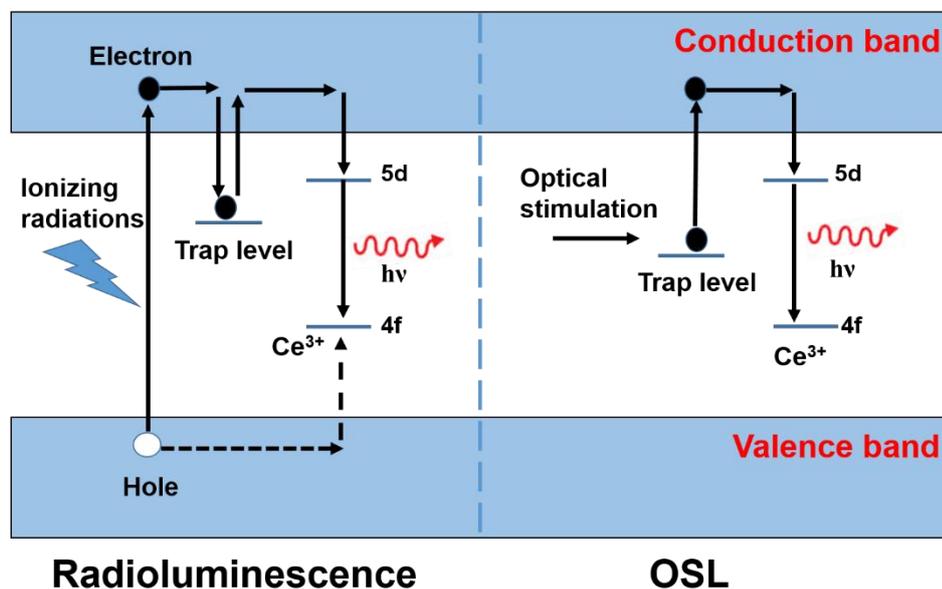


Figure 1.10 : Différence entre les deux mécanismes de RL et d'OSL pour un verre dopé cérium.

Les progrès toujours croissants des techniques de radiothérapie telles que la radiothérapie avec modulation d'intensité, la radiochirurgie stéréotaxique, la curiethérapie intravasculaire et la radiothérapie peropératoire nécessitent de disposer de dosimètres capables de fournir des mesures précises en temps réel avec une résolution spatiale élevée. En outre, le domaine de l'énergie nucléaire, avec notamment les travaux de démantèlement des centrales et le nécessaire stockage des déchets nucléaires [43], ainsi que la gestion du risque en environnement spatial

[44], ont généré des besoins en dosimétrie déportée utilisant des dosimètres à la fois fiables et résistants aux environnements sévères.

C'est dans ce contexte que se sont développées les techniques de dosimétrie par fibres optiques. Les fibres optiques permettent en effet de réaliser une surveillance en temps réel du rayonnement et offrent de nombreux avantages par rapport aux méthodes conventionnelles. On citera par exemple l'immunité de la fibre optique vis-à-vis des interférences électromagnétiques ou de réactions chimiques. Puisque le détecteur optique peut être placé à plusieurs centaines de mètres de l'électronique de commande, les dosimètres à fibre optique possèdent aussi un avantage important pour les mesures déportées. La petite dimension et le poids léger des fibres optiques offrent également de nombreuses possibilités dans la dosimétrie personnelle et les applications médicales.

Les techniques de dosimétrie optique utilisent la luminescence émise lorsqu'un matériau est exposé à un rayonnement ionisant. La radioluminescence (RL) est l'émission lumineuse produite spontanément lors de l'exposition au rayonnement. En revanche, la luminescence optiquement stimulée (OSL) exige, après ou pendant l'irradiation, que le dosimètre soit éclairé avec une source lumineuse ayant une énergie suffisante pour libérer les charges piégées pendant l'irradiation. En général, le signal de RL est proportionnel au débit de dose et le signal d'OSL est proportionnel à la dose [45]. La RL est produite en continu lorsque le matériau est irradié. Au début de l'irradiation, on observe transitoirement une « montée lente ». En fait, lors de l'irradiation, la recombinaison directe provoquant la production du signal de RL est en compétition avec le piégeage des électrons. Cependant, lorsque les pièges électroniques sont tous remplis, la probabilité de piégeage s'annule et davantage d'électrons deviennent disponibles pour la recombinaison. Le signal de RL atteint alors un niveau stable qu'on appelle *plateau*, lequel augmente en intensité quand on augmente le débit de dose [46].

Pour obtenir le signal OSL, on stimule le matériau préalablement irradié avec la lumière afin de dé-piéger les porteurs et de les autoriser à se recombiner (**Figure 1.10**). Sous stimulation optique, le signal lumineux d'émission a initialement une valeur élevée, puis diminue avec le temps. Ce comportement s'explique par l'épuisement des niveaux de leur « provision » en électrons. Le signal dépend de plusieurs facteurs tels que le nombre de pièges, la section efficace de photo-ionisation, le nombre d'électrons qui ont été piégés après la fin de l'irradiation ainsi que la longueur d'onde de la stimulation [46]. L'utilisation de l'OSL en dosimétrie est intéressante si l'on veut isoler la mesure dans le temps par rapport à l'irradiation. La méthode souffre néanmoins d'un inconvénient majeur qui est le phénomène de *fading* auquel est plus ou moins sujet tout type de matériau. Le *fading* consiste en un dépiégeage spontané et une recombinaison des porteurs sous l'effet de la température ambiante (*fading* thermique) ou de la lumière ambiante (*fading* optique). Ce mécanisme réduit progressivement la population des porteurs piégés et donc le niveau de signal OSL qui dépend alors du délai entre l'irradiation et la stimulation optique.

Un des désavantages de la RL est que la lumière induite par le rayonnement ionisant peut être une combinaison de ce signal de RL et d'un autre signal parasite qu'on appelle signal Čerenkov. A contrario, en OSL, on s'affranchit de ce signal parasite car la lecture se fait à posteriori (après irradiation).

L'effet Čerenkov s'explique comme suit : lorsqu'une particule chargée traverse un milieu isolant d'indice de réfraction n , elle fait osciller les dipôles des molécules. Ce déplacement de charge électrique cause forcément une émission lumineuse. Lorsque la particule possède une vitesse inférieure à celle de la lumière dans le milieu, cette émission s'annule par interférence destructive. Cependant, lorsque la vitesse de la lumière est dépassée $v_{particule} > c/n$, ce qui est le cas pour des énergies $E > 195$ keV dans la silice, il y a interférence constructive et des photons sont émis avec un certain angle par rapport à la trajectoire de la particule.

L'angle avec lequel la lumière Čerenkov est émise satisfait la relation :

$$\cos \theta = \frac{c}{nv_{particule}}$$

Différentes méthodes ont été conçues pour corriger le signal utile à la dosimétrie du signal Čerenkov. La première consiste à placer une seconde fibre vierge non couplée à un scintillateur à côté de la fibre active scintillante pour mesurer la lumière Čerenkov seule et ainsi soustraire l'effet Čerenkov du signal généré par la fibre scintillante [47]. La deuxième méthode repose sur le fait que l'émission Čerenkov est un processus rapide alors que la scintillation est un processus retardée. Le signal Čerenkov peut être diminué en régime impulsif, en lisant le signal provenant du dosimètre entre les impulsions d'irradiation, c'est-à-dire lorsque le signal Čerenkov est presque nul. En effet, l'émission de lumière de certains scintillateurs dure pendant plus de 3 ms ce qui permet d'éliminer la détection du rayonnement Čerenkov [48]. D'autres ont utilisé une discrimination spectrale en utilisant un scintillateur avec une grande longueur d'onde d'émission et en filtrant les longueurs d'onde les plus faibles, diminuant ainsi la contribution du Čerenkov dont le spectre est maximal dans l'UV et le bleu [49]. D'autres encore ont montré que ce rayonnement peut être réduit à une valeur négligeable en utilisant un guide d'onde à cœur creux pour transporter la lumière de scintillation hors du faisceau primaire [50].

1.3.2 Etat de l'art

La luminescence optiquement stimulée a été premièrement découverte en 1956 [51] sur un cristal d'oxyde de béryllium, une émission dans l'ultraviolet ayant été détectée suite à une exposition aux rayons X. Cela a été attribué aux pièges d'électrons que sont les centres F (où l'excès de charge positive créé localement par l'arrachement d'un ion négatif permet la capture d'un électron). Plus tard, l'OSL a été utilisé comme nouvelle méthode de datation des sédiments, laquelle détermine le temps écoulé depuis la dernière exposition des sédiments à la lumière du soleil. Dans cette technique, un laser à argon ionisé excite les électrons piégés dans les quartz et les feldspaths [52]. La technique OSL est restée limitée au domaine de la datation jusqu'aux études de stimulation optique sur un matériau thermoluminescent : l'alumine réduite $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$.

En fait, le matériau le plus utilisé en OSL est encore aujourd'hui $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$, dont l'émission lumineuse est due à la recombinaison électrons-trous sur les centres de défauts F. Ce succès est associé aux nombreuses études qui ont été menées sur ce matériau :

- Sous rayons X, il a été montré [53] qu'une fibre connectée à un dosimètre $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ constitue un bon outil de dosimétrie pour les mesures de doses *in vivo* pendant les traitements de téléthérapie (radiothérapie externe en faisceau focalisé).
- Yukihiro *et al* [54] ont montré qu'en général, pour différents échantillons d' $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ irradiés avec une source $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ de particules β , la réponse est linéaire pour les faibles doses. Cependant, une supra-linéarité est observée pour les doses intermédiaires, ce qui caractérise une augmentation de sensibilité. Enfin, une saturation survient pour des doses fortes.
- Polf *et al.* [45] ont pu montrer une réponse linéaire de l'OSL entre 0,05 Gy et 100 Gy sous rayonnements β .
- Un autre système [55] pour la dosimétrie médicale, basé aussi sur un détecteur $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$, présente une linéarité des réponses de RL et d'OSL jusqu'à 3 Gy avec une source de rayonnement β^- (^{137}Cs).
- La réponse de RL d'un détecteur d' $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ a été étudiée dans la gamme de dose 0,5-10 Gy avec des ions carbone de 290 MeV/n et entre 0,2 et 9 Gy avec des photons de 6

MV. Il a été montré une linéarité de la réponse de RL jusqu'à 6 ou 7 Gy, suivie d'un phénomène de supra-linéarité [56].

L' $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ présente cependant quelques inconvénients :

- Ce n'est pas un matériau fibrable. Sous la forme d'un monocristal ou d'une poudre compressée, il doit donc être associé à une fibre de transport du signal OSL.
- Les propriétés d'un échantillon à l'autre peuvent varier, même si les échantillons sont obtenus d'un même cristal. Cependant il est facile de corriger ces variations [57].
- Le signal de RL augmente avec le temps d'irradiation dans une dynamique très lente avant d'atteindre le plateau [46]. Ce n'est donc pas un matériau adapté à ce mode de lecture.

Dans la littérature, la RL et l'OSL ont été étudiés avec différents matériaux et différents types de rayonnements ionisants.

Par exemple, un matériau utilisable en OSL, l'oxyde de béryllium BeO, présente l'avantage d'être équivalent-tissu et d'avoir un faible coût. Néanmoins, depuis les années 70 [58], peu d'attention a été accordée à ce matériau car sa sensibilité est faible pour l'OSL retardée (limite de détections au-dessus de 10 mGy) et sa toxicité réduit singulièrement son intérêt en médecine.

Un autre matériau intéressant pour l'OSL est MgO qui présente une stabilité thermique élevée, une équivalence-tissu intéressante ainsi qu'une similarité avec $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ et BeO. Mais peu d'études ont été menées sur ce genre de matériau : on trouve des travaux sur MgO:Tb dont la réponse présente une linéarité entre 1 mGy et 10 Gy [59].

D'autres matériaux, tels $\text{KMgF}_3:\text{Ce}$, manifestent une sensibilité 10 fois plus élevée que celle de l' $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ mais ils n'ont pas suscité beaucoup d'intérêt parce qu'ils ne sont pas tissus-équivalents ($Z_{\text{eff}} = 14,7$).

Selon les gammes de doses à mesurer, certains matériaux spécifiques ont été pressentis. Par exemple, pour les fortes doses, des cristaux tels $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ [60] dans la phase α -spondumene présentent une réponse linéaire dans le domaine entre 30 Gy et 10 kGy sous rayonnement γ . Par ailleurs, pour des doses intermédiaires, des verres de borate contenant du lithium et du potassium [61] présentent une réponse linéaire en OSL entre 1 et 100 Gy sous rayonnement β^- (source $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$).

Enfin, beaucoup d'autres matériaux ont été étudiés ou utilisés, mais la plupart d'entre eux présentent des désavantages qui limitent leur emploi pour les environnements sévères ou la dosimétrie fibrée :

- ce sont généralement des cristaux qui ne peuvent donc pas être étirés en fibres. Ils peuvent cependant être connectés à une fibre de transport.
- sous fortes irradiations, il y a création de centres de défauts qui peuvent absorber la lumière et ainsi réduire le rendement quantique d'émission ou entraîner une atténuation du signal par absorption.

Les fibres scintillantes polymères sont aujourd'hui très utilisées pour les mesures de débit de dose (mode RL) en temps réel et pour les petits champs de rayonnements, notamment en radiothérapie. Ces fibres présentent l'énorme avantage d'être tissu-équivalentes [62], mais elles sont soumises à un vieillissement sous rayonnement qui diminue leur rendement quantique. L'exposition aux températures élevées, les flexions mécaniques, les fortes irradiations dans les environnements sévères (tels que les réacteurs nucléaires) vont aggraver la situation.

Des fibres inorganiques ont été aussi étudiées, telles que celles préparées à base de fluorures de phosphate [63]. Dans ce cas, la fibre agit à la fois comme un composant de détection et pour le transport de la lumière. La réponse OSL de ces fibres présente une linéarité entre 0,16 et 2 Gy après irradiation β^- avec une source $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$.

Des fibres à base de silice dopée ont également fait l'objet de recherches : récemment, une réponse linéaire en RL a été trouvée pour des fibres optiques en $\text{SiO}_2:\text{Ge}$ sur une gamme restreinte de débits de dose (1 à 6 Gy/min) sous un rayonnement X produit par un accélérateur médical linéaire (LINAC : tension d'accélération 6 MV) [5].

Dans cette thèse, nous nous intéressons aux verres de silice dopés soit au cuivre, soit au cérium.

Les ions de cuivre monovalent incorporés dans divers matrices ont attiré l'attention de différents chercheurs en raison de leur émission de lumière importante dans le bleu et le vert, en particulier lorsqu'ils sont excités par des rayonnements ionisants. Dans la littérature, des verres et des cristaux dopés au cuivre ont été largement étudiés. Il a été montré que la sensibilité de l'OSL et de la TL sur des fluoro-silicates alcalins [64], silicates de lithium [65] et orthophosphate de lithium [66] dopés cuivre est comparable à la réponse de l'alumine réduite $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$. D'autres équipes ont utilisées le co-dopage avec le cuivre dans leur composition de verres : par exemple, un échantillon composé de borate de lithium modifié avec ZnO , dopé avec CuO et co-dopé avec Na_2O [67] présente de bonnes propriétés dosimétriques. Par ailleurs, des luminophores NaF dopés Mg , Cu , P ont été aussi étudiés pour analyser l'effet des concentrations de ces impuretés sur la PL et l'OSL. Une réponse linéaire et stable en OSL a été obtenue pour l'un de ces échantillons dans la gamme de dose comprise entre 10 mGy et 1 Gy en irradiant avec une source beta $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ [68].

Par ailleurs, étant donné l'intérêt des verres de silice pure et au vu de leur résistance sous irradiation, des verres de quartz dopés au cuivre ont été étudiés par une équipe du Naval Research Laboratory à partir de 1999 [69]. Ces verres ont d'abord été étudiés pour leur réponse OSL sous faisceaux de rayons γ provenant d'une source ^{60}Co . Il a été démontré que la réponse en dose est linéaire entre $\sim 1,3 \times 10^{-5}$ et $5,2 \times 10^{-2} \text{ C.kg}^{-1}$ ($\sim 50 \text{ mR}$ et 200 R). La limite de la sensibilité de ce dosimètre est $2,6 \times 10^{-6} \text{ C.kg}^{-1}$. Ce matériau a présenté aussi une réponse linéaire en OSL et en RL sur la gamme de doses 0,01-10 Gy [70]. Par ailleurs, il réagit d'une manière identique aux électrons et aux photons dans l'intervalle de tension d'accélération 4-20 MV. D'autres travaux ont été menés avec le même matériau actif attaché au bout d'une fibre de transport en utilisant une détection décalée dans le temps (« gated detection ») afin d'éliminer l'effet Čerenkov [71]. La source d'irradiation était une machine utilisée en radiothérapie qui délivre des rayons X. Les résultats montrent une linéarité de la réponse de fluorescence entre 1 et 500 cGy, laquelle est indépendante du débit de dose entre 1 et 6 Gy/min.

On citera aussi d'autres études menées sur SiO_2 cristallin dopé au cuivre qui a présenté une sensibilité 2,3 fois supérieure à celle de l' $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ [72]. Enfin, des verres de silice dopés Cu , élaborés par fusion, ont montré une réponse linéaire en OSL entre 100 mGy et 5 Gy après irradiation β avec une source $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ [73].

Concernant le cérium, c'est un dopant scintillateur extrêmement favorable et stable, il présente un grand intérêt pour la dosimétrie, notamment en termes de durcissement des verres vis-à-vis des rayonnements. La radioluminescence (RL) des verres dopés au Ce a été largement rapportée dans la littérature. Les études sur les propriétés TL et OSL des ions Ce^{3+} sont moins nombreuses et concernent principalement les cristaux dopés. Par exemple, une bonne linéarité de la réponse OSL d'un cristal d'orthosilicate de lutétium dopé au cérium a été trouvée dans la gamme 100 μGy - 1 Gy [74]. Un autre exemple concerne les luminophores polycristallins $\text{CaSiO}_3:\text{Ce}$ [75], pour lesquels la réponse OSL était linéaire dans la gamme de 20 à 20 000 mGy. En évaluant la

réponse des verres $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ dopés au Ce^{3+} exposés aux rayons X, la linéarité des signaux TL et OSL a été observée dans les plages de doses de 1-1000 mGy et de 30-3000 mGy, respectivement [76].

Néanmoins, en raison de la formation de défauts dans les verres multicomposants sous rayonnements ionisants, l'utilisation de verres de silice pure dopés au Ce présente un intérêt en raison de la résistance bien connue de la matrice de silice par rapport aux rayonnements. Par conséquent, des verres de silice élaborés par voie sol-gel et dopés au cérium ont été premièrement étudiés par une équipe italienne en 2002 [77]. Cette équipe a montré que le traitement thermique rapide de verres SiO_2 dopés cérium induit une augmentation de l'efficacité de la radioluminescence sous rayons X. La conversion des ions Ce^{4+} en ions Ce^{3+} a cependant été exclue de l'explication de ce phénomène au vu de l'augmentation de la bande d'absorption des ions Ce^{4+} après le traitement. Une dissolution des agrégats de terres rares a plutôt été suggérée. En 2004 [78], la même équipe conçut un système dosimétrique radioluminescent, constitué d'une fibre optique active ayant le cœur dopé au cérium et connectée à une autre fibre commerciale de transport, pour des mesures sous rayons X. Une très bonne linéarité de la réponse RL a été trouvée dans l'intervalle de débits de doses 0,006 -16 mGy/s et 0,06 – 40 mGy/s avec un tube à rayons X fonctionnant à 20 et 32 kV respectivement. En 2006 [79], le même système à base de fibres optiques a été étudié cette fois-ci sous un faisceau de photons de plus haute énergie (Clinac 2100 CD : tension d'accélération 6 MV) pour des valeurs de doses allant de 4,9 cGy à 9,7 Gy. Ce dispositif a présenté une bonne linéarité et une reproductibilité satisfaisante de 1,7 %. De plus, la réponse était indépendante de l'orientation du rayonnement ionisant. En se basant sur ces résultats intéressants, une structure améliorée de ce système a été mise en place en 2008. La portion active de la fibre a été soudée à la fibre de transport et le signal parasite (provenant de ce qu'on appelle les « stem effects », dont fait partie l'effet Cerenkov) a été soustrait en irradiant une autre fibre non-dopée. Ces études ont été réalisées avec une source Cobalt-60 et un accélérateur linéaire (tension d'accélération : 6 MV) équipé de collimateurs stéréotaxiques. La fibre a présenté une réponse linéaire entre 0,18 et 10 Gy [80, 81]. Sous exposition à des rayons γ issus d'une source ^{60}Co , la réponse RL du même échantillon fibré suivait également une dépendance linéaire en fonction de la dose et présentait une bonne reproductibilité jusqu'à 3,5 Gy. La réponse RL était par ailleurs linéaire sous une irradiation protonique de 38 MeV [81]. En 2013, ce détecteur à scintillation miniaturisé a été étudié pour des applications concernant la dosimétrie in vivo en curiethérapie à haut débit de dose [82]. Des résultats encourageants de linéarité, de reproductibilité et d'indépendance en énergie ont été obtenus. Récemment enfin [83], cette même équipe a publié des résultats concernant la résistance de ces verres aux irradiations (X ou γ) pour des applications exigeant des énergies élevées. Cependant, les résultats obtenus montrent un radio-noircissement de ces verres après irradiation à des doses de l'ordre de 1 kGy. Cet effet a été attribué à la création de centres de défauts responsables de l'apparition de bandes d'absorption dans le domaine visible.

A notre connaissance, cependant, aucune publication ne traite des mesures OSL sur les verres de silice pure dopés au cérium.

1.3.3 Modèle utilisé

Pour une meilleure description du comportement de la radioluminescence et des processus qui en sont responsables, un modèle et des simulations ont été développés. Le modèle doit prendre en compte un certain nombre de pièges et de centres de recombinaisons dans la bande interdite. De manière générale, les électrons de la bande de valence sont tout d'abord excités dans la bande de conduction sous l'effet du rayonnement ionisant. Une grande partie des charges sont ensuite piégées par les niveaux de défauts ponctuels de structure de la matrice ou apportés par

le dopage. Soit les électrons restent piégés durablement et ceux-là pourront participer à la luminescence en TL ou en OSL, soit ils sont dans des niveaux peu profonds et ils se libèrent par activation thermique à la température ambiante. Une recombinaison radiative des électrons avec les trous, principalement situés dans la bande de valence, peut alors se produire au niveau des centres de luminescence, générant une émission avec une longueur d'onde définie. Ainsi, les pièges jouent un rôle majeur dans la performance du scintillateur. Ils affectent les temps de croissance et de décroissance de la scintillation ainsi que son efficacité. Les paramètres de fabrication, tels que la concentration en dopant, le vécu thermique du verre, apparaissent comme significatifs vis-à-vis du nombre et du type de pièges qui interviennent dans les processus de la RL [84].

Un ensemble d'équations différentielles gouvernent le processus. Le modèle cinétique le plus simple fait intervenir un piège et un centre de recombinaison (one trap one recombination-center OTOR). Bien entendu, dans les cas plus réalistes et compliqués, différents pièges et centres de recombinaison sont impliqués, ce qui augmente le nombre d'équations. En général, celles-ci ne peuvent pas être résolues analytiquement. C'est ainsi que de nombreux auteurs [85, 86] utilisent certaines hypothèses pour trouver une approximation des expressions analytiques. L'autre façon de procéder est d'utiliser la simulation pour la résolution de l'ensemble des équations tout en fixant certains paramètres acceptables qui décrivent la méthode expérimentale [87].

La **Figure 1.11** montre un synoptique du modèle utilisé dans l'étude de la radioluminescence. Le matériau luminescent est un diélectrique représenté par sa bande interdite à l'intérieur de laquelle on place un niveau piège N_1 et un centre de recombinaison M . Les flèches présentent les différentes transitions durant les processus d'excitation et d'émission.

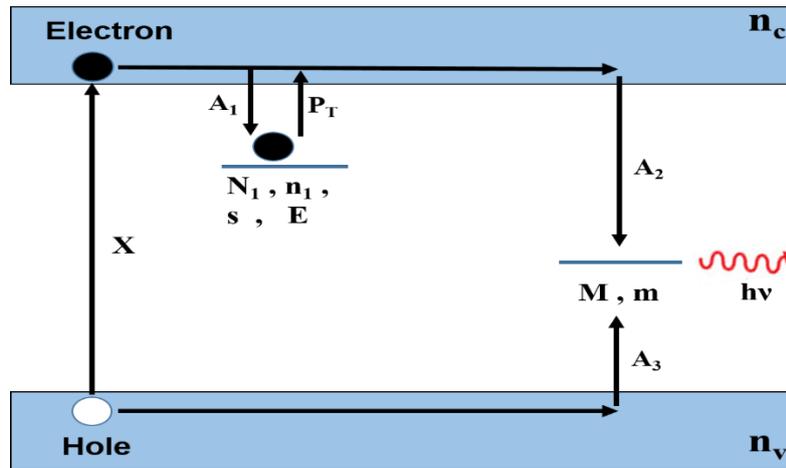


Figure 1.11 : Diagramme présentant les niveaux énergétiques du modèle utilisé avec un niveau piège et un centre de recombinaison.

L'ensemble des équations différentielles régissant le modèle cinétique durant les différentes étapes sont les suivantes :

$$\frac{dn_c}{dt} = X - n_c (N_1 - n_1)A_1 + n_1 s e^{(-E/kT)} - n_c A_2 m \quad (1)$$

$$\frac{dn_1}{dt} = n_c (N_1 - n_1)A_1 - n_1 s e^{(-E/kT)} \quad (2)$$

$$\frac{dn_v}{dt} = X - n_v (M - m)A_3 \quad (3)$$

$$\frac{dm}{dt} = n_v (M - m)A_3 - n_c A_2 m \quad (4)$$

$$n_c + n_1 = n_v + m \quad (5)$$

L'explication de tous les termes utilisés dans les équations est donnée en détails dans le **Tableau 1.1**. La simulation, réalisée sous Matlab, est composée de deux étapes à température ambiante supposée constante : l'irradiation (excitation) et la relaxation.

Terme	Unité	Significations
N_I	cm^{-3}	Concentration en niveaux pièges
M	cm^{-3}	Concentration en centres de recombinaison
n_1	cm^{-3}	Concentration instantanée des électrons dans le niveau piège
m	cm^{-3}	Concentration instantanée des trous dans le centre de recombinaison
n_c	cm^{-3}	Concentration instantanée des électrons dans la bande de conduction
n_v	cm^{-3}	Concentration instantanée des trous dans la bande de valence
X	cm^{-3}/s	Taux de production électron-trou (proportionnel au débit de dose)
A_1	cm^3/s	Probabilité de transition de l'électron de la bande de conduction vers le niveau piège
A_2	cm^3/s	Probabilité de transition de l'électron de la bande de conduction vers le centre de recombinaison
A_3	cm^3/s	Probabilité de transition du trou de la bande de valence vers le centre de recombinaison
E	eV	Energie du piège en dessous de la bande de conduction
k	eV/K	Constante de Boltzmann
S	s^{-1}	Facteur de fréquence
T	K	Température absolue
$P_T = \exp(-E/kT)$	-	Probabilité d'ionisation thermique pour les électrons

Tableau 1.1 : Description de tous les termes utilisés dans la simulation.

Pendant la première étape, les équations (1) à (5) sont résolues en associant la valeur de X au débit de dose utilisé lors de la mesure pendant un temps d'irradiation t_D . La valeur de X a été estimée à partir du débit de dose, de la densité de SiO_2 ($2,3 \text{ g/cm}^3$), de l'énergie de création de paires électron-trou $E_p = 17 \text{ eV}$ [88] et en prenant $1 \text{ rad} = 100 \text{ erg/g} = 6,24 \cdot 10^{13} \text{ eV/g}$. [89]. Pour la valeur de E_p donnée, la densité initiale des paires électron-trou en unité de dose est déterminée par:

$$\eta = \frac{2,3}{17} = 0,135 \text{ g} \cdot \text{eV}^{-1} \text{cm}^{-3} = 8,44 \times 10^{12} \text{ rad}^{-1} \text{cm}^{-3} = 8,44 \times 10^{14} \text{ Gy}^{-1} \text{cm}^{-3}.$$

Ainsi, n'importe quel débit de dose sera multiplié par cette valeur afin de déterminer la valeur de X .

Toutes les concentrations initiales des charges sont prises égales à zéro.

Dans la deuxième étape, le même ensemble d'équations est résolu mais le taux de création X est mis à zéro. Les valeurs initiales des concentrations en porteurs lors de l'étape de relaxation sont choisies égales aux valeurs finales de l'étape d'excitation. L'intensité de RL est associée aux populations présentes à un instant t sur le site de recombinaison :

$$I_{RL} = A_2 m n_c$$

I.3.4 Dispositif expérimental utilisé

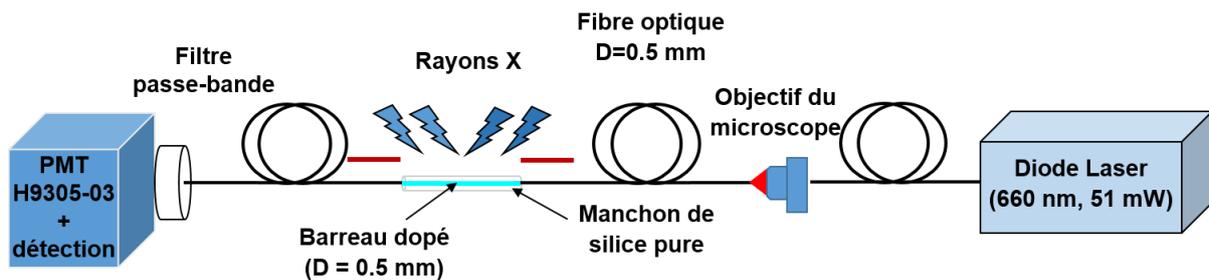


Figure 1.12 : Schéma de la configuration expérimentale utilisée pour caractériser la réponse RL et OSL d'un barreau dopé et exposé à un faisceau de rayons X.

Le montage expérimental utilisé pour la dosimétrie sous rayons X se compose d'un barreau de silice dopée au cuivre ou au cérium, de 1 ou 3 cm de longueur, poli aux deux extrémités puis inséré dans un manchon de silice pure ou soudé. Aux deux extrémités de cette tige, une fibre optique multimode ayant un cœur de silice pure de 0,5 mm de diamètre est connectée. Une de ces fibres est utilisée pour guider le signal OSL vers un photomultiplicateur (PMT, H9305-03 Hamamatsu) alimenté avec une tension de 15 V. Le signal électrique fourni par le PMT est lu par un oscilloscope Tektronix à 500 MHz. Un filtre passe-bande à 450 ± 40 nm pour le cérium ou à 550 ± 40 nm pour le cuivre a été choisi pour sélectionner le signal OSL et éliminer la lumière de stimulation de la diode laser à 660 nm. L'autre fibre est destinée à guider la lumière de stimulation du laser vers le barreau dopé pour évaluer le signal OSL. Cette branche n'est pas utilisée lors des mesures de RL. Pour l'OSL, on utilise la puissance maximale (51 mW) de la diode laser dont la lumière est injectée dans la fibre par le biais d'un objectif de microscope (**Figure 1.12**). Les débits de dose aux différents endroits ont été mesurés avec une chambre d'ionisation. Pour les mesures de RL, la même configuration a été utilisée mais le filtre spectral a été retiré et la diode laser éteinte. En effet, ce mode de lecture consiste à mesurer le signal d'émission spontanée directement pendant l'irradiation, sans avoir besoin d'une lumière stimulante pour dé-piéger les charges. Le spectre de RL a été enregistré en utilisant un spectromètre QE Pro (Ocean Optics).

Toutes les valeurs du débit de dose et des doses ont été converties en multipliant par un facteur de correction. Ce facteur a été évalué à 1,6 en tenant compte du rapport des coefficients d'atténuation massique de la silice et de l'eau ainsi que de la distribution en énergie des photons X ou γ . Les doses sont par conséquent données en unité Gy (silice).

I.4 DESCRIPTION DES SOURCES D'IRRADIATIONS UTILISEES

Dans cette partie, nous présentons brièvement les différents systèmes d'irradiations que nous avons utilisés :

- **Irradiations par des rayons X**

Les irradiations X ont été réalisées à température ambiante (RT) en utilisant une source de rayons X (MOPERIX, **Figure 1.13**) au Laboratoire Hubert Curien fonctionnant à 100 kV, avec un pic d'énergie à 40 keV. La distance maximale de l'irradiateur par rapport à l'échantillon est à peu près de 80 cm. Les valeurs de débits de doses et donc la dose totale visée dépendent de la position de l'échantillon par rapport à la source. En effet, si l'on considère un faisceau conique de demi-angle au sommet α , coupant deux plans parallèles, tous deux perpendiculaires à la

direction de propagation (**Figure 1.14**) et distants de d_1 et d_2 de la source, les rayons respectifs des cercles intersections du faisceau avec ces plans sont $R_1 = d_1 \tan \alpha$ et $R_2 = d_2 \tan \alpha$. La dose D à une distance d de la source et dans un volume d'épaisseur faible h s'écrit $D = \frac{\Delta E}{\rho h S} = \frac{\Delta E}{\rho h \pi R^2}$ où $S = \pi R^2$ est la surface du cercle, ΔE est l'énergie déposée pour une durée d'exposition donnée qui ne dépend que du flux émis par la source et Δm est la masse de l'élément de volume considéré (disque de surface S et d'épaisseur h). Comme les grandeurs ΔE , ρ et h ne dépendent pas de la distance d , le rapport des doses vaut donc $\frac{D_1}{D_2} = \frac{R_2^2}{R_1^2} = \frac{d_2^2}{d_1^2}$.

Exemple : à une distance de 40 cm par rapport à l'irradiateur, la dose sera 4 fois plus élevée que celle à 80 cm.

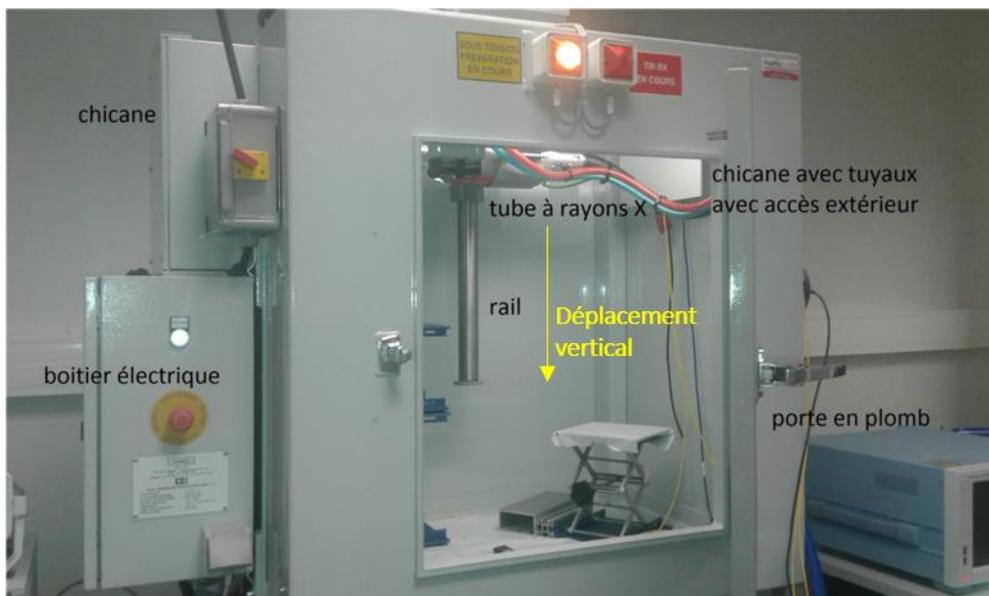


Figure 1.13 : Photo de l'irradiateur MOPERIX utilisé pour irradier les échantillons avec différentes doses, sous rayonnements X.

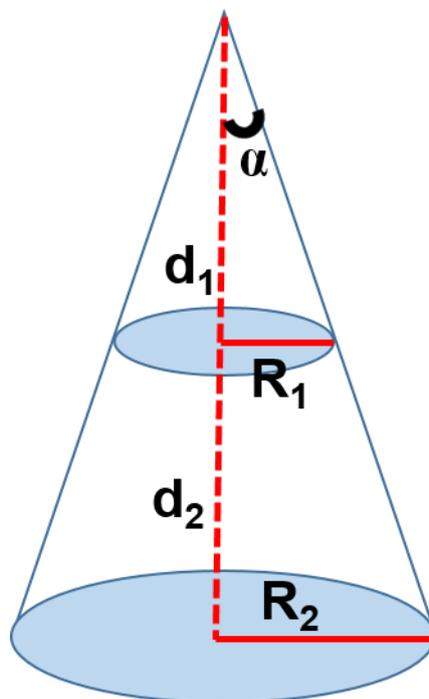


Figure 1.14 : Schéma pour expliquer la variation du débit de doses en fonction de la distance de l'irradiateur.

- **Irradiations par des rayons γ**

Deux sources, toutes deux basées sur l'isotope ^{60}Co , ont été utilisées pour les irradiations gamma avec une énergie des photons de 1,2 MeV :

- Les tests à « faibles » doses (0,1, 0,5 et 1 MGy) ont été réalisés sur l'installation IRMA de l'IRSN (Saclay, France) avec un débit de dose compris entre 2 et 3 kGy/h pour les échantillons irradiés 1MGy. Un débit compris entre 1 et 1,5 kGy/h a été utilisé pour la dose 0,5 MGy. Ce débit est réduit entre 0,2 et 0,3 kGy/h pour la dose 0,1 MGy.
- Les doses plus élevées ont été obtenues sur BRIGITTE, installation du SCK-CEN (Mol, Belgique, **Figure 1.15**). Sur cette dernière installation, l'irradiation a été effectuée pendant la même durée pour tous les échantillons (environ 28 jours) et, pour obtenir des doses totales différentes, les échantillons ont été placés à différentes distances de la source ^{60}Co . Ainsi, les débits de doses valent successivement 1,46, 4,25 et 8,9 kGy/h et les doses accumulées 1, 3 et 6 MGy(SiO_2) respectivement.



Figure 1.15 : Système BRIGITTE utilisé pour irradier les échantillons avec différentes doses, sous rayonnements γ .

Photo par Isabelle Planes -ANDRA

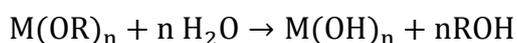
CHAPITRE II : ELABORATION ET CARACTERISATION DES VERRES DE SILICE DOPES

II.1 DU SOL AU VERRE PAR VOIE SOL-GEL

II.1.1 Synthèse, densification du gel et dopage par imprégnation

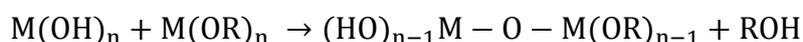
Les verres, dans ce travail, ont été préparés par voie sol-gel. Cette voie apporte plusieurs avantages par rapport aux autres techniques : une grande **pureté** et une bonne **homogénéité des matériaux**, des températures d'élaboration **inférieures** à celle des méthodes conventionnelles (fusion pour la silice : 1800-2000°C), le faible **coût** et la facilité de mise en forme. Le terme « chimie douce » peut définir ce procédé d'une excellente manière. La technique sol-gel résulte des réactions d'hydrolyse et de polycondensation de composés organométalliques pour aboutir à la gélification. Les précurseurs sont généralement des alcoxydes métalliques de formule $M(OR)_n$. (M étant le métal : silicium, aluminium, zirconium, titane, etc et R désignant un groupement alkyle C_nH_{2n+1}) [90-91].

- L'hydrolyse : elle est favorisée en condition de catalyse acide. C'est la réaction d'activation dans laquelle une molécule d'eau réagit avec l'alcoxyde pour former une molécule de précurseur hydrolysée et une molécule d'alcool.

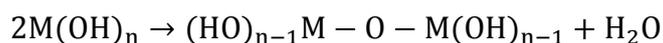


- La condensation : elle est favorisée en condition de catalyse basique. Elle doit être précédée par l'hydrolyse au moins partielle des précurseurs. Le groupement hydroxyle généré par l'hydrolyse réagit par substitution nucléophile pour former un pont « métaloxane » M-O-M. La condensation se décompose en 2 mécanismes : (a) l'alcoxolation et (b) l'oxolation.

(a) L'alcoxolation se produit entre deux alcoxydes métalliques dont l'un seulement a été partiellement hydrolysé.



(b) l'oxolation se produit entre deux alcoxydes partiellement hydrolysés. Le mécanisme reste le même, si ce n'est que le groupe partant est une molécule d'eau.



Pour ce travail de thèse, des monolithes de silice poreuse, en forme de cylindres, ont été préparés à partir de tétraéthylorthosilicate (TEOS). Ces monolithes poreux, présentant des pores interconnectés de tailles nanométriques, ont été dopés par trempage dans une solution de sel de cuivre ou de cérium. Ensuite, les échantillons ont été prélevés puis séchés pendant plusieurs heures pour éliminer les solvants. Les xérogels dopés résultants ont ensuite été densifiés sous une atmosphère d'hélium avec un flux de 300 ml/min à 1200°C. De cette manière, des cylindres

en verre de silice d'environ 5 à 6 mm de diamètre et environ 70 mm de longueur ont été obtenus (**Figure 2.1**). Les verres obtenus sont coupés et polis en tranches de quelques mm d'épaisseur.

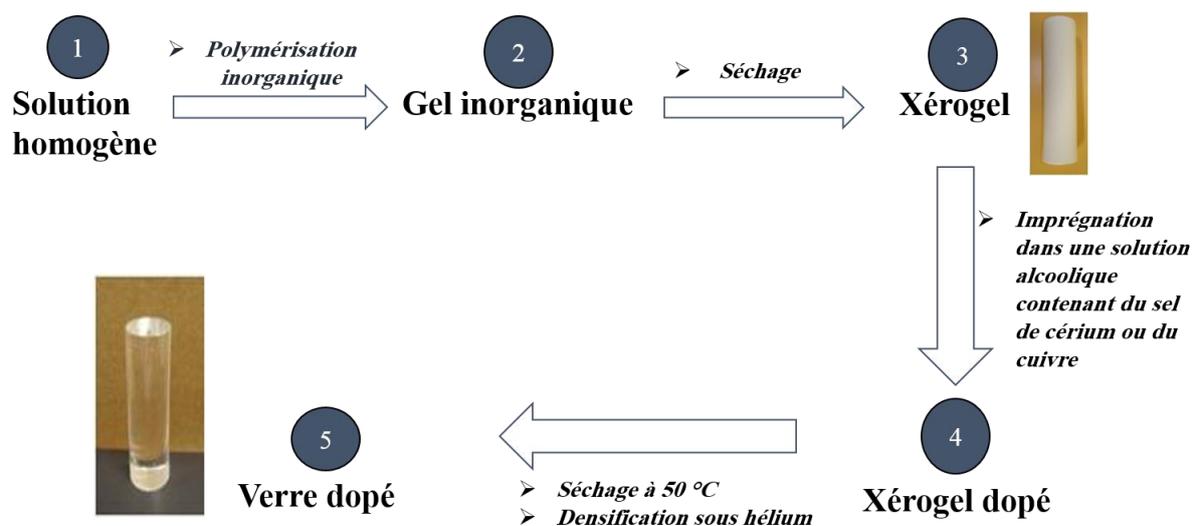


Figure 2.1 : Processus d'élaboration des verres sol-gel dopés.

II.1.2 Hydrogénation des verres dopés cérium



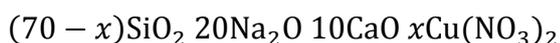
Figure 2.2 : Enceinte d'hydrogénation.

Afin d'essayer d'augmenter le rapport $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ par réduction des ions Ce^{4+} , certains échantillons dopés cérium ont subi une hydrogénation pendant 1 semaine dans une enceinte (**Figure 2.2**) sous une pression d'hydrogène pure de 165 bars à une température de 80°C. Cette hydrogénation des verres a été suivie de traitements thermiques dans un four sous air à

différentes températures entre 100 et 1100°C par pas de 100°C, chaque traitement durant 1 heure.

II.2 VERRES SILICATES PAR FUSION

Des verres silicatés dopés cuivre ont également été élaborés par fusion à partir de poudres de Dioxyde de Silicium (SiO_2), d'Oxyde de Calcium (CaO), d'Oxyde de Sodium (Na_2O) et de Nitrate de cuivre ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$), selon la composition en pourcentage molaire suivante :



où x vaut 0,1, 0,05 ou 0,01 % [92].

Les données utiles de cette composition sont regroupées dans le **Tableau 2.1**.

Le mélange a été placé dans un four et porté à une température qui passe progressivement de l'ambiante à 1550°C en 1h30. Puis, on laisse la matière à cette température pendant environ 1h, ce qui permet d'avoir une fusion totale et un mélange des espèces. Le verre est ensuite trempé sur une plaque en laiton à température ambiante. Un recuit à 600°C est enfin nécessaire pour annuler les tensions internes créées lors de la trempe thermique au sein du verre.

<i>Composé</i>	<i>Proportion X_n</i> (%)	<i>Masse molaire M_n</i> (g/mol)	<i>Masse volumique ρ_n</i> (g/cm ³)
<i>SiO₂</i>	70	60,08	2,2
<i>Na₂O</i>	20	61,98	2,27
<i>CaO</i>	10	56,08	3,35

Tableau 2.1 : Données relatives aux verres silicates (hors dopage)

II.3 CARACTERISATIONS DES VERRES

Différentes techniques de caractérisation spectroscopique ont été utilisées en routine pour identifier les niveaux d'énergie et les effets des irradiations sur nos verres. Ses techniques sont : l'absorption, la diffusion Raman, la photoluminescence (éventuellement résolue en temps), la résonance paramagnétique électronique (**Figure 2.3**).

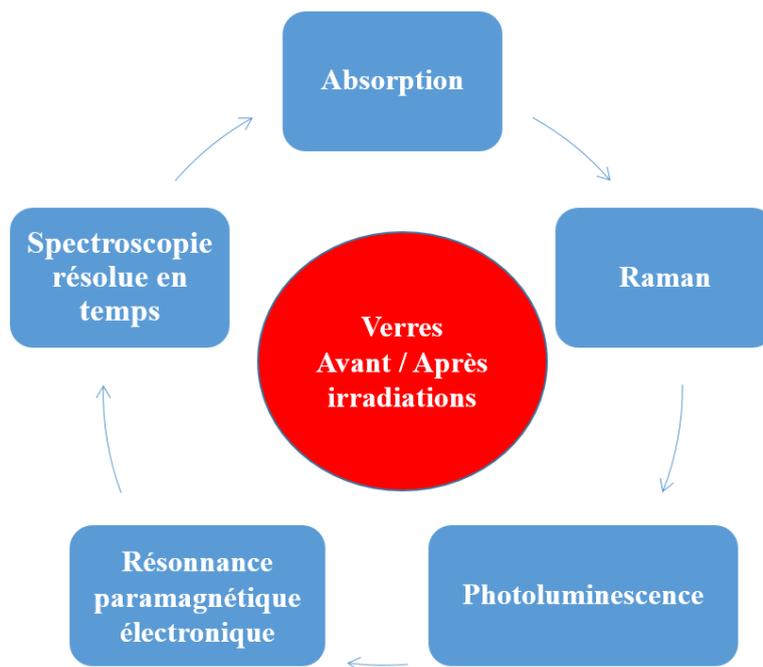


Figure 2.3 : Représentation schématisée des techniques expérimentales utilisées dans cette thèse.

II.3.1 Caractérisations optiques

II.3.1.1 Spectrophotométrie d'absorption UV-Vis-NIR

Soit une lumière monochromatique traversant un échantillon absorbant de concentration c et d'épaisseur l . Une partie de ce rayonnement sera absorbée par l'échantillon et une partie sera transmise. L'intensité transmise est alors donnée par la relation de Beer-Lambert pour un milieu homogène :

$$I = I_0 \times e^{-klc} = I_0 \times e^{-\alpha l}$$

avec :

I_0 : Intensité de la lumière incidente,

I : Intensité après passage à travers l'échantillon;

l : Epaisseur de l'échantillon (en cm)

c : Concentration des espèces absorbantes (en cm^{-3})

k : Section efficace d'absorption de l'échantillon (en cm^2)

α : Coefficient d'absorption (cm^{-1})

L'absorbance est déterminée par la formule suivante :

$$A = -\log(T) = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \frac{\alpha \times l}{\ln(10)}$$

On obtient alors la relation entre absorbance et concentration : $c = \frac{A \times \ln(10)}{kl}$

Ainsi, en mesurant l'absorbance A et si l'on connaît la section efficace d'absorption k d'une espèce dopante, on peut en déduire une estimation de la concentration de cette espèce dans le milieu.

Les spectres d'absorption ont été obtenus en utilisant un spectromètre Cary 5000 à double faisceau UV-visible (Agilent Technologies). Cet appareil couvre la gamme des longueurs d'onde 175-3300 nm. Une lampe au deutérium est utilisée pour la région des UV (190 à 400 nm) et une lampe à filament de tungstène pour la région allant de 350 à 3000 nm.

II.3.1.2 Spectroscopie de photoluminescence et rendement quantique de photoluminescence

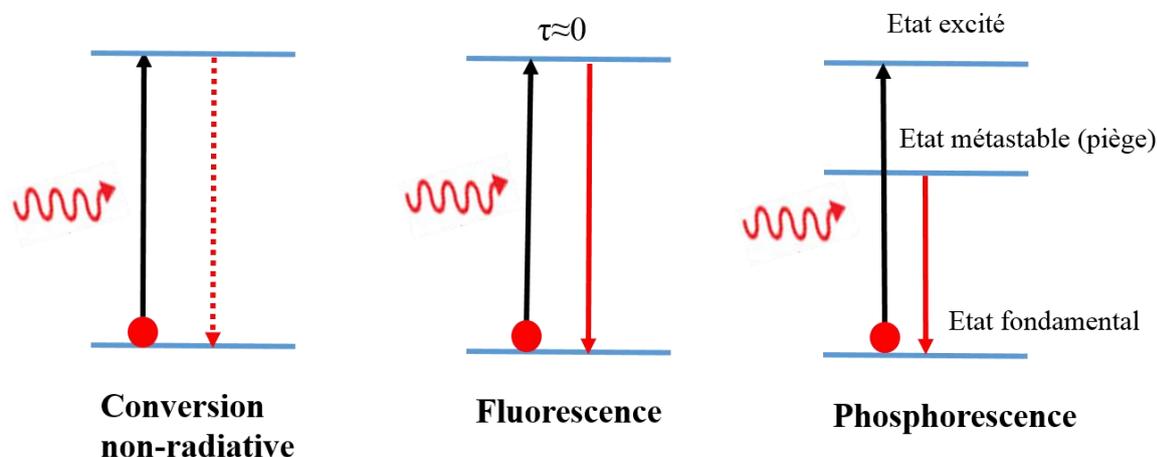


Figure 2.4 : Diagramme de Jablonski simplifié montrant la différence entre fluorescence et phosphorescence.

Sous excitation lumineuse, les phénomènes dans lesquels interviennent l'absorption de l'énergie suivie d'une émission de lumière sont classés sous le terme de photoluminescence (PL). Différentes variétés d'espèces luminescentes existent dans la nature et peuvent être classées, en fonction de leur durée de déclin, parmi les espèces phosphorescentes et fluorescentes (**Figure 2.4**). En général, la fluorescence est rapide (échelle de temps entre ns et ms) tandis que la phosphorescence est lente (échelle de temps plus longue : plusieurs secondes, voire des heures ou même des jours) [93].

Trois dispositifs expérimentaux ont été utilisés dans cette thèse pour mesurer les spectres de PL :

- Un système confocal LabRam Aramis (Jobin-Yvon) (**Figure 2.5**) pour la micro-luminescence, au laboratoire Hubert Curien (LabHC) de St Etienne.

Le système est équipé d'un laser HeCd pour l'excitation à 325 nm (3,82 eV). Le faisceau d'excitation est focalisé sur l'échantillon au moyen d'un objectif UV $\times 40$, ce qui donne un spot d'une taille inférieure à 10 μm . La position de l'échantillon, placé perpendiculairement au faisceau laser incident, peut être ajustée dans les directions X, Y et Z avec une précision micrométrique, permettant ainsi une cartographie de la surface. De plus, il est possible de réduire la taille du trou du microscope confocal afin de limiter le volume de l'échantillon à partir duquel la lumière rétrodiffusée est recueillie.

La lumière de photoluminescence collectée est dispersée par un réseau de diffraction de 600 traits/mm sur une caméra CCD refroidie à -70°C .

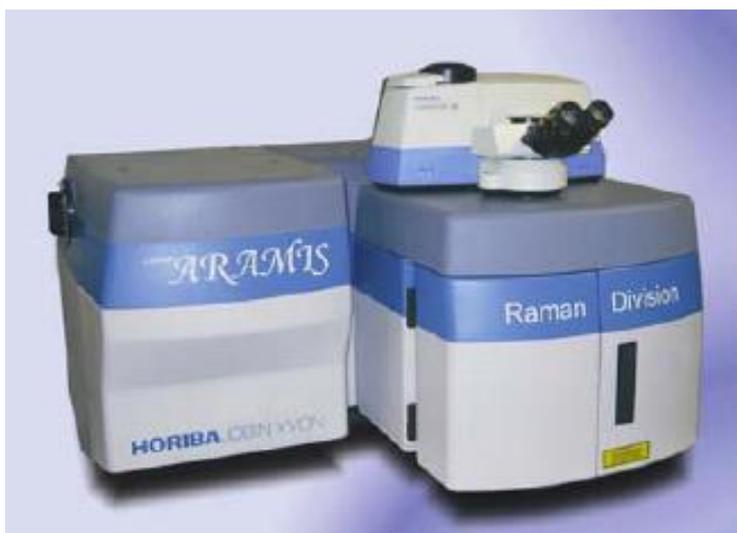


Figure 2.5 : Le système confocal LabRam Aramis (Jobin-Yvon).

- Un autre dispositif à Lille, basé sur un spectromètre U1000 (Jobin-Yvon).

Les échantillons sont excités par un laser à argon ionisé fonctionnant en mode multi-raies (351 et 364 nm). La focalisation du faisceau sur l'échantillon est assurée par une lentille L_1 . Le signal de luminescence diffusé est collecté à 90° par un tube photomultiplicateur (Hamamatsu R943-02), refroidi par effet Peltier (**Figure 2.6**).

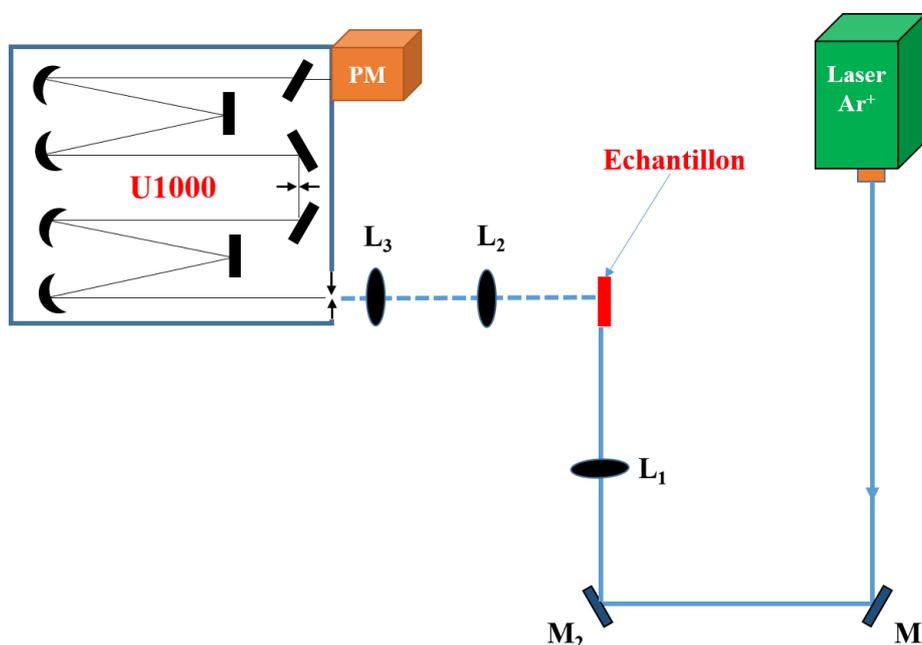


Figure 2.6 : Dispositif expérimental de la spectroscopie de photoluminescence. M_1 et M_2 sont des miroirs. L_1 et L_2 et L_3 sont 3 lentilles.

- Un dispositif de mesure du rendement quantique de photoluminescence PL (QY pour quantum yield), de type PL-QY C9920-02G (Hamamatsu) à l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF).
Le QY est défini comme le rapport entre le nombre total de photons émis et le nombre total de photons absorbés :

$$\Phi = \frac{\text{nombre de photons émis}}{\text{nombre de photons absorbés}}$$

L'installation comprend une lampe Xe de 150 W monochromatée, une sphère intégratrice (Spectralon Coating, diamètre 3,3 pouces) et un spectromètre CCD à haute sensibilité dans le visible et l'infrarouge proche.

Afin d'obtenir le rendement quantique absolu, il faut faire une acquisition préalable sans échantillon dans la sphère en injectant la lumière monochromatée : on peut déterminer ainsi le nombre total de photons incidents qui subissent des réflexions sur les parois de la sphère à la longueur d'onde d'excitation et le signal d'obscurité dans la zone d'émission de l'échantillon. Ensuite, on peut placer l'échantillon et mesurer le nombre de photons non-absorbés par ce dernier pour en déduire le nombre de photons absorbés. On mesure également le nombre de photons émis dans la zone de longueur d'onde d'émission ce qui nous permet de calculer le rendement quantique absolu.

Le développement de matériaux luminescents et fluorescents nécessite d'améliorer leur efficacité quantique. Il est à noter que, même si un matériau est fortement luminescent à l'œil, cela ne signifie pas qu'il a un rendement quantique élevé. Après avoir déterminé le rendement quantique de la photoluminescence, nous pouvons l'extrapoler au rendement de la radioluminescence qui est une grandeur beaucoup plus délicate à mesurer.

II.3.1.3 Spectroscopie résolue en temps

L'évolution temporelle de la PL après une excitation permet de caractériser plus complètement un état excité, d'identifier notamment l'espèce à l'origine de la PL et son environnement.

Quand un niveau énergétique est excité par un laser impulsionnel, sa population augmente durant l'impulsion pour décroître ensuite [94] suivant l'équation :

$$\frac{dn(t)}{dt} = -(k_R + k_{NR}(T))n(t)$$

où k_R est la vitesse de désactivation radiative de l'état excité, indépendante de la température, $k_{NR}(T)$ est la vitesse de désactivation non-radiative de l'état excité, dépendante de la température et $n(t)$ est la population du niveau.

La résolution, très simple, de cette équation du premier ordre donne la population $n(t)$ et donc l'intensité $I(t) \propto -\frac{dn(t)}{dt}$.

On en déduit $I(t) = I_0 \exp(-t/\tau)$ où τ est la durée de vie de fluorescence telle que $\tau = \frac{1}{k_R + k_{NR}}$

Expérimentalement, on peut trouver une décroissance multi-exponentielle où chaque durée de vie sera caractéristique d'un ion ou d'un environnement.

Nous avons utilisé 2 dispositifs pour la spectroscopie résolue en temps :

- Le dispositif du LabHC associé au spectromètre LabRam
La source d'excitation, pour la configuration de luminescence résolue en temps, est une chaîne impulsionnelle accordable en régime ns. Celle-ci consiste en un laser Nd:YAG Q-switch émettant à 1064 nm avec un taux de répétition de 10 Hz et une durée d'impulsion de 10 ns. Un ensemble de cristaux non linéaires permet d'obtenir la troisième harmonique à 355 nm. Ensuite, un oscillateur paramétrique optique (OPO)

convertit la lumière incidente, à la fréquence ω_0 , en deux faisceaux, le signal et l'idler, dont les fréquences respectives ω_s et ω_i satisfont la relation :

$$\omega_0 = \omega_s + \omega_i$$

La lumière émise est diffractée par un réseau de 300 traits/mm. Les spectres sont acquis par une camera CCD, synchronisée électroniquement dans une fenêtre temporelle choisie. Deux paramètres ont été définis : la largeur temporelle Δt (on peut aller jusqu'à 1 ns), c'est-à-dire la fenêtre d'acquisition pendant laquelle la CCD est capable de recevoir la lumière, et le retard T_D de la fenêtre d'acquisition, c'est-à-dire le délai de déclenchement laser-détecteur [95].

- Un autre dispositif a été utilisé à Lille pour mesurer des déclins plus rapides, mais sans résolution spectrale.

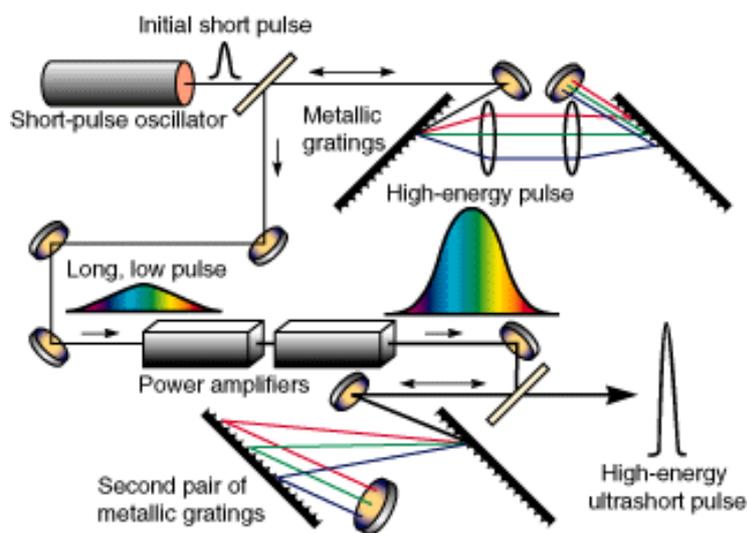


Figure 2.7.a : Technique Chirped Pulse Amplification.

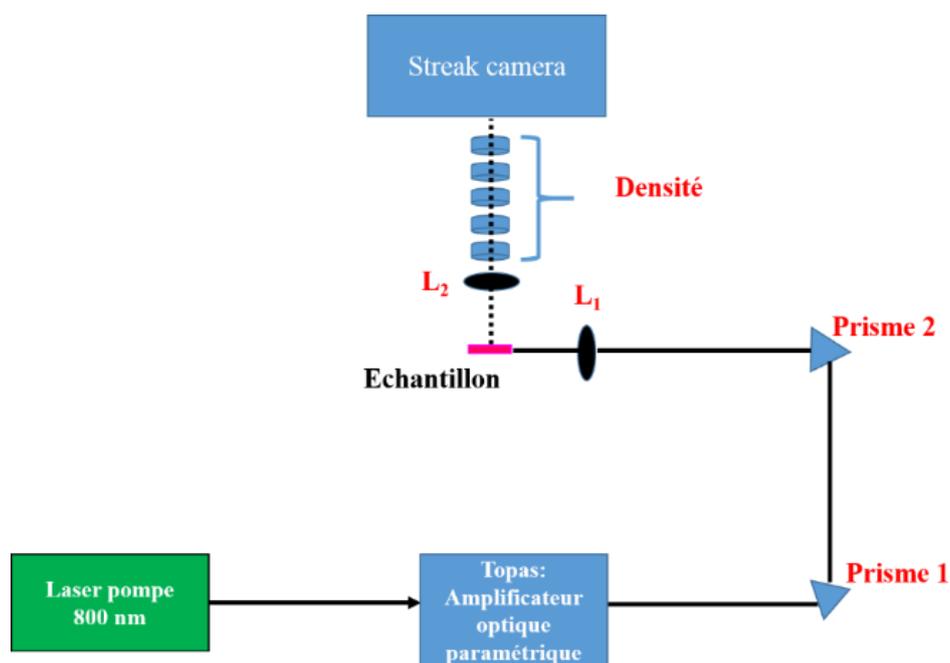


Figure 2.7.b : Dispositif expérimental de la spectroscopie résolue dans le temps.

Le dispositif se compose d'une chaîne femtoseconde Ti:saphir qui se base sur la technique Chirped Pulse amplification (CPA) (Figure 2.7.a). Cette technique, qui a été introduite par D. Strickland et G. Mourou [96], a pour but d'augmenter l'énergie d'une impulsion courte, tout en évitant des puissances crêtes très élevées dans le processus d'amplification lui-même. Les composants de cette chaîne (Spectra Physics) sont : Un Oscillateur Ti:Saphir à blocage de mode TSUNAMI (76 MHz, 40 fs, 4 nJ) et un amplificateur régénératif Ti:Saphir SPITFIRE émettant à une longueur d'onde de 800 nm, avec un taux de répétition de 1 kHz et une énergie par impulsion de 2 mJ. Dans notre cas, on utilise le régime 1-2 ps avec une largeur spectrale de 10 nm et une puissance crête de 17 GW. En sortant, la lumière du laser passe à travers un Amplificateur optique paramétrique picoseconde TOPAS-800-ps (Light Conversion) qui permet de faire varier la longueur d'onde entre 240 nm et 20 μm . La focalisation du faisceau sur l'échantillon est assurée par une lentille L_1 . Et finalement la lumière diffusée passe à travers des densités pour réduire l'intensité avant d'être collectée par une streak camera (Hamamatsu, 45680-27, Figure 2.7.b) ayant une résolution temporelle très élevée. Au niveau de la streak camera, on visualise l'image de la fente éclairée en fonction du temps. Ainsi, cette image est intégrée spatialement soit en comptage de photon, soit de manière analogique pour obtenir la réponse temporelle.

II.3.2 Caractérisations structurales

II.3.2.1 Spectroscopie de diffusion Raman

La spectroscopie Raman est une forme de spectroscopie vibrationnelle non destructive, au même titre que la spectroscopie infrarouge (FTIR). Cependant, les bandes IR résultent d'une modification du moment dipolaire d'une molécule due à une interaction de la lumière avec cette molécule, contrairement aux bandes Raman qui résultent d'une modification de la polarisabilité de la molécule due à la même interaction. Dans les deux cas, les bandes observées proviennent de vibrations moléculaires spécifiques. Les spectres vibrationnels obtenus peuvent être utilisés

pour identifier la molécule ou, dans un solide, l'entité vibrante (motifs, liaisons, structure ordonnée ou désordonnée). Certaines vibrations permises en Raman sont néanmoins cachées en spectroscopie IR, alors que d'autres vibrations peuvent être observées par les deux techniques, bien qu'à des intensités différentes. Ces techniques peuvent donc être considérées comme complémentaires. Par ailleurs, l'effet Raman ne repose pas, contrairement à l'infrarouge, sur l'absorbance d'un échantillon mais sur sa capacité à diffuser de manière inélastique la lumière.

Suite à l'excitation de l'échantillon par un laser monochromatique, les photons incidents sont en grande partie transmis, réfléchis ou absorbés et une fraction bien plus faible est diffusée. La plupart des photons diffusés le sont de manière élastique à partir d'une molécule (diffusion Rayleigh) : les photons diffusés ont la même énergie (fréquence) et, par conséquent, la même longueur d'onde que les photons incidents. Cependant, une petite fraction de lumière est diffusée à des fréquences optiques différentes de celle des photons incidents, généralement inférieures à celle-ci. Le processus menant à cette dispersion inélastique est appelé l'effet Raman. La diffusion Raman peut se produire avec un changement de l'énergie vibrationnelle et rotationnelle d'une molécule. En ce qui concerne les verres, nous sommes principalement concernés par l'effet Raman vibratoire. La différence d'énergie entre le photon incident et le photon diffusé Raman est égale à l'énergie d'une vibration de l'entité diffusante [97, 98, 99]. Un graphique de l'intensité de la lumière diffusée en fonction de la différence d'énergie (exprimée généralement en cm^{-1}) est un spectre Raman.

La spectroscopie Raman permet d'analyser tout type de matériau, quel que soit l'état où il se trouve (solide, liquide, gaz) et sans préparation préalable particulière.

On peut récupérer d'un spectre Raman de multiples informations comme :

- La position des raies qui renseigne sur les espèces chimiques en présence dans l'échantillon.
- La largeur des pics à mi-hauteur qui fournit des informations sur la structure de l'échantillon.
- L'intensité d'un pic qui peut être reliée à la concentration de l'espèce.
- Le déplacement des pics est fonction de l'état de contrainte et/ou de la température.

Il est à noter que la position des raies Raman est indépendante de la fréquence et de la puissance du laser choisi. Cependant, un laser trop puissant peut entraîner un échauffement local de l'échantillon et être à l'origine d'un déplacement des pics.

Un faisceau de lumière monochromatique, produit par un laser continu de fréquence ν_0 , est focalisé sur l'échantillon à analyser. L'énergie E_0 de la radiation incidente est définie par la relation suivante :

$$E_0 = h\nu_0 = h \frac{c}{\lambda_0}$$

avec

h : constante de Planck ($6,63 \cdot 10^{-34}$ J.s)

ν_0 : Fréquence de la radiation incidente

c : Vitesse de la lumière dans le vide ($3 \cdot 10^8$ km.s⁻¹)

λ_0 : Longueur d'onde de la radiation incidente.

En **diffusion Raman** (diffusion inélastique), le photon incident excite un électron dans un niveau d'énergie "virtuel" supérieur (ou état virtuel). Puis l'électron retombe sur un niveau inférieur, émettant un photon diffusé. Les vibrations moléculaires créent des niveaux d'énergie

légèrement séparés du niveau fondamental. L'interaction de la lumière avec ces modes vibrationnels donne lieu à un décalage en fréquence de l'intensité diffusée (**Figure 2.8**).

Il existe deux types de diffusion Raman :

- **RAMAN STOCKES** : le photon diffusé est à plus faible énergie que le photon incident. Le photon incident cède à la molécule au repos une quantité d'énergie correspondant à l'énergie de vibration nécessaire à la transition de l'état fondamental vers l'état excité.

$$h\nu_s = h\nu_0 - h\nu$$

- **RAMAN ANTI-STOCKES** : le photon diffusé est à plus grande énergie que le photon incident. La molécule, dans un état initialement excité, a cédé au photon incident une quantité d'énergie correspondant à l'énergie de vibration lors de la transition de l'état excité vers l'état fondamental.

$$h\nu_{AS} = h\nu_0 + h\nu$$

La diffusion Rayleigh n'a aucun intérêt pour la détermination de la structure ou des espèces. Les spectromètres Raman sont donc conçus pour éliminer cette diffusion.

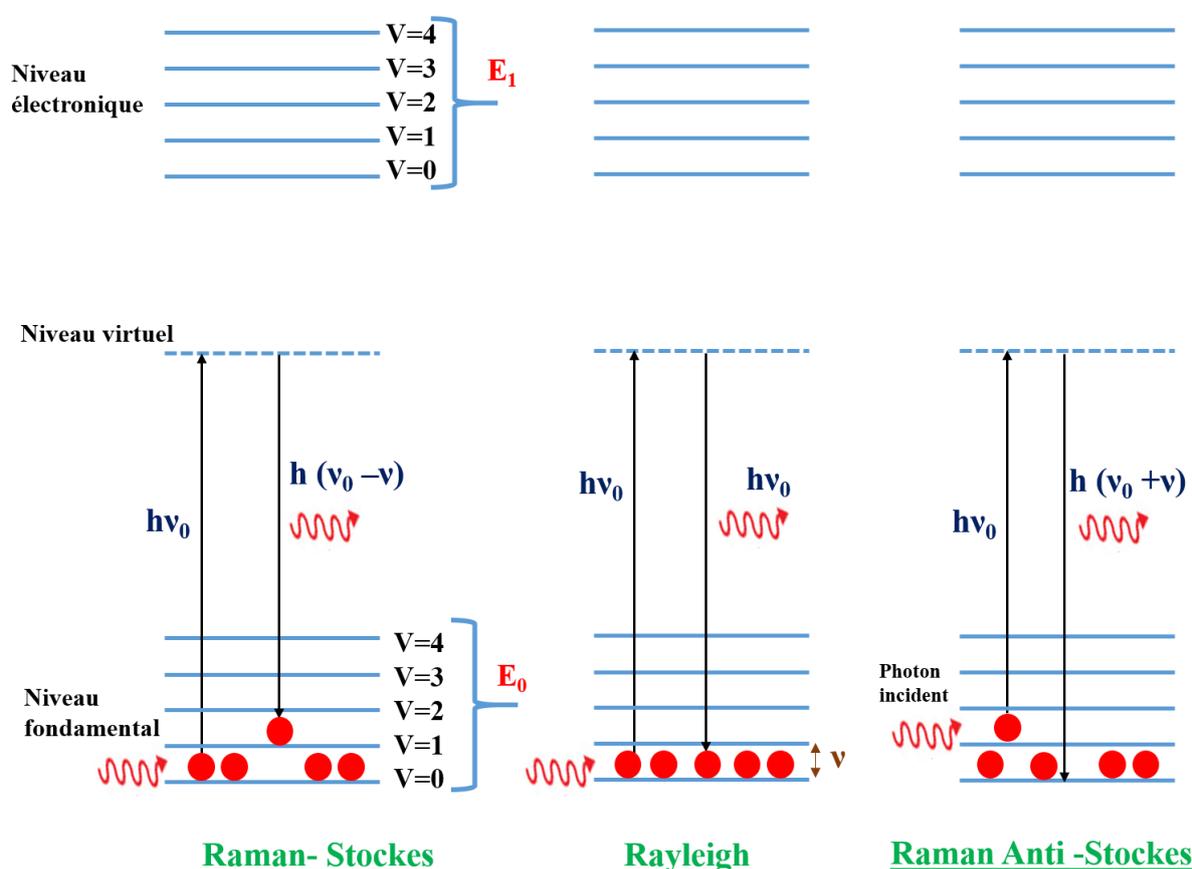


Figure 2.8 : Principe de la spectroscopie Raman.

Un spectre Raman présente l'intensité Raman diffusée en fonction de la différence de fréquence entre photon incident et photon diffusé. En général, on se contente de considérer le spectre de diffusion Stokes : cette différence est alors positive. Elle est nulle dans le cas de la diffusion Rayleigh. En pratique, il est d'usage de convertir cette différence de fréquence entre photon incident et photon diffusé en décalage du nombre d'onde.

Le décalage Raman est établi par la formule suivante : $\Delta\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda} = \frac{\Delta\nu}{c}$ avec $\bar{\nu}$ le nombre d'onde (cm^{-1}), λ la longueur d'onde de l'onde diffusée (cm), λ_0 celle du laser (cm), $\Delta\nu$ la différence de fréquence (Hz) et c la vitesse de la lumière dans le vide ($3.10^{10} \text{ cm.s}^{-1}$).

Les spectres Raman ont été enregistrés à température ambiante en utilisant la raie verte (514,5 nm) d'un laser à argon ionisé comme source d'excitation. Dans notre cas, le spectromètre (T64000, Jobin Yvon) a été utilisé en configuration macroscopique avec collection de la lumière diffusée à 90° (**Figure 2.9**). La lumière diffusée est imagée sur la fente d'entrée du spectromètre et dispersée par les 3 réseaux de diffraction au travers de fentes en une configuration soustractive : les deux premiers réseaux et la fente intermédiaire sont montés de manière à filtrer la diffusion Rayleigh et à permettre l'analyse plus spécifique des basses fréquences ($\Delta\bar{\nu} < 100 \text{ cm}^{-1}$). Ils forment alors le prémonochromateur. Le dernier étage constitue le spectromètre qui disperse le rayonnement diffusé par l'échantillon sur une camera CCD refroidie à l'azote liquide. L'ensemble est calibré avant chaque manipulation en utilisant la raie d'émission du mercure ($\lambda = 546,07 \text{ nm}$) présente dans les tubes fluorescents d'éclairage de la pièce.

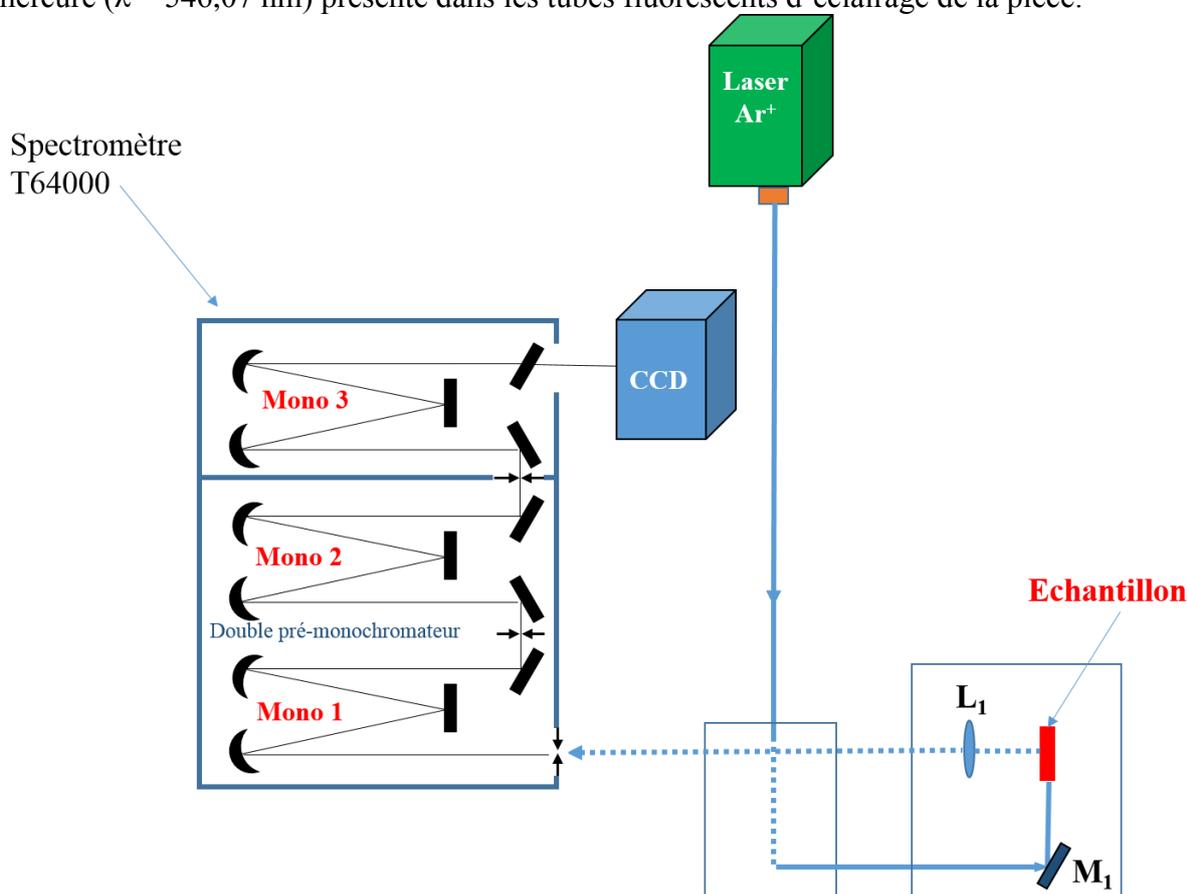


Figure 2.9 : Dispositif expérimental de la spectroscopie de diffusion Raman.

II.3.2.2 Résonance paramagnétique électronique

La résonance paramagnétique électronique RPE (Les anglo-saxons utilisent le terme « résonance électronique de spin » : ESR) a été découverte en 1944 par le russe Zavoisky, deux ans avant la découverte de la résonance magnétique nucléaire RMN [100]. Cette technique concerne les espèces paramagnétiques seulement, c'est-à-dire celles qui présentent

un électron non-apparié au moins sur leur couche de valence (par exemple, les métaux de transition : Fe^{3+} , Ni^{+3+} , Cu^{2+} , Mo^{5+} , W^{5+} , $\text{Mn}^{2+/3+/4+}$, Co^{2+} , V^{4+} , Cr).

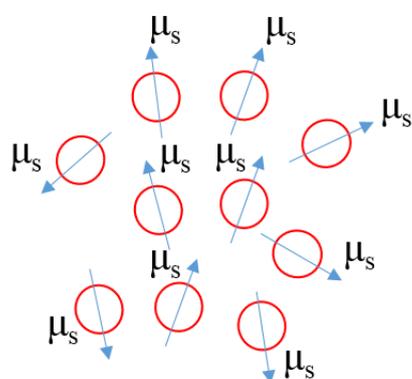
La spectroscopie RPE peut être appliquée à des systèmes présentant un moment magnétique électronique non nul. Ce moment magnétique provient à la fois du moment de spin (μ_s) qui, dans une vision classique, est associé au mouvement de rotation de l'électron sur lui-même et du moment orbital (μ_L) associé au mouvement de l'électron autour du noyau. Ces 2 moments ne sont pas totalement indépendants : il existe un terme de couplage spin-orbite.

a- Effet Zeeman :

Il s'agit de la levée de dégénérescence des niveaux d'énergie par application d'un champ magnétique externe. Dans les lignes qui suivent, nous allons essayer de clarifier l'origine de cet effet.

Les électrons agissent comme des aimants qui, en présence d'un champ magnétique \vec{B} , s'alignent sur l'axe de ce champ. En fait, les électrons interagissent avec le champ par l'intermédiaire de leur moment magnétique de spin μ_s . On va trouver des spins orientés dans la direction du champ : ces spins dits « parallèles » correspondent à des niveaux électroniques de basse énergie (état stable). D'autres spins, dits « antiparallèles », sont orientés dans la direction opposée au champ : ceux-là sont dans un niveau d'énergie plus haut (état moins stable). Il y a un excès de spins parallèles, d'où la création d'un moment magnétique macroscopique μ_{macro} (Figure 2.10).

Spins en absence de champ \vec{B}



Champ \vec{B}

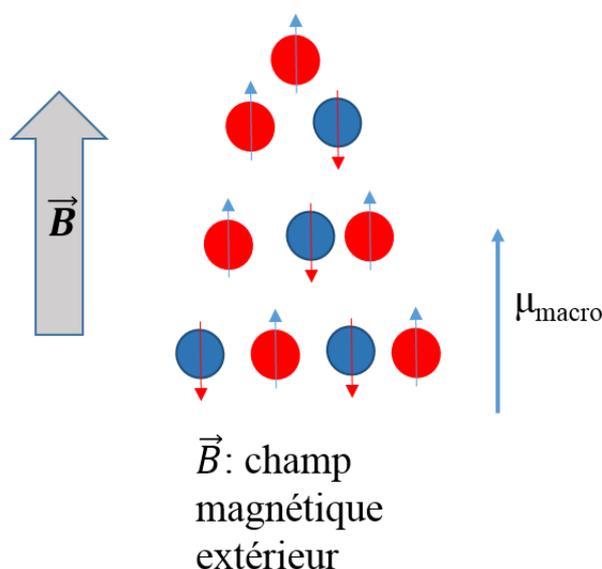


Figure 2.10 : Effet du champ magnétique sur les spins.

Le moment cinétique de spin \vec{S} a pour norme $S = \hbar[s(s+1)]^{1/2}$ où \hbar est la constante de Planck réduite. La projection de ce moment cinétique sur l'axe z du champ est $S_z = m_s \hbar$ où m_s vaut $+1/2$ ou $-1/2$. Le terme S ne peut avoir que $(2s+1)$ valeurs différentes entre $-s$ et $+s$. Ainsi, pour $s = 1/2$ (un seul électron non apparié), les 2 valeurs possibles pour S sont $+1/2$ et $-1/2$, représentant 2 états mesurables : up and down.

Le moment magnétique électronique dû au spin s'écrit :

$$\vec{\mu}_s = -\frac{g_e \mu_B}{\hbar} \vec{S}$$

Le signe négatif provient du fait que le moment magnétique électronique est colinéaire mais antiparallèle au spin lui-même.

μ_B est le magnéton de Bohr qui vaut $\mu_B = \frac{e \hbar}{2m_e} = 9,274 \cdot 10^{-24} \text{ A.m}^2$

où e est la charge de l'électron, m_e sa masse, g_e le facteur de Landé dont la valeur est 2.002319304386 pour un électron libre.

En terme général, l'énergie d'interaction entre le moment magnétique ($\vec{\mu}$) et le champ magnétique appliqué (\vec{B}) s'écrit :

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$$

Pour un système quantique, $\vec{\mu}$ doit être remplacé par l'opérateur correspondant. Le hamiltonien d'un électron libre placé dans un champ magnétique s'écrit donc :

$$\hat{H} = \frac{g_e \mu_B}{\hbar} \vec{S} \cdot \vec{B}$$

Si le champ \vec{B} est selon l'axe z , il vient :

$$\hat{H} = \frac{g_e \mu_B}{\hbar} S_z \cdot B$$

La valeur de S_z peut être remplacée par $m_s \hbar$, donnant :

$$E = g_e \mu_B B m_s$$

Puisque $m_s = \pm \frac{1}{2}$, les 2 états d'énergie, dégénérés en absence du champ magnétique, se séparent proportionnellement au champ B , donnant lieu à l'effet Zeeman.

$$E = \pm \frac{1}{2} g_e \mu_B B$$

b- Condition de Résonance :

L'existence de deux niveaux de Zeeman et la possibilité d'induire des transitions du niveau d'énergie le plus bas au niveau d'énergie le plus élevé constituent la base de la spectroscopie RPE (**Figure 2.11**).

Ainsi, pour un champ magnétique \vec{B} appliqué au matériau étudié, l'absorption d'un rayonnement électromagnétique de fréquence ν est possible par transition entre les niveaux Zeeman à condition que le champ magnétique de ce rayonnement soit perpendiculaire au champ \vec{B} et que sa fréquence corresponde à la condition de fréquence de Bohr :

$$\Delta E = h\nu = g \mu_B B$$

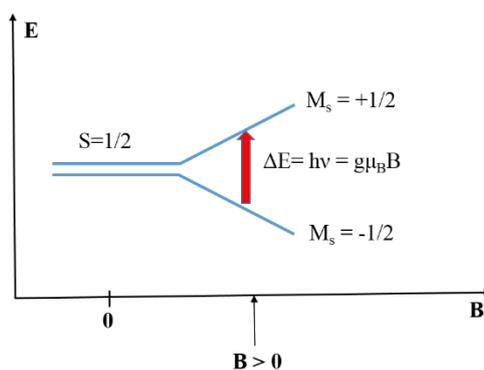


Figure 2.11 : Effet Zeeman

Dans la pratique, l'enregistrement du spectre RPE se fait par irradiation continue de l'échantillon à une fréquence ν constante tandis que le champ magnétique B est augmenté jusqu'à trouver la condition de résonance. On peut choisir d'enregistrer l'absorption nette de l'échantillon en fonction du champ magnétique. Expérimentalement cependant, on reporte plutôt la dérivée de ce signal car les couplages sont plus faciles à détecter dans ce mode [101, 102]. De la position de la résonance à un champ B donné, on déduit le facteur de Landé g des électrons, lequel dépend de l'état électronique paramagnétique dans le solide. Un centre paramagnétique est donc caractérisé par 3 valeurs de g qui correspondent aux 3 directions perpendiculaires de l'espace. Il est décrit par un tenseur diagonal avec un nombre de composantes qui est fonction de la symétrie du champ cristallin : par exemple, dans une symétrie isotrope, on trouvera une seule composante g , En symétrie axiale, on trouvera 2 composantes ($g_{//}$, g_{\perp}). Pour une symétrie orthorhombique, on obtient 3 composantes (g_{xx} , g_{yy} et g_{zz}).

c- Spectromètre Bruker Eleksys E500 :

En spectroscopie RPE continue, l'échantillon, placé dans une cavité, est exposé à un champ magnétique qui varie selon un balayage linéaire. Il est également soumis à une radiation microonde ayant une fréquence fixe.

Le système RPE utilisé au laboratoire de spectrochimie Infrarouge et Raman (LASIR) de l'Université de Lille est un spectromètre Bruker Eleksys E500 (Figure 2.12).



Figure 2.12 : Le spectromètre Bruker Eleksys E500.

Il est composé de plusieurs parties telles que (**Figure 2.13**) :

- La source qui comprend tous les composants qui génèrent les micro-ondes ainsi que la ligne de transmission. Une diode Gunn est utilisée comme source d'énergie fonctionnant à une fréquence micro-onde de 9,452 GHz (bande X) et qui est ajustée au début de l'expérience.
- Trois composants se trouvent entre la source et la cavité : l'isolateur, l'atténuateur et le circulateur. La puissance de sortie de la source microonde peut être ajustée par l'atténuateur. Le circulateur dirige la puissance micro-onde de la source vers la cavité et redirige simultanément la puissance réfléchie vers le détecteur. L'isolateur protège la source de la puissance micro-onde réfléchie de la cavité qui contient l'échantillon. C'est ainsi que les micro-ondes réfléchies reviennent au circulateur pour passer ensuite vers le détecteur.
- La diode fonctionnant comme détecteur convertit la puissance microonde en un signal électrique. Pour avoir une sensibilité maximale, la diode doit fonctionner dans un régime linéaire : son courant est alors proportionnel à la racine carrée de la puissance des micro-ondes réfléchies.
- Un bras de référence alimente le détecteur avec une puissance micro-onde supplémentaire contrôlée par un second atténuateur pour une meilleure performance du détecteur. Un déphaseur est présent pour s'assurer que le bras de référence est en phase que les micro-ondes réfléchies quand les deux signaux arrivent au détecteur.

Les guides d'onde transmettent les micro-ondes dans la cavité qui est une boîte en métal où l'échantillon est placé. Un contrôle automatique de fréquence (Automatic frequency control : AFC) bloque la source à la fréquence de résonance du système cavité-échantillon.

La cavité, ayant une forme cylindrique, est placée entre les pôles d'un électro-aimant qui génère le champ magnétique statique \vec{B} .

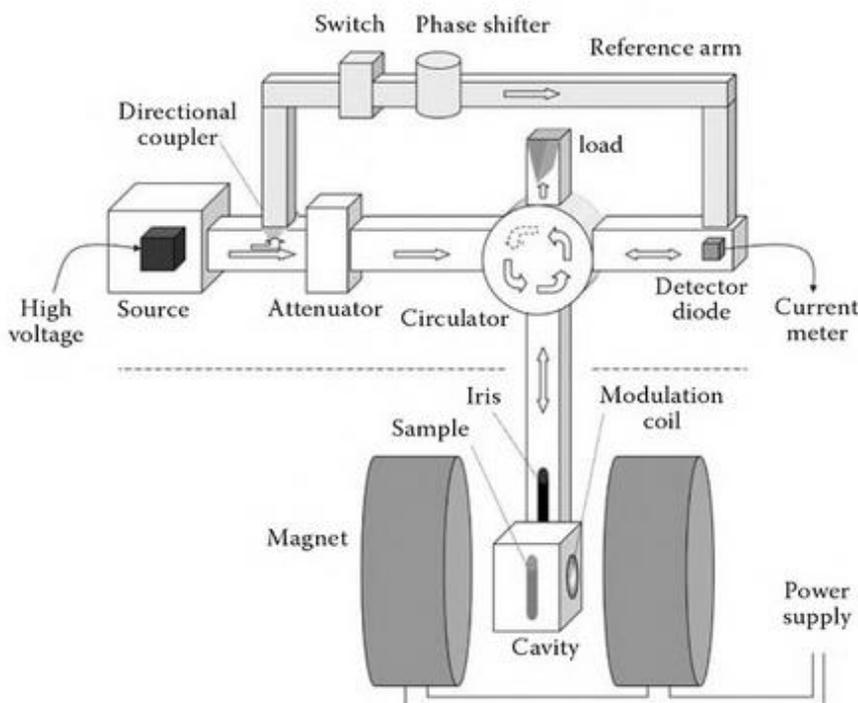


Figure 2.13 : Schéma représentatif du spectromètre RPE [103]

Pour augmenter la sensibilité du spectromètre RPE, un troisième champ magnétique est ajouté: ce champ s'appelle le champ de modulation \vec{B}_m . Il oscille à la fréquence ν_m parallèlement à \vec{B} et il est généré par une paire de bobines de Helmholtz situées de part et d'autre de la cavité résonnante. Grâce à ce champ, la puissance réfléchie et, par conséquent, le courant dans la diode sont modulés à la fréquence ν_m .

Plusieurs paramètres doivent être optimisés et fixés pour obtenir des signaux utiles. Le mauvais réglage de certains paramètres peut entraîner une déformation ou une perte complète du signal :

- L'amplitude de la modulation \vec{B}_m : le signal RPE croît avec cette amplitude jusqu'à un certain point. En effet, quand cette amplitude devient plus grande que la largeur de la raie du signal RPE, le signal détecté s'élargit artificiellement et se déforme. D'un autre côté, une faible modulation d'amplitude pourrait entraîner un faible rapport signal/bruit. La modulation d'amplitude utilisée dans nos expériences est de 0,2 Gauss.
- La fréquence ν_m de modulation du champ est en général de l'ordre de 100 kHz.
- La constante de temps τ_{const} : c'est un paramètre qui contrôle la sensibilité du signal. Pour améliorer le rapport signal sur bruit, un circuit RC filtre toutes les composantes de bruit dont la fréquence est supérieure à $\frac{1}{\tau_{const}}$, où $\tau_{const} = RC$ est le temps de réponse du filtre. ($\tau_{const} = 40,96$ ms).
- Le temps de conversion T_{conv} : c'est un paramètre lié à la constante de temps, le signal du courant est converti en un signal RPE numérique en utilisant un ADC (analog to digital converter), caractérisé par un temps de conversion T_{conv} . ($T_{conv} = 20,15$ ms).
- Le gain du récepteur : c'est le gain d'amplification du signal numérique détecté qui dépend de sa force. On prend un gain de 50.

Tous les spectres ont été enregistrés à température ambiante constante de 20°C.

II.4 PRINCIPAUX DEFAUTS DE LA SILICE PURE OU DOPEE

La première conséquence des irradiations sur les verres est la production de déplacements atomiques associés à des ruptures de liaisons, entraînant la formation de défauts ponctuels dans la matrice. La RPE est l'une des techniques les plus polyvalentes et les plus utiles pour étudier les centres paramagnétiques qui se créent après ces irradiations.

D'un point de vue fondamental, SiO_2 se présente en tant que matériau sous trois formes allotropiques : cristalline (ordre cristallographique à longue distance), vitreuse (ordre à courte distance) et amorphe (absence d'ordre).

L'ordre à court terme des verres a été établi jusqu'à 0,8 nm par des méthodes spectroscopiques et de diffraction [104]. La structure fondamentale de la silice vitreuse et des verres silicates est le tétraèdre régulier SiO_4 aux sommets duquel on a 4 atomes d'oxygène et au centre duquel on trouve l'atome de silicium. L'angle de liaison O-Si-O vaut $109,5^\circ$ et la longueur de la liaison Si-O varie entre 0,154 et 0,169 nm. Ces tétraèdres sont connectés par les sommets et l'angle de liaison (α) Si-O-Si varie entre 120° et 180° pour SiO_2 vitreux [105] (**Figure 2.14**) et entre 146° et 155° pour le quartz. La rotation possible de la base des tétraèdres ainsi que les variations d'angles α donnent à l'état vitreux une structure désordonnée.

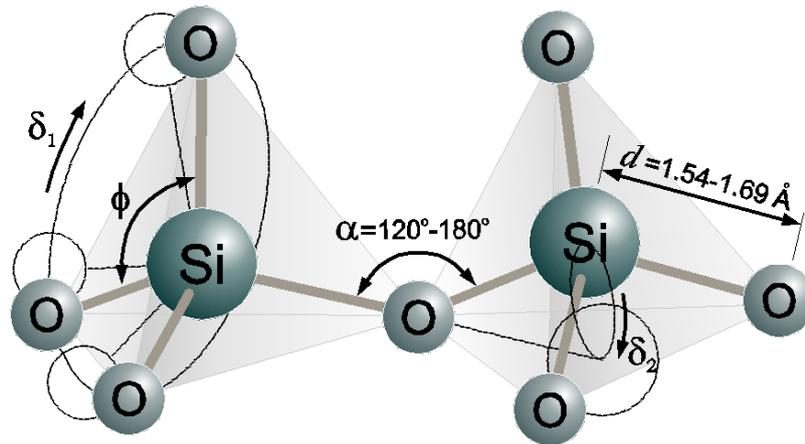


Figure 2.14 : Schéma tridimensionnel représentant la silice vitreuse.

Il a été observé que les irradiations [106], les contraintes mécaniques, les changements de température et la présence d'impuretés peuvent entraîner la formation de défauts et/ou la transformation de défauts existants en d'autres défauts de SiO_2 . Par exemple, quand on dope la silice pure avec du germanium, il y a création de défauts tel que GeE' ($\equiv \text{Ge} \cdot$) et Ge-NBOHC ($\equiv \text{Ge} - \text{O} \cdot$) [107] qui ont une structure identique aux défauts de la silice nommés E' et NBOHC (lesquels sont expliqués ci-dessous) en raison de la similitude entre les atomes Si et Ge.

Les irradiations induisent divers types de défauts structuraux qui provoquent une dégradation dans les dispositifs électroniques et optiques à base de SiO_2 . Notamment, en électronique, le piégeage de charges sur ces sites de défauts dégrade la performance courant/tension des dispositifs. Les irradiations peuvent induire des bandes d'absorption [108] et de luminescence [109] dans la silice, mais aussi des changements de densité [110] et d'indice de réfraction [111].

Ces défauts peuvent être électriquement chargés ou neutres, diamagnétiques ou paramagnétiques. Ils se présentent soit sous forme de déficience en oxygène, comme dans les défauts E' ou les défauts ODC, soit sous forme d'un excès d'oxygène, comme dans les défauts NBOHC ou peroxy-radical (POR). Ils ont été étudiés à l'aide de différentes techniques spectroscopiques telles que l'absorption, la résonance paramagnétique électronique, la photoluminescence, l'excitation, la cathodoluminescence, les spectroscopies infra-rouge et Raman.

- **Les centres E' :**

Ce sont les défauts paramagnétiques les plus importants et les plus étudiés dans le dioxyde de silicium amorphe (a-SiO_2) [112, 113]. Ces centres sont symboliquement représentés par :

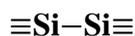


Le centre E' est associé à un électron non apparié dans une orbitale tétraédrique pendante (sp^3) où un seul atome de silicium est lié à seulement trois atomes d'oxygène dans le réseau de verre [114]. Quatre types de ces défauts ponctuels paramagnétiques, nommés E'_α , E'_β , E'_γ et E'_δ , ont été distingués dans les matériaux, suivant leurs formes de raies en résonance paramagnétique électronique (RPE) et selon leurs stabilités thermiques [115, 116].

- **Les centres ODC (Oxygen deficiency center)**

Ces centres sont diamagnétiques et n'ont donc aucune signature RPE. On les caractérise en PL et en cathodoluminescence. Dans la littérature, on décrit 2 modèles [117, 118]:

- **ODC (I)** (neutral oxygen vacancy) qui est représenté schématiquement par :



C'est une liaison covalente entre deux atomes de silicium, chacun étant lié à trois atomes d'oxygène.

- **ODC (II)** (twofold coordinated silicon) qui est un atome de silicium lié à seulement deux atomes d'oxygène et qui est représenté par :



- **Les centres NBOHC (Non-Bridging Oxygen Hole Center)**

Ce défaut provient d'un atome d'oxygène n'ayant qu'une seule liaison avec un atome de silicium. Il est électriquement neutre, paramagnétique et représente le défaut intrinsèque élémentaire le plus simple lié à l'oxygène dans la silice. Il est bien caractérisé à la fois par RPE, par photoluminescence (PL) et en cathodoluminescence. Son symbole est le suivant :



Parmi les NBOHC, on peut distinguer des défauts spéciaux qu'on appelle HC₁ et HC₂ [119].

- HC₁ (hole center 1) : c'est un trou piégé sur un tétraèdre de réseau Si-O qui comporte deux atomes d'oxygène non-pontants, avec un ou plusieurs ions modificateurs de réseau dans le voisinage immédiat.
- HC₂ (hole center 2) : c'est un trou piégé sur un tétraèdre de réseau Si-O qui comporte un oxygène pontant et trois oxygènes non-pontants, avec quelques ions modificateurs de réseau à proximité (**Figure 2.15**).

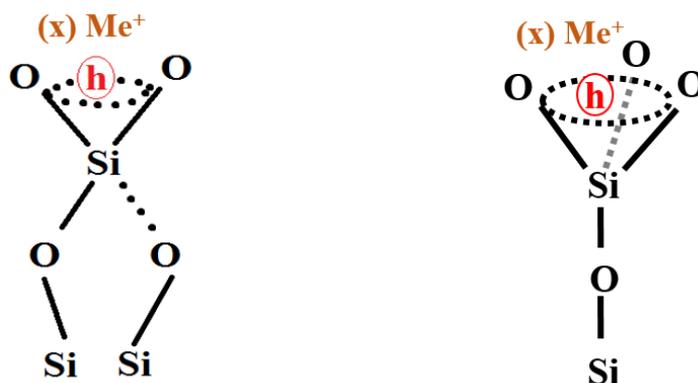
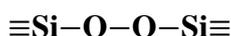


Figure 2.15 : Modèle des HC₁ (Gauche) et HC₂ (Droite). Le nombre des ions métalliques (Me⁺) est inconnu.

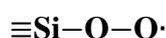
- **Les POL (Peroxy bridge ou peroxy linkage)**

Dans la silice où il y a un excès d'oxygène, on s'attend à ce qu'une partie de l'oxygène en excès forme de «mauvaises» liaisons oxygène-oxygène, appelées ponts peroxy ou liaisons peroxy que l'on représente par :



- **Les POR (Peroxy radicals)**

Le radical Peroxy dans la silice est un défaut paramagnétique avec un trou délocalisé sur la liaison O-O dans la structure [112].



- **Les centres STH (Self-trapped hole),**

Les centres STH possèdent un atome d'oxygène lié à deux atomes de silicium et autour duquel gravite un trou capturé sur une orbitale 2p. On distingue deux formes de STH :

- STH₁ où un trou est localisé sur un atome d'oxygène pontant. Sa notation symbolique est :



- STH₂ où le trou est délocalisé sur deux atomes d'oxygène appartenant au même tétraèdre SiO₄ [120, 121, 122].

Le modèle de ces 2 centres est illustré dans la **Figure 2.16**.

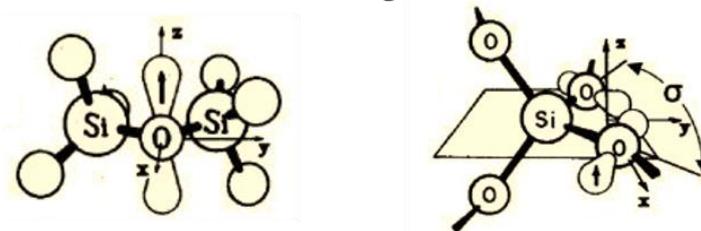


Figure 2.16 : Modèle proposé pour les STH₁ (gauche) et STH₂ (droite)

Les paramètres des bandes de ces défauts dans les différentes techniques spectroscopiques sont résumés dans le **Tableau 2.2**. L'attribution des bandes est toujours controversée dans certains cas.

<i>Défauts</i>	<i>Energie d'absorption (eV)</i>	<i>Energie (eV) de la bande de photoluminescence/temps de déclin</i>	<i>Signal RPE</i>
E'_α	5,7-5,8	Pas observé	$g_1=2,0018$ $g_2=2,0013$ $g_3=1,9998$
E'_β	5,7-5,8	Pas observé	$g_\perp = 2,0004$ $g_\parallel = 2,0018$
E'_γ	5,7-5,8	Pas observé	$g_1=2,0018$ $g_2=2,0006$ $g_3=2,0003$
E'_δ	5	4,4	$g_\perp = 2,0021$ $g_\parallel = 2,0018$
<i>ODC (I)</i>	7,6 6,8-7,0	4,3-4,4/4 ns	Diamagnétique
<i>ODC(II)</i>	4,95-5,05 3,15	4,3-4,4/4 ns 2,7-2,8/10,2 ms	Diamagnétique
<i>NBOHC</i>	4,8 2	1,85-1,95 / (10-20) μ s	$g_1 = 2,001$ $g_2 = 2,0095$ $g_3 = 2,08$
HC_1	2,91		$g_1 = 2,003$ $g_2 = 2,009$ $g_3 = 2,019$
HC_2	2		$g_\perp = 2,009$ $g_\parallel = 2,016$
<i>Peroxy radical</i>	1,97 4,8 $\approx 7,6$	2,25	$g_1 = 2,0018$ $g_2 = 2,0078$ $g_3 = 2,067$
<i>Peroxy bridge</i>	6,4-6,8 eV		Diamagnétique
STH_1 / STH_2	1,87 1,62		$g_1 = 2,0018$ $g_2 = 2,0078$ $g_3 = 2,0416$

Tableau 2.2 : Caractéristiques des principaux défauts optiquement actifs de la silice [101,123, 124].

CHAPITRE III : VERRES DOPES AU CUIVRE SOUS IRRADIATIONS

L'incorporation du cuivre dans les matrices vitreuses et cristallines leur confère des caractéristiques optiques intéressantes, qui dépendent fortement de l'état de valence des ions cuivre. En particulier, la présence de l'ion monovalent Cu^+ dans différentes matrices donne une émission lumineuse dans le visible qui est attribuée à la transition électronique $3d^9 4s^1 \rightarrow 3d^{10}$. Ceci permet d'envisager l'utilisation potentielle de ces matériaux pour la réalisation de lasers accordables [125], des guides d'ondes photoniques [126] et des cellules photovoltaïques [127,128]. L'absorption de photons UV ou X par les ions Cu^+ peut se produire grâce aux transitions $3d^{10} \rightarrow 3d^9 4s$ et $3d^{10} \rightarrow 3d^9 4p$. La transition $3d^{10} \rightarrow 3d^9 4s$ est interdite dans un ion libre pour des raisons de parité mais elle est partiellement permise dans un matériau hôte par couplage avec les vibrations du réseau de parité impaire. Les interactions de champ de ligand peuvent diviser l'état $3d^9 4s$ excité en 4 composantes : $^1T_{2g}$, $^3T_{2g}$, 1E_g et 3E_g . Les états triplets peuvent être encore divisés par les interactions spin-orbite.

Dans le verre, l'existence d'ions Cu^+ dans des environnements soit octaédriques soit cubiques (coordinés 8 fois aux ions d'oxygène) semble favorable. Une distorsion tétragonale du site octaédrique peut subdiviser le triplet par la dégénérescence des niveaux E_g (**Figure 3.1**).

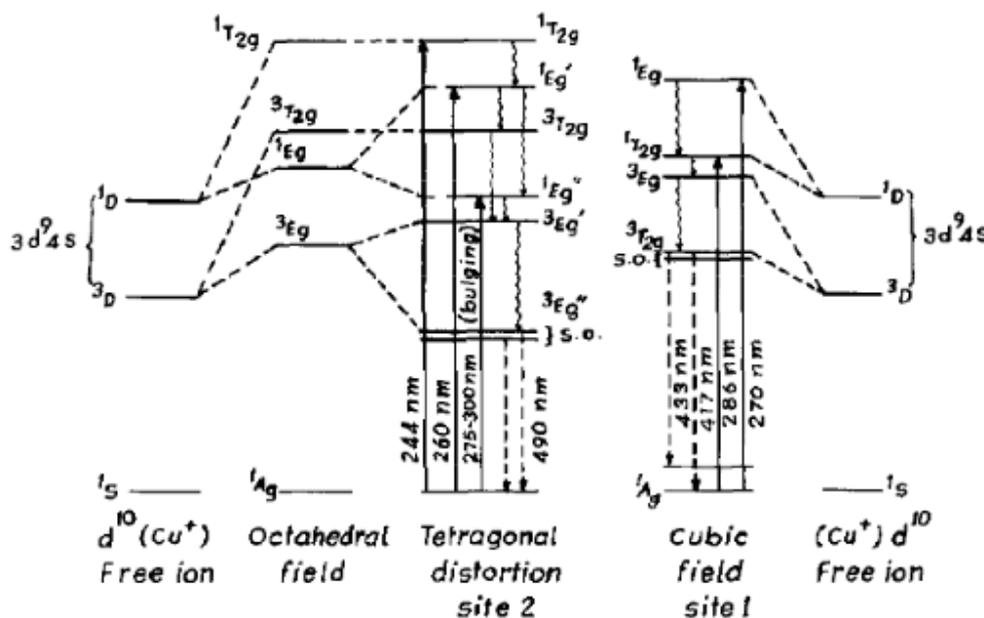


Figure 3.1 : Schéma des niveaux énergétiques de l'ion Cu^+ avec l'effet de la distorsion tétragonale du site octaédrique ainsi que le site cubique [129].

Dans une première partie de ce chapitre sont exposées les propriétés structurales et optiques des verres dopés cuivre. On étudie à la fois des verres dopés avec différentes concentrations de cuivre non irradiés ainsi que d'autres dopés et irradiés avec des rayons X ou γ . On présente les caractéristiques optiques en absorption, en émission, en Raman et en RPE. Ces verres seront aussi comparés à des verres de silicates fabriqués par la méthode de fusion et dopés cuivre. La deuxième partie, de ce chapitre présentera les résultats des mesures en radioluminescence et en OSL réalisées sous faisceaux de rayons X. On montre notamment la dépendance de la réponse en fonction du débit de dose et de la dose.

Des barreaux de cuivre ont été élaborés par voie sol-gel, comme expliqué au paragraphe II.1.1. Le précurseur du cuivre étant le copper (II) hexafluoroacetylacetonate hydrate, celui-ci a été mis en solution éthanolique avec différentes concentrations pour l'imprégnation des xérogels poreux. Cinq ensembles d'échantillons de verre ont été préparés et nommés SiO_2 , $\text{SiO}_2\text{Cu}50$, $\text{SiO}_2\text{Cu}250$, $\text{SiO}_2\text{Cu}500$, $\text{SiO}_2\text{Cu}2500$. Le nombre donne la concentration molaire de cuivre en ppm dans le matériau final. Celle-ci a été déterminée pour l'échantillon $\text{SiO}_2\text{Cu}250$ par analyse élémentaire en utilisant la microsonde CAMECA SX 100 qui présente une incertitude sur la concentration en cuivre de l'ordre de 30 ppm. La concentration molaire obtenue était de l'ordre de 0,025 at%. Pour les 3 autres séries d'échantillons, la concentration a été estimée en pondérant celle de $\text{SiO}_2\text{Cu}250$ par le rapport des concentrations en cuivre dans les solutions alcooliques utilisées pour l'imprégnation, en prenant la même incertitude sur la concentration en cuivre. L'échantillon SiO_2 n'est pas dopé.

III.1 ANALYSE SPECTROSCOPIQUE DES ECHANTILLONS AVANT IRRADIATION

III.1.1 Spectroscopie Raman

Pour mieux comprendre les évolutions structurales qui se produisent au sein des matériaux, nous avons utilisé la spectroscopie Raman qui nous permet d'étudier la structure du réseau vitreux SiO_2 et l'influence de la concentration du dopage sur la matrice. Pour tous les échantillons, le spectre Raman comporte les bandes bien définies des verres SiO_2 (**Figure 3.2**). Toutes ces bandes et leurs attributions [130] sont présentées dans le **Tableau 3.1**.

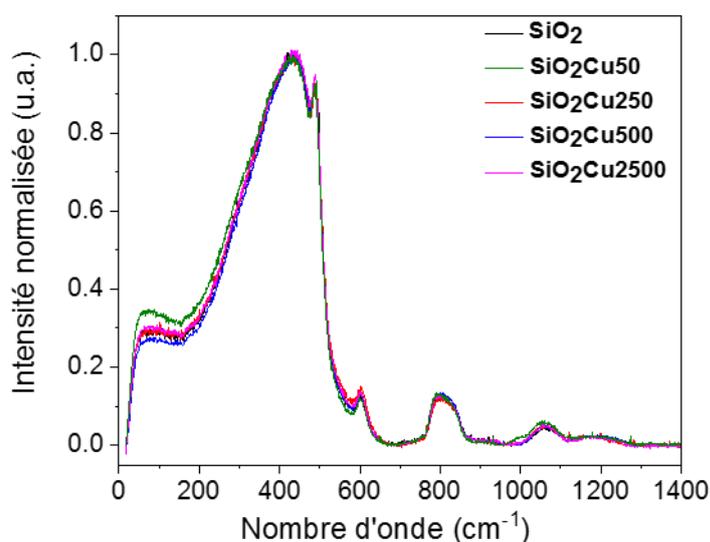


Figure 3.2 : Spectres Raman des différents échantillons dopés cuivre avant irradiation.

Positions (cm ⁻¹)	Nom	Attributions
60	Pic Boson	Caractéristique de la structure vitreuse
440	ω_1	Vibration de déformation du réseau Si-O-Si
490	D ₁	Vibrations symétriques d'anneaux formés de quatre tétraèdres
603	D ₂	Vibrations symétriques d'anneaux formés de trois tétraèdres
810	ω_3	Bande asymétrique attribuée à un mouvement de flexion de la liaison Si-O-Si
980	ν -Si-(OH)	Elongation de la liaison Si-OH
1060	TO (transversal Optical mode)	Elongation antisymétrique de la liaison Si-O-Si
1200	LO (Longitudinal Optical mode)	Elongation antisymétrique de la liaison Si-O-Si

Tableau 3.1 : Attribution des bandes Raman pour les verres de silice.

Dans cette partie, nous nous intéressons à l'étude détaillée des verres sol-gel dopés avec différentes concentrations de cuivre.

Pour les différentes concentrations, il est très intéressant de comparer quantitativement les intensités des bandes des défauts D₁ et D₂. Les analyses de ces 2 bandes permettent une caractérisation des changements structuraux survenant lors de la densification de la matrice amorphe. Au cours du traitement thermique de densification d'un xérogel, il a été démontré que ces bandes de défauts diminuent, ce qui s'explique par la destruction des structures annulaires pour former le réseau de silice tridimensionnel [131]. Pour analyser cette évolution de manière

quantitative, nous devons tout d'abord supprimer la contribution thermique de la population des états vibrationnels : les spectres ont ainsi été divisés par $n(\omega) + 1$ dans la gamme des nombres d'onde allant de 165 jusqu'à 1300 cm^{-1} . $n(\omega)$ est le facteur de Bose-Einstein donné par $n(\omega) = \frac{1}{\exp(\frac{\hbar\omega}{kT}) - 1}$.

Les spectres peuvent être séparés en une partie de basse fréquence (pic de boson) et une partie de haute fréquence, laquelle pourrait être décomposée en 10 gaussiennes [132] (**Figure 3.3**). La bande principale (vibration du réseau Si-O-Si) est représentée par 3 sous-bandes centrées à 334, 415 et 460 cm^{-1} . La bande asymétrique aux alentours de 800 cm^{-1} est décomposée en 2 bandes superposées à une troisième bande large. Pour comparer quantitativement les 2 bandes D_1 et D_2 entre les différents échantillons, il faut diviser les surfaces sous ces bandes, A_{D1} et A_{D2} , par la somme des surfaces des 3 composantes T-O-T, ce qui donne les rapports $X_1 = \frac{A_{D1}}{A_{TOT}}$ et $X_2 = \frac{A_{D2}}{A_{TOT}}$. Les erreurs ont été calculées en utilisant les erreurs standards de l'ajustement.

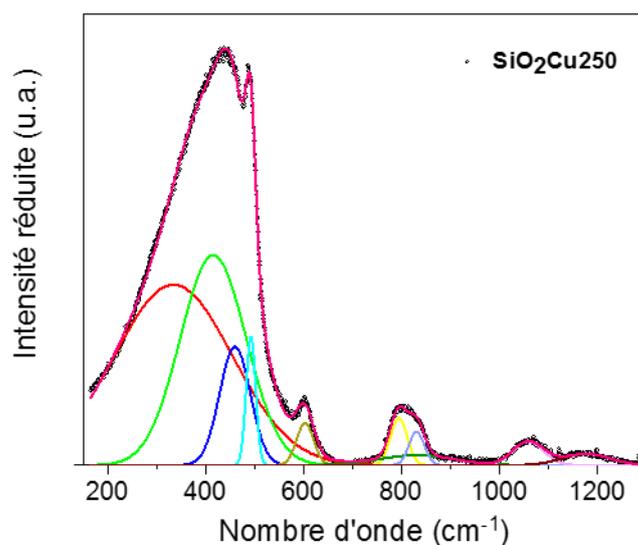


Figure 3.3 : Décomposition du spectre Raman de l'échantillon $\text{SiO}_2\text{Cu}250$.

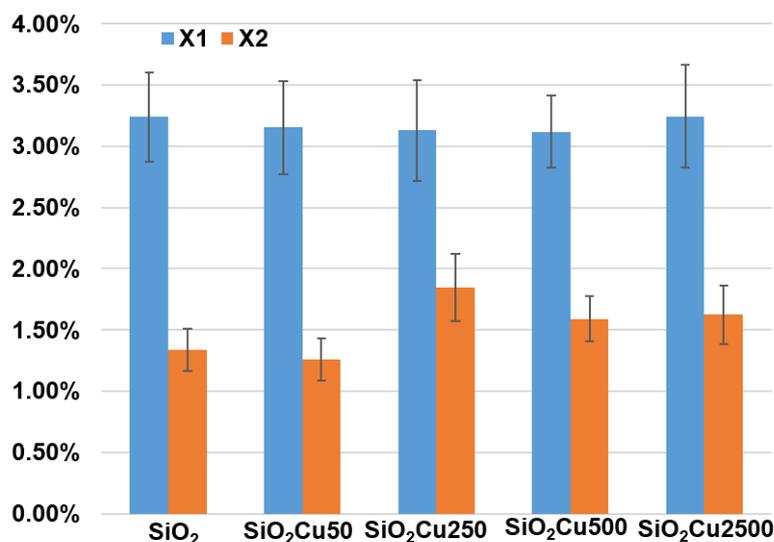


Figure 3.4 : Comparaison des intensités normalisées des bandes de défauts X₁ et X₂.

Cette analyse montre que le nombre des défauts D1 et D2 n'évolue quasiment pas entre les différents échantillons, dopés et non dopés, même si l'on observe une légère augmentation de X₂ pour les échantillons dopés par rapport à l'échantillon non-dopé ou faiblement dopé (**Figure 3.4**). On en déduit que les ions cuivre en faible concentration n'influent pas sur la création de ces défauts.

III.1.2 Spectroscopie d'absorption

Les spectres d'absorption des verres de silice dopés au cuivre ou non-dopés sont présentés dans la **Figure 3.5 (a)**. L'échantillon non-dopé (SiO₂) ne présente aucune bande d'absorption dans le domaine UV ou visible. Par contre, les échantillons dopés au cuivre ionique montrent une bande relativement large entre 275 et 375 nm, dont le maximum est à 296 nm. Cette bande est attribuée aux ions Cu⁺ occupant différents sites dans la matrice [129]. Le coefficient d'absorption de cette bande augmente linéairement avec la concentration en cuivre jusqu'à 500 ppm, ce qui est cohérent avec l'attribution de la bande aux ions Cu⁺ (**Figure 3.5 (b)**). Cependant, une stricte proportionnalité n'est pas observée avec le dopage à 2500 ppm. Cela pourrait être attribué à une concentration en Cu⁺ qui ne suit pas forcément la concentration en cuivre, le rapport [Cu⁺]/[Cu²⁺] pouvant varier entre les échantillons faiblement dopés et celui à fort dopage en Cu (SiO₂Cu2500).

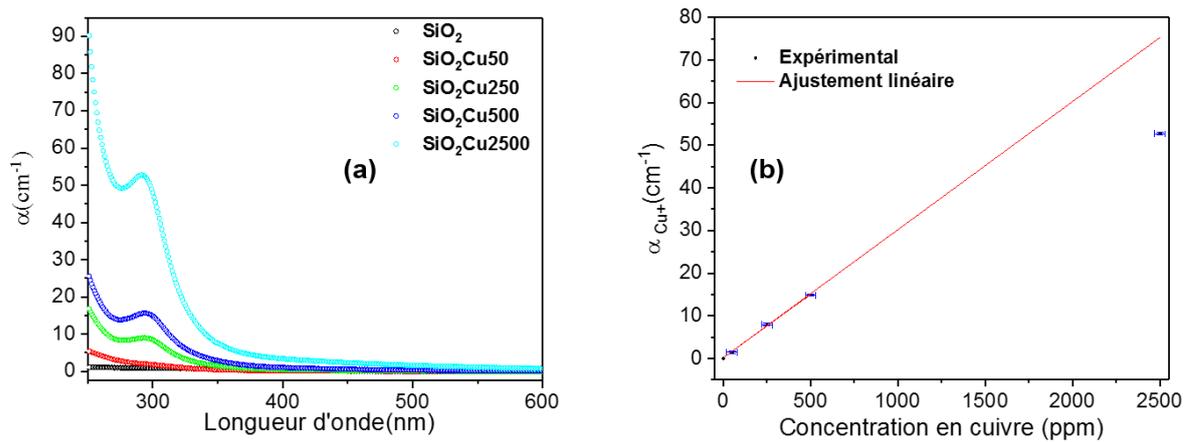


Figure 3.5 : (a) Spectres d'absorption des différents verres dopés et non-dopés. (b) Coefficient d'absorption à 296 nm en fonction de la concentration en cuivre (l'incertitude sur la concentration en cuivre est de l'ordre de 30 ppm).

En outre, pour étudier l'impact de la concentration en Cu sur celle en groupements hydroxyle (groupements -OH) présents dans nos verres de silice, nous nous sommes intéressés à la bande d'absorption autour de 2725 nm, caractéristique de ces groupes [133] (**Figure 3.6 (a)**).

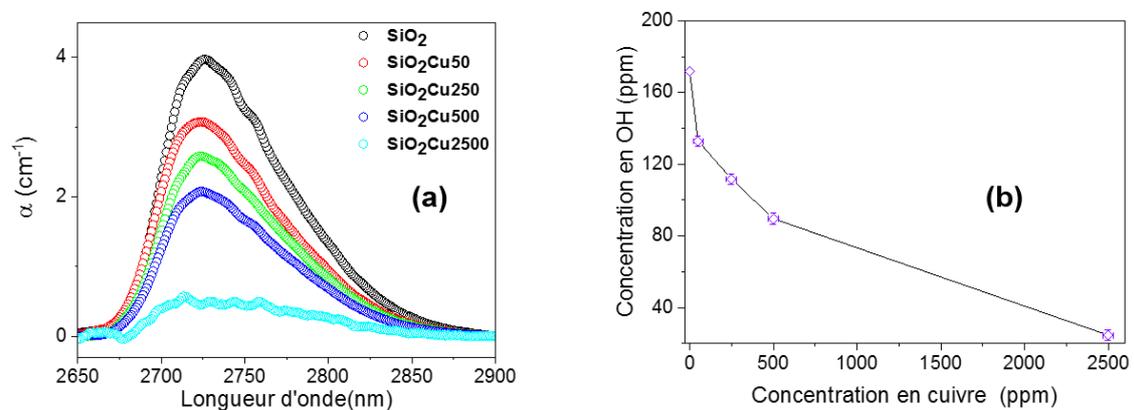


Figure 3.6 : (a) Bandes d'absorption des groupements OH centrés autour de 2725 nm pour les différents échantillons dopés Cu. (b) Concentration des groupements OH en fonction de la concentration du cuivre.

Afin de déterminer la concentration en OH, on utilise le coefficient d'extinction $\alpha_{OH}=10030$ dB.km⁻¹.ppm⁻¹ donné dans la littérature [134] pour la silice non-dopée.

L'atténuation vaut :

$$A_{tt}(dB/km) = \frac{A \times 10}{l}$$

où A est l'absorbance et l l'épaisseur de l'échantillon (en km).

Or, le coefficient d'absorption $\alpha = \frac{A \times \ln(10)}{l}$ donc :

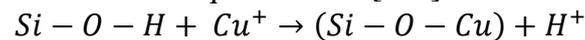
$$A_{tt}(dB/km) = \frac{\alpha \times 10}{\ln(10)}$$

où α est exprimé en km^{-1} . Les valeurs des coefficients d'absorption, des coefficients d'atténuation, ainsi que des concentrations en OH des différents échantillons, sont compilées dans le **Tableau 3.2**.

<i>Echantillons</i>	<i>SiO₂He</i>	<i>SiO₂Cu50</i>	<i>SiO₂Cu250</i>	<i>SiO₂Cu500</i>	<i>SiO₂Cu2500</i>
<i>α (cm⁻¹)</i>	3,97	3,07	2,58	2,07	0,57
<i>Concentration OH (ppm)</i>	172 ±3	133 ±3	112±3	90 ±3	25 ±3

Tableau 3.2: Coefficients d'absorption et concentrations en OH des différents échantillons.

D'après la **Figure 3.6 (b)** et le calcul, la concentration des groupements OH diminue en augmentant la concentration en cuivre. Ce résultat pourrait être attribué à la présence du cuivre monovalent Cu^+ qui peut remplacer les atomes H par une réaction d'échange, abaissant ainsi la quantité des OH selon la réaction chimique suivante [135] :



III.1.3 Spectroscopie de photoluminescence

III.1.3.1 Spectres de photoluminescence

Les spectres de photoluminescence normalisés, enregistrés sous excitations à $\lambda_{exc} = 325$ nm et à $\lambda_{exc} = 351\text{-}364$ nm, sont présentés par la **Figure 3.7 (a)** et la **Figure 3.7 (b)**, respectivement, pour les différentes concentrations en dopant. Bien que de telles longueurs d'onde d'excitation soient éloignées du maximum d'absorption de Cu^+ à 296 nm, la largeur de leur bande d'absorption autorise l'excitation par de telles sources laser. Les échantillons $\text{SiO}_2\text{Cu}250$, $\text{SiO}_2\text{Cu}500$, $\text{SiO}_2\text{Cu}2500$ présentent des spectres quasi-identiques avec une bande large centrée à 540 nm ou à 560 nm pour $\lambda_{exc} = 325$ nm et pour $\lambda_{exc} = 351\text{-}364$ nm, respectivement. Ce décalage du maximum en fonction de l'excitation peut être expliqué par la différence entre les 2 mécanismes d'excitation. Les largeurs à mi-hauteur varient entre 100 et 110 nm pour $\lambda_{exc} = 325$ nm et entre 135 et 161 nm pour $\lambda_{exc} = 351\text{-}364$ nm.

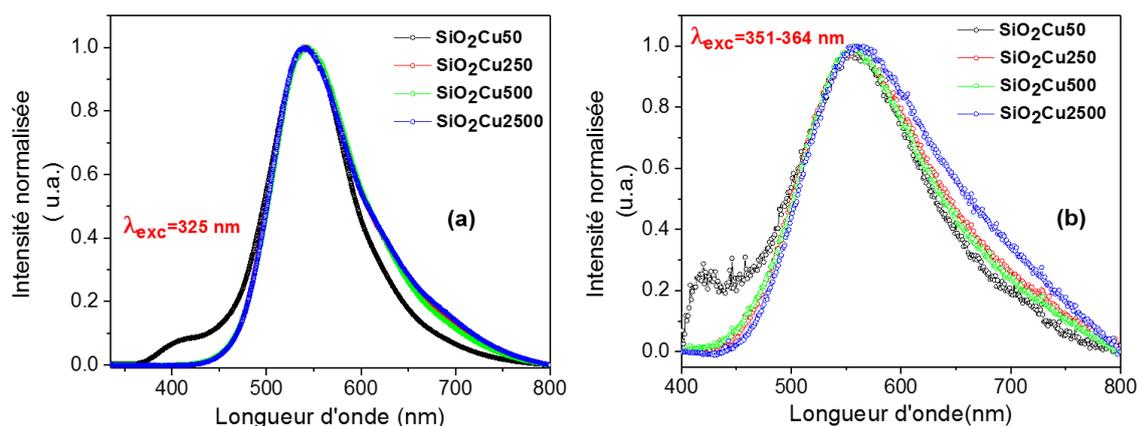


Figure 3.7 : Spectres de photoluminescence normalisés des différents échantillons dopés (SiO₂Cu50, SiO₂Cu250, SiO₂Cu500, SiO₂Cu2500) sous excitation à 325 nm (a) et à 351-364 nm (b).

Concernant le spectre de l'échantillon non-dopé, étant donnée sa faible intensité par rapport aux autres spectres, il n'est pas présenté dans cette section. Il sera discuté dans la section **III.2.1.3.1** avec les spectres des échantillons irradiés.

Cette différence entre les bandes d'émission lorsque la longueur d'onde d'excitation n'est pas la même peut provenir de mécanismes d'excitation des ions Cu⁺ différents, soit de manière directe (résonnant), soit d'une manière indirecte (via des états de défaut de la matrice) [136]. En effet, la longueur d'onde 325 nm est quasiment résonnante avec le niveau de Cu⁺, ce qui autorise l'excitation directe. Par contre, à 351-364 nm, plusieurs photons sont nécessaires pour exciter les ions Cu⁺ car l'énergie de chaque photon n'est pas suffisante. La recombinaison se fait via la bande de conduction de la matrice puis via des niveaux de défauts proches de celui du cuivre Cu⁺ (voir **Figure 3.8**): la bande d'émission est donc plus large.

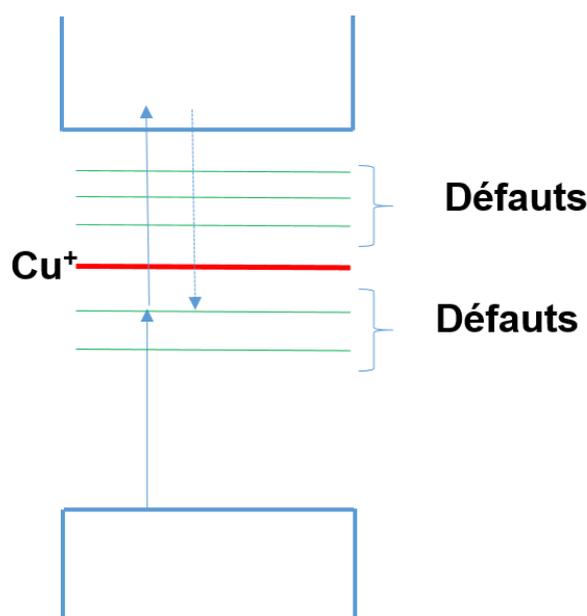


Figure 3.8 : Schéma simplifié pour expliquer la différence entre les largeurs des bandes de PL

L'émission du verre $\text{SiO}_2\text{Cu}50$ présente une bande supplémentaire centrée autour de 415 nm ou 420 nm en fonction de l'excitation. Ces deux bandes d'émissions, observées à 415/420 nm et à 540/560 nm, ont été attribuées aux ions Cu^+ monovalents occupant 2 sites différents avec une symétrie cubique et tétragonale respectivement [129]. Le faible rapport en intensité de ces bandes peut être lié à la faible concentration des ions Cu^+ occupant des sites avec une symétrie cubique dans la matrice de silice, par comparaison avec ceux occupant des sites tétragonaux. L'absence d'émission à 415/420 nm pour les échantillons contenant une concentration plus importante en cuivre pourrait être due à un phénomène de transfert d'énergie des ions Cu^+ occupant des sites cubiques vers ceux occupant des sites à symétrie tétragonale. Ce transfert serait alors favorisé en augmentant la concentration des ions cuivre.

III.1.3.2 Rendement quantique de photoluminescence

La **Figure 3.9 (a)** représente les spectres d'excitation des échantillons SiO_2 , $\text{SiO}_2\text{Cu}250$, $\text{SiO}_2\text{Cu}500$ et $\text{SiO}_2\text{Cu}2500$. Ces spectres sont obtenus en acquérant l'intensité PL en fonction de λ_{exc} sur une plage spectrale de longueur d'onde d'émission donnée. Ainsi, ces spectres représentent l'efficacité d'excitation des matériaux pour la bande d'émission considérée. Un pic d'excitation appréciable, caractéristique de Cu^+ , a été observé à 296 nm pour les échantillons dopés.

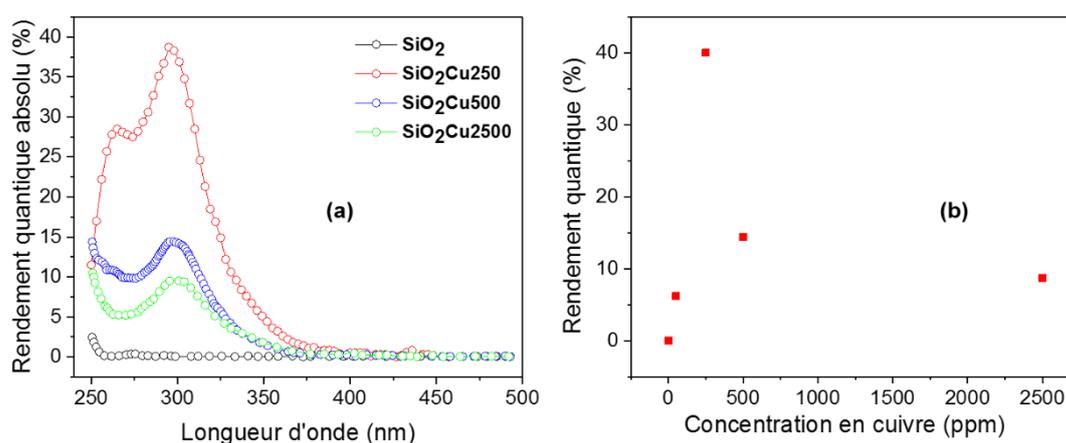


Figure 3.9 : (a) Spectres d'excitation du rendement quantique des échantillons SiO_2 , $\text{SiO}_2\text{Cu}250$, $\text{SiO}_2\text{Cu}500$ et $\text{SiO}_2\text{Cu}2500$ (b) Evolution du rendement quantique absolu en fonction de la concentration du cuivre sous $\lambda_{\text{exc}} = 296$ nm.

Selon la **Figure 3.9 (b)**, la variation du rendement quantique en fonction de la concentration du dopage en cuivre n'est pas linéaire, ni même monotone. Elle présente un maximum pour la concentration de 250 ppm, puis diminue quand on augmente la quantité du cuivre. Cela peut être lié aux phénomènes de *quenching*, rapprochement des ions qui se traduit par la diminution de l'intensité de la luminescence de l'échantillon (**Figure 3.10**). Le *quenching* des ions Cu^+ contenus dans les verres a été étudié par différents chercheurs [137,138,139]. L'origine de ce phénomène n'a pas toujours été claire, car plusieurs mécanismes ont été postulés. Klonkowski et Gryczynski [137], se basant sur le fait que l'énergie de la transition $3d^94s \rightarrow 3d^{10}$ dans l'ion Cu^+ est plus élevée que l'énergie de la transition $E_g \rightarrow T_{2g}$ dans Cu^{2+} , ont suggéré un transfert de l'énergie d'excitation électronique à des ions de Cu^{2+} non fluorescents. Cette proposition a ensuite été utilisée par d'autres auteurs [128,140]. D'un autre côté, Liu et Gan [141] ont discuté de la possibilité d'une migration d'énergie d'excitation Cu^+-Cu^+ dans le solide probablement liée

à des processus assistés par des phonons. Ceci était également associé à une diminution des durées de vie de l'état excité. Par contre, le transfert $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ a été exclu par ces auteurs car ils n'ont observé aucun phénomène de *quenching* même lorsque la concentration en Cu^{2+} était la plus élevée [141]. Ce type de migration énergétique de site à site a ensuite été vérifié par Debnath pour des verres phosphocalciques [142,143].

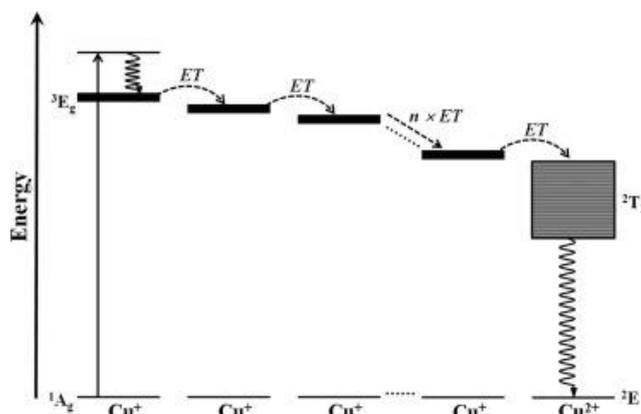


Figure 3.10 : Représentation schématique du chemin proposé pour le *quenching*. Transfert d'énergie entre les ions Cu ayant des gaps de plus en plus faibles, convergeant finalement vers les ions Cu^{2+} agissant comme « puits d'énergie » [143].

Au vu du faible rendement quantique de l'échantillon $\text{SiO}_2\text{Cu}2500$ et parce qu'une cristallisation partielle du verre est observée lors de sa densification pour de telles concentrations en cuivre, cette échantillon ne sera pas étudié par la suite.

III.1.3.3 Déclin de photoluminescence

Le déclin de photoluminescence a été étudié pour les échantillons $\text{SiO}_2\text{Cu}50$, $\text{SiO}_2\text{Cu}250$ et $\text{SiO}_2\text{Cu}500$ après excitation avec un laser pulsé à 296 nm, c'est-à-dire au maximum de l'absorption des ions Cu^+ . Nous avons considéré la dynamique de décroissance de l'émission à 540 nm et, pour $\text{SiO}_2\text{Cu}50$, à 415 nm aussi, soit aux maxima des bandes caractéristiques des 2 types de symétries. Seules les courbes de décroissance de la PL obtenues à la longueur d'onde 540 nm, donc liées à l'émission de Cu^+ dans un environnement tétragonal, sont présentées sur la **Figure 3.11**. Cependant, pour l'échantillon à faible concentration de Cu ($\text{SiO}_2\text{Cu}50$), la décroissance de PL a été enregistrée à 415 nm, ce qui correspond à l'émission de Cu^+ dans un environnement cubique sous excitation à 280 nm [129].

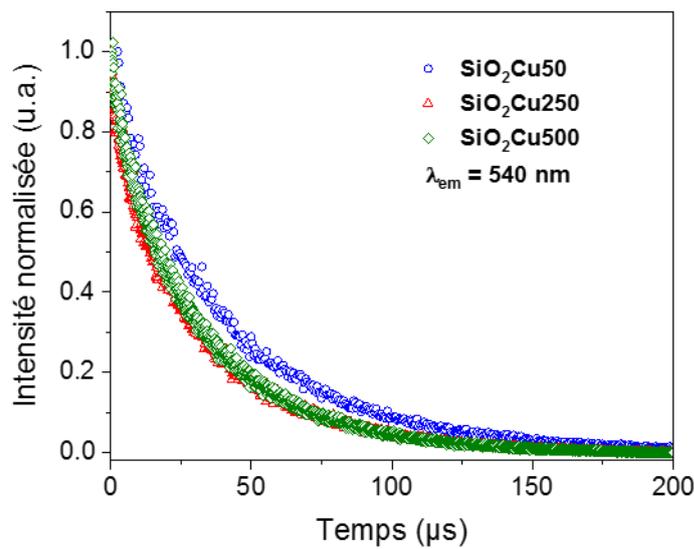


Figure 3.11 : Cinétique de la PL à 540 nm pour les différents échantillons dopés cuivre : SiO₂Cu50, SiO₂Cu250, SiO₂Cu500 ($\lambda_{exc} = 296$ nm).

Toutes les cinétiques de décroissance présentent des comportements bi-exponentiels, avec une composante rapide et une composante lente, caractérisées respectivement par les temps de décroissance τ_r et τ_l . Les durées de vie obtenues sont rassemblées dans le **Tableau 3.3**. Les courbes de décroissance bi-exponentielles sont typiques des processus impliquant trois niveaux. Sur cette base, un modèle a été proposé pour expliquer les courbes de décroissance des ions Cu⁺ dans des couches minces de silice sol-gel [144] et dans des verres phosphocalciques [143].

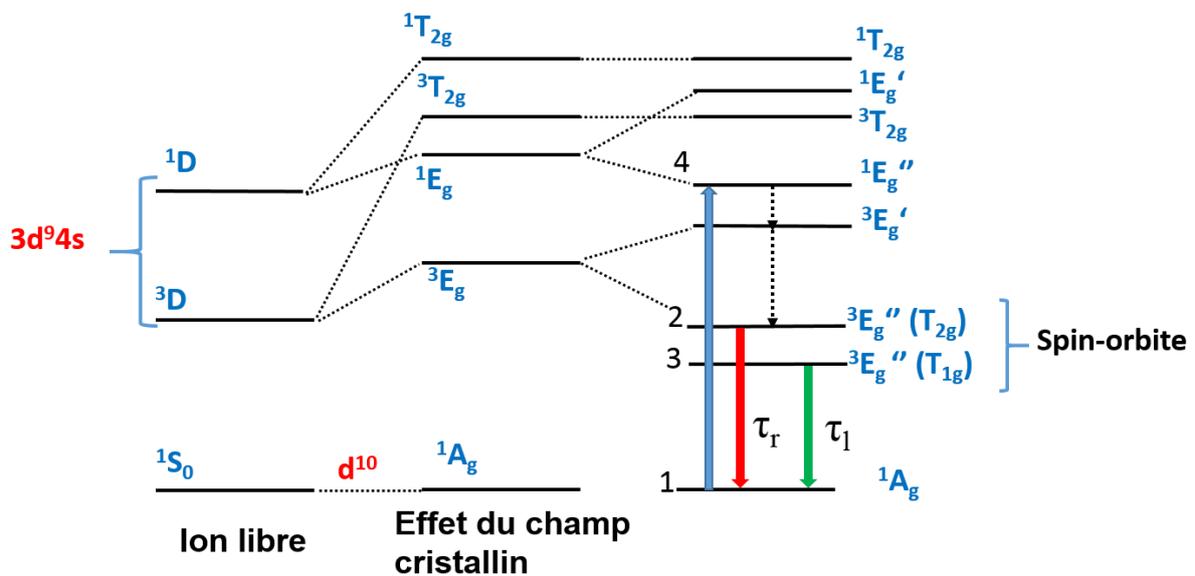


Figure 3.12 : Diagramme des niveaux énergétiques du Cu⁺.

Le modèle proposé pour expliquer le phénomène de décroissance des ions Cu⁺ est basé sur des transitions électronique entre 4 niveaux (**Figure 3.12**). Ce système est d'abord excité depuis

l'état fondamental (configuration $3d^{10}$) à l'état $3d^94s^1$. Sous l'effet du champ cristallin de la matrice hôte, le niveau énergétique $3d^94s^1$ sera divisé en plusieurs sous-niveaux. Les électrons seront excités depuis le niveau fondamental 1A_g vers le niveau 1E_g , puis se désexciteront d'une manière non-radiative vers le niveau triplet 3E_g . Ce niveau est divisé en 2 autres niveaux métastables à cause du couplage spin-orbite (niveau supérieur 2, T_{2g} , et niveau inférieur 3, T_{1g}). L'électron va finalement retomber vers le niveau fondamental en émettant un photon vert. Tandis que la relaxation du niveau T_{2g} vers le niveau fondamental est rapide, elle est plus lente depuis le niveau T_{1g} .

Nous notons ici que, indépendamment de la longueur d'onde d'émission, les deux temps sont du même ordre de grandeur que ceux rapportés dans la matrice de silice [144]. Dans le cas de SiO_2Cu50 , l'environnement cubique conduit à un couplage spin-orbite plus faible, ce qui entraîne des sous-bandes d'émission plus proches et donc des durées de vie également plus proches, par rapport à l'environnement tétragonal.

Echantillon	$\lambda_{em} = 415 \text{ nm}$ ($\lambda_{exc} = 280 \text{ nm}$)		$\lambda_{em} = 540 \text{ nm}$ ($\lambda_{exc} = 296 \text{ nm}$)	
	τ_r (μs)	τ_l (μs)	τ_r (μs)	τ_l (μs)
<i>SiO₂Cu50</i>	7	35 ± 1	6	$43,5 \pm 0.2$
<i>SiO₂Cu250</i>	-	-	5	$34,5 \pm 0.1$
<i>SiO₂Cu500</i>	-	-	6	$34,3 \pm 0.1$

Tableau 3.3 : Temps de décroissance rapides et lents des verres de silice dopés au Cu: SiO_2Cu50 , SiO_2Cu250 et SiO_2Cu500 sous excitation UV.

En tenant compte de la faible amplitude de la composante rapide et de l'incertitude assez grande sur la détermination de τ_r par rapport à τ_l , les analyses comparatives seront limitées au temps de décroissance lent. Pour l'émission verte (540 nm), les temps de décroissance lents diminuent légèrement avec l'augmentation de la concentration en cuivre. Cette tendance peut s'expliquer par un effet de *quenching* lié au transfert d'énergie des ions Cu^+ vers les ions Cu^{2+} , qui relaxent ensuite de manière non radiative. Un tel effet a été récemment rapporté dans le cas des verres trempés [143]. Contrairement au transfert direct $Cu^+ \rightarrow Cu^{2+}$ conventionnellement connu, ce processus, dont l'origine est le *quenching*, implique des transferts énergétiques intermédiaires Cu^+-Cu^+ , comme expliqué dans la **Figure 3.10**.

III.2 INFLUENCE DES IRRADIATIONS SUR LES PROPRIETES OPTIQUES

III.2.1 Comparaison entre verres soumis à une même dose de rayons X et γ

III.2.1.1 Spectroscopie Raman

La **Figure 3.13** présentent les spectres Raman des échantillons SiO_2Cu50 , SiO_2Cu250 , SiO_2Cu500 après irradiations X et γ avec une dose de 1 MGy. Les spectres de l'échantillon non-dopé sont présentés dans la section **III.2.3.1**. De ce qu'on remarque dans cette figure, il n'y a pas de changement majeur au niveau des spectres Raman après irradiation.

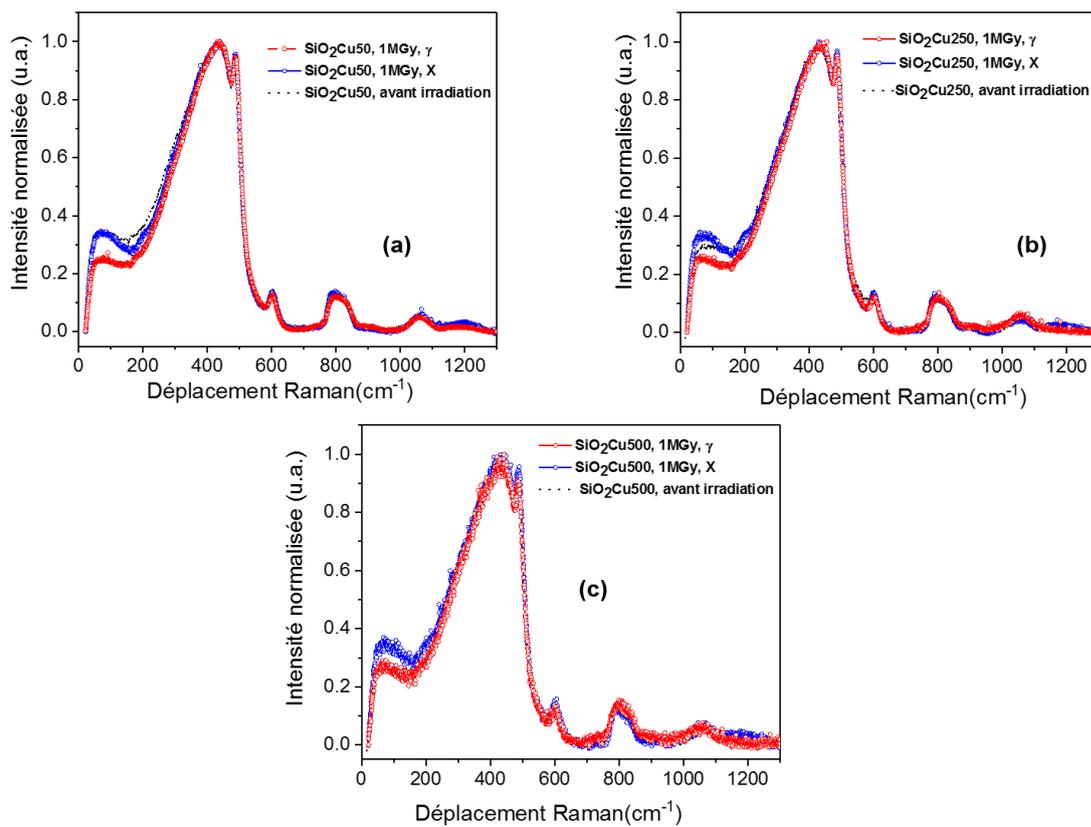


Figure 3.13 : Spectre Raman des échantillons SiO₂Cu50 (a), SiO₂Cu250 (b), SiO₂Cu500 (c) après irradiation X et γ avec une dose de 1MGy.

De faibles variations apparaissent dans la partie basse fréquence (pic de Boson) mais celle-ci est très sensible aux conditions d'extraction de la ligne de base qui a été opérée pour la comparaison des spectres. L'absence de modification structurale à grande échelle est donc attestée par spectroscopie Raman, même avec de telles doses. Si création de défauts il y a, ces défauts seront ponctuels et il nous faut les rechercher par une autre technique.

III.2.1.2 Spectroscopie d'absorption

III.2.1.2.1 Calcul concernant l'absorption des rayons X

Contrairement aux rayons γ qui sont très énergétiques (MeV) et qui pénètrent tout l'échantillon, les rayons X utilisés dans cette étude ont une énergie de quelques keV. Aussi la dose n'est-elle pas déposée d'une façon homogène dans toute l'épaisseur millimétrique des échantillons. Il existe donc un gradient de dose déposée selon la profondeur. Ainsi, la concentration n des défauts étant fortement dépendante de la dose reçue, elle varie avec la profondeur. C'est pourquoi, si on calcule le coefficient d'absorption optique α après irradiation X à partir de l'absorbance A selon la loi $\alpha = \frac{A \times \ln(10)}{l}$, c'est-à-dire en considérant une distribution homogène des défauts, on sous-estime α .

Pour tenir compte de cet effet, il faut considérer que la quantité de défauts est proportionnelle à la dose effectivement reçue :

$$n(z) = n_0 \frac{I_X(z)}{I_{X0}}$$

où $I_X(z)$ est l'intensité du rayonnement X en un point de profondeur z dans le matériau, I_{X0} en est la valeur maximale (à la surface de l'échantillon) et n_0 est la concentration maximale.

Alors, le coefficient d'absorption en tout point vaut :

$$\alpha(z) = \sigma n_0 \frac{I_X(z)}{I_{X0}}$$

D'après la loi de Beer-Lambert, l'intensité I d'un faisceau lumineux traversant un milieu absorbant s'écrit en général :

$$\frac{dI}{dz} = -\alpha(z)I$$

- Si $\alpha(z) = c^{\text{ste}}$ (cas du rayonnement γ), alors $\frac{I_X(z)}{I_{X0}} = 1$ et $\alpha(z) = \alpha_0 = \sigma n_0$
On retrouve évidemment la relation classique $I(L) = I_0 e^{-\alpha_0 L}$ où I_0 est l'intensité d'entrée.
- Si $\alpha(z) \neq c^{\text{ste}}$ (cas du rayonnement X), alors on doit intégrer $\frac{dI}{dz} = -\sigma n_0 \frac{I_X(z)}{I_{X0}} I(z)$,

soit

$$\int_{I_0}^I \left(\frac{dI}{I} \right) = -\sigma n_0 \int_0^L \left(\frac{I_X(z)}{I_{X0}} dz \right)$$

$$\ln I = \ln I_0 - \sigma n_0 A_D \quad \text{où} \quad A_D = \int_0^L \frac{I_X(z)}{I_{X0}} dz \text{ est une constante qui dépend de l'épaisseur } L.$$

Finalement,

$$I(L) = I_0 e^{-\sigma n_0 A_D}$$

La **Figure 3.14** montre l'évolution de l'intensité X en fonction de la profondeur sur quelques millimètres. Celle-ci a été calculée par des simulations basées sur les valeurs des coefficients d'atténuation massique en fonction du matériau et de l'énergie des photons.

Cette décroissance de l'intensité X peut être approximée par une variation linéaire en fonction de z .

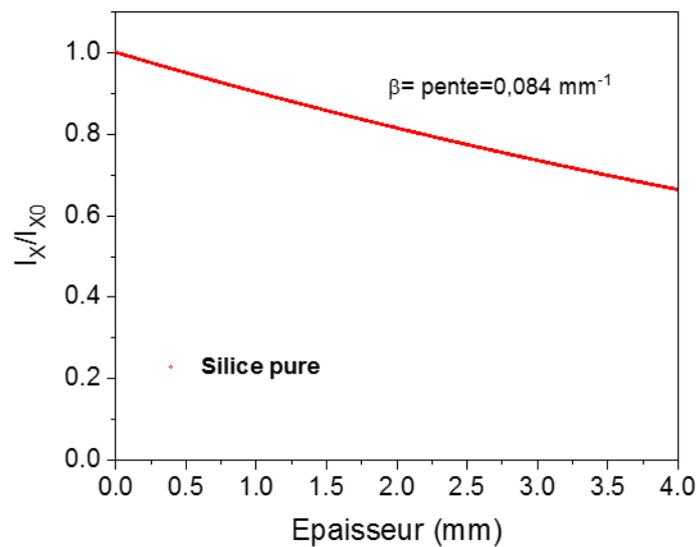


Figure 3.14 : Simulation basée sur les coefficients d'atténuation en fonction du matériau et de l'énergie de photons.

L'ajustement linéaire donne alors $\frac{I_X(z)}{I_{X0}} = 1 - \beta z$ avec $\beta = 84 \mu\text{m}^{-1}$.

On peut dès lors calculer $A_D = \int_0^L (1 - \beta z) dz = L \left(1 - \frac{\beta L}{2}\right)$

et l'absorption optique est caractérisée par :

$$I(L) = I_0 e^{-\sigma n_0 \left(1 - \frac{\beta L}{2}\right) L}$$

Le coefficient d'absorption apparent (mesuré) sera alors : $\alpha_{app} = \sigma n_0 \left(1 - \frac{\beta L}{2}\right) = \alpha_0 \left(1 - \frac{\beta L}{2}\right)$

On peut ainsi remonter au coefficient $\alpha_0 = \frac{\alpha_{app}}{\left(1 - \frac{\beta L}{2}\right)}$, lequel peut être comparé au coefficient d'absorption α_0 mesuré après irradiation γ .

III.2.1.2.2 Spectres d'absorption

Dans cette partie, nous faisons une comparaison entre les échantillons irradiés X et γ avec une même dose de 1MGy.

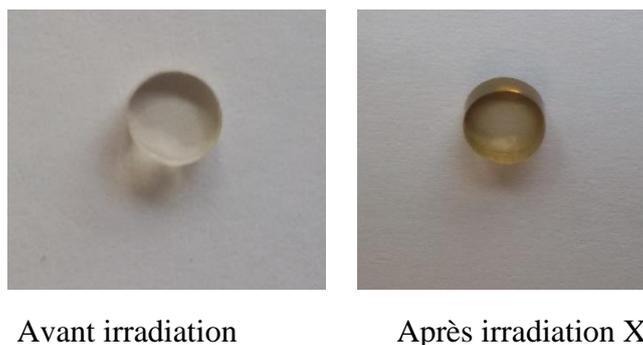


Figure 3.15 : Photos des verres dopés cuivre $\text{SiO}_2\text{CuHe500}$ avant et après irradiation.

Après irradiation X ou γ , les échantillons dopés au cuivre noircissent visuellement pour les plus fortes concentrations en dopant (**Figure 3.15**). Par contre, l'échantillon non dopé reste incolore. La **Figure 3.16** présente les spectres d'absorption des différents échantillons après irradiation (X et γ). Les spectres avant irradiation y ont été ajoutés pour la comparaison. Les corrections du spectre d'absorption des échantillons irradiés X ont été faites en tenant compte du profil de dose réelle déposée qui n'est pas homogène sur toute l'épaisseur. Pour les échantillons dopés, nous remarquons que la bande d'absorption autour de 296 nm est toujours présente, montrant que les ions Cu^+ résistent aux irradiations. Cependant, cette bande devient moins définie que pour les mêmes échantillons avant irradiation. En outre, dans le cas des échantillons fortement dopés ($\text{SiO}_2\text{Cu250}$, $\text{SiO}_2\text{Cu500}$, $\text{SiO}_2\text{Cu2500}$), 2 bandes centrées autour de 435 nm et 630 nm apparaissent après l'exposition aux rayons X ou γ . Ces 2 bandes sont attribuées aux défauts HC_1 et HC_2 de la silice comme il a été démontré dans le cas des verres silicates [145]. La bande attribuée aux HC_2 n'est pas très évidente qu'avec les verres dopés à fortes concentrations. Dans le cas de la plus petite concentration en cuivre ($\text{SiO}_2\text{Cu50}$), une faible et large bande centrée autour de 550 nm est observée. Cependant, pour l'échantillon non-dopé, aucune bande d'absorption n'est détectée dans le domaine visible après les irradiations. Ce résultat montre que la présence des ions Cu^+ dans les sites tétraonaux est essentielle pour la formation et la stabilisation des centres colorés HC_1 . A cet égard, les ions Cu^+ semblent avoir le même rôle que les ions Na^+ dans les verres sodocalciques [146,147]. Il est intéressant de noter que le niveau global d'atténuation obtenu après irradiations γ est toujours plus élevé que celui obtenu après irradiation X, ce qui suggère un impact plus élevé des rayons γ sur la matrice.

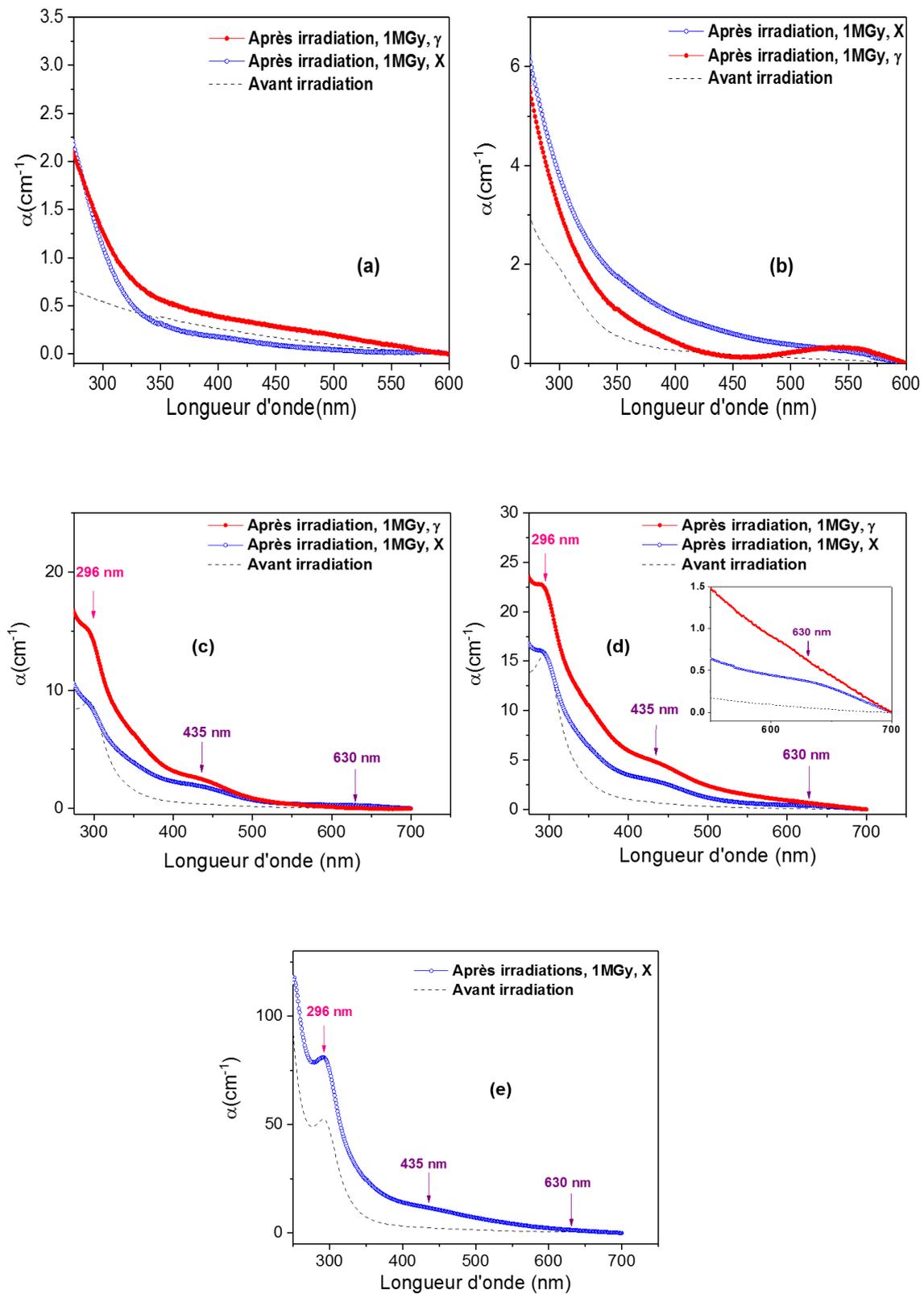


Figure 3.16 : Spectres d'absorption optique du verre non dopé SiO₂ (a), SiO₂Cu50 (b), SiO₂Cu250 (c), SiO₂Cu500 (d), SiO₂Cu2500 (e) avant et après irradiation par les rayons X et par les rayons γ avec une dose de 1 MGy.

III.2.1.2.3 Guérison spontanée

La **Figure 3.17** ci-dessous représente les spectres d'absorption des échantillons irradiés X ou γ enregistrés à différentes distances temporelles de l'irradiation (les échantillons sont stockés à température et lumière ambiante). De ces spectres, nous pouvons remarquer que la bande des défauts à 435 nm, apparente dans les spectres des échantillons dopés $\text{SiO}_2\text{CuHe250}$ et $\text{SiO}_2\text{CuHe500}$, ne change pas sauf lorsque l'échantillon a été irradié γ . Il en va de même de la bande à 550 nm, observée sur les spectres de l'échantillon $\text{SiO}_2\text{CuHe50}$. Cela montre que les défauts générés sous γ sont moins stables que ceux générés sous X. En fait, c'est surtout l'absorption globale de la matrice qui change, celle-ci étant due à des niveaux de défauts (inconnus) situés dans le visible ou des bandes UV qu'on ne peut détecter mais qui ont un impact sur le spectre visible (queues de bande).

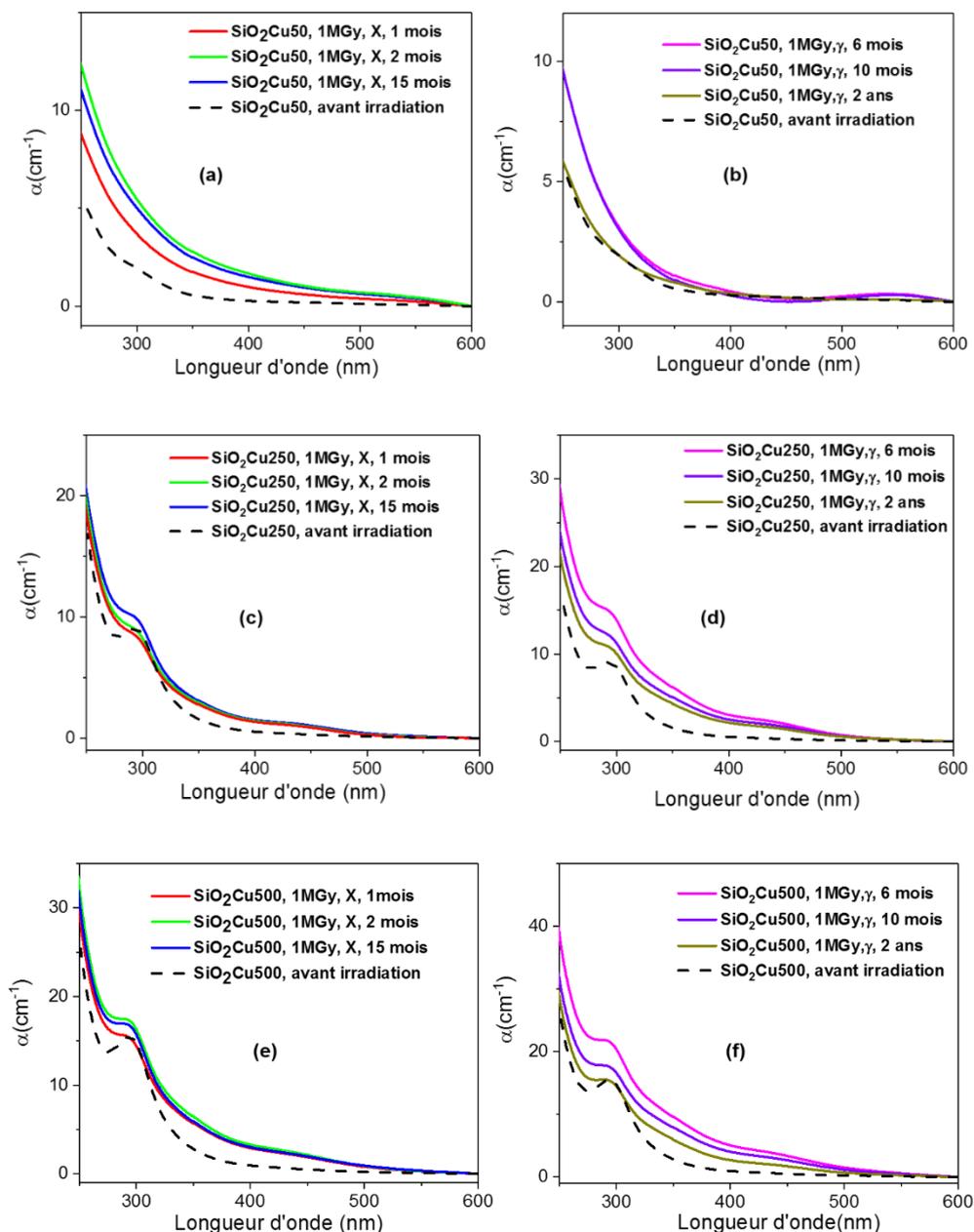


Figure 3.17 : Guérison spontanée des échantillons irradiés sous rayons X ou γ .

En outre, le débit de dose lors des irradiations X est plus fort que celui utilisé lors des irradiations γ . Par ailleurs, sous X, c'est la surface de l'échantillon qui est le plus irradié alors que l'irradiation γ se fait en volume. Globalement, des défauts transitoires se forment lors des deux types d'irradiation, mais les bandes d'absorption correspondantes (inconnues et dans l'UV) augmentent dans le cas des rayons X alors qu'elles diminuent dans le cas des irradiations γ .

III.2.1.3 Spectroscopie de photoluminescence

III.2.1.3.1 Spectres et déclin de photoluminescence

La **Figure 3.18** présente les spectres de photoluminescence sous excitation à 325 nm. Dans le cas de l'échantillon non-dopé avant irradiation, le spectre présente 2 bandes qui ont une intensité très faible à 413 et 530 nm (**Figure 3.18 (a)**).

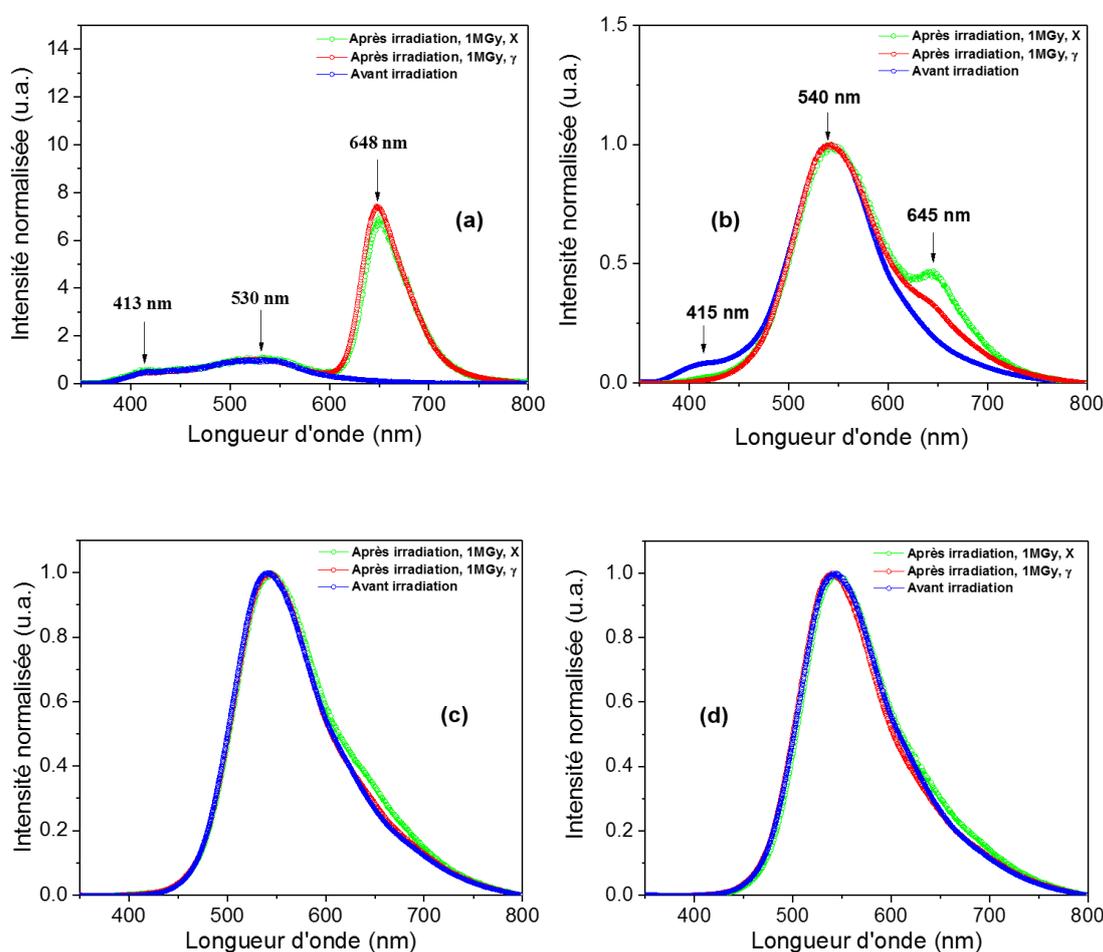


Figure 3.18 : Spectres PL normalisés de verres de silice pure SiO_2 (a), $\text{SiO}_2\text{Cu}50$ (b), $\text{SiO}_2\text{Cu}250$ (c) et $\text{SiO}_2\text{Cu}500$ (d) sous excitation à 325 nm, avant et après irradiations X et γ avec une dose de 1 MGy.

Après irradiation, il y a apparition d'une bande intense à 648 nm, attribuée aux défauts NBOHC. Des mesures de décroissance de la PL sous excitation à 280 nm ont été faites (**Tableau 3.4**).

$$\lambda_{exc} = 280 \text{ nm}$$

λ_{em}	413 nm			530 nm			648 nm	
	τ_r (μs)	τ_m (μs)	τ_l (μs)	τ_r (μs)	τ_m (μs)	τ_l (μs)	τ_r (μs)	τ_l (μs)
<i>SiO₂-Avant irradiation</i>	0,0283 $\pm 5 \times 10^{-4}$	0,113 $\pm 3 \times 10^{-3}$	6,75 $\pm 1,44$	0,0178 $\pm 5 \times 10^{-4}$	0,089 $\pm 3 \times 10^{-3}$	4,73 $\pm 0,39$	×	×
<i>SiO₂- 1MGy-X</i>	0,0212 $\pm 3 \times 10^{-4}$	0,07843 $\pm 1 \times 10^{-5}$	1,54 $\pm 0,15$	0,0213 $\pm 2 \times 10^{-4}$	0,147 $\pm 4 \times 10^{-3}$	1,36 $\pm 0,06$	1,38 $\pm 0,07$	14,59 $\pm 0,11$
<i>SiO₂- 1MGy-γ</i>	0,0296 $\pm 4 \times 10^{-4}$	0,121 $\pm 3 \times 10^{-3}$	2,78 $\pm 0,31$	0,0238 $\pm 5 \times 10^{-4}$	0,138 $\pm 6 \times 10^{-3}$	1,41 $\pm 0,03$	1,44 $\pm 0,05$	15,09 $\pm 0,14$

Tableau 3.4 : Temps de décroissance des bandes d'émission des verres de silice non-dopés sous excitation à 280 nm, avant et après irradiations X et γ avec une dose de 1 MGy.

Les résultats pour $\lambda_{em} = 648$ nm montrent deux temps de décroissance. La composante lente du déclin correspond à une constante de temps égale à 14,59 et 15,09 μs lorsque l'échantillon est irradié avec une dose de 1MGy sous rayons X ou γ respectivement. Ces valeurs correspondent bien aux durées de vie caractéristiques des NBOHC [123]. Les cinétiques de décroissance à $\lambda_{em} = 413$ nm et $\lambda_{em} = 530$ nm présentent des comportements tri-exponentiels. La bande à 413 nm aurait pu être attribuée aux ODC (II) mais les durées de vie mesurées à cette longueur d'onde ne correspondent pas à celles des ODC(II). Quant à la bande verte à 530 nm dont l'attribution est encore sujette à débats, elle a été mise en évidence dans différents verres à base de silice [148,149,150]. En fait, il semblerait que ces deux bandes à 413 et 530 nm soient assez complexes et composées de plusieurs types de défauts dont peut-être des radicaux peroxy (POR), lesquels ont une durée de vie qui dépend de l'excès ou de la déficience en oxygène dans le verre : des valeurs de l'ordre de 25 ns ont été rapportées pour un verre déficient en oxygène [151], ce qui correspond aux temps courts calculés dans le **Tableau 3.4**. Des durées de vie plus élevées (200-300 ns) sont plutôt associées aux POR dans des verres excédentaires en oxygène [148]. Nous retrouvons cet ordre de grandeur de durée de vie dans les valeurs de τ_m . Comme les verres sol-gel sont densifiés sous hélium, les deux types de défauts POR peuvent se retrouver présents, ce qui pourrait expliquer l'existence d'une multiplicité des durées de vie associée à cette bande verte.

Dans le cas de l'échantillon SiO₂Cu50 (**Figure 3.18 (b)**), les spectres de PL sont aussi fortement affectés par l'exposition aux deux types d'irradiation. La bande d'émission autour de 415 nm, attribuée aux ions Cu⁺ dans un environnement cubique, disparaît après irradiation, tandis qu'apparaît simultanément une autre bande centrée à 645 nm. Cette nouvelle bande aurait pu être attribuée aux défauts NBOHC, comme dans les échantillons non-dopés.

Cependant, sa cinétique montre une décroissance bi-exponentielle avec une durée de vie rapide (10 μs après irradiation X et 7 μs après irradiation γ) et une durée de vie lente (49 \pm 2 μs après irradiation X et 48 \pm 1 μs après irradiation γ). La décroissance lente est en bon accord avec celle mesurée pour la bande verte caractéristique des ions Cu⁺ dans un environnement tétragonal

[144] (voir **Tableau 3.3** au paragraphe III.1.3.3). Par conséquent, nous l'avons attribuée à l'émission des ions Cu^+ dans un environnement déformé (inconnu). En tout cas, elle ne peut être directement attribuée à un centre de défauts, tel que NBOHC dont la décroissance est plus rapide. L'intensité relative de cette bande rouge dépend de la nature de l'irradiation, elle est plus intense après exposition aux rayons X. Cependant, cette différence peut être reliée au débit de dose élevé utilisé dans le cas des rayons X (20 Gy(SiO_2)/s), à comparer au « faible » débit utilisé dans le cas des rayons γ (0,4 Gy(SiO_2)/s). D'autre part, la disparition de la bande bleue autour de 415 nm peut être liée à un changement de la symétrie cubique vers une symétrie tétragonale. Cela peut être attribué à une modification de l'environnement local des ions Cu^+ associée à la formation des défauts sous rayons X ou γ . Une autre hypothèse peut être donnée : les rayonnements ionisants provoquent un compactage et un changement des angles de liaisons, comme observé dans les verres multicomposants [152,153,154]. Bien que des effets significatifs de compactage sous rayons γ à cette dose (1 MGy) n'ont pas encore été observés expérimentalement dans la silice pure [155], ils devraient se produire plus facilement dans les verres dopés à cause des défauts locaux autour des ions Cu^+ .

La **Figure 3.18 (c)** et la **Figure 3.18 (d)** présentent les spectres d'émission après irradiation X et γ avec une dose de 1MGy pour les échantillons $\text{SiO}_2\text{Cu}250$ et $\text{SiO}_2\text{Cu}500$, respectivement, sous excitation $\lambda_{exc} = 325$ nm. Ces spectres sont légèrement affectés par les irradiations dans la zone autour de 645 nm mais l'effet est globalement moindre par comparaison avec l'échantillon $\text{SiO}_2\text{Cu}50$. En excitant à 351-364 nm, on obtient des résultats comparables mais avec une largeur à mi-hauteur des bandes plus grandes que celles obtenues en excitant à 325 nm.

<i>Echantillon</i>	<i>Avant irradiation</i>	<i>Après irradiation</i>		<i>Variations relatives (%)</i>
	$\lambda_{em} = 540$ nm ($\lambda_{exc} = 296$ nm)		$\lambda_{em} = 540$ nm ($\lambda_{exc} = 296$ nm)	
	τ_l (μs)		τ_l (μs)	
<i>SiO₂Cu50</i>	43,5 ± 0,2	X	41,3 ± 0,2	5
		γ	41,3 ± 0,2	5
<i>SiO₂Cu250</i>	34,5 ± 0,1	X	34,4 ± 0,1	0,3
		γ	34,1 ± 0,1	1,2
<i>SiO₂Cu500</i>	34,3 ± 0,1	X	33,6 ± 0,1	2
		γ	32,6 ± 0,1	5

Tableau 3.5 : Temps de décroissance lente de la bande d'émission principale (à 540 nm) des verres de silice dopés au Cu sous excitation à 296 nm, avant et après irradiations X et γ avec une dose de 1 MGy.

Le **Tableau 3.5** regroupe les temps de décroissance lente des verres de silice dopés au Cu, enregistré à 540 nm et sous excitation à 296 nm, pour des échantillons irradiés sous rayons X et γ avec une dose de 1 MGy. En ce qui concerne cette émission verte, le temps de décroissance lent diminue très légèrement avec l'irradiation. Ainsi, en particulier pour les concentrations élevées en Cu (échantillons $\text{SiO}_2\text{Cu}250$ et $\text{SiO}_2\text{Cu}500$), l'impact de l'irradiation γ sur les temps de décroissance est un peu plus important que celui de l'irradiation X. De plus, pour chaque type d'irradiation (X ou γ), l'impact sur la durée de vie de PL dépend également de la concentration en cuivre : il est minimal pour la concentration optimale de 250 ppm, ce qui nous conforte dans le choix de cette concentration pour la suite de nos études.

Ces changements de durée de vie peuvent être partiellement expliqués en termes de processus de transfert d'énergie non radiatifs où des défauts induits par irradiation, tels que HC_1 , interviennent [156]. Ces résultats semblent montrer que les échantillons irradiés γ présentent une concentration en défauts supérieure aux échantillons irradiés X. A l'exception de l'échantillon faiblement dopé, la concentration en défauts augmente également avec le dopage au cuivre. Ceci est en bon accord avec les mesures d'absorption optique, qui ont montré une atténuation induite par rayonnement (RIA) plus élevée dans le cas des échantillons irradiés γ que dans ceux irradiés X. En effet, pour chaque type d'irradiation, une augmentation de cette RIA avec la concentration en cuivre a pu être observée. Pour mieux comprendre l'effet des deux types d'irradiation sur les temps de décroissance de la luminescence des ions Cu^+ , il serait intéressant de compléter l'image des défauts induits par ces irradiations avec des techniques d'analyse complémentaires, telles que la résonance paramagnétique électronique.

III.2.1.3.2 Rendement quantique de photoluminescence

La **Figure 3.19** présente le rendement quantique absolu de photoluminescence des verres dopés au cuivre après irradiations sous rayonnements X ou γ avec une dose de 1 MGy. Ce rendement baisse en général après irradiation (X ou γ) pour tous les verres dopés en cuivre. Sous irradiation en effet, on crée des défauts dans la matrice (par exemple : E' , HC_1 et HC_2), lesquels absorbent des photons quelle que soit la concentration du cuivre. La plupart de ces défauts ne présentent pas d'émission. De plus, il peut y avoir une réabsorption de l'émission des ions cuivres par certains de ces défauts. Tout ceci contribue à diminuer le rendement quantique après irradiation.

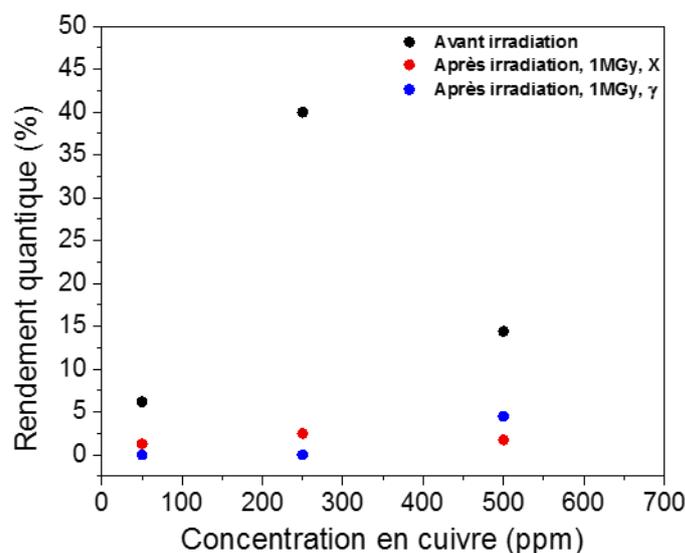


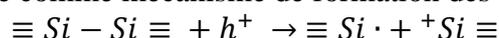
Figure 3.19 : Rendement quantique absolu des verres dopés avant et après irradiation X et γ .

III.2.1.4 Résonance paramagnétique électronique

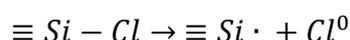
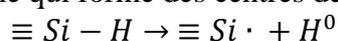
Dans cette section, nous présentons l'étude par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) des défauts paramagnétiques induits par irradiation dans les verres dopés cuivre et non-dopés. Cette technique est très complémentaire de celles rapportées dans les paragraphes précédents. Tous les spectres ont été normalisés par les masses des échantillons afin que leurs formes et leurs intensités puissent être facilement comparées.

Comme on le voit sur la **Figure 3.20** représentant le signal RPE de la silice non dopée et dopée, avant irradiation, les spectres RPE ne montrent aucun signal associé avec un défaut paramagnétique. Ceci n'exclut pas qu'une petite quantité de défauts paramagnétiques puisse être présente mais elle est inférieure à la limite de détection de la configuration RPE. Par contre, après irradiation (X ou γ), une caractéristique spectrale nette apparaît autour de 3376,3 G, qui est la forme du spectre RPE caractéristique des défauts E' de la silice. Les valeurs du facteur g calculé à partir de la formule $g = h\nu/\mu_B B$, sont en bon accord avec les valeurs bien connues relatives aux centres E' [153,157].

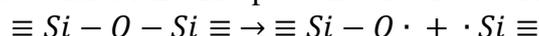
La formation de ces défauts paramagnétiques a été étudiée de deux points de vue : la transformation de défauts ponctuels diamagnétiques préexistants ou bien la coupure des liaisons Si–O intrinsèques [158]. Le piégeage d'un trou dans un centre ODC, c'est-à-dire dans une liaison Si–Si, a été proposé comme mécanisme de formation des centres E' [159] :



Une réaction radiochimique de défauts préexistants constitués d'impuretés liées au silicium a été suggérée comme un mécanisme qui forme des centres de défauts paramagnétiques [160].



De plus, les centres E' et les centres NBOHC peuvent être créés selon la réaction [161,162] :



Etant donné que nos échantillons ne sont pas déshydratés, la possibilité d'avoir du chlore est négligeable, ce qui exclut l'équation correspondante.

Deux catégories possibles de E' peuvent être distingués : E' $_{\gamma}$ ou E' $_{\beta}$.

Les centres E' $_{\gamma}$ sont couramment observés dans les verres de SiO₂ irradiés à température ambiante. Ils sont caractérisés par une ligne principale RPE presque axialement symétrique, et une paire de lignes RPE séparées par ~ 420 G, résultant de l'interaction hyperfine de l'électron non apparié avec un noyau ²⁹Si (spin nucléaire $I = 1/2$, abondance naturelle 4,7 %) [113,115, 163]. Le modèle le plus accepté du centre E' $_{\gamma}$ consiste en une lacune unique d'oxygène chargée positivement composée d'une unité presque plane O \equiv Si⁺ et d'une liaison pendante isolée O \equiv Si[•], (où \equiv représente les liaisons à trois atomes d'oxygène, \cdot est un électron non apparié et + est un trou piégé). E' $_{\gamma}$ est stable pendant des années à température ambiante. Le petit composant orthorhombique de la matrice g associée à E' $_{\gamma}$ est présumé être dû à la présence du «second silicium», dans une position désaxée par rapport à la direction de l'orbite du spin non apparié [118,164].

Les centres E' $_{\beta}$ ont des caractéristiques spectroscopiques très similaires à celles de E' $_{\gamma}$, mais ils sont supposés provenir de l'interaction d'atomes d'hydrogène avec un site précurseur dans a-SiO₂. Ces défauts E' $_{\beta}$ ne concernent que les verres qui sont hydrogénés et puisque nos verres ne contiennent pas d'hydrogène (hors liaison OH), la probabilité la plus importante est que les défauts générés soient des centres E' $_{\gamma}$, lesquels ont été déjà observés dans des verres sol-gel dopés erbium irradiés [165].

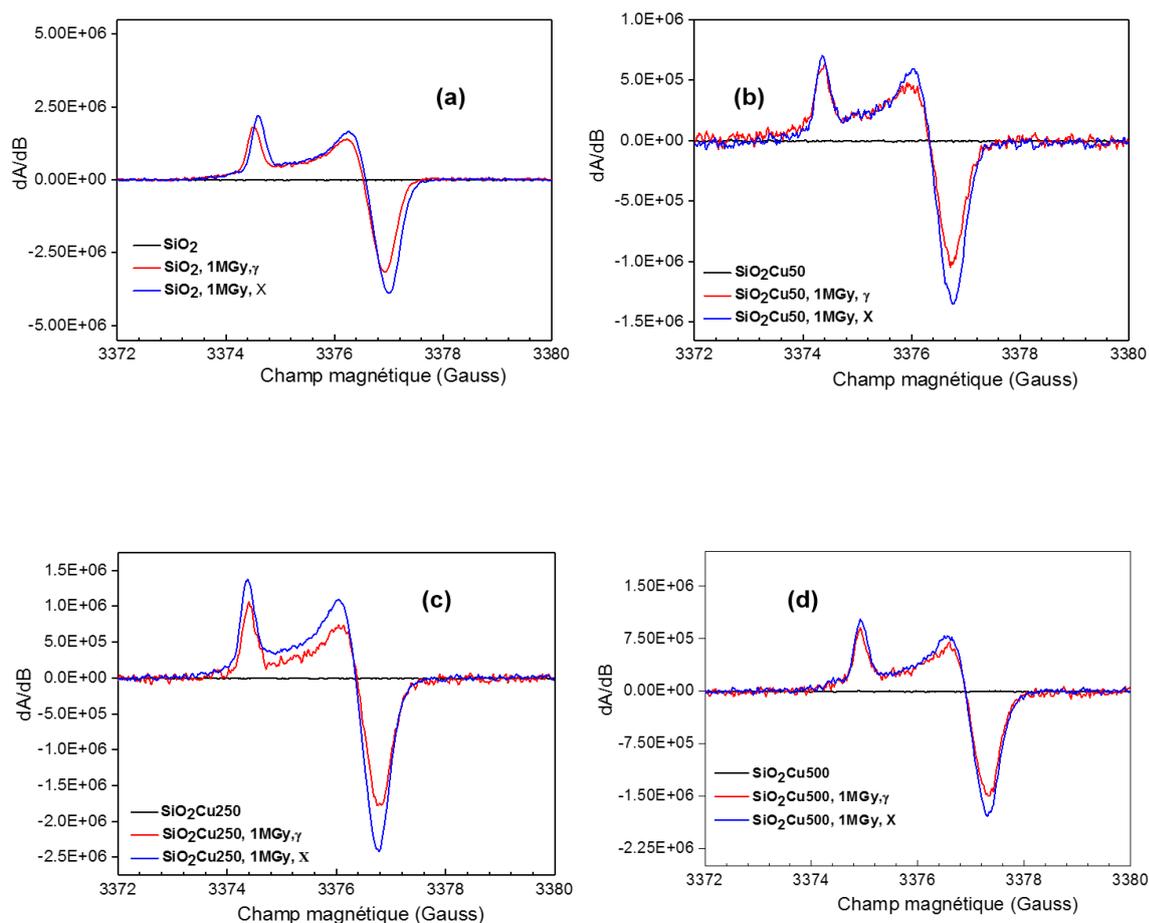


Figure 3.20 : Spectres RPE des échantillons SiO₂ (a), SiO₂Cu50 (b), SiO₂Cu250 (c), SiO₂Cu500 (d) avant et après irradiation sous rayons X et γ avec une dose de 1 MGy.

Dans le **Tableau 3.6** suivant, on ne présente que 2 valeurs du facteur g qui ont été déterminées d'après la position du maximum de la première bande positive et le point d'inflexion des spectres. Par contre, comme déjà mentionné, les défauts qu'on devrait avoir dans nos échantillons sont des défauts E'_γ qui ont une symétrie orthorhombique, donnant lieu à 3 valeurs de g . Cependant, afin de déterminer ces 3 valeurs du facteur g , il faut soit utiliser une fréquence de résonance plus grande, soit effectuer des simulations. Ces travaux seront réalisés dans des prochaines études. On peut rappeler que, même si les défauts E'_γ présentent une symétrie orthorhombique, g_2 et g_3 sont relativement proches l'un de l'autre, de sorte qu'on peut considérer une symétrie quasi axiale. Les 2 grandeurs g_\perp et g_\parallel déterminées restent donc pertinentes.

Echantillons	g_{\perp}	$g_{//}$
<i>SiO₂, 1 MGy, γ</i>	2,000(5)	2,001(7)
<i>SiO₂, 1 MGy, X</i>	2,000(3)	2,001(5)
<i>SiO₂Cu50, 1 MGy, γ</i>	2,000(8)	2,001(9)
<i>SiO₂Cu50, 1 MGy, X</i>	2,000(3)	2,001(4)
<i>SiO₂Cu250, 1 MGy, γ</i>	2,000(2)	2,001(1)
<i>SiO₂Cu250, 1 MGy, X</i>	2,000(3)	2,001(4)
<i>SiO₂Cu500, 1 MGy, γ</i>	2,000(8)	2,001(9)
<i>SiO₂Cu500, 1 MGy, X</i>	2,000(1)	2,001(3)

Tableau 3.6 : Les valeurs du facteur g obtenus pour les différents échantillons irradiés.

Les concentrations de défauts ont été déterminées en comparant l'intégrale double numérique du spectre du centre E' avec un échantillon de référence. Cette évaluation des concentrations des défauts est semi-quantitative. Ces concentrations en défauts sont représentées sur la **Figure 3.21** en fonction de la dose d'irradiation obtenue pour les matériaux considérés.

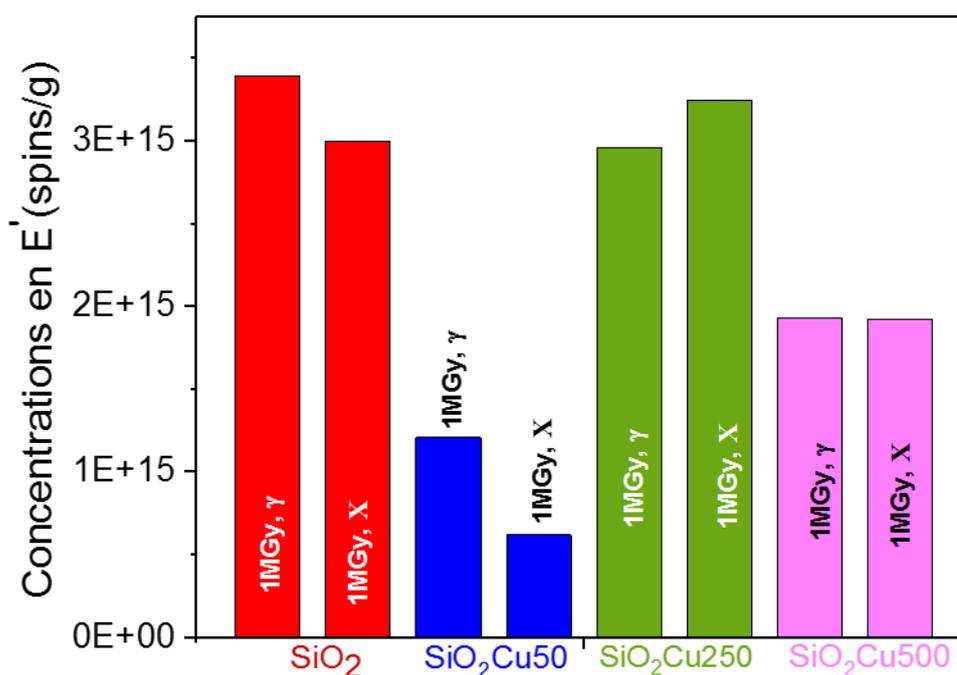


Figure 3.21 : Concentration des centres E' induits dans les échantillons après irradiation.

D'après ces résultats, il semble que le nombre des défauts E' ne dépende pas du type d'irradiation pour une concentration de dopant donnée et pour une dose donnée, sauf en ce qui concerne l'échantillon faiblement dopé SiO₂Cu50. La présence du cuivre dans ces échantillons

ne favorise pas la formation des centres E'. Au contraire, elle a plutôt tendance à défavoriser leur apparition, mais cela dépend de la concentration en cuivre.

III.2.2 Comparaison entre deux débits de doses après irradiation X

Afin de comparer l'effet du débit de dose sur nos verres, on les a irradiés sous rayons X avec 2 différents débits de dose (4,2 Gy/s et 20 Gy/s) pour accumuler une dose de 1 MGy.

III.2.2.1 Spectroscopie d'absorption

La **Figure 3.22** présente les spectres d'absorption des différents échantillons irradiés X avec 2 débits de dose différents (4,2 et 20 Gy/s). Ces spectres sont similaires dans la mesure où on y retrouve les défauts HC₁ et HC₂. Le changement se voit surtout au niveau des défauts dont l'absorption se trouve dans la partie UV, hors de la limite de détection de l'appareil, ces défauts pouvant influencer sur l'absorption de la matrice dans le visible. Ces défauts sont produits en plus grand nombre à faible débit de dose, c'est-à-dire quand l'échantillon est exposé plus longtemps aux rayons X. On remarque aussi que l'influence relative du débit de dose est plus importante sur le niveau global de l'absorption des échantillons les moins dopés. Ceci s'explique par un coefficient d'absorption déjà très élevé dans les échantillons les plus dopés avant irradiation.

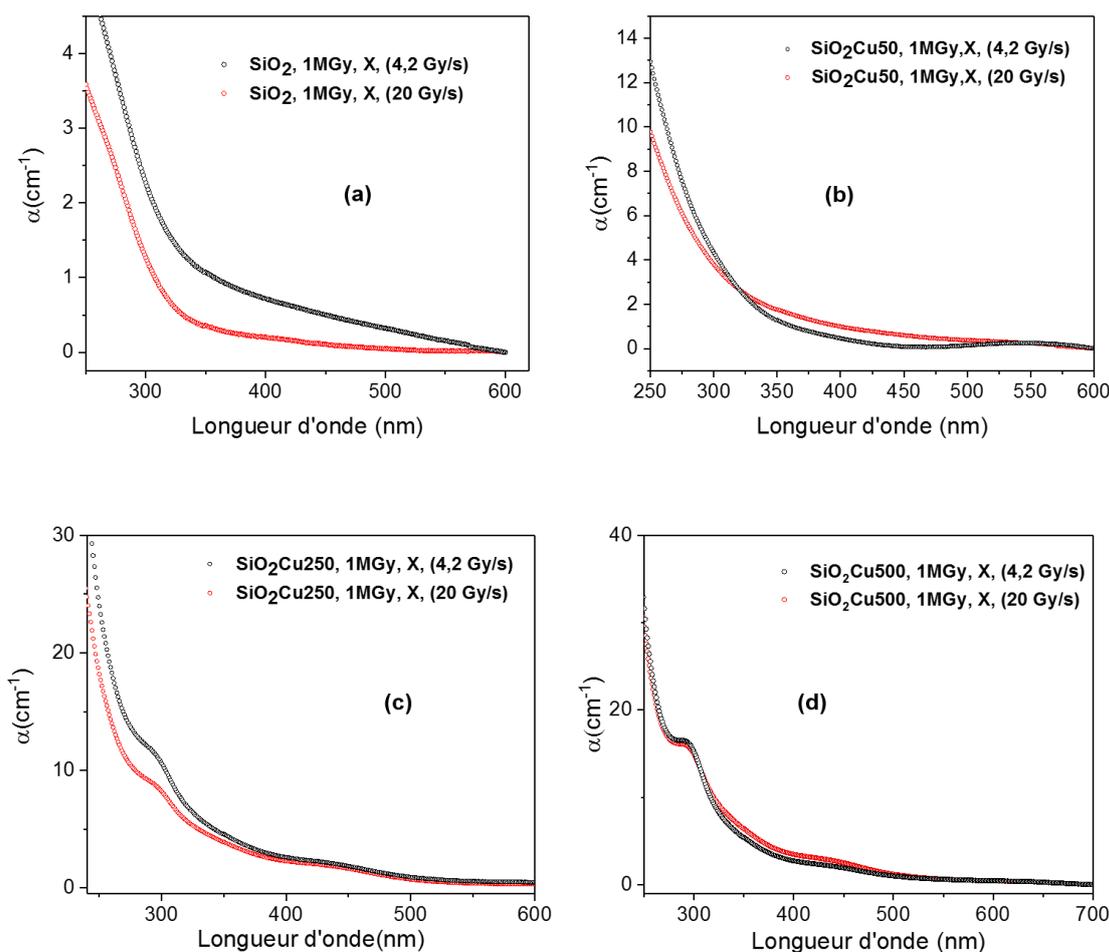


Figure 3.22 : Spectres d'absorption des différents échantillons dopés au Cu et irradiés X avec 2 débits de dose différents (4,2 et 20 Gy/s), SiO_2 (a), $\text{SiO}_2\text{Cu}50$ (b), $\text{SiO}_2\text{Cu}250$ (c) et $\text{SiO}_2\text{Cu}500$ (d).

III.2.2.2 Spectroscopie de photoluminescence

La **Figure 3.23** présente les spectres d'émission sous excitation à 325 nm des échantillons dopés Cu après irradiation X à 1 MGy avec deux débits de dose différents. Nous constatons que, pour chaque échantillon, les spectres de PL sont presque identiques pour les deux débits de dose utilisés. Ainsi, les défauts à l'origine de l'absorption UV et qui dépendent du débit de dose n'ont qu'un impact limité sur la position énergétique des centres émetteurs Cu^+ .

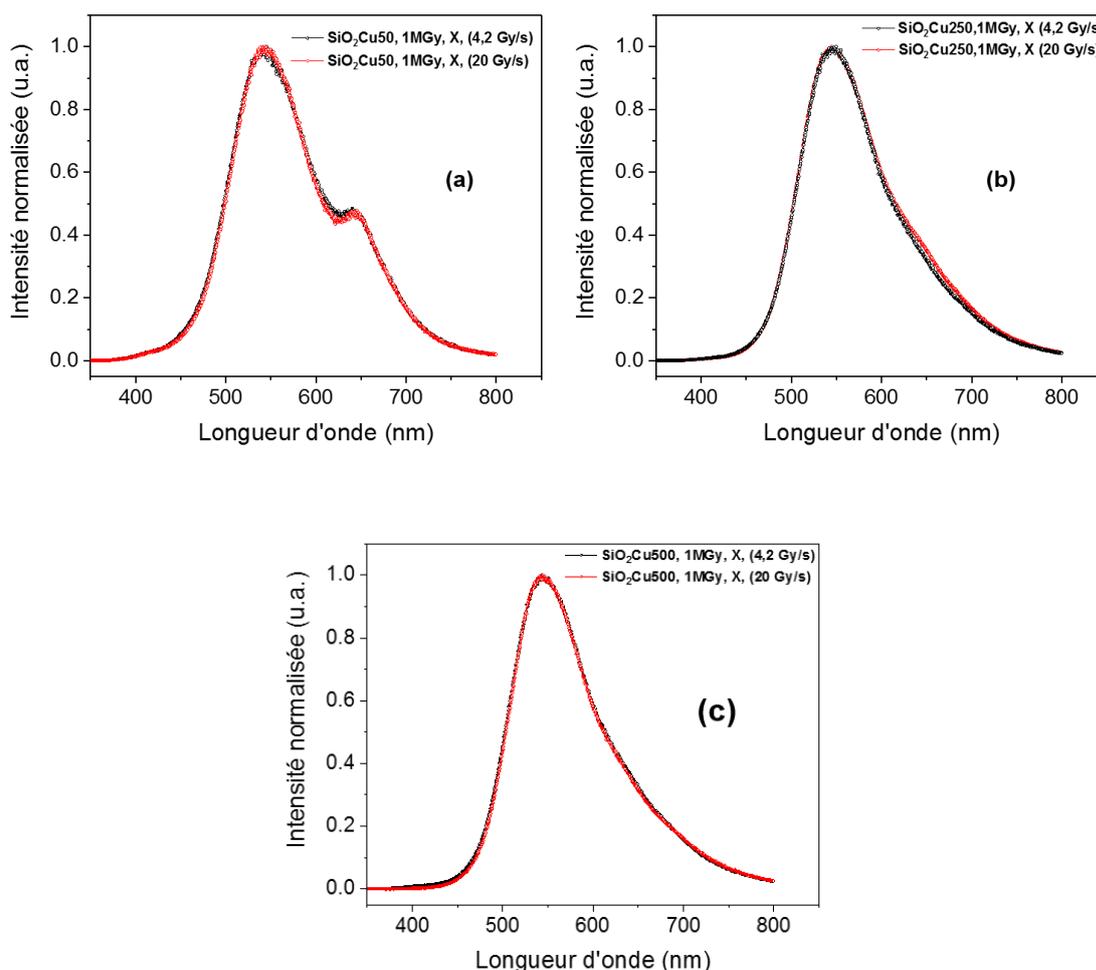


Figure 3.23 : Spectres d'absorption de différents échantillons irradiés 1 MGy avec 2 différents débits de dose (4,2 et 20 Gy/s).

III.2.3 Comparaison entre des verres soumis à différentes doses sous rayonnements γ

III.2.3.1 Spectroscopie Raman

La **Figure 3.24** présente les spectres Raman des échantillons dopés et non dopés soumis à différentes doses sous rayonnements γ . Les verres ont été irradiés avec 3 doses différentes : 1,

3 et 6 MGy pour des débits de doses qui valent 1,46, 4,25 et 8,9 kGy/h respectivement. D'après ces figures, les spectres Raman révèlent l'existence d'une espèce qui fluoresce après irradiation X ou γ dans l'échantillon non-dopé : il s'agit probablement des NBOHC. Le moyen le plus efficace d'éliminer ou de réduire la fluorescence est d'utiliser une excitation laser à longueur d'onde plus grande. Cependant, en l'occurrence, aucune longueur d'onde disponible n'a permis de réduire significativement la fluorescence. Par contre, pour les échantillons dopés irradiés à fortes doses, les spectres ont pu être obtenus sans fluorescence. On observe sur ces spectres uniquement de faibles changements au niveau des hauteurs et des largeurs de bandes, sans apparition de nouvelles bandes.

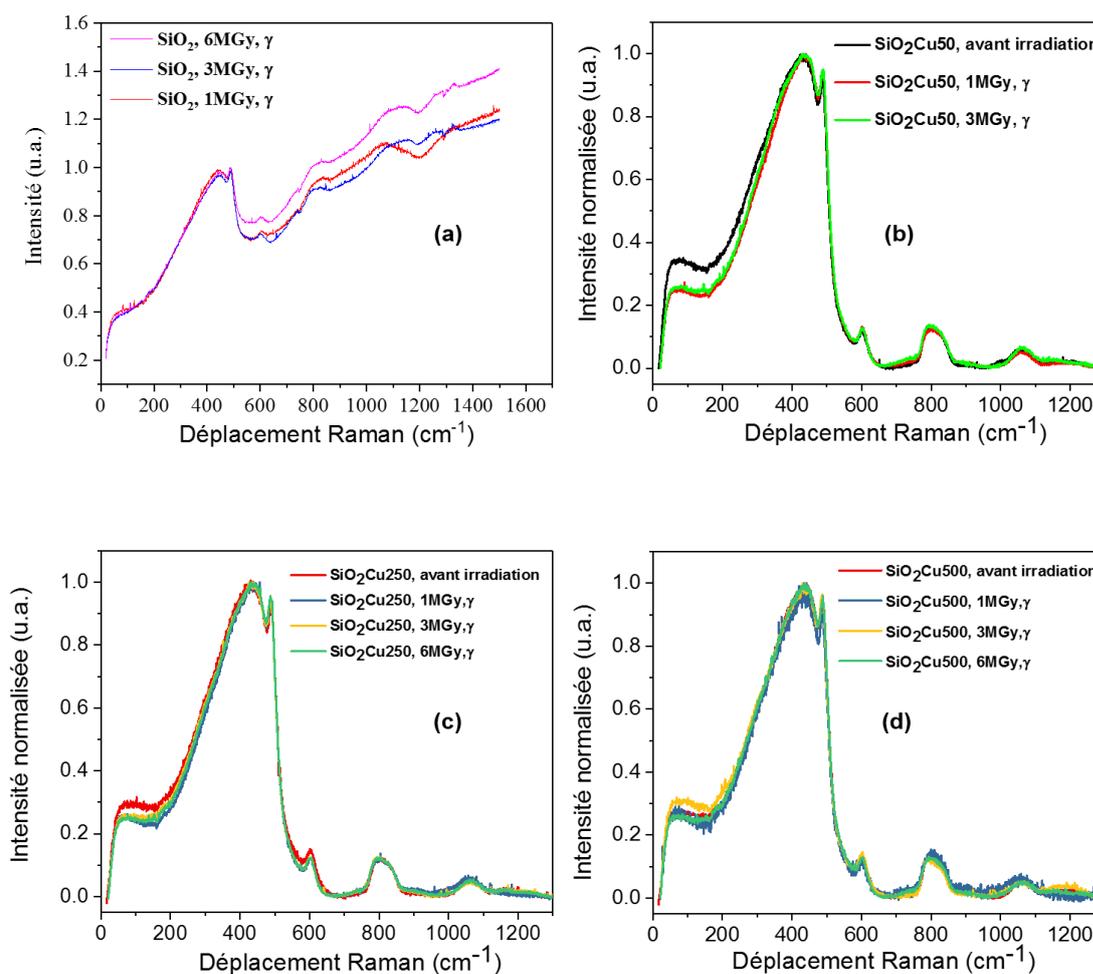


Figure 3.24 : Les spectres Raman des différents échantillons après irradiations γ avec différentes doses. SiO₂ (a), SiO₂Cu50 (b), SiO₂Cu250 (c) et SiO₂Cu500 (d).

III.2.3.2 Spectroscopie d'absorption

Il est évident que l'effet de création ou d'annihilation des défauts sous irradiations γ n'est linéaire ni avec la dose ni avec la concentration en dopant. De manière générale, on observe la création de bandes d'absorption dans l'UV profond, lesquelles ne peuvent être définies par notre spectromètre (**Figure 3.25**). On peut supposer qu'il s'agit de défauts de type E' puisque ceux-ci sont observables en RPE.

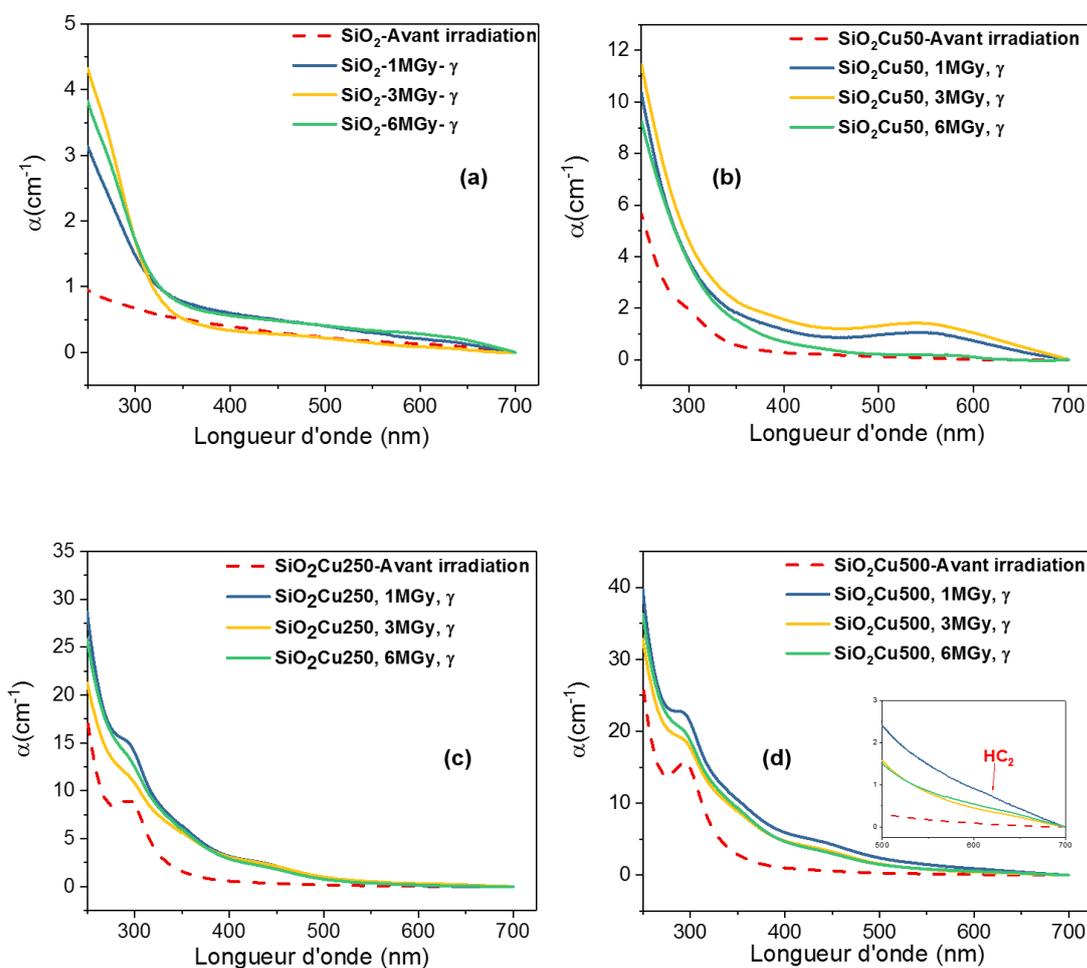


Figure 3.25 : Les spectres d'absorption des différents échantillons irradié γ à différentes doses.

L'échantillon faiblement dopé $\text{SiO}_2\text{Cu50}$ présente une singularité de par la bande large d'absorption autour de 550 nm qui apparaît sous irradiation. Cette bande non expliquée disparaît tout aussi bizarrement à très forte dose (6 MGy). Il s'agit donc probablement d'une espèce transitoire.

Dans les spectres des échantillons $\text{SiO}_2\text{Cu250}$ et $\text{SiO}_2\text{Cu500}$, en plus de l'augmentation de l'absorption UV, on voit apparaître la bande vers 435 nm, attribuée aux défauts HC_1 . Celle-ci, une fois générée, ne dépend que très peu de la dose totale reçue. Par ailleurs, la bande à 290 nm, associée à Cu^+ , s'étale et devient de moins en moins marquée au fur et à mesure de l'augmentation de la dose γ . Il est donc possible que l'irradiation provoque une oxydation des ions Cu^+ au profit des ions Cu^{2+} .

III.2.3.3 Spectroscopie de photoluminescence

Les spectres de photoluminescence sont présentés dans la Figure 3.26. Pour les différents échantillons non-dopés, les spectres d'émission présentent deux bandes à 413 et 530 nm qui proviennent de défauts intrinsèques de la silice. Après irradiation, il y apparition d'une bande

supplémentaire et plus intense à 648 nm qui dépend de la dose avec laquelle l'échantillon a été irradié. Il y a une réelle augmentation de cette bande entre 1 MGy et 3 MGy tandis que le passage à 6 MGy ne modifie plus le nombre de ces défauts. Par ailleurs, cette bande, attribuée aux NBOHC, n'existe plus dans les échantillons dopés.

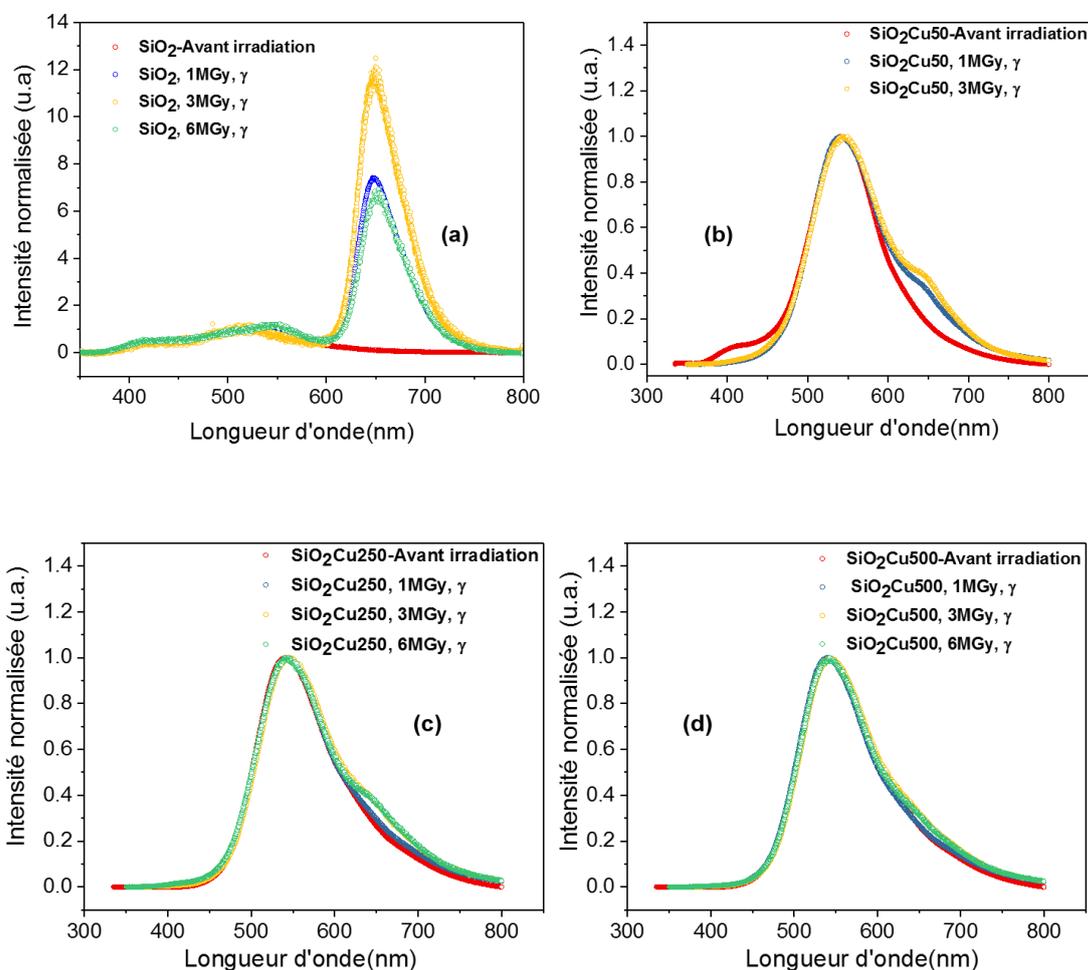


Figure 3.26 : Spectres normalisés de photoluminescence sous excitation à 325 nm pour les différents échantillons dopés et non-dopés irradiés γ avec différentes doses. SiO₂ (a), SiO₂Cu50 (b), SiO₂Cu250 (c) et SiO₂Cu500 (d).

Concernant les échantillons dopés, les résultats sont identiques à ceux obtenus dans la section III.2.1.3.1, à savoir que pour l'échantillon faiblement dopé, il y a disparition de la bande à 415 nm et apparition d'une autre bande à 645 nm après irradiation. Cette dernière est attribuée à des ions Cu⁺ dans un environnement déformé inconnu et elle existe aussi de manière atténuée dans les échantillons plus fortement dopés.

III.2.3.4 Résonance paramagnétique électronique

Sur la **Figure 3.27**, on peut remarquer que le signal RPE augmente avec la dose γ reçue. Nous avons vu au paragraphe III.2.1.4 que la forme générale de ces spectres pouvait être associée à des centres de défaut E'_{γ} de la silice.

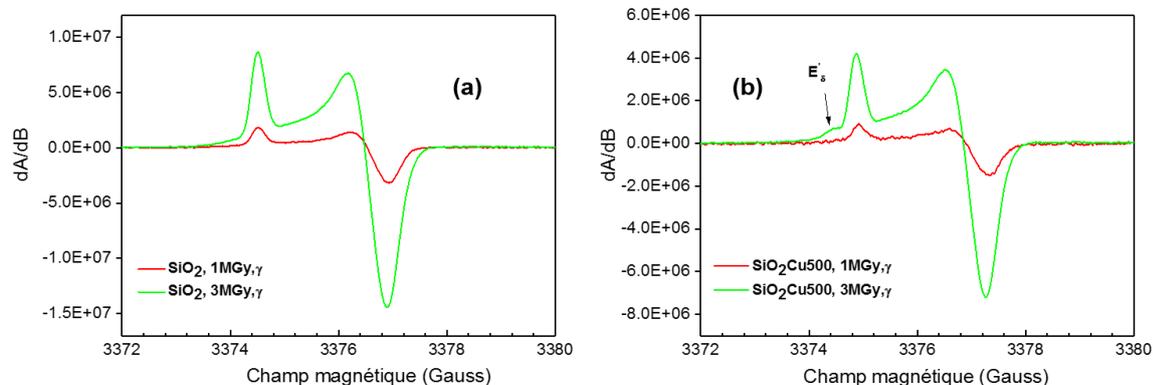


Figure 3.27 : Spectres RPE des échantillons SiO_2 (a), $\text{SiO}_2\text{Cu500}$ (b) après irradiation sous rayons γ avec des doses de 1 MGy et de 3 MGy.

On remarque, dans le signal RPE de l'échantillon $\text{SiO}_2\text{Cu500}$ irradié avec une dose de 3 MGy sous γ , un épaulement d'une intensité faible (indiqué par la flèche sur la **Figure 3.27 (b)**). Cette bande peut être attribuée à un autre défaut de type E' , présent en faible concentration et noté E'_{δ} . Les E'_{δ} ont une forme et une valeur du facteur g en bon accord avec ceux rapportés dans la littérature [101,166,167,168]. La **Figure 3.28** montre clairement l'augmentation du nombre de défauts en passant d'une dose d'irradiation de 1 MGy à 3 MGy, obtenue pour les échantillons SiO_2 et $\text{SiO}_2\text{Cu500}$.

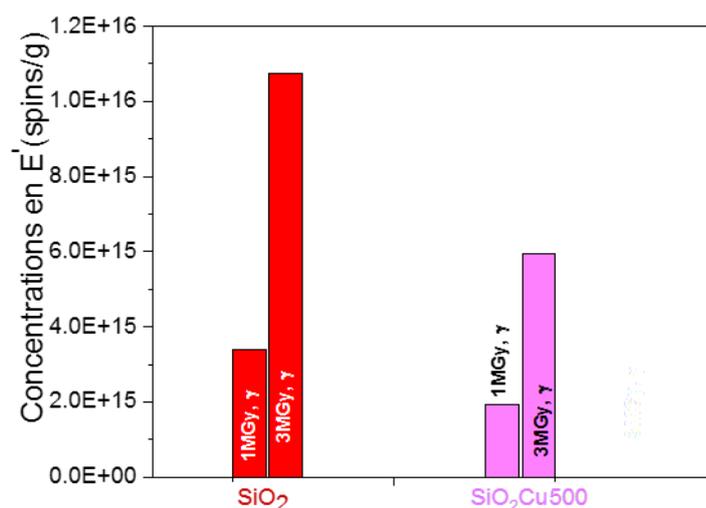


Figure 3.28 : Concentration des centres E' induits dans les échantillons SiO_2 et $\text{SiO}_2\text{Cu500}$ après irradiation avec une dose de 3 MGy par comparaison à ceux irradiés avec 1 MGy.

III.2.4 Guérison thermique après irradiation

L'effet des traitements thermiques post-irradiation sur la guérison d'un verre a été étudié sur une gamme de température allant de 100 à 1100°C.

Un échantillon de verre sol-gel dopé cuivre $\text{SiO}_2\text{Cu500}$ a été irradié sous rayons X avec une dose de 1 MGy. Nous avons suivi l'évolution de son spectre d'absorption après traitement dans un four sous air ambiant pendant 1 heure à différentes températures. Il est remarquable qu'en augmentant progressivement la température de chauffage, les bandes d'absorption associées aux défauts diminuent (**Figure 3.29**). A 600°C, on peut dire que les défauts HC_1 , représentés par leur bande à 435 nm ont disparu et l'échantillon a guéri. Par ailleurs, le verre redevient transparent dans le visible et la bande d'absorption à 290 nm, associée à Cu^+ , ressort davantage, attestant une réduction des ions cuivre. Ainsi, l'oxydation constatée après irradiation n'est qu'un phénomène transitoire et réversible : les électrons arrachés aux ions Cu^+ par l'énergie des photons X doivent se piéger sur les défauts au voisinage de ces ions, pour ensuite être récupérés lors du chauffage. Par contre, si le traitement thermique est poursuivi jusque 1100°C, on assiste de nouveau à une diminution de la bande à 290 nm, témoignant d'une ré-oxydation des ions cuivre.

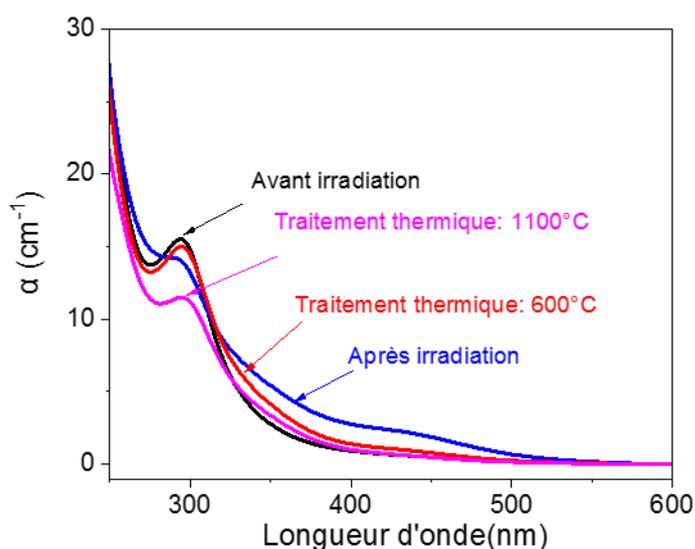


Figure 3.29 : Les spectres d'absorption d'un échantillon $\text{SiO}_2\text{Cu500}$ irradié avec une dose de 1MGy de rayons X puis traité thermiquement.

Le rendement quantique maximal obtenu pour cet échantillon après guérison thermique est de 11,8 % proche du rendement quantique maximal de ce même échantillon avant irradiation (14,4 %).

III.3 VERRES SILICATES

III.3.1 Etude des échantillons avant irradiation

Le but de ce paragraphe est de comparer nos verres sol-gel dopés au cuivre à des matrices silicates préparées par fusion. Aussi avons-nous synthétisé des verres dopés Cu par la méthode du mélange surfondu, avec trempe et recuit thermique (**Figure 3.30**). La méthode d'élaboration est expliquée dans le chapitre II. Il faut savoir que de tels verres étant par nature multi-composants, ils sont à priori moins intéressants pour la dosimétrie des rayonnements ionisants puisque les irradiations sont susceptibles de générer davantage de défauts que dans la silice pure. Néanmoins, ces verres peuvent présenter un intérêt pour la mesure de faibles doses, qui est un des enjeux de notre projet. L'étude a été menée sur des verres silicates avant et après irradiation par des rayons X.



Figure 3.30 : Photos des différents échantillons élaborés avec différentes concentrations en cuivre.

III.3.1.1 Spectroscopie d'absorption

La **Figure 3.31 (a)** présente les spectres d'absorption UV-visible des différents échantillons dopés avec 0,01, 0,5 et 0,1 mol % de cuivre. Dans les études antérieures (verres sol-gel), on a observé une bande d'absorption à 296 nm, caractéristique de l'ion Cu^+ . Cette bande n'apparaît pas dans le spectre des échantillons silicates, probablement parce que celle-ci est confondue avec l'absorption de la matrice du verre ou parce qu'elle se trouve décalée vers l'UV. On ne peut donc pas observer cette bande (si elle existe) car il y a saturation de l'absorbance à cause de l'épaisseur de l'échantillon. La bande présentant un maximum à 800 nm est caractéristique des ions Cu^{2+} (**Figure 3.31 (b)**). On observe que le coefficient d'absorption α diminue avec la concentration, permettant d'associer l'amplitude de cette absorption à la concentration en Cu^{2+} .

La section efficace d'absorption est définie comme étant $\sigma = \frac{\alpha_{max}}{N}$ où α_{max} est le coefficient d'absorption maximal, N est la concentration des espèces et σ est la section efficace.

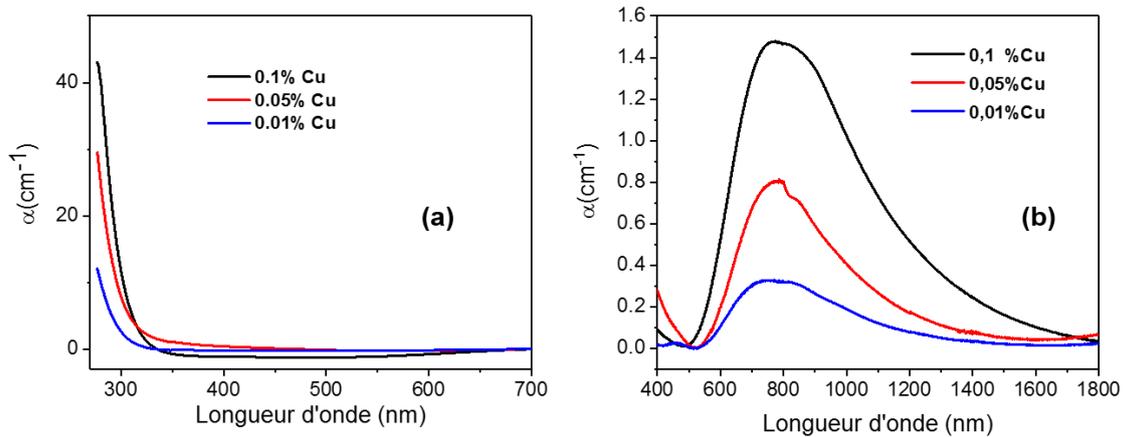


Figure 3.31 : (a) Spectres d'absorption UV-visible des verres silicates dopés avec différentes concentrations de cuivre (b) Spectres d'absorption visible-IR des mêmes verres silicates.

Ainsi, en utilisant une valeur de la section efficace d'absorption des ions Cu^{2+} rapportée dans la littérature pour les verres de silicate [169] ($\sigma_{\text{Cu}^{2+}} = 5,9 \times 10^{-20} \text{ cm}^2$ où le maximum de la bande est à 790 nm), nous pouvons déterminer la concentration volumique des ions Cu^{2+} dans les différents échantillons. Celle-ci vaut $2,5 \times 10^{19}$, $1,36 \times 10^{19}$ et $5,5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ pour les échantillons respectivement dopés avec 0,1, 0,05 et 0,01 % Cu.

Il est ensuite possible de déterminer la concentration molaire des ions Cu^{2+} en ppm :

$$N_{mol} = 10^6 \times \frac{N_{vol} \times M_{verre}}{\rho_{verre} \times N_A}$$

où N_{mol} est la concentration molaire en ppm.

N_{vol} est la concentration volumique en cm^{-3} .

N_A est le nombre d'Avogadro.

ρ_{verre} est la masse volumique du verre obtenue par un calcul de la moyenne pondérée en utilisant la formule suivante :

$$\rho_{verre} = \frac{\sum X_n M_n}{\sum \frac{X_n M_n}{\rho_n}}$$

X_n , M_n et ρ_n sont respectivement la fraction en %, la masse molaire et la masse volumique de chaque composé constituant le verre, regroupés dans le **Tableau 2.1** du chapitre II. La valeur calculée est $\rho_{verre} = 2,29 \text{ g/cm}^3$.

Pour comparaison, nous avons tenté une mesure directe de cette masse volumique (en estimant le volume d'un échantillon et en le pesant). Or, le résultat présente une incertitude de 25 % ce qui permet d'encadrer effectivement la valeur théorique mais ce qui n'est pas satisfaisant. Nous avons donc retenu la valeur $2,29 \text{ g/cm}^3$.

M_{verre} est la masse molaire du verre obtenue aussi par un calcul de la moyenne pondérée en utilisant les masses molaires de chaque constituant. La valeur obtenue est $M_{verre} = 60,06 \text{ g/mol}$.

Suivant cette méthode, les concentrations molaires des ions Cu^{2+} sont trouvées égales à 1084 ppm, 591 et 239 ppm pour les échantillons dopés avec 0,1, 0,05 et 0,01 % Cu respectivement.

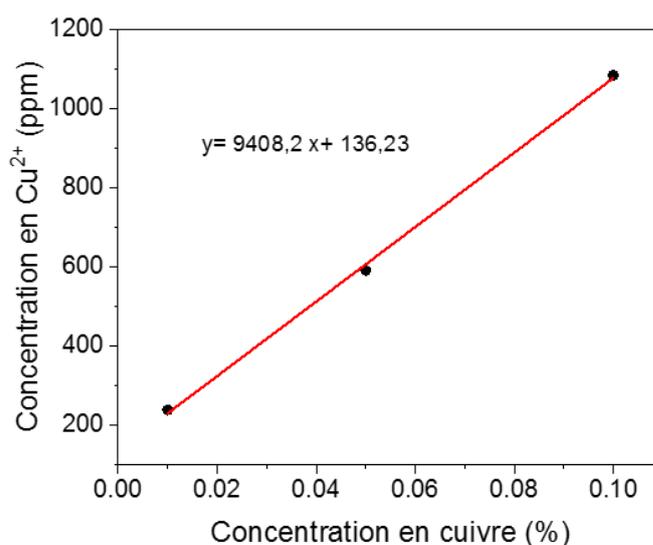


Figure 3.32 : Concentration en ions Cu²⁺ en fonction de la concentration initiale théorique en cuivre

Ces valeurs ont été reportées dans la **Figure 3.32** où la contenance des verres en ions Cu²⁺ augmente de manière linéaire avec le dopage initial. Cependant, elle semble systématiquement surévaluée, d'environ 140 ppm si l'on considère que seule la valence II est présente. Or, comme nous le verrons ensuite, la présence de Cu⁺ est avérée par les expériences de PL. L'évaluation de la concentration en Cu²⁺ par l'absorption est évidemment entachée d'une erreur (difficilement estimable) qui provient surtout de l'estimation de la masse volumique du verre. En outre, le calcul de la concentration réelle en cuivre lors de la synthèse requiert une pesée des précurseurs qui introduit également une incertitude importante, en particulier concernant la masse de cuivre pour le plus faible dopage (pesée de 6 mg de cuivre avec une balance dont la précision est de 2 mg).

III.3.1.2 Spectroscopie Raman

III.3.1.2.1 Spectres Raman

Les spectres Raman, enregistrés entre 10 et 1400 cm⁻¹, peuvent être divisés en trois régions: très basses fréquences (10-200 cm⁻¹), basses fréquences (200-850 cm⁻¹) et hautes fréquences (850-1400 cm⁻¹). Mise à part une légère diminution du signal dans la région des basses fréquences (50 cm⁻¹ à 600 cm⁻¹), l'augmentation de la concentration en cuivre n'affecte pas l'aspect général des spectres (**Figure 3.33**).

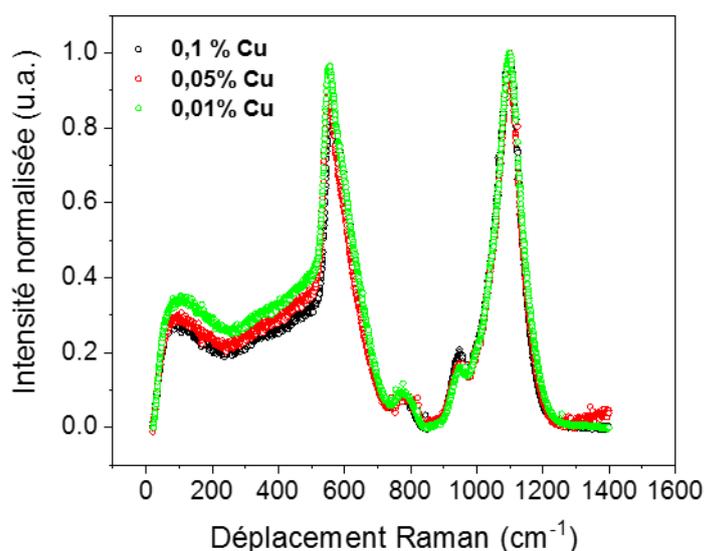


Figure 3.33 : Spectres Raman des verres silicates dopés avec différentes concentrations de cuivre.

III.3.1.2.2 Décomposition du spectre Raman

Afin de traiter plus quantitativement les spectres obtenus, une ligne de base a été soustraite qui provient de la diffusion Rayleigh.

Une décomposition systématique des spectres en composantes individuelles a été effectuée (**Figure 3.34**). La discussion portera surtout sur la bande des modes internes d'élongation des tétraèdres, laquelle permet de caractériser le réseau silicaté formateur du verre. La décomposition en courbes gaussiennes du spectre Raman n'a été effectuée que pour l'échantillon dopé à 0,1 % en Cu car les pics des spectres Raman des autres compositions sont tous identiques.

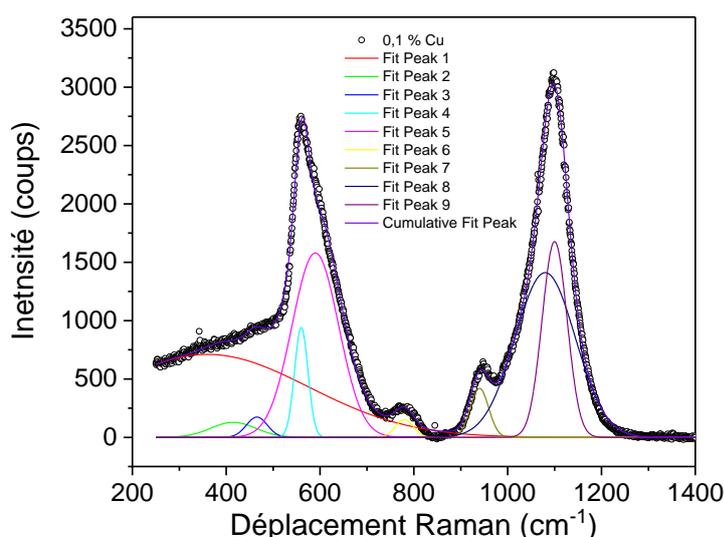


Figure 3.34 : Décomposition du spectre Raman d'un échantillon silicaté dopé cuivre (0,1 % Cu).

- La partie du spectre à très basse fréquence ($10\text{-}200\text{ cm}^{-1}$) n'est pas concernée par cette décomposition car celle-ci nécessite habituellement un traitement spécifique : la bande large, appelée « pic de Boson », est considérée comme une caractéristique universelle de la structure vitreuse. Le modèle qui explique cette bande décrit le verre comme inhomogène à l'échelle nanométrique. Chaque inhomogénéité forme un domaine cohésif dans lequel les modes de vibrations sont localisés. Le modèle à mettre en œuvre est beaucoup plus complexe qu'une simple forme gaussienne.
- La région à basse fréquence ($250\text{-}850\text{ cm}^{-1}$) des spectres Raman a été décomposée en utilisant cinq bandes gaussiennes à $360, 415, 465, 560, 590$ et 780 cm^{-1} .

Chaque bande gaussienne peut être attribuée aux modes de vibration des liaisons entre les différentes molécules :

- Les bandes à $360, 415$ et 465 cm^{-1} présentent les vibrations du réseau Si-O-Si [132].
- La bande à 560 cm^{-1} est associée à un mouvement de bascule de la liaison Si-O⁰ dans une unité entièrement polymérisé de SiO₂. Une telle vibration n'impliquant aucun oxygène non-pontant (« non-bridging oxygen » ou NBO) par atome Si : NBO / Si = 0, ce mode est appelé Q⁴ [170] (**Figure 3.35**).
- La bande à 590 cm^{-1} est assignée à un mouvement de flexion de la liaison Si-O-Si dans une structure dépolymérisé [171].
- La bande à 780 cm^{-1} est due à la présence du CaO dans les verres [172].
- La région à haute fréquence ($850\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$) des spectres Raman a été décomposée en utilisant trois bandes gaussiennes centrées à $940, 1080$ et 1100 cm^{-1} [172]. La bande à 950 cm^{-1} , notamment, est attribuée à une vibration impliquant deux oxygènes non-

pontants (« non-bridging oxygen» ou NBO) par atome Si : NBO / Si = 2. On notera ce mode Q^2 . La bande à 1080 cm^{-1} peut être attribuée à une liaison Si-O⁰. La principale bande centrée sur 1100 cm^{-1} est due à une vibration Si-O- avec un NBO par silicium (NBO / Si = 1, noté Q^3).

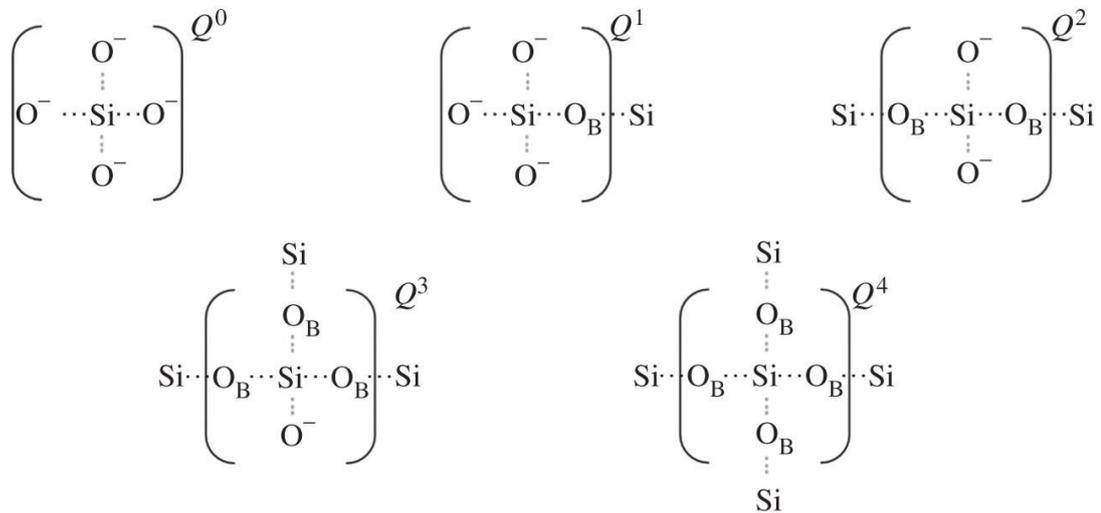


Figure 3.35 : Représentation des espèces Q^n , Q^n désigne un site tétraédrique, SiO_4 , où n est le nombre d'oxygène pontant par tétraèdre.

III.3.1.3 Spectroscopie de photoluminescence

III.3.1.3.1 Spectres de photoluminescence

La photoluminescence peut être observée directement à l'œil nu (**Figure 3.36**) sous excitation UV ($\lambda_{\text{exc}} = 351\text{-}364\text{ nm}$).



Figure 3.36 : Photo de la luminescence des échantillons.

La **Figure 3.37 (a)** présente les spectres d'émission des différents échantillons sous excitation UV (351 et 364 nm). On observe que, une fois normalisés, tous les spectres sont identiques : la concentration en Cu n'influence pas la forme de la luminescence. Ils présentent une bande large centrée à 509 nm qui se décale à 532 nm pour l'échantillon fortement dopé avec une largeur à mi-hauteur de 120 nm.

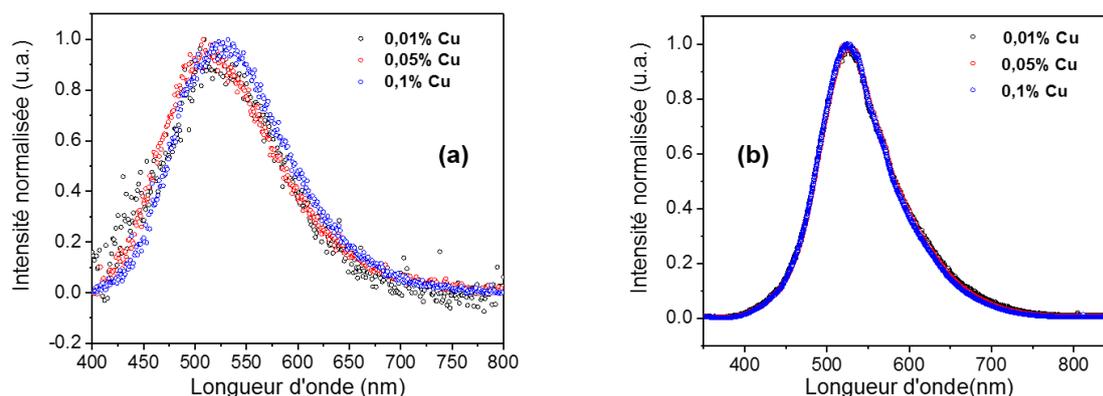


Figure 3.37 : Spectres d'émission des verres silicates dopés avec différentes concentrations de cuivre sous $\lambda_{exc}=351-364$ nm (a) sous $\lambda_{exc}=325$ nm (b).

La **Figure 3.37 (b)** présente les spectres d'émission des différents échantillons sous excitation à 325 nm. Les spectres sont strictement identiques entre eux: On observe un pic commun aux alentours de 525 nm avec une largeur à mi-hauteur de 100 nm.

Le rendement quantique obtenu en excitant l'échantillon dopé cuivre (0,05 %) à 285 nm vaut environ 7 %, ce qui est deux fois plus faible que le rendement mesuré dans les verres sol-gel pour une même concentration en cuivre. Cela ne paraît pas étonnant car le mode de préparation (sous air) des verres par fusion conduit à une concentration de Cu^{2+} plus importante que dans les verres sol-gel. Par ailleurs, ce mode implique un mélange mécanique des précurseurs en poudre, ce qui est probablement moins favorable à une dispersion des dopants dans la matrice que la voie liquide.

III.3.1.3.2 Déclin de photoluminescence

Le déclin de photoluminescence a été étudié pour les échantillons silicatés dopés au cuivre avec différentes concentrations 0,01, 0,05 et 0,1 % après excitation avec un laser pulsé à 240 nm. Ces cinétiques de décroissance présentent des comportements bi-exponentiels, avec une composante rapide (τ_r) et une composante lente (τ_l). Les durées de vie obtenues sont résumées dans le **Tableau 3.7**. On remarque que la composante lente est de l'ordre de 30-40 μs , ce qui est un temps caractéristique du Cu^+ , du même ordre de grandeur du temps de déclin lent mesuré dans la silice sol-gel.

Echantillon	$\lambda_{em} = 540$ nm ($\lambda_{exc} = 240$ nm)	
	τ_r (μs)	τ_l (μs)
0,01 % Cu	25	41
0,05 % Cu	11	34
0,1 % Cu	12	35

Tableau 3.7 : Temps de décroissance lente et rapide de la bande d'émission principale (à 540 nm) des verres de silicate dopés au Cu sous excitation à 240 nm, avant irradiations.

La duplicité des temps de déclin peut avoir deux origines possibles : le *splitting* associé au couplage spin-orbite du niveau 3E_g et la composition de la matrice plus complexe que celle des verres sol-gel, ce qui peut entraîner l'existence de multiples sites pour l'ion Cu^+ . La diminution des deux temps de déclin avec l'augmentation de la concentration en cuivre peut s'expliquer, comme pour les verres sol-gel, par un effet de *quenching*.

III.3.2 Etude des échantillons après irradiation

III.3.2.1 Spectroscopie d'absorption

D'après la **Figure 3.38**, l'apparition des 2 bandes de défauts HC_1 et HC_2 , respectivement à 427 et 623 nm, est évidente dans les verres silicates après irradiations X avec une dose de 1MGy.

Ces bandes sont plus remarquables ici que dans les verres de silice pure élaborés par voie sol-gel. Cela peut être dû à la présence du sodium dans ces verres qui favorise la formation des défauts [147]. D'autre part, on remarque qu'en augmentant la concentration en cuivre, on a tendance à diminuer la concentration des HC_1 et des HC_2 .

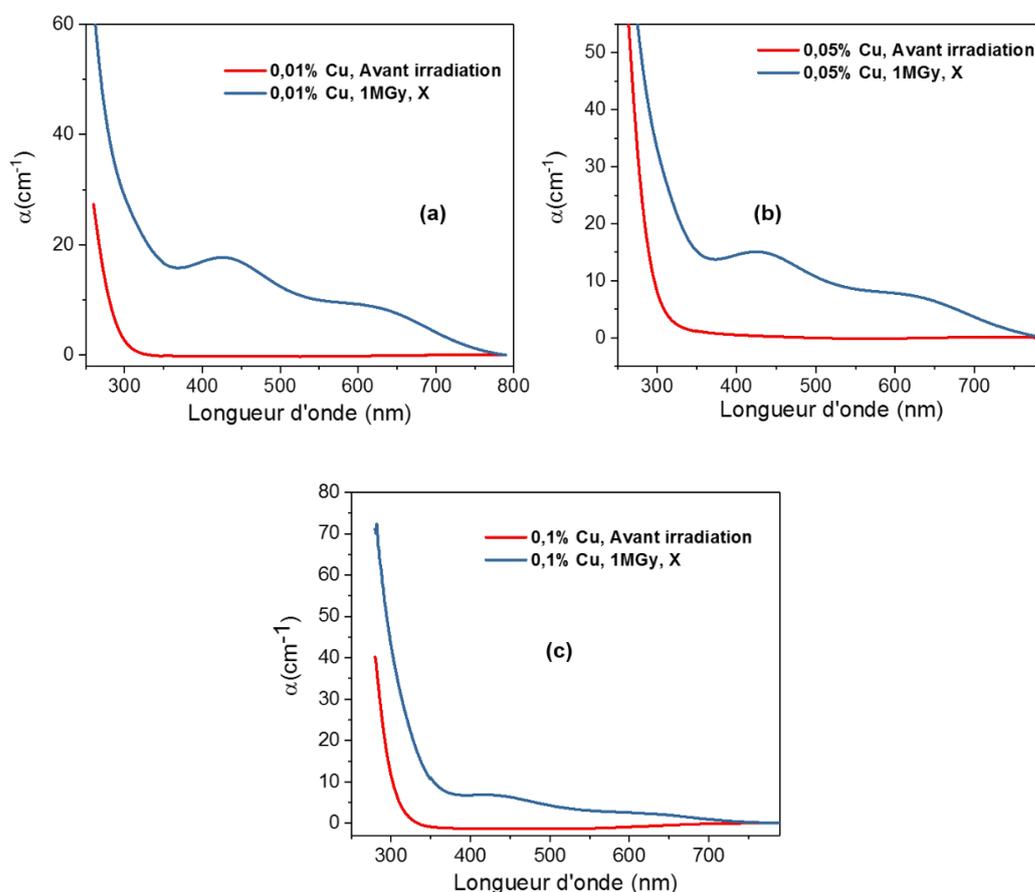


Figure 3.38 : Spectre d'absorption des verres silicates dopés cuivre avant et après irradiation, 0,01 % (a), 0,05 % (b), 0,1 % (c).

III.3.2.2 Spectroscopie de photoluminescence

Après irradiation des échantillons silicates, il n'y a pas de changement visible au niveau des spectres d'émission. La bande est toujours centrée à 523 nm. Tout au plus peut-on remarquer un faible élargissement de cette bande, surtout avec le verre silicate dopé à 0,01 % Cu (**Figure 3.39**). Aussi, de même que dans le cas des verres sol-gel, l'effet d'une irradiation semble d'autant plus remarquable sur les spectres d'émission que la concentration en cuivre est faible.

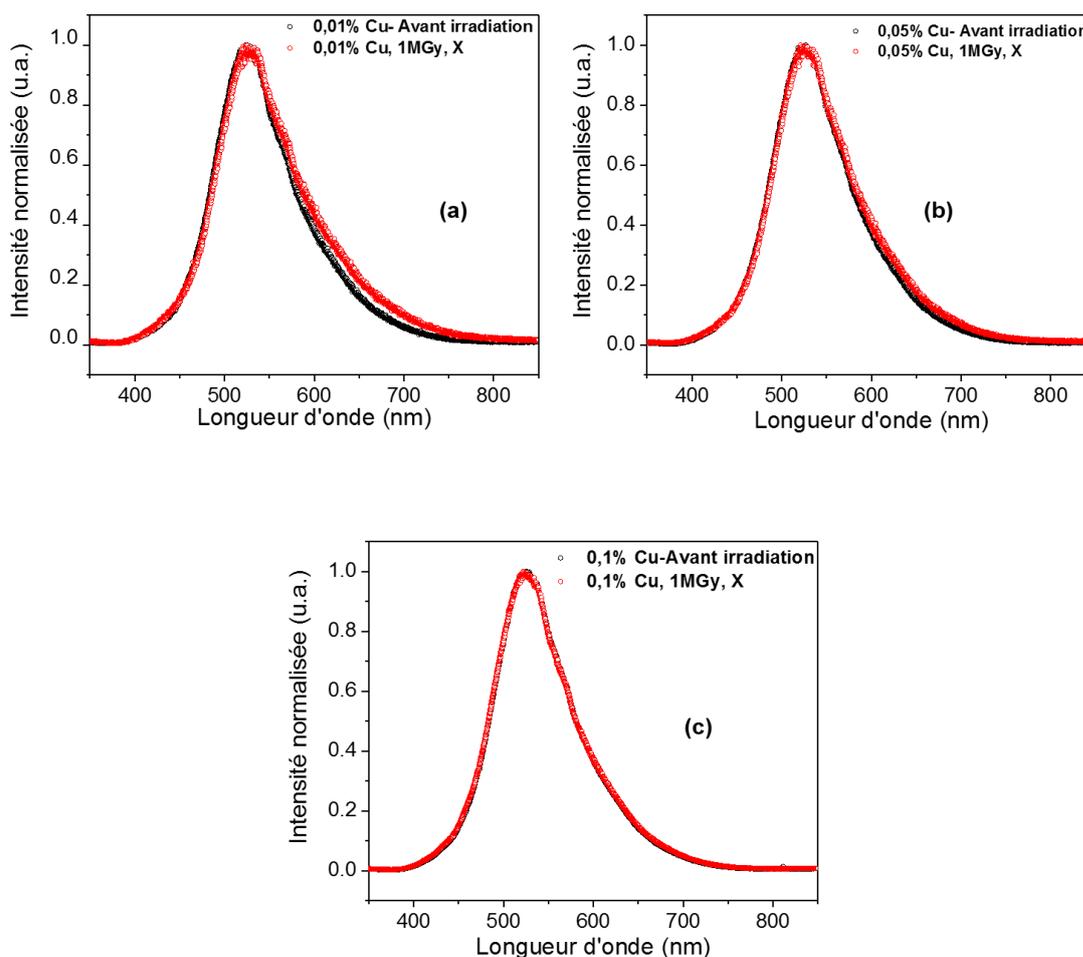


Figure 3.39 : Spectres d'émission des verres silicates dopés cuivre sous excitation à 325 nm, avant et après irradiation X. 0,01 % (a), 0,05 % (b), 0,1 % (c).

Les différentes études réalisées au cours de cette partie ont pour objectif d'étudier l'effet des irradiations sur des verres dopés au cuivre et élaborés soit par voie sol-gel soit par fusion. Des mesures de caractéristiques optiques et structurales sur différents échantillons ont été présentées. Ces techniques ont permis d'évaluer la présence des espèces ioniques ainsi que l'apparition des défauts dans les matériaux après irradiation. L'optimisation des verres dopés cuivre a permis d'aboutir à la conclusion suivante : le verre sol-gel SiO₂Cu250 présente les meilleures propriétés optiques en termes de rendement quantique (40 %) et de résistance sous

irradiation : les verres de silice pure ont beaucoup plus d'intérêt que les verres multi-composants pour la dosimétrie.

C'est ainsi que cette composition de verre a été privilégiée pour nos études en dosimétrie fibrée : les verres massifs correspondants ont été étirés en barreaux pour étudier leur réponse sous rayonnement X.

III.4 DOSIMETRIE SOUS RAYONS X

Nous avons présenté le système fibré de dosimétrie OSL / RL au cours du chapitre I et expliqué tous les composants qui interviennent dans ce système. Dans cette section, nous abordons la dosimétrie sous faisceaux de rayons X : le potentiel pour les applications en dosimétrie (dans le domaine nucléaire, le médical ou le spatial, comme expliqué dans le chapitre I) d'un barreau de silice dopé Cu, soudé aux deux extrémités à 2 fibres de transport a été évalué. Des mesures de la linéarité de la réponse RL ont été réalisées à faibles et forts débits de dose. Pour les mesures en OSL, l'évolution de la réponse en fonction de la dose accumulée a été évaluée afin de connaître plus précisément les limites de fonctionnement de ce type de dosimètre. Aucune luminescence parasite due au rayonnement Čerenkov dans la fibre qui perturbe le signal de luminescence n'a été prise en compte car l'énergie des rayonnements X utilisée reste en dessous du seuil de l'apparition de l'effet Čerenkov.

La **Figure 3.40** montre un exemple de signaux RL et OSL obtenus sous rayons X pour un barreau dopé cuivre ayant reçu une dose de 87 Gy délivrée à un débit de dose constant de 174 mGy/s.

Puisque la RL est produite en continu lorsque le matériau est irradié, des informations sur l'irradiation peuvent être obtenues en temps réel.

Lorsque le verre est stimulé par la lumière pour produire l'OSL, le signal résultant commence à une valeur élevée («initiale») et diminue avec le temps, à la manière d'une décroissance exponentielle. L'épuisement du signal lorsque la stimulation continue indique que la réserve des pièges en électrons est épuisée. Le taux de décroissance dépend à la fois du type de matériau et de l'intensité de la lumière stimulante. Le taux de dépiégeage est un paramètre crucial, puisque idéalement, tous les pièges devraient être vidés afin de «réinitialiser» le signal OSL à zéro et préparer le verre pour une nouvelle mesure [4].

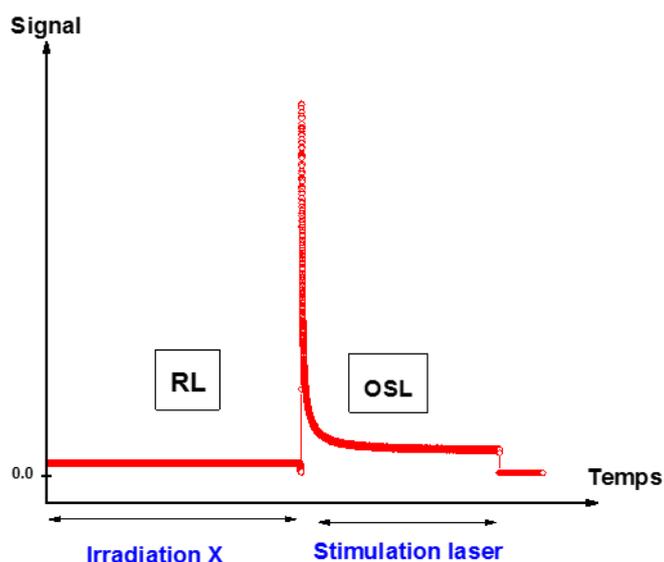


Figure 3.40 : Protocole de mesure pour la RL et l'OSL. La RL est collectée pendant l'irradiation, tandis que l'OSL est acquise une fois l'irradiation terminée et le laser déclenché.

III.4.1 Radioluminescence

III.4.1.1 Linéarité du signal de radioluminescence

Nous avons mené les premières expériences au laboratoire Hubert Curien en exposant le montage aux rayons X sous différentes gammes de débits de doses.

La **Figure 3.41** montre la réponse maximale en radioluminescence d'un barreau dopé Cu (250 ppm) et traité sous He en fonction du débit de dose. Les points expérimentaux sont pris au niveau du plateau après soustraction du bruit de fond.

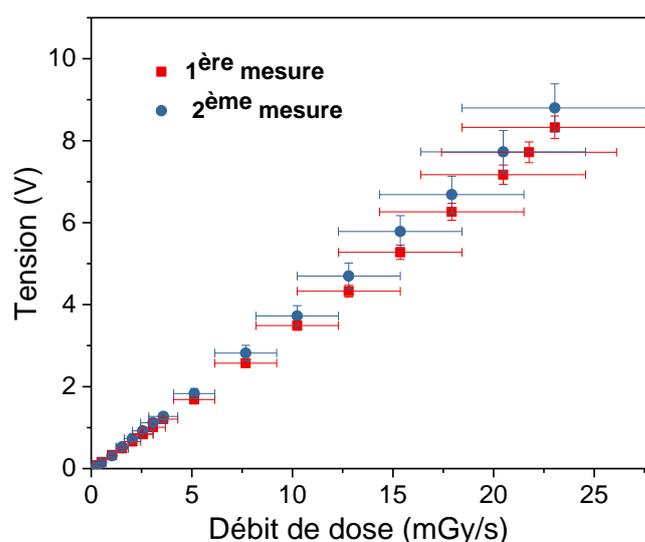


Figure 3.41 : Réponse à faible débit de dose du barreau dopé au Cu. Les points représentent le signal RL pris sur le plateau après une soustraction du bruit de fond.

Les mesures précédentes sont faites à faibles débits de dose. Une linéarité de la réponse a ainsi été trouvée jusqu'à 23 mGy/s, le dosimètre étant sensible à des débits aussi faibles que 256 μ Gy/s. En réalisant les mesures plusieurs fois dans les mêmes conditions, la répétabilité conduit à des variations de la tension moyennes inférieures à 7 %.

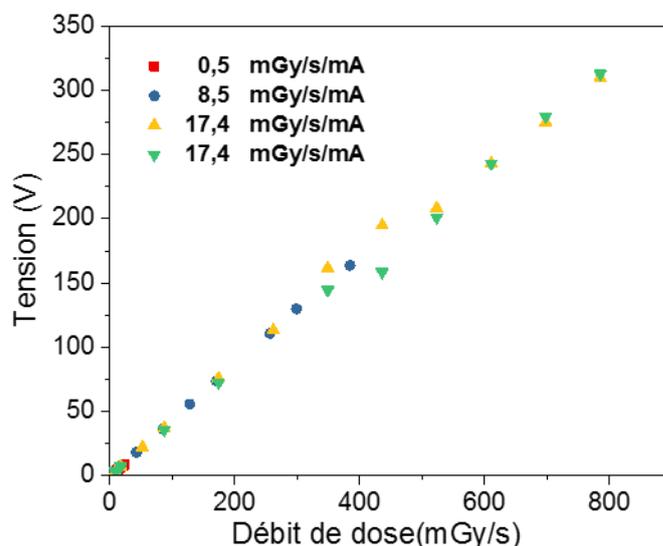


Figure 3.42 : Réponse à forts débits de dose du barreau dopé au Cu. Les points présentent le signal RL pris sur le plateau après une soustraction du bruit de fond.

Or, un des critères de sélection d'un dosimètre est la linéarité de la réponse dans une large gamme du débit de dose. Pour accéder aux débits plus élevés, nous avons donc fait varier deux paramètres : le courant des électrons incidents sur la cible et la distance de l'irradiateur à l'échantillon. La **Figure 3.42** présente la réponse de RL à différents débits de doses en allant des plus faibles jusqu'au plus fortes. Il a été trouvé que le signal est linéaire au moins jusqu'à 785 mGy/s.

III.4.1.2 Spectres de radioluminescence

La **Figure 3.43 (a)** présente les différents spectres de radioluminescence obtenus avec plusieurs débits de dose. Ces spectres présentent une bande identique qui est large et centrée à 546 nm (2,27 eV) avec une largeur à mi-hauteur de 90 nm. L'évolution du maximum des bandes est linéaire avec le débit de dose jusqu'à au moins 783 mGy/s (voir **Figure 3.43 (b)**).

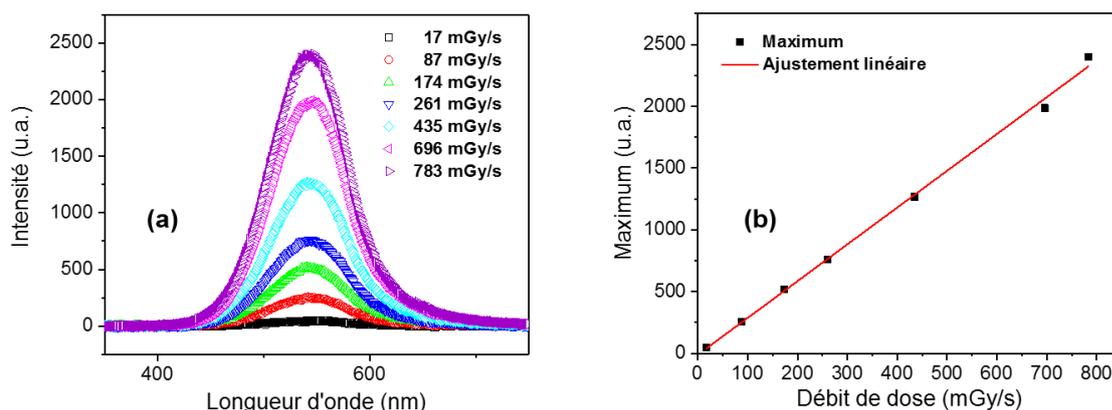


Figure 3.43 : (a) Spectres de RL d'un barreau dopé Cu obtenus sous rayons X avec différents débits de dose, (b) Evolution du maximum du signal en fonction du débit de dose pour le barreau dopé au Cu.

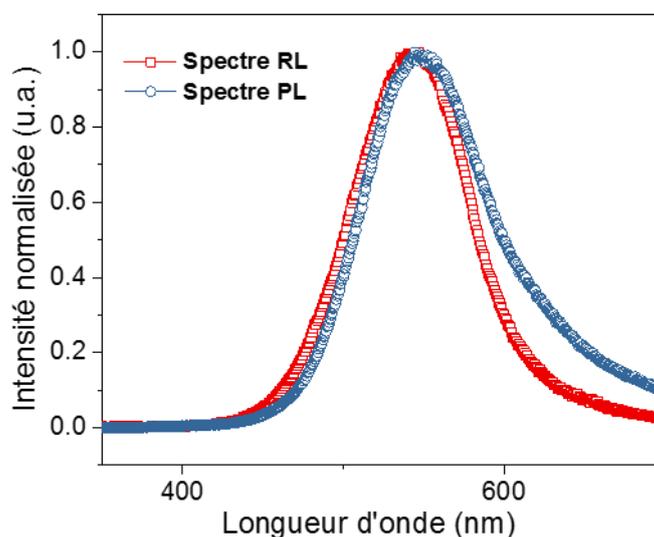


Figure 3.44 : Spectres normalisés de RL et de PL (sous excitation laser à 325 nm) d'un barreau de silice dopé Cu.

La **Figure 3.44** présente en comparaison le spectre d'émission sous rayonnement X (RL) et le spectre de photoluminescence du même barreau dopé Cu (250 ppm) traité sous hélium sous excitation laser à 325 nm. Les 2 spectres présentent une bande ayant un pic autour de 2,27 eV (547 nm) avec une largeur à mi-hauteur qui est de 96 nm pour la PL et 90 nm pour la RL. Étant donné la similitude des deux spectres et notamment de la position du maximum, on peut soutenir que le processus RL implique les mêmes niveaux d'énergie finaux que dans le phénomène PL, ceux attribués à la transition des niveaux $3d^9 4s^1$ à l'état fondamental $3d^{10}$ des ions Cu^+ [173,174]. Néanmoins, il est vraisemblable que des niveaux luminescents de plus faible énergie soit également excités sous UV.

III.4.2 Luminescence optiquement stimulée

III.4.2.1 Linéarité du signal d'OSL

III.4.2.2.1 A fortes doses

Pour étudier les caractéristiques de la réponse à la dose, l'échantillon a été irradié avec différentes doses de rayonnement X. Dans chaque cas, la stimulation optique du matériau OSL se fait en déclenchant l'émission du laser environ 2 s après la fin de l'irradiation, à l'exception des investigations du *fading* où l'on va ajuster ce temps d'attente entre la fin de l'irradiation et la lecture OSL. Nous avons utilisé un filtre à 550 ± 40 nm. La **Figure 3.45** représente les courbes de décroissance de l'OSL pour l'échantillon dopé Cu sous stimulation à 660 nm, enregistrées immédiatement (2 s) après exposition aux rayons X à un débit de dose de 174 mGy/s (SiO_2) pour différentes durées (10 s, 30 s et 500 s).

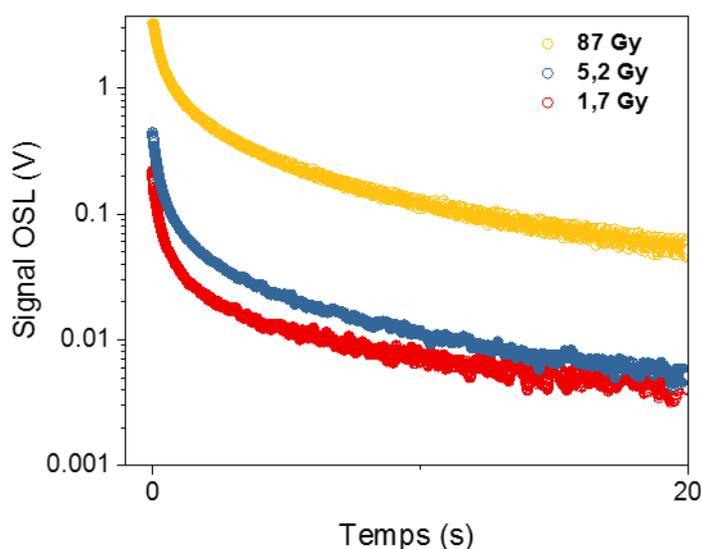


Figure 3.45 : Courbes de décroissance d'OSL pour différents temps d'exposition aux rayons X à un débit de dose de 174 mGy/s (silice) après stimulation avec une diode laser à $\lambda = 660$ nm.

La **Figure 3.46** montre les résultats OSL, définis comme l'intégrale sur l'ensemble de l'intervalle de temps de décroissance jusqu'à la stabilisation du signal. Le bruit de fond et le signal résiduel dû au laser stimulant ont été soustraits avant intégration. Après cet intervalle, on peut considérer qu'on a un dépiégeage total. Cette figure montre que le signal intégré est proportionnel à la dose absorbée jusqu'à 200 Gy au moins.

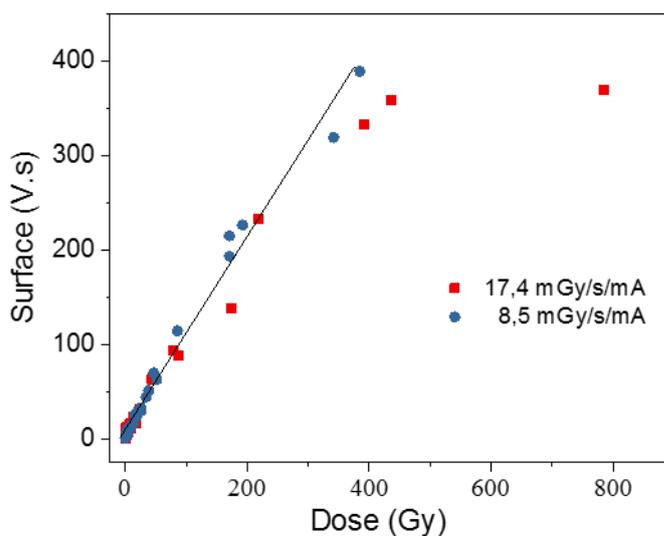


Figure 3.46 : Signal OSL intégré en fonction de la dose X, obtenu en utilisant 2 positions différentes de l'irradiateur. Chaque point représente la réponse totale intégrée sous stimulation laser et après irradiation X de l'échantillon dopé Cu (250 ppm).

III.4.2.1.2 A faibles doses

Dans cette partie, on se limite aux faibles doses, pour se faire on écarte le dispositif de l'irradiateur en se servant d'une planche en plomb comme un écran aux irradiations pour réduire le débit. Ainsi, on peut remarquer une linéarité de la réponse. Le seuil de sensibilité a été obtenu pour une dose de 42 mGy (**Figure 3.47**).

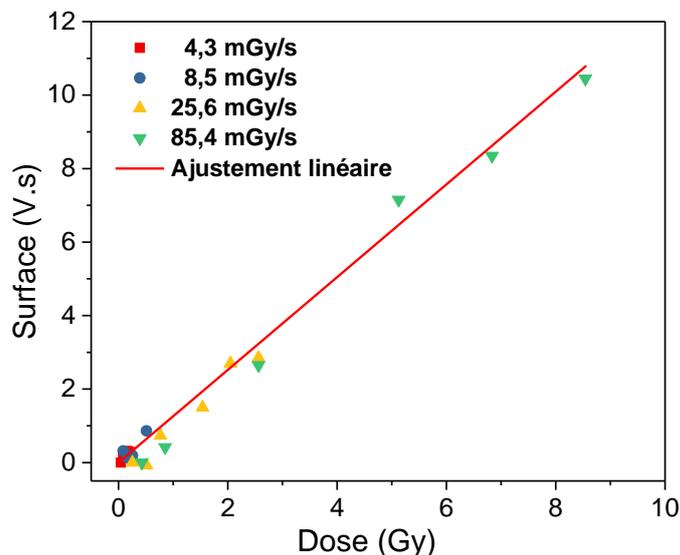


Figure 3.47 : Réponse à la dose du signal OSL à faibles doses.

III.4.2.2 Cinétique du signal d'OSL

La **Figure 3.48** montre les profils de décroissance de l'OSL du barreau dopé au Cu après exposition au rayonnement X pendant 120 et 1000 s, avec un débit de dose de 384 mGy/s, ce

qui correspond donc à 46 et 384 Gy, respectivement. Ces courbes de décroissance sont très bien ajustées par une somme de trois fonctions exponentielles, et ce pour toutes les doses X déposées :

$$I = A_r e^{-t/\tau_r} + A_m e^{-t/\tau_m} + A_l e^{-t/\tau_l}$$

où A_r , A_m , A_l , τ_r , τ_m et τ_l sont des constantes représentant la composante rapide, la composante moyenne et la composante lente du déclin de l'OSL.

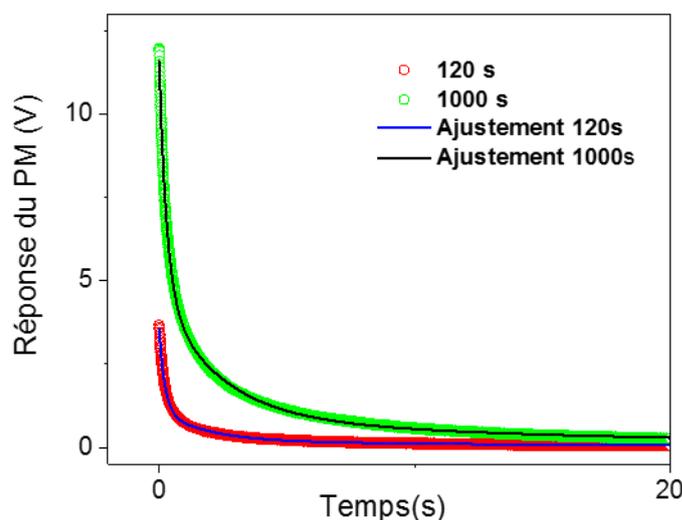


Figure 3.48 : Courbes de décroissance de l'OSL après expositions aux rayons X avec une dose accumulée de 46 Gy et de 384 Gy. Les lignes représentent l'ajustement par 3-exponentielles.

Les temps de décroissance, résumés dans le **Tableau 3.8** pour 3 différentes doses augmentent globalement avec la dose accumulée. Ce résultat pourrait être lié à la présence des niveaux pièges plus profonds ou bien à la création d'autres niveaux pendant la durée d'irradiation sous fortes doses.

		<i>Rapide</i>	<i>Moyen</i>	<i>Lent</i>
15 Gy	τ (s)	0,18	1,4	15
	Contribution (%)	66	28	6
46 Gy	τ (s)	0,22	1,85	17,6
	Contribution (%)	70	25	5
384 Gy	τ (s)	0,29	2,3	18
	Contribution (%)	60	33	7

Tableau 3.8 : Temps de décroissance du signal OSL et proportion relative des amplitudes de chaque contribution pour différentes doses.

La nécessité d'ajuster la décroissance avec trois formes exponentielles s'explique soit par la présence de plusieurs niveaux pièges, soit par des phénomènes de re-piégeage (Voir **Figure**

3.49) lors de la stimulation. Cependant, à ce stade, nous ne pouvons absolument pas attribuer chaque temps de décroissance à un type de piège spécifique et défini. Cela nécessitera des résultats expérimentaux complémentaires (tels que ceux issus de la TL) et une étude théorique approfondie.

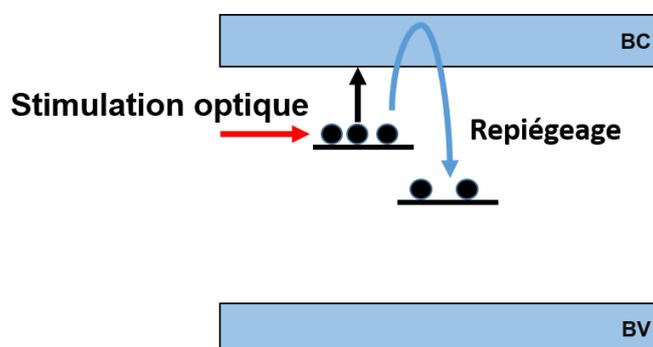


Figure 3.49 : Phénomène de re-piégeage lors de la stimulation.

III.4.2.3 Fading du signal d'OSL

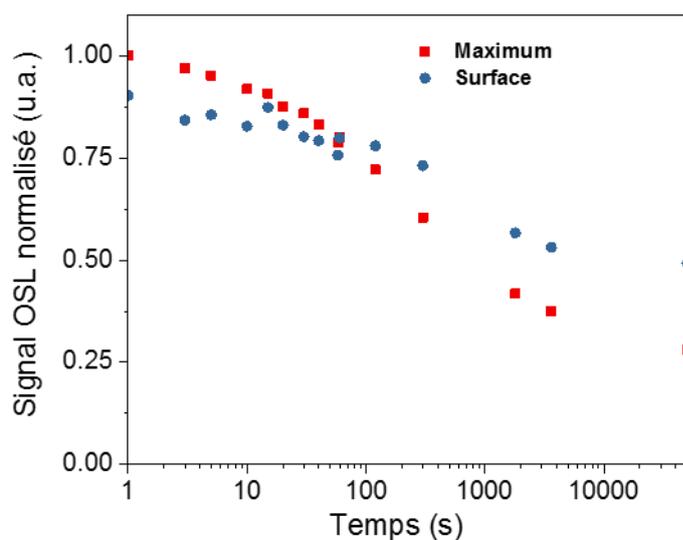


Figure 3.50 : Fading du signal OSL pour une dose accumulée de 17 Gy.

La **Figure 3.50** présente la décroissance thermique du signal OSL pour une dose accumulée de 17 Gy avec un débit de dose de 170 mGy/s. Une perte du signal OSL intégré d'environ 50 % se produit en 1 heure environ. Le *fading* obtenu sur le maximum de signal est par ailleurs plus important que sur la surface intégrée. Cela montre qu'il n'y a pas une stricte proportionnalité entre le maximum et l'aire intégrée du signal OSL. Il est d'usage de considérer l'aire sous le signal comme la grandeur la plus fiable pour la mesure de doses. Ce *fading* peut paraître a priori très important, mais dans les applications auxquelles se destine ce système (médicales et nucléaires), la lecture de la dose peut se faire en quelques secondes, ce qui implique une diminution modérée du signal (10 % au bout de 10 s).

III.5 THERMOLUMINESCENCE

La thermoluminescence dans les solides est l'émission de lumière d'un isolant ou d'un semi-conducteur pendant son chauffage, suite à une absorption préalable de l'énergie du rayonnement [175,176].

La méthode *initial rise* est la procédure expérimentale la plus simple qui a été suggérée par Garlick et Gibson [177] pour obtenir la profondeur des pièges et elle est indépendante de la cinétique impliquée. Dans la partie ascendante initiale d'une courbe de TL (gamme de températures en début de montée), c'est-à-dire pour $T \ll T_m$ (où T_m est la température à laquelle se produisent les maxima de TL), le taux de changement de population des porteurs piégés est négligeable. Par conséquent, l'intensité I de la thermoluminescence est strictement proportionnelle à $\exp(-E/kT)$, en supposant que le facteur de fréquence reste le même et qu'il n'y a pas de chevauchement de bande de TL :

$$I(T) = A \exp\left(\frac{-E}{kT}\right)$$

où A est une constante, $I(T)$ est l'intensité de la thermoluminescence à toute température T , lorsque l'échantillon est chauffé à une vitesse de chauffage linéaire $\beta = dT/dt$, E est l'énergie d'activation thermique et k est la constante de Boltzmann. On peut alors tracer $\ln(I)$ en fonction de $1/T$ dans cette région de montée initiale ($T \ll T_m$), ce qui donne une droite de pente E/k : l'énergie d'activation E est facilement trouvée. La technique de montée initiale ne peut être utilisée que lorsque le pic lumineux est bien défini et clairement séparé des autres pics [178]. Cependant, la condition importante dans cette analyse est que n , la concentration des porteurs piégés à tout instant, reste approximativement constante. Au-delà d'une valeur critique T_c , cette hypothèse devient invalide.

Ainsi, la méthode consiste à irradier l'échantillon une première fois pour obtenir le thermogramme complet, jusqu'à la température qui va vider tous les niveaux pièges. Cela permet notamment de déterminer l'intensité lumineuse au maximum de la bande, à la température T_m . On procède alors à une seconde irradiation de l'échantillon, puis on chauffe cette fois de façon à mesurer 10 % du maximum d'intensité, soit jusqu'à une température T_{stop} . On peut alors ajuster la branche de thermogramme obtenue par la fonction exponentielle précédente et en déduire l'énergie d'activation du premier niveau piège qui sera le plus proche de la bande de conduction. Puis on refroidit l'échantillon et on recommence la chauffe jusqu'à obtention de 10 % de l'intensité maximale. Puisqu'on a déjà dé-piégré les charges du premier niveau, alors la température T_{stop} sera un peu plus élevée que précédemment. En ajustant chaque montée par la fonction $\exp(-E/kT)$, on accède progressivement aux énergies E les plus élevées et donc aux niveaux d'énergies les plus profonds dans le gap du matériau.

Pour les mesures de thermoluminescence, les irradiations aux rayons X ont été réalisées à température ambiante dans l'air. Le tube est une cible en Cu (30 kV), dont le faisceau est calibré à l'aide d'une chambre d'ionisation. Le signal de thermoluminescence a été enregistré à une vitesse de chauffage linéaire de 1 K/s entre la température ambiante et 500°C au moyen d'un tube photomultiplicateur (PMT), 2 minutes après la fin de l'irradiation.

Le thermogramme relatif à l'échantillon dopé cuivre est présenté dans la **Figure 3.51**. Il est caractérisé par un pic principal à 87 °C, qui est un chevauchement de plusieurs pièges et un pic moins intense à environ 307 °C. Au début de la lecture, une partie significative de signal (forte phosphorescence) est due à la libération de porteurs de pièges moins profonds. Ces derniers et ceux formant le pic principal peuvent influencer sur la réponse OSL de l'échantillon à température ambiante.

La méthode nommée *initial rise* (IR) appliquée à l'échantillon irradié révèle que les énergies d'activation des niveaux de piégeage correspondant aux pics à 87 et 307 °C sont respectivement de 0,95 et 1,35 eV (**Figure 3.51**).

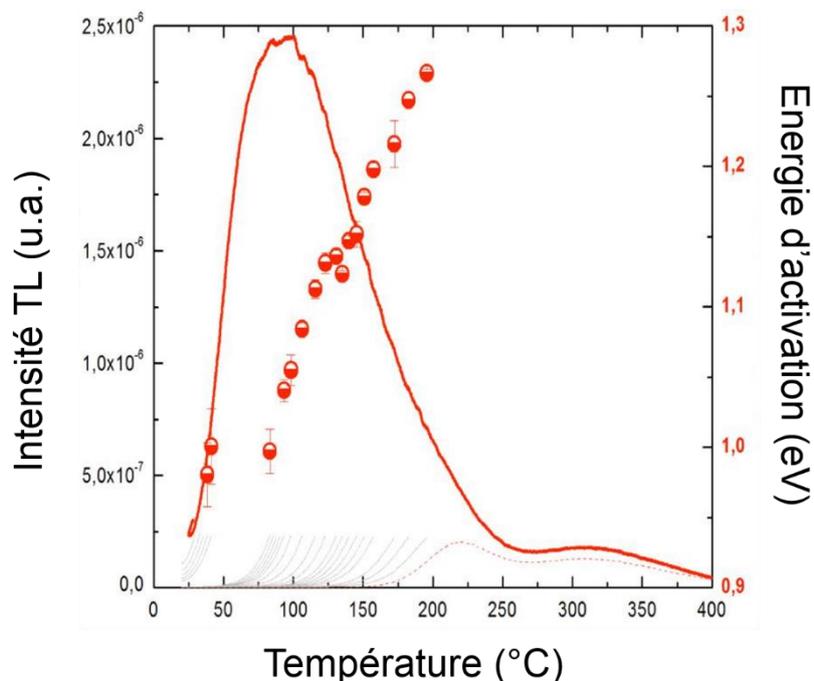


Figure 3.51 : Thermogramme d'un verre dopé Cu obtenu après irradiation sous faisceau de rayons X à la température ambiante, montées successives de la méthode *Initial rise* et énergies d'activation d'un échantillon dopé cuivre à 250 ppm.

III.6 CONCLUSION

En conclusion, l'étude des verres de silice élaborés par la voie sol-gel, dans lesquels la concentration du dopant (cuivre) peut être contrôlée, nous a permis de sélectionner la composition optimale qui a été privilégiée pour l'utilisation en dosimétrie. C'est là une des contributions majeures de ce chapitre.

En utilisant de manière systématique l'analyse spectroscopique et structurale, nous avons étudié les effets des irradiations X et γ sur les verres dopés aux ions Cu^+ . Ces ions peuvent se trouver dans des sites de symétrie cubique ou tétragonale, en fonction de la concentration en Cu. Après irradiation avec des doses de l'ordre du MGy, certains défauts ponctuels apparaissent dans le verre dopé. Par exemple, la présence de défauts HC_1 et HC_2 est attestée en absorption visible. Des centres E' ont aussi été identifiés par des mesures de RPE. Par ailleurs, les rayonnements ionisants semblent avoir un impact sur la symétrie de l'environnement des ions Cu^+ , favorisant la symétrie tétragonale au détriment de la symétrie cubique. Néanmoins, malgré ces changements et l'apparition de ces défauts, les verres dopés ont encore une activité optique après irradiation, même si le rendement quantique de luminescence tombe en dessous de 5 %. L'intensité de l'émission de PL confirme les potentialités de ce matériau pour des applications sous forte dose, comme la dosimétrie en milieu nucléaire. Cependant, l'utilisation de ces verres dopés au Cu^+ sur le long terme dans de telles applications nécessitera probablement un ré-étalonnage régulier ou un protocole de guérison thermique.

Un système de dosimétrie a été conçu, ayant comme partie active un barreau de silice dopé au cuivre et soudé à deux fibres de transport pour des mesures de radioluminescence et d'OSL. Les études expérimentales qui ont été menées sous rayons X ont permis d'évaluer les principales caractéristiques de ce dosimètre et ont montré que les verres de silice dopés cuivre (250 ppm) autorisent la dosimétrie OSL des rayons X dans la gamme 40 mGy – 200 Gy avec une bonne linéarité et une reproductibilité des mesures, ce qui est un résultat inédit pour ce type de matériau. Malheureusement, une forte perte du signal OSL (environ 50 %) se produit en 1 heure environ. Ce *fading* thermique important va limiter l'utilisation des dosimètres aux mesures en ligne quasi-instantanées. La sensibilité en RL d'un tel dispositif peut quant à elle couvrir une gamme de débits de dose allant de 0,25 à 800 mGy/s, ce qui n'a encore jamais été reporté dans la littérature. Une répétabilité des mesures inférieure à 7 % est alors observée.

La méthode dite *Initial rise* appliquée à la thermoluminescence de l'échantillon dopé cuivre révèle un continuum de niveaux pièges dont les principales contributions à la TL (et donc à l'OSL) ont des énergies d'activation de 0,95 et 1,35 eV, correspondant aux pics de TL à 87 et 307°C respectivement.

L'objectif du chapitre suivant est de mener une étude similaire à celle-ci en utilisant des verres dopés au cérium.

CHAPITRE IV : VERRES DOPES AU CERIUM SOUS IRRADIATIONS

Les verres dopés avec des ions de terres rares sont des matériaux scintillants attractifs en raison de leur facilité de mise en forme et de la possibilité d'incorporer des ions activateurs à des concentrations élevées [179]. Le groupe des terres rares rassemble 17 éléments métalliques présents en traces dans la plupart des environnements naturels. Ils possèdent des propriétés électroniques magnétiques et optiques très recherchées dans l'industrie des nouvelles technologies. Ils sont caractérisés par le remplissage progressif de la couche 4f. Parmi ces terres rares, nous nous intéressons plus particulièrement dans le cadre de cette étude à l'ion Ce^{3+} avec sa configuration électronique: $[\text{Xe}] 4f^1$. En ce qui concerne les verres de silice dopés au cérium, ils ont été largement étudiés car ils présentent un certain nombre de caractéristiques attrayantes : un rendement d'émission lumineuse intéressant et un temps de décroissance de scintillation rapide (\sim ns). En outre, les verres dopés Ce^{3+} semblent résistants à l'effet de noircissement [180] sous rayonnement ionisant, ce qui est un élément essentiel pour travailler dans des conditions sévères [181], donc à forte dose. Il a été établi que la transition dipolaire électronique autorisée 4f-5d du dopant Ce^{3+} est principalement responsable de la scintillation, de sorte que le Ce^{3+} joue un rôle majeur en tant que centre de recombinaison pour un dosimètre [182]. En général, les ions cérium peuvent être trouvés dans deux états de valence : l'état trivalent céreux actif (Ce^{3+}) et l'état tétravalent cérique non luminescent (Ce^{4+} auquel il manque un électron 4f). Ainsi, afin d'augmenter l'intensité d'émission, une conversion des ions Ce^{4+} en ions luminescents Ce^{3+} est nécessaire. L'utilisation de conditions réductrices dans la préparation des verres s'est révélée utile pour augmenter la concentration en ions luminescents Ce^{3+} . Leur concentration relative dans le matériau hôte dépend largement des conditions oxydo-réductrices pendant la fabrication de ce matériau [183]. Ainsi, nous avons récemment montré que le verre obtenu après densification du xérogel sous gaz d'hélium présente un rendement quantique de photoluminescence très supérieur à celui densifié sous air, ce qui a été attribué à une concentration en ions Ce^{3+} plus élevée. Cependant, ce verre contenait encore des ions Ce^{4+} . L'hydrogène gazeux est connu comme une atmosphère réductrice efficace, une étude précédente [184] réalisée sur silice sol-gel dopée au cérium montre une augmentation de la concentration en ions Ce^{3+} lorsque les densifications du verre sont réalisées sous cette atmosphère réductrice (Ar/H_2). Dans ce chapitre, nous étudions des verres sol-gel dopés au cérium et densifiés sous He ou air. Nous nous intéressons aussi à l'hydrogénation de ces verres. Dans la première partie, ces verres ont été caractérisés par des techniques spectroscopiques pour monter l'effet des différents types d'irradiations sur les propriétés optiques. La deuxième partie concerne l'aspect dosimétrique sous rayons X ainsi que la modélisation de la réponse RL et de la thermoluminescence. Il est à noter que notre étude concerne des verres massifs ainsi que des barreaux étirés pour la dosimétrie. L'analyse chimique par microsonde (CAMECA SX 100) montre une distribution radiale assez uniforme de l'élément Ce le long de la section de l'échantillon. La concentration massique a ainsi été estimée à 0,07 wt%, ce qui correspond à une concentration molaire de (300 ± 30) ppm.

IV.1 ANALYSE SPECTROSCOPIQUE DES ECHANTILLONS AVANT IRRADIATION

IV.1.1 Spectroscopie Raman

Les propriétés structurales des verres dopés Ce ont été vérifiées par spectroscopie Raman. Aucune preuve de cristallisation n'a été détectée. Les bandes bien-connues des verres de silice sont toujours présentes et l'on peut dire que l'introduction des ions cérium n'a aucune influence sur le spectre Raman de la silice (**Figure 4.1**).

Ainsi, on a toujours la bande centrée autour de 440 cm^{-1} qui est affectée à la vibration de déformation du réseau Si-O-Si (ω_1). On retrouve aussi la bande asymétrique située autour de 810 cm^{-1} (ω_3), attribuée à un mouvement de flexion de l'oxygène dans un réseau vitreux. Les deux plus petites bandes à 490 cm^{-1} (D_1) et 603 cm^{-1} (D_2), qui sont affectées aux vibrations d'anneaux formés de quatre et trois tétraèdres respectivement dans le réseau de silice, sont bien présentes et leur faible intensité montre l'état avancé de la densification du verre. Enfin, la région des basses fréquences, avec le «pic de Boson» vers 56 cm^{-1} , confirme également l'état vitreux.

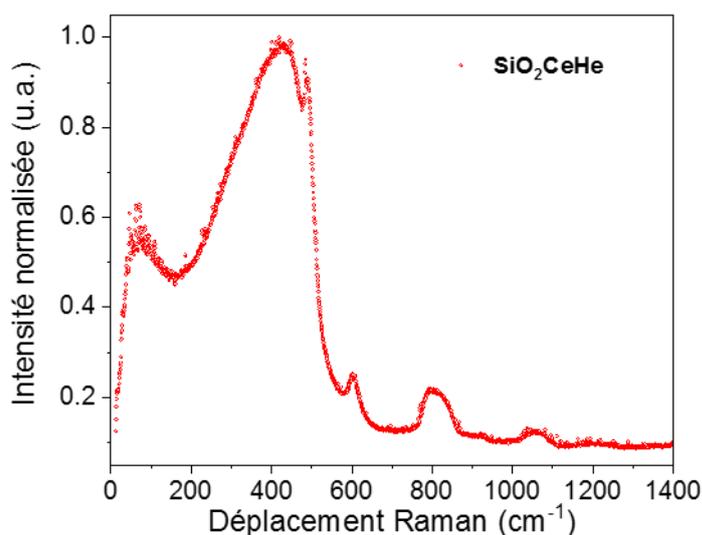


Figure 4.1 : Spectre Raman d'un verre dopé cérium (SiO_2CeHe).

IV.1.2 Spectroscopie d'absorption

La **Figure 4.2 (a)** présente le spectre d'absorption d'un échantillon SiO_2CeHe (densifié sous hélium). Le spectre obtenu à partir de cet échantillon montre deux larges bandes d'absorption attribuées aux ions Ce^{3+} et Ce^{4+} . La bande autour de 260 nm est associée à un transfert de charge (CT) des ligands vers les ions Ce^{4+} ($4,76\text{ eV}$), tandis que la bande à 320 nm ($3,88\text{ eV}$) est attribuée à la transition $4f-5d$ du Ce^{3+} [185]. A l'opposé, on peut remarquer que l'échantillon dopé mais densifié sous air (**Figure 4.2 (b)**) présente une seule bande d'absorption centrée à 260 nm . Ainsi le verre, une fois densifié sous hélium, comporte bien les deux états (cérique et céreux) du dopant.

Le transfert de charge des ligands vers les lanthanides insérés dans différentes matrices a été étudié à la fois expérimentalement et théoriquement. Il a été interprété pour la première fois par Jørgensen [186]. Un ligand est un atome ou groupe d'atomes lié à un atome central, généralement métallique, dans une entité moléculaire polyatomique. Dans le cas des oxydes, le ligand est souvent l'oxygène (O^{2-}). Par absorption d'un photon UV, un électron délocalisé autour du ligand peut être transféré à l'enveloppe 4f du lanthanide [187]. L'énergie de transfert de charge est corrélée avec la différence d'électronégativité entre l'ion central et les ligands [188].

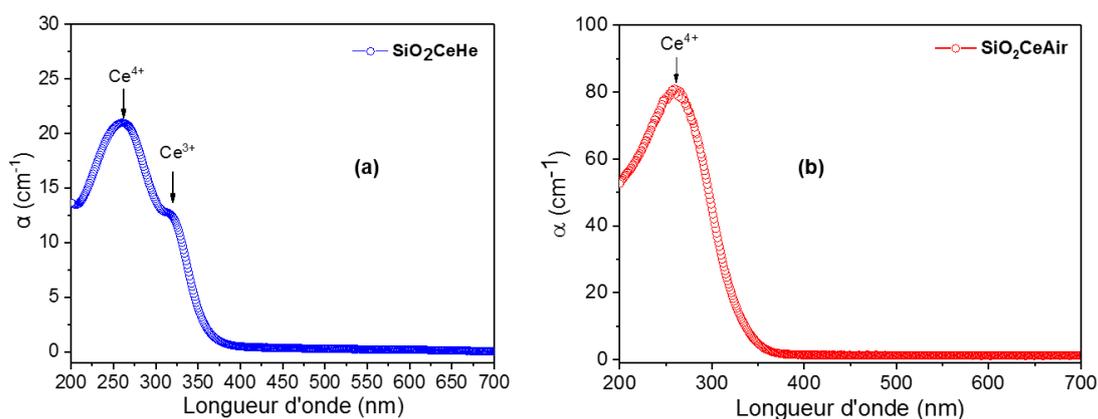
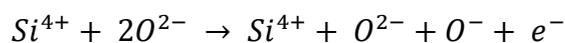


Figure 4.2 : Spectre d'absorption d'un verre dopé cérium densifié dans une atmosphère d'hélium SiO_2CeHe (a), sous air SiO_2CeAir (b).

La couche 4f de l'ion Ce^{4+} est vide. Un électron est transféré d'un ligand d'oxygène O^{2-} à la couche 4f du Ce^{4+} . La présence des NBOs (non-bridging oxygen) est favorisée en présence des modificateurs dans les verres tels que le sodium Na [189]. Dans nos verres, l'ion Ce^{3+} peut jouer ce rôle-là. Alors, selon l'équation ci-dessous, il y a libération d'un électron qui sera transféré aux ions Ce^{4+} .



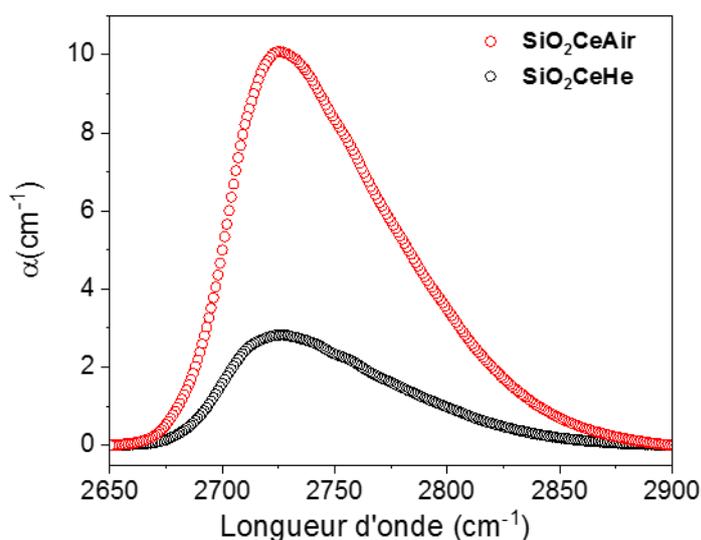


Figure 4.3 : Bandes d'absorption des groupements OH centrées autour de 2725 nm pour 2 échantillons dopés cérium densifié sous air ou sous hélium (SiO_2CeAir et SiO_2CeHe).

En utilisant le protocole détaillé dans le paragraphe III.1.2, nous avons déterminé la concentration des groupements OH dans les 2 types d'échantillons SiO_2CeAir et SiO_2CeHe à partir de la bande d'absorption à 2725 nm. Il est bien évident, d'après la **Figure 4.3**, que la concentration des groupements OH est beaucoup plus grande dans le cas de l'échantillon densifié sous air que dans le cas de l'échantillon densifié sous He. Les valeurs ont été estimées à 436 ppm et 98 ppm dans les échantillons SiO_2CeAir et SiO_2CeHe respectivement. Cette différence peut être associée à la présence de molécules d'eau dans l'air.

IV.1.3 SPECTROSCOPIE DE PHOTOLUMINESCENCE

En général, les spectres de photoluminescence (PL) d'un verre dopé au cérium sous excitation UV montrent une large bande d'émission avec un maximum situé dans le domaine spectral 375-460 nm, en fonction de la composition du verre et de sa méthode de synthèse [76,180, 183,190,191, 192, 193]. Cette bande est affectée à la transition 4f-5d des ions Ce^{3+} .

IV.1.3.1 Spectres de photoluminescence

Les **Figure 4.4** et **Figure 4.5** présentent les spectres d'émission d'un verre dopé cérium sous excitation à 351-364 nm et à 325 nm, respectivement.

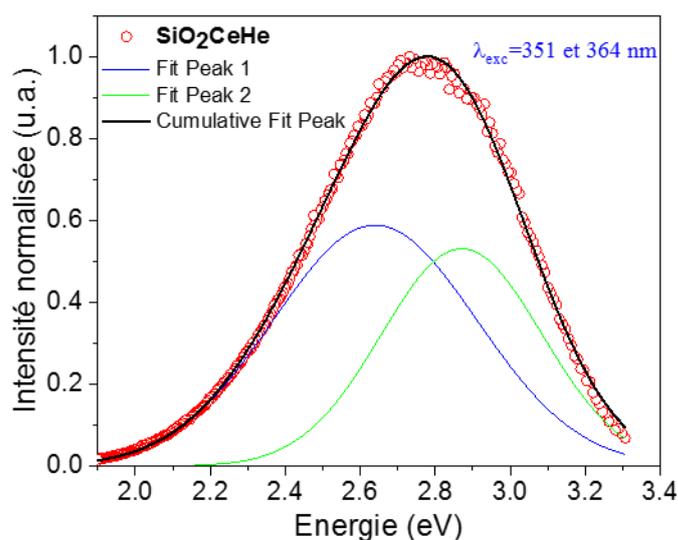


Figure 4.4 : Décomposition d'un spectre de PL sous excitation à $\lambda_{exc} = 351\text{-}364$ nm pour un verre SiO₂CeHe.

Le spectre d'émission sous excitation à 351-364 nm (soit 3,4-3,53 eV) présente une bande asymétrique dont le maximum est à 2,74 eV. Elle peut être décomposée en deux bandes gaussiennes centrées à 2,63 et 2,87 eV. Une des explications proposées suggère que ces deux composantes sont attribuées aux transitions permises $5d \rightarrow 4f$ des ions Ce³⁺. Cet effet est dû aux deux niveaux d'énergie $4f^1$ ($^2F_{5/2}$ et $^2F_{7/2}$) qui sont les états finaux de la transition de fluorescence $5d^1 \rightarrow 4f^1$. $^2F_{5/2}$ est l'état fondamental alors que le niveau $^2F_{7/2}$ est situé [194] environ $\approx 0,25$ eV plus haut. Cette séparation est due au couplage spin-orbite.

L'autre proposition explique que Ce³⁺ tend à occuper 2 sites [195] dans l'échantillon, notés Ce(1)³⁺ et Ce(2)³⁺.

Le spectre sous excitation à 325 nm présente, quant à lui, une large bande centrée autour de 2,48 eV (500 nm). Elle peut être décomposée en trois bandes gaussiennes ayant des positions énergétiques centrées à 2,48- 2,87- 2,97 eV. Les 2 premières bandes correspondent aux deux transitions $5d\text{-}4f$ de Ce³⁺. La troisième, qui est placée à une énergie plus élevée 2,97 eV, est peut-être liée soit à des défauts intrinsèques de la matrice [196], soit au Ce³⁺ se trouvant dans un autre site.

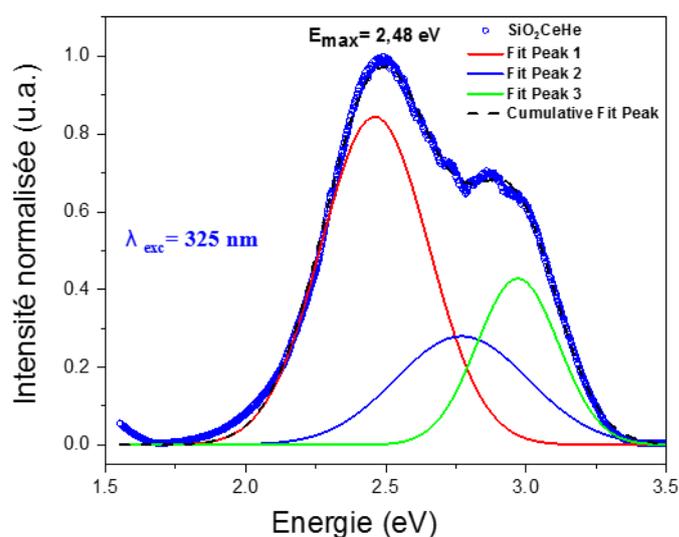


Figure 4.5 : Spectre de micro-PL d'un verre massif dopé cérium sous excitation à $\lambda_{exc} = 325$ nm avec la décomposition en bandes gaussiennes.

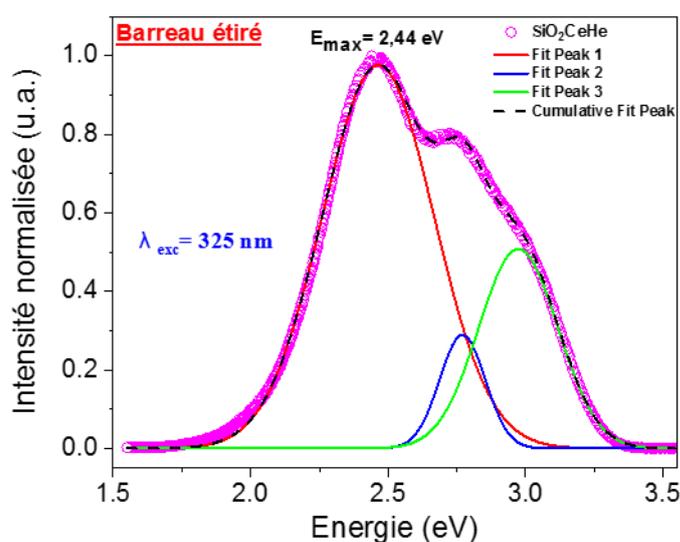


Figure 4.6 : Spectre de micro-PL d'un barreau dopé cérium sous excitation à $\lambda_{exc} = 325$ nm avec la décomposition en bandes gaussiennes.

Le spectre du barreau étiré sous excitation à 325 nm (**Figure 4.6**) présente un spectre quasi-identique à celui du verre massif avec une large bande centrée autour de 2,44 eV (500 nm). Elle peut être décomposée en trois bandes gaussiennes ayant des positions énergétiques centrées à 2,46- 2,77- 2,97 eV.

IV.1.3.2 Déclin de photoluminescence

Le déclin de photoluminescence a été étudié pour un verre massif dopé cérium SiO_2CeHe , après excitation avec un laser pulsé à 275 nm (1 mJ). La courbe de décroissance de la PL obtenue à la longueur d'onde 499 nm (2,48 eV), donc au maximum de la bande d'émission, est présentée sur la **Figure 4.7**.

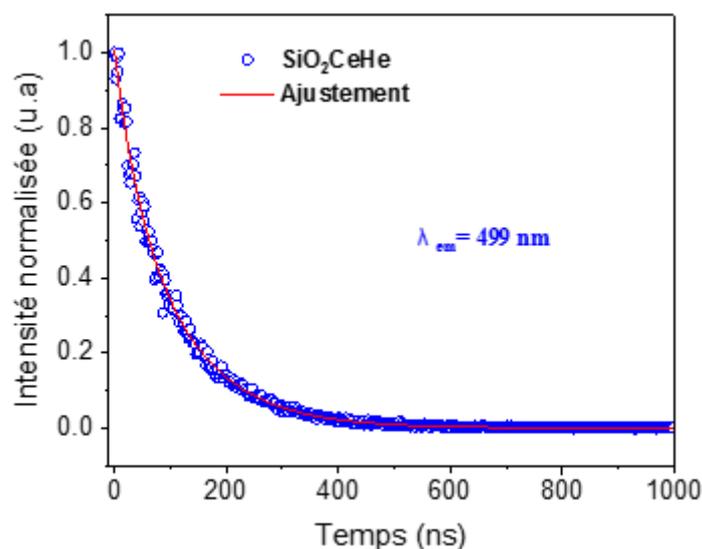


Figure 4.7 : Cinétique de la PL à 499 nm pour un échantillon SiO_2CeHe ($\lambda_{\text{exc}} = 275$ nm).

La cinétique de décroissance présente un comportement bi-exponentiel, avec une composante rapide et une composante lente, caractérisées respectivement par les temps de décroissance τ_r et τ_l . Les courbes de décroissance obtenues à 2,87 et 2,97 eV présentent également un comportement bi-exponentiel. Les durées de vie correspondantes sont regroupées dans le **Tableau 4.1**.

Echantillon	$\lambda_{em} = 418$ nm (2,97 eV)		$\lambda_{em} = 431$ nm (2,87 eV)		$\lambda_{em} = 499$ nm (2,48 eV)	
	τ_r (ns)	τ_l (ns)	τ_r (ns)	τ_l (ns)	τ_r (ns)	τ_l (ns)
SiO_2Ce	36	86	47	93	45	113

Tableau 4.1 : Temps de décroissance rapides et lents du verre de silice dopé cérium (SiO_2CeHe) pour les différentes longueurs d'onde d'émission.

Différentes valeurs de déclin de PL à température ambiante dans des verres dopés cérium ont été obtenues dans la littérature. Chewpraditkul *et al.* [190] ont préparé des verres de silice dopés cérium par séparation de phase à partir de verres multicomposants. Ils ont pu mesurer la décroissance de la PL dans ces verres. Les courbes sont correctement ajustées avec 2 exponentielles. Par exemple, la photoluminescence à 440 nm sous excitation à 320 nm présente deux contributions à $\tau_1 = 67,7$ ns et à $\tau_2 = 255$ ns. Une autre étude concerne la fluorescence provenant des verres de silice dopés avec des ions Ce^{3+} , élaborés par la méthode de dépôt

chimique en phase vapeur [197]. La décroissance obtenue est presque exponentielle avec un temps de déclin estimé à 120 ns. Okada *et al.* ont mesuré la durée de vie de l'émission vers 400 nm d'un verre SiO₂ dopé Ce préparé par *Spark plasma sintering*, laquelle vaut 20,8 ns [198].

Ainsi, même dans le cas de la silice pure, on peut trouver plusieurs cas de figures pour le déclin de l'émission du cérium, avec une mais plus généralement avec deux exponentielles. Les valeurs de durée de vie sont toujours de quelques dizaines à quelques centaines de ns. Par conséquent, les durées de vie obtenues dans le **Tableau 4.1** sont toutes compatibles avec l'émission de Ce³⁺ et aucunement avec des défauts de types ODC, même en ce qui concerne la contribution à 418 nm.

IV.1.3.3 Rendement quantique de photoluminescence

La **Figure 4.8** présente le spectre d'excitation de photoluminescence lié à l'émission visible de l'échantillon SiO₂CeHe. Ce spectre est constitué d'une bande relativement large allant de 260 à 400 nm. Le maximum du rendement quantique absolu est d'environ 33 % pour une excitation à 334 nm. Evidemment, une valeur aussi élevée du rendement quantique peut être attribuée à la quantité de Ce³⁺, comme le montre l'analyse des spectres d'absorption optique. Il est à noter que le rendement quantique de l'échantillon SiO₂CeAir ne dépasse pas 0,5 %.

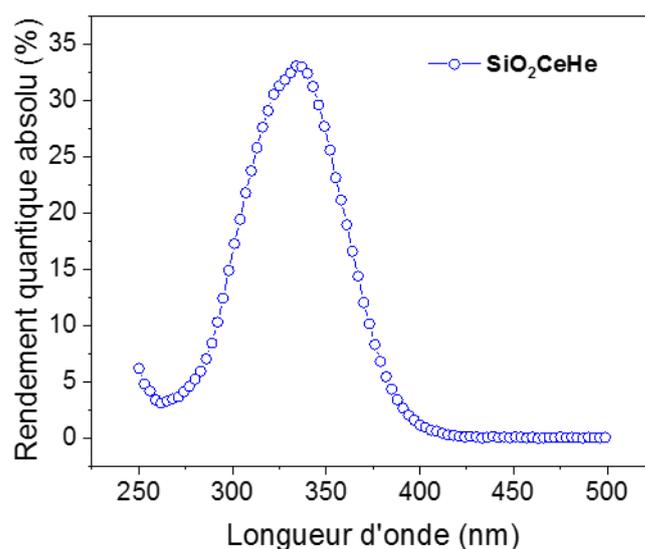


Figure 4.8 : Spectre d'excitation en rendement absolu de l'échantillon SiO₂CeHe.

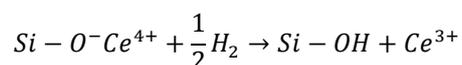
IV.2 HYDROGENATION DES VERRES DOPES CERIUM

IV.2.1 SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION

IV.2.1.1 Spectres d'absorption

Nous rapportons ici une post-hydrogénation suivie d'un traitement thermique pour augmenter encore la teneur en ions Ce³⁺ au sein de ces verres de silice. Les conditions de ces traitements sont expliquées au paragraphe II.1.2.

Les spectres d'absorption (**Figure 4.9**) montrent clairement les changements qui se produisent après hydrogénation et après traitement thermique à différentes températures jusqu'à 500°C (**Figure 4.9 (a)**) puis jusqu'à 1100°C (**Figure 4.9 (b)**). Notons au préalable que le spectre d'absorption de l'échantillon hydrogéné ($\text{SiO}_2\text{CeHeH}_2$) avant chauffage est similaire à celui de l'échantillon non hydrogéné (SiO_2CeHe). Un chauffage à température modérée ($< 400^\circ\text{C}$) sous air modifie assez peu le spectre : les deux bandes associées à Ce^{3+} et Ce^{4+} diminuent légèrement. Au-delà d'une température de recuit de 400°C , par contre, la bande associée à Ce^{4+} diminue, ce qui pourrait être attribué à une réduction de l'espèce Ce^{4+} selon l'équation [199] :



Le chauffage à 600°C permet une réduction maximale du cérium, donc un minimum de la bande à 260 nm . Cependant, en augmentant régulièrement la température de chauffage jusqu'à 1100°C , cette bande augmente à nouveau, probablement en raison de l'oxydation des ions Ce^{3+} .

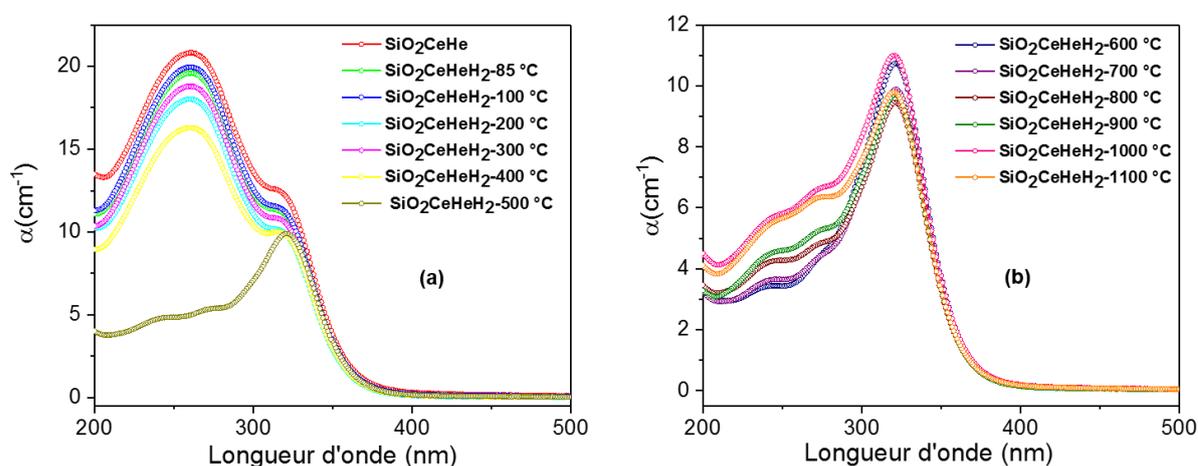


Figure 4.9 : Spectres d'absorption d'un verre $\text{SiO}_2\text{CeHeH}_2$ qui est densifié sous hélium puis hydrogénée et traité thermiquement jusqu'à 500°C (a) 1100°C (b).

Pour montrer l'intérêt de la densification du verre sous hélium, on a hydrogéné un verre qui a été densifié sous air. Puis, on a traité thermiquement ce verre sous différentes températures successives allant de 200°C à 1000°C (**Figure 4.10**).

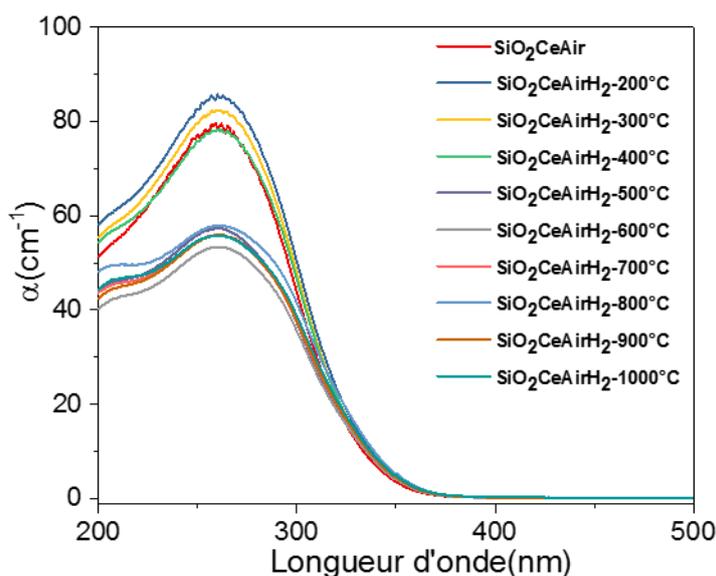


Figure 4.10 : Spectres d'absorption d'un verre $\text{SiO}_2\text{CeAirH}_2$ qui est densifié sous air puis hydrogénée et traité thermiquement.

Les spectres de la **Figure 4.10** montrent d'abord que le type d'atmosphère de densification joue un rôle important dans l'incorporation des ions Ce^{3+} au sein de la matrice de silice. En effet, quelle que soit la température de traitement thermique après hydrogénation, la bande attribuée aux ions Ce^{4+} diminue, mais ne disparaît jamais et la bande due aux Ce^{3+} ne ressort pas. Cette étude prouve donc que, dans des échantillons densifiés sous gaz inerte (ici sous hélium), les ions de terres rares (Ce) coexistent dans leur état trivalent et dans leur état tétravalent. De plus, dans un verre contenant les 2 états de valence, soumis à une hydrogénation puis à un recuit à haute température, la réduction des ions Ce^{4+} en ions Ce^{3+} est possible. Au contraire, la densification sous air favorise l'état non-luminescent Ce^{4+} , ce qui ne peut être compensé par un post-traitement réducteur. Par conséquent, la présence initiale des ions Ce^{3+} dans les verres est essentielle pour permettre une réduction à posteriori des Ce^{4+} en Ce^{3+} .

IV.2.1.2 Décomposition du spectre d'absorption

Afin d'analyser davantage les spectres d'absorption mesurés, ils ont été décomposés en utilisant des bandes de forme gaussienne. Ainsi, le niveau d'énergie $5d^1$ de Ce^{3+} est divisé en 5 sous-niveaux [194, 200, 201, 202]. Il est rapporté que la séparation entre les sous-niveaux dépend principalement du nombre de coordination de Ce^{3+} et de la longueur de la liaison Ce-O, mais qu'elle est indépendante du décalage du niveau $5d^1$ [203].

Comme on peut supposer que la plus grande partie du cérium est réduite en Ce^{3+} dans l'échantillon traité à 600°C , cinq gaussiennes ont été utilisées pour ajuster le spectre correspondant : nous avons ainsi obtenu les positions énergétiques à 3,68, 3,86, 4,13, 4,47 et 5,04 eV (**Figure 4.11**).

D'autre part, il est bien connu que la transition du transfert de charge des ligands vers Ce^{4+} est également située dans cette gamme spectrale. Par conséquent, il est difficile d'être certains que

le spectre de l'échantillon réduit représente uniquement l'absorption de Ce^{3+} , une superposition de transitions des deux ions Ce^{3+} et Ce^{4+} dans la gamme 3,84-5,83 eV étant toujours possible.

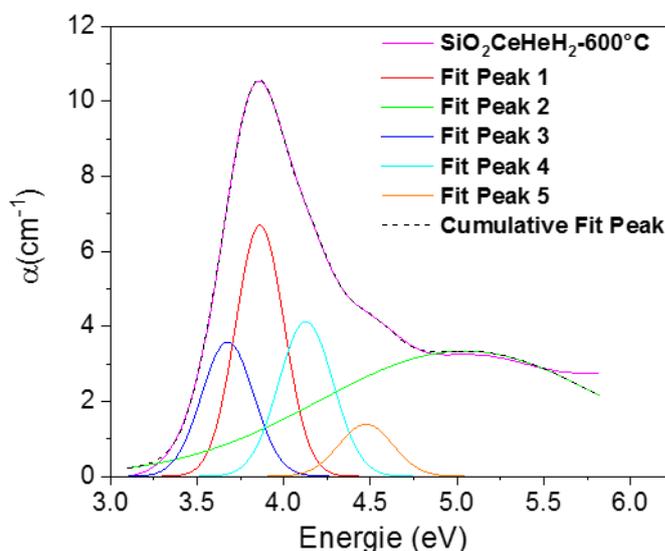


Figure 4.11 : Décomposition en 5 bandes gaussiennes du spectre d'absorption d'un verre SiO_2CeHe , hydrogéné et traité à 600°C (réduit).

La **Figure 4.12** montre la décomposition du spectre d'absorption de l'échantillon non réduit. Pour séparer les bandes d'absorption associées à Ce^{4+} et à Ce^{3+} dans ce spectre, les bandes de Ce^{3+} obtenues à partir de la décomposition précédente de la **Figure 4.11** ont été utilisées avec les mêmes positions spectrales et les mêmes largeurs. Par ailleurs, deux autres pics à des énergies élevées ont été ajoutés et ajustés. On obtient alors les deux pics supplémentaires reliés à Ce^{4+} aux énergies 4,55 et 6,93 eV. Cette approche a fonctionné raisonnablement bien, quel que soit le spectre de l'échantillon avant réduction totale.

Le rapport de la somme des intégrales des bandes a été évalué à $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+} = 0,64$, ce qui donne une idée générale de l'état de réduction du cérium qui est déjà intéressant avant hydrogénation.

Afin de calculer le rapport des concentrations, nous avons procédé comme suit :

La section efficace d'absorption est définie par $\sigma = \frac{\alpha_{max}}{N}$ où α_{max} est le coefficient d'absorption maximal, N est la concentration des espèces et σ est la section efficace.

La section efficace d'absorption $\sigma_{\text{Ce}^{4+}}$ a été évaluée à 1212 pm^2 en utilisant la valeur maximale mesurée du coefficient d'absorption dans le cas de l'échantillon densifié sous air SiO_2CeAir (pas de contribution significative des Ce^{3+} dans ce cas) et de la concentration des espèces de Ce déterminée par microsonde. Deuxièmement, à partir de la valeur maximale de l'absorbance des ions Ce^{4+} dans l'échantillon SiO_2CeHe , la concentration des Ce^{4+} est déduite en utilisant la valeur déjà obtenue de $\sigma_{\text{Ce}^{4+}}$. La concentration des Ce^{3+} est alors calculée comme le complément des Ce^{4+} dans l'échantillon. Finalement, en utilisant la valeur maximale d'absorption des Ce^{3+} , une section efficace d'absorption $\sigma_{\text{Ce}^{3+}}$ est obtenue, qui vaut 130 pm^2 . Le rapport de sections efficaces est donc 9,3. Ainsi, le rapport des concentrations molaires

$\left(\frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}\right)$ vaut le rapport des maxima en absorption Ce^{3+}/Ce^{4+} multiplié par le rapport des sections efficaces. Sa valeur est 5,5.

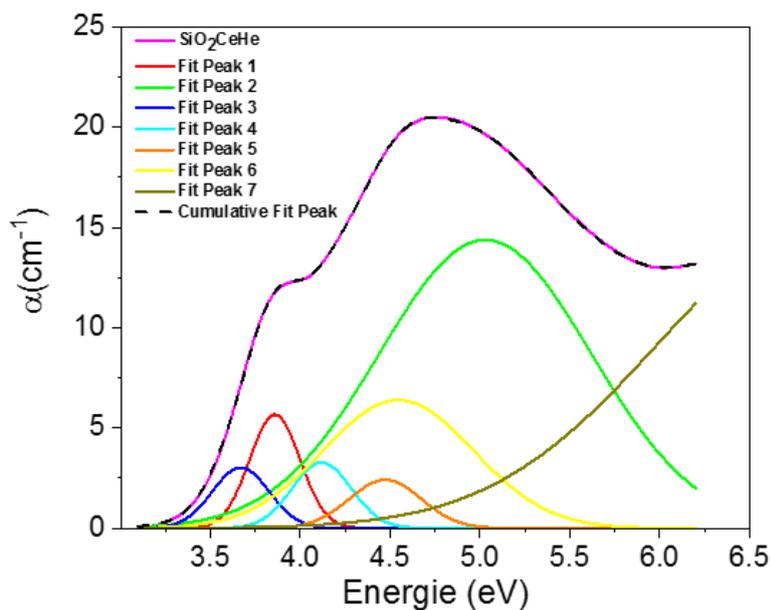


Figure 4.12 : Décomposition en 7 bandes gaussiennes du spectre d'absorption d'un verre SiO_2CeHe (non-réduit).

Concernant le verre densifié sous air, nous avons considéré que cet échantillon ne contient que les ions Ce^{4+} . Le spectre d'absorption a donc été décomposé en deux bandes relatives aux ions Ce^{4+} . Les deux pics sont centrés aux énergies 4,66 et 6,93 eV (**Figure 4.13**).

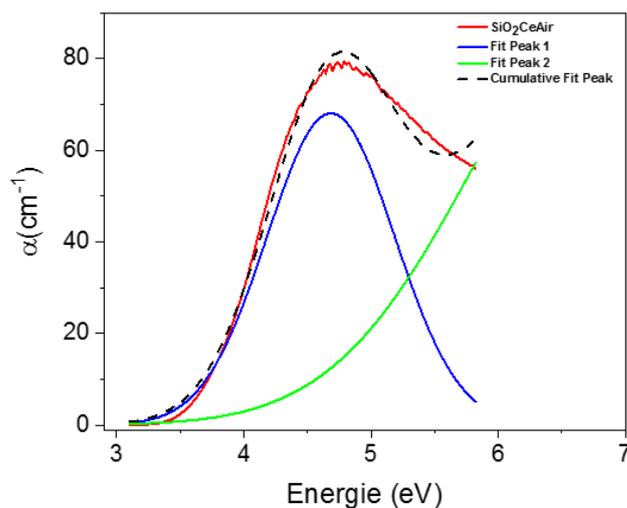


Figure 4.13 : Décomposition en 2 bandes gaussiennes du spectre d'absorption d'un verre SiO_2CeAir .

Il est bien évident que l'ajustement ne se superpose pas exactement à la courbe expérimentale. Ce résultat pourrait être expliqué par l'existence d'autres bandes d'absorption dans l'UV, lesquelles sont liées à la matrice et ne sont pas prises en considération.

IV.2.2 SPECTROSCOPIE DE PHOTOLUMINESCENCE

IV.2.2.1 Spectres de photoluminescence

La **Figure 4.14 (a)** montre les spectres de photoluminescence sous excitation à 325 nm enregistrés à partir de 3 échantillons : un verre de silice dopé au cérium non hydrogéné, un autre hydrogéné puis recuit à 600°C et un troisième hydrogéné puis traité à 1100°C. Les 3 échantillons présentent 3 bandes d'émission centrées autour de 2,48, 2,87 et 2,97 eV. Ces spectres sont assez intenses. La **Figure 4.14 (b)** présente les spectres d'émission de deux barreaux étirés dopés cérium, l'un non-hydrogéné, l'autre hydrogéné et traité thermiquement à 1100°C.

Concernant les verres massifs, on remarque après hydrogénation et traitement thermique, une augmentation relative de l'intensité de l'émission entre 2,77 et 2,97 eV. Cette augmentation ne se retrouve pas après hydrogénation et traitement des barreaux étirés. L'interprétation de telles modifications, qui se retrouvent dans les verres massifs et pas dans les barreaux étirés, est un peu délicate. Néanmoins, ce résultat, comme montré dans plusieurs études [204, 205, 206, 207], révèle une différence dans la structure locale du verre des ions Ce^{3+} lorsque celui-ci a subi un étirage à 2000°C.

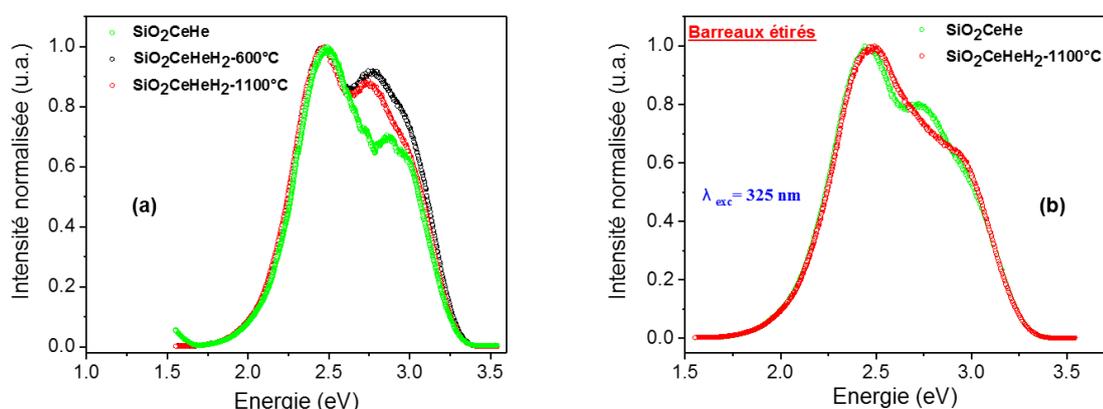


Figure 4.14 : Spectre de PL sous excitation à $\lambda_{exc} = 325$ nm des différents verres massifs (a) et barreaux étirés (b) dopés cérium hydrogénés et traités thermiquement.

D'après les résultats de la décomposition des spectres d'absorption des verres dopés Ce et d'après la séparation énergétique entre les bandes d'émission, nous pouvons tracer le diagramme énergétique de cet ion dans nos verres (**Figure 4.15**).

Le cérium Ce^{3+} a une configuration électronique fondamentale $4f^1$ avec 2 niveaux séparés d'une énergie de 0,24 eV (1935 cm^{-1}). Le premier état excité est 5d et se trouve à une énergie de 3,68 eV (29681 cm^{-1}) au-dessus du niveau fondamental. La valeur 0,24 provient donc de la décomposition du spectre de photoluminescence. Tandis que les valeurs des énergies des états 5d proviennent de la décomposition du spectre d'absorption. En général, en utilisant une

longueur d'onde d'excitation $\lambda_{exc} = 325 \text{ nm}$ (3,81 eV), les électrons dépassent le 1^{er} sous-niveau de l'état 5d pour ensuite se désexciter. Mais avec une excitation à 351-364 nm, donc à plus faible énergie, l'électron ne peut théoriquement atteindre le 1^{er} sous niveau énergétique. Cependant, étant donnée la largeur de la bande dans le spectre d'excitation expérimental, on voit qu'il est possible de générer une luminescence avec de telles longueurs d'onde.

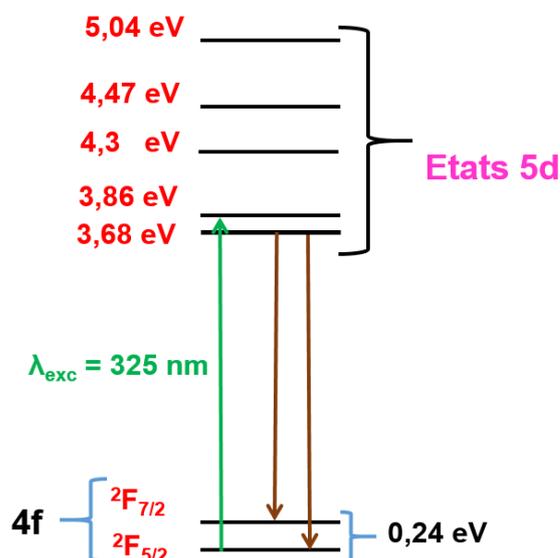


Figure 4.15 : Diagramme énergétique de l'ion Ce^{3+} et transitions sous excitation à 325 nm.

IV.2.2.2 Déclin de photoluminescence

Nous présentons dans ce qui suit, les résultats de déclin de PL des échantillons dopés cérium en utilisant le montage décrit dans le chapitre II (section II.3.1.3) composé de la chaîne femtoseconde Ti : Saphir et de la *streak camera* et en utilisant une longueur d'onde d'excitation $\lambda_{exc} = 350 \text{ nm}$.

La Figure 4.16 présente une capture d'écran de ce qu'on obtient au niveau de la *streak camera*. L'intégration dans ce cas a été faite en mode de comptage de photons.

La courbe de décroissance de fluorescence est extraite de l'image en additionnant les intensités de fluorescence résultant de l'image de la trace (axe horizontale) en fonction de l'axe temporel (axe vertical). La durée de vie peut être obtenue en ajustant cette courbe avec une fonction exponentielle.

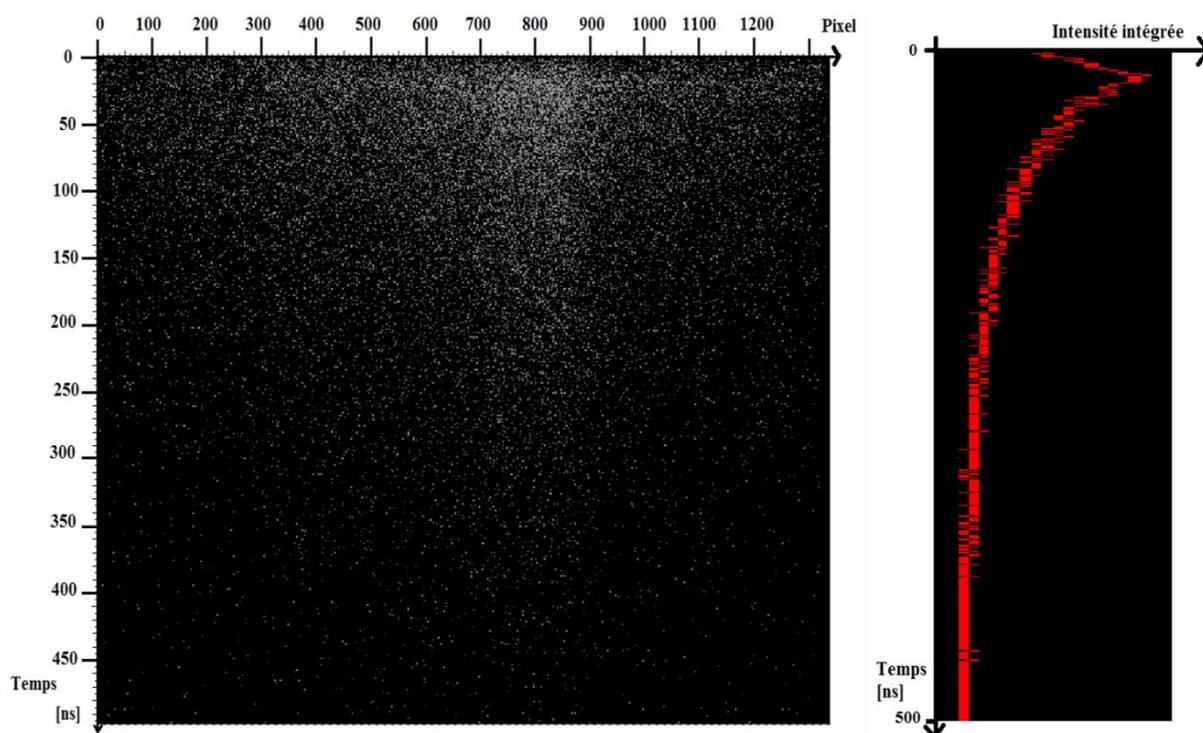


Figure 4.16 : Capture d'écran. A droite de la figure est la somme des intensités de fluorescence résultantes de l'image de la trace (axe horizontale) en fonction de l'axe temporel (axe vertical).

La **Figure 4.17** montre le profil de décroissance de PL d'un échantillon dopé cérium. Etant donné le mauvais rapport signal/bruit, ce profil a été ajusté par une seule exponentielle. Le **Tableau 4.2** regroupe les temps de déclin de différents échantillons, tous compris entre 80 et 100 ns. On retrouve les temps caractéristiques du Ce^{3+} dans notre matrice de silice, du même ordre de grandeur que les valeurs trouvés dans le paragraphe IV.1.3.2. Par ailleurs, dans les barreaux étirés, on constate peu d'impact de l'hydrogénation sur la durée de vie.

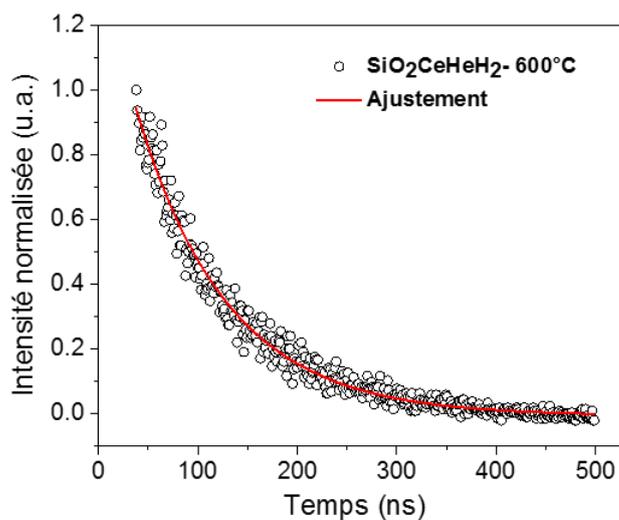


Figure 4.17 : Cinétique de PL pour un échantillon $\text{SiO}_2\text{CeHeH}_2\text{-600}^\circ\text{C}$ obtenue en mode de comptage de photon.

<i>Echantillons</i>	<i>Durée de vie (ns)</i>
<i>SiO₂CeHeH₂-600°C</i>	92
<i>SiO₂CeHeH₂-1100°C</i>	83
<i>Barreau étiré SiO₂CeHeH₂-600°C</i>	95
<i>Barreau étiré SiO₂CeHeH₂-1100°C</i>	84

Tableau 4.2 : Temps de décroissance des verres de silice dopés au Ce sous excitation UV.

IV.2.2.3 Rendement quantique de photoluminescence

Les rendements quantiques absolus maximaux de l'émission ont été mesurés pour des échantillons SiO₂CeHeH₂ traités à 600°C et à 1100°C sous excitation à 337 nm. Ils sont de 32,3 et 32,2 % respectivement (voir **Figure 4.18**). Le chauffage jusqu'à 1100°C n'influe pas sur le maximum de l'efficacité quantique. Il est à noter cependant que la bande d'excitation de l'échantillon traité à 600°C est plus large que celle de l'échantillon traité à 1100°C. Cela montre que la concentration des défauts dont les niveaux peuvent transférer leur énergie aux centres de recombinaison Ce³⁺ diminue lorsque la température de traitement augmente.

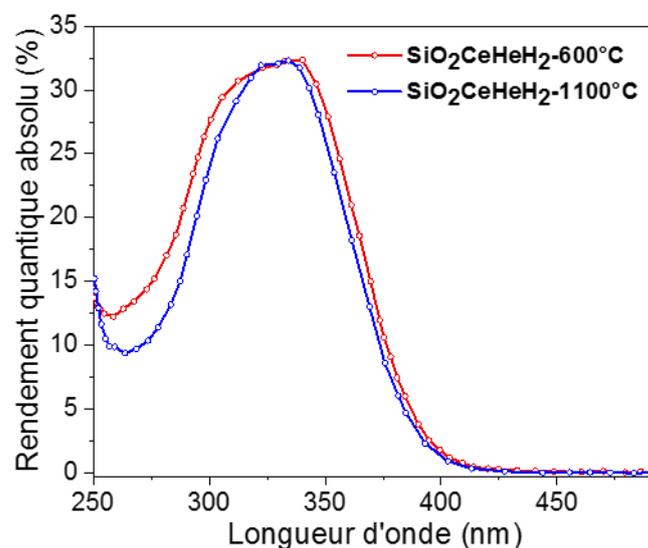


Figure 4.18 : Rendement quantique absolu des échantillons SiO₂CeHeH₂ traités à 600°C et à 1100°C.

IV.2.3 SPECTROSCOPIE RAMAN

La **Figure 4.19** présente les spectres Raman des échantillons de verres avant puis après hydrogénation et traitement thermique. La seule différence majeure se trouve au niveau de pic de boson qui, rappelons-le, est caractéristique des domaines cohésifs à l'échelle nanométrique.

La diminution de ce pic après hydrogénation et traitement thermique à 600°C semble révéler une chute de la concentration dans ces domaines, leur taille moyenne restant sensiblement identique. Ce changement structural local est peut être associé à l'augmentation de la bande d'émission vers 2,97 eV (cf. **Figure 4.14 (a)**).

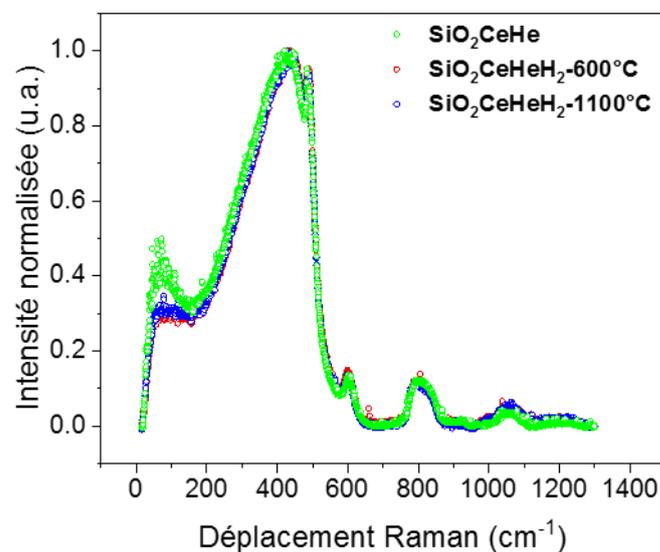


Figure 4.19 : Modifications du spectre Raman après hydrogénation et traitement thermique.

IV.3 INFLUENCE DES IRRADIATIONS X SUR LES PROPRIETES OPTIQUES

Dans cette partie, nous présentons une étude des propriétés optiques sous rayons X afin d'étudier la résistance aux rayonnements des verres de silice dopée Ce pour des applications en environnement sévère. Un verre dopé Ce a été irradié X avec un débit de 20 Gy/s pour accumuler une dose de 1 MGy (silice). Ce même échantillon a été aussi irradié X avec un débit de 35 Gy/s pour accumuler au total une dose de 8,8 MGy.

IV.3.1 SPECTROSCOPIE RAMAN

L'influence des irradiations X sur le spectre Raman du verre dopé cérium est représentée dans la **Figure 4.20**.

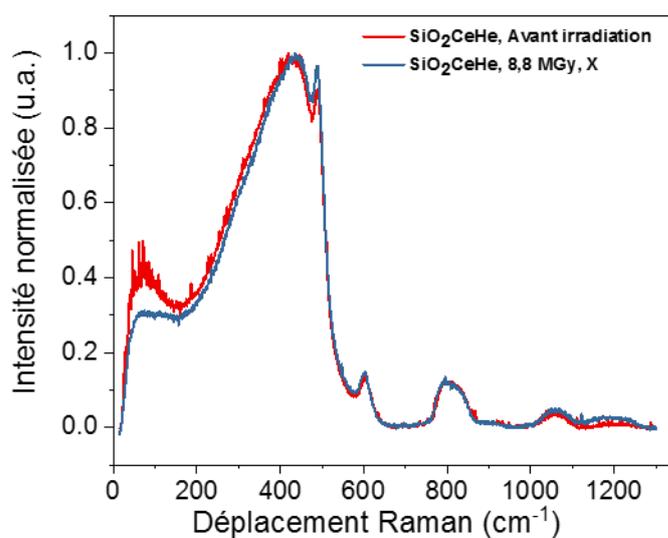


Figure 4.20 : Spectre Raman d'un verre dopé cérium après irradiation sous rayons X avec une dose de 8,8 MGy.

Même après avoir reçu une dose de 8,8 MGy, la structure du matériau globalement semble peu modifiée. On observe sur tout une différence dans l'intensité du pic de Boson, qui est liée à une diminution du nombre des domaines cohésifs dans le verre et donc à une homogénéisation du milieu sous rayonnement. D'autre part, l'augmentation du nombre de défauts D1 (cycles à 4 tétraèdres SiO_4) peut être également associée à une dé-densification du verre.

IV.3.2 SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION

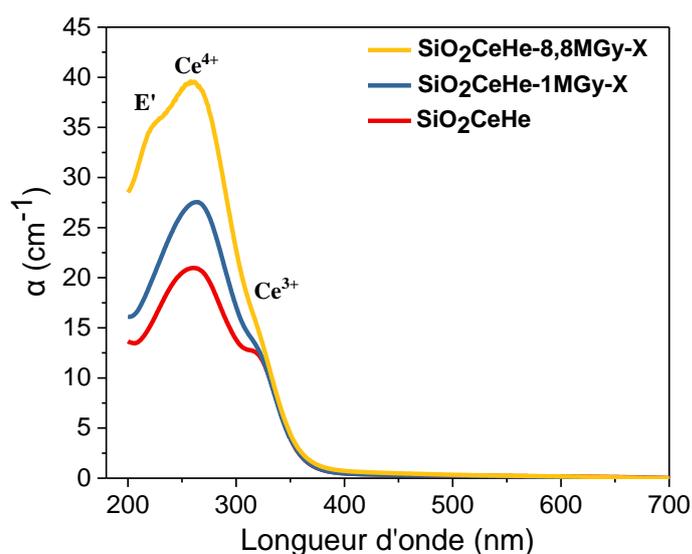


Figure 4.21 : Effet des différentes doses sur le spectre d'absorption d'un verre dopé cérium.

Dans la **Figure 4.21** on présente les spectres d'absorption de ce verre de silice dopé cérium avant et après irradiations X. Après irradiation, les échantillons montrent une augmentation apparente du coefficient d'absorption à 4,67 eV (265 nm). En plus, on note l'apparition d'une bande à 217 nm (5,7 eV) qui peut être attribuée aux défauts E' de la matrice. Il est d'ailleurs possible que ce soit la naissance de cette bande qui fasse monter le niveau global du spectre entre 200 et 300 nm. Ce verre reste incolore et transparent dans le visible : il présente donc une meilleure résistance aux fortes doses en comparaison avec d'autres verres dopés cérium, tels que ceux préparés par sol-dopage, pour lesquels une bande d'absorption centrée à 2,2 eV montre l'apparition de défauts induits sous irradiation X et γ avec une dose de 100 Gy [83].

IV.3.3 SPECTROSCOPIE DE PHOTOLUMINESCENCE

IV.3.3.1 Spectres et déclin de photoluminescence

La **Figure 4.22** présente les spectres de PL sous excitation à 325 nm pour l'échantillon SiO_2CeHe irradié X avec une dose de 1 MGy puis 8,8 MGy. Les spectres ne présentent pas de changement de forme après irradiation : les trois bandes à 2,48, 2,87 et 2,97 eV sont toujours présentes. D'une manière surprenante, le niveau d'émission aux grandes énergies subit une décroissance relative après irradiation à 1 MGy alors que la forme initiale du spectre est retrouvée après une irradiation plus forte. Ce résultat peut être expliqué par un phénomène de guérison des défauts par irradiation ou bien par la conversion d'un type de défauts en d'autres [208].

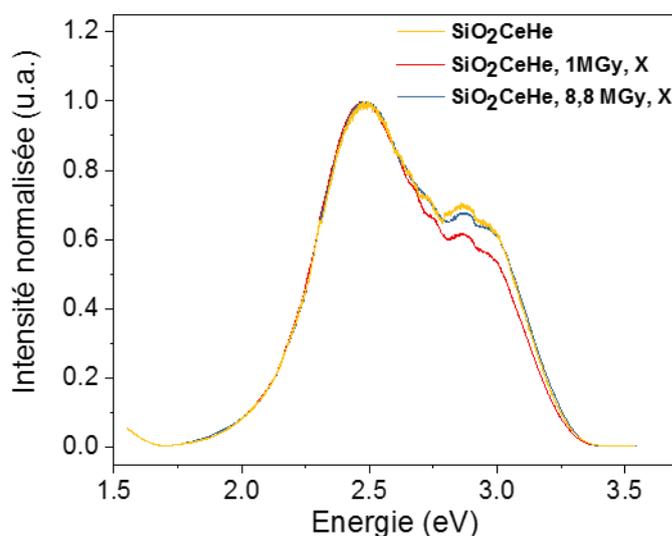


Figure 4.22 : Spectres normalisés de PL, sous excitation à 325 nm, des verres massifs dopés cérium irradiés X.

Un barreau de silice dopé cérium a été irradié sous rayons X avec une dose de 50 kGy. Son spectre de PL sous excitation à 325 nm présente toujours 3 bandes centrées à 2,46, 2,74 et 3 eV (**Figure 4.23**), comme c'était le cas du barreau avant irradiation (cf **Figure 4.6**). La **Figure 4.24** montre un exemple de profil de décroissance bi-exponentielle de la PL pour $\lambda_{em} = 413$ nm (3 eV) dans cet échantillon irradié. Les temps de déclin mesurés aux maxima des 3 bandes, en excitant ce barreau avec $\lambda_{exc} = 296$ nm, sont présentés dans le **Tableau 4.3**.

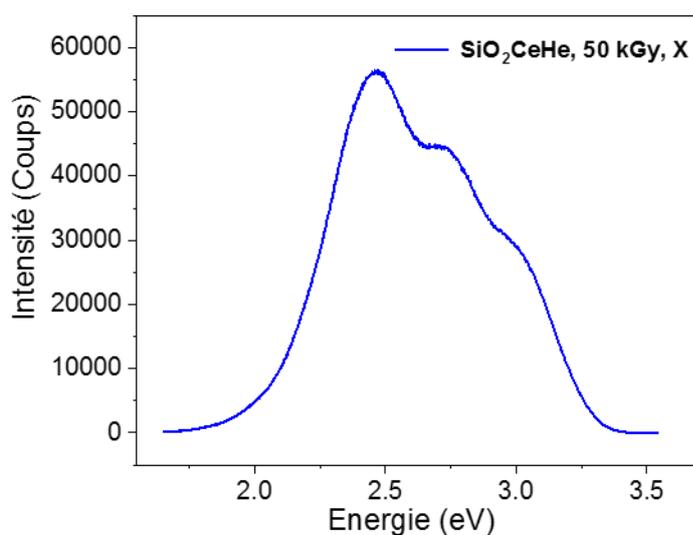


Figure 4.23 : Spectres normalisés de PL, sous une excitation à 325 nm, du barreau dopé cérium et irradié X.

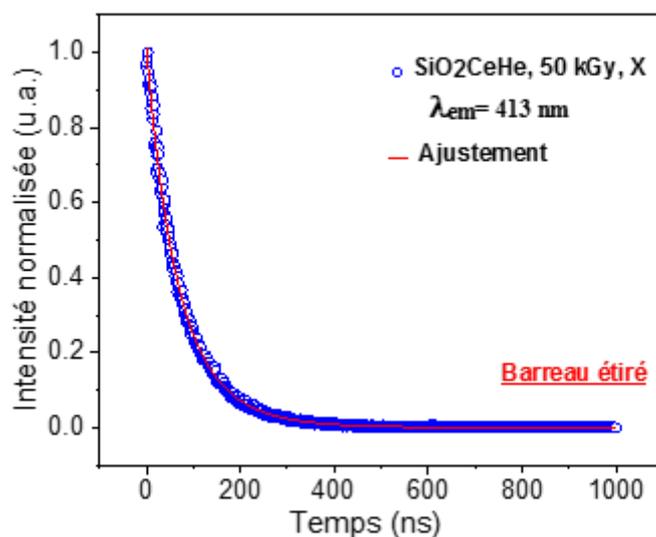


Figure 4.24 : Cinétique de la PL à 413 nm pour le barreau dopé cérium et irradié avec une dose de 50 kGy sous rayons X ($\lambda_{exc} = 296$ nm).

Echantillon	$\lambda_{em} = 413$ nm (3 eV)		$\lambda_{em} = 452$ nm (2,74 eV)		$\lambda_{em} = 503$ nm (2,46 eV)	
	τ_r (ns)	τ_l (ns)	τ_r (ns)	τ_l (ns)	τ_r (ns)	τ_l (ns)
Barreau SiO ₂ Ce	55	105	58	117	62	131

Tableau 4.3 : Temps de décroissance d'un barreau de silice dopé au Ce irradié avec une dose de 50 kGy.

Les valeurs trouvées pour τ_r et τ_l restent de l'ordre de quelques dizaines de ns et de 100 ns, respectivement, attribuables par conséquent à Ce^{3+} . Elles sont toutes légèrement plus élevées que celles mesurées sur un échantillon massif non irradié (cf **Tableau 4.1**) mais cette différence peut provenir soit de l'irradiation X, soit de l'étirage sous forme de barreau. Des mesures complémentaires sont donc nécessaires pour trancher la question.

IV.3.3.2 Rendement quantique de photoluminescence

Le rendement quantique maximal d'un échantillon dopé au cérium et irradié avec une dose de 8,8 MGy sous rayons X vaut 7,58 % (**Figure 4.25**).

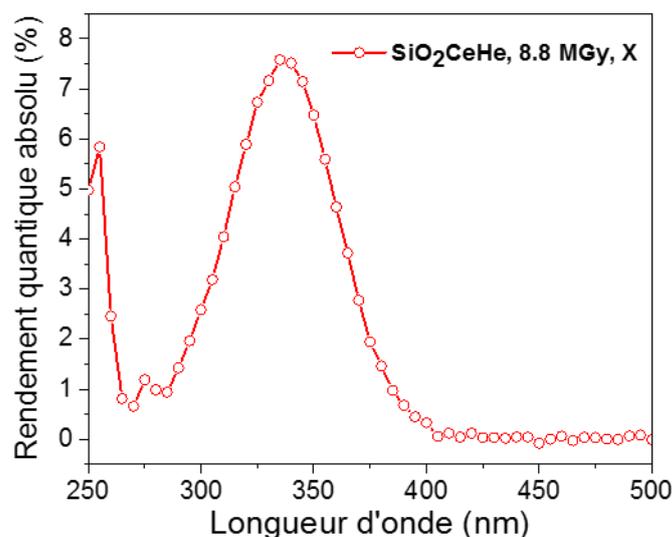


Figure 4.25 : Rendement quantique de PL de SiO_2Ce irradié sous rayons X avec une dose de 8,8 MGy.

Cette chute du rendement pourrait être attribuée à l'apparition des défauts E' qui sont visibles en absorption. D'autre part, par comparaison avec les verres dopés au cuivre soumis à des doses plus faibles (1 MGy) et étudiés au chapitre III (rendement $< 5\%$), la chute du rendement quantique dans les verres dopés cérium paraît modeste. Cela peut provenir de l'apparition des défauts HC_1 et HC_2 dans les verres dopés cuivre, défauts qui n'ont pas été observés dans les verres dopés cérium. En fait, il est connu que le cérium stabilise plus les verres que d'autres dopants. Ces ions augmentent la résistance de la matrice au rayonnement, ce qui est un facteur essentiel lorsque l'on travaille dans des conditions sévères [181].

IV.4 INFLUENCE DES IRRADIATIONS γ SUR LES PROPRIETES OPTIQUES

IV.4.1 Spectroscopie d'absorption

Dans la **Figure 4.26** sont montrés les spectres d'absorption d'un verre de silice SiO_2Ce avant et après avoir absorbé différentes doses de rayonnement γ . Cet échantillon irradié γ montre aussi

une augmentation évidente du coefficient d'absorption à 4,67 eV (265 nm), de façon similaire à ce qui se passe pour des échantillons irradiés X en augmentant la dose déposée. De ce fait, on peut conclure qu'on a les mêmes mécanismes de génération des défauts sous rayons X ou γ .

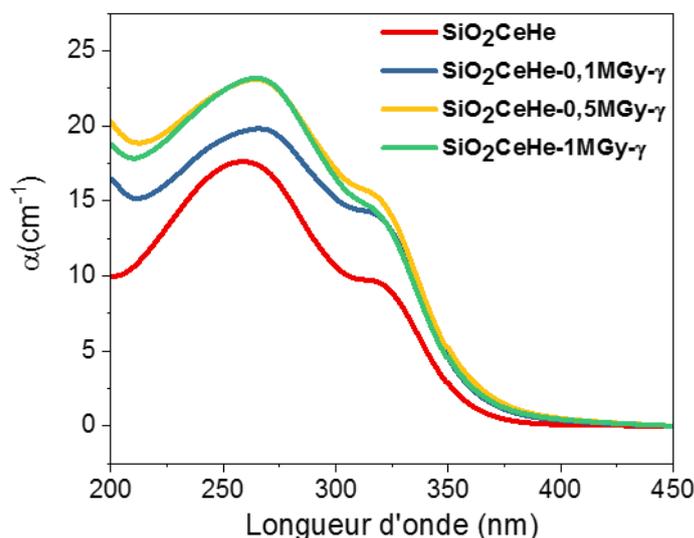


Figure 4.26 : Spectres d'absorption d'un échantillon SiO_2CeHe irradié γ à différentes doses.

IV.5 DOSIMETRIE SOUS RAYONS X

Dans cette partie, nous passons à l'étude concernant la dosimétrie sous rayonnements X. Un travail, similaire à celui du chapitre III, a été effectué avec le barreau étiré dopé Ce.

IV.5.1 Radioluminescence

IV.5.1.1 Comparaison entre les spectres de RL et de PL

La **Figure 4.27** présente le spectre d'émission sous rayonnement X (RL) et le spectre de photoluminescence sous excitation laser à 351 nm. Les 2 spectres RL et PL présentent une bande ayant un maximum autour de 2,62 eV (473 nm) et de 2,67 eV (464 nm) avec des largeurs totales à mi-hauteur de 0,77 eV et 0,65 eV respectivement. Cette bande est évidemment asymétrique. Elle est attribuée [78] à la transition dipolaire électrique autorisée 5d-4f de Ce^{3+} et peut être décomposée en deux composantes gaussiennes (G1 et G2), avec des positions en énergie à 2,54 et 2,75 eV, respectivement (**Figure 4.28 (a) et (b)**). Ces deux valeurs sont attribuées à la division du niveau fondamental 4f en deux sous-niveaux par interaction spin-orbite [184]. L'effet de cette dégénérescence, indépendamment de l'excitation (UV ou rayons X), est cependant plus faible que celui mentionné dans la référence [184]. D'autre part, le léger décalage d'énergie entre les deux spectres (RL et PL) peut être attribué aux différentes caractéristiques des composantes gaussiennes G1 et G2. En effet, les valeurs du rapport entre les surfaces des sous-bandes G1/G2 sont respectivement de 1,45 et 0,94 pour les spectres de RL et de PL. Ce résultat pourrait être lié aux différents mécanismes d'excitation-émission dans les processus de PL et de RL. Dans le cas de la PL, les ions cérium sont immédiatement excités par l'énergie des photons incidents. Dans le cas de la RL, par contre, sous RX, certains défauts

sont générés, lesquels sont des pièges à trous situés au voisinage énergétique de G2. De ce fait, le remplissage de G1 est privilégié et l'intensité relative correspondante augmente.

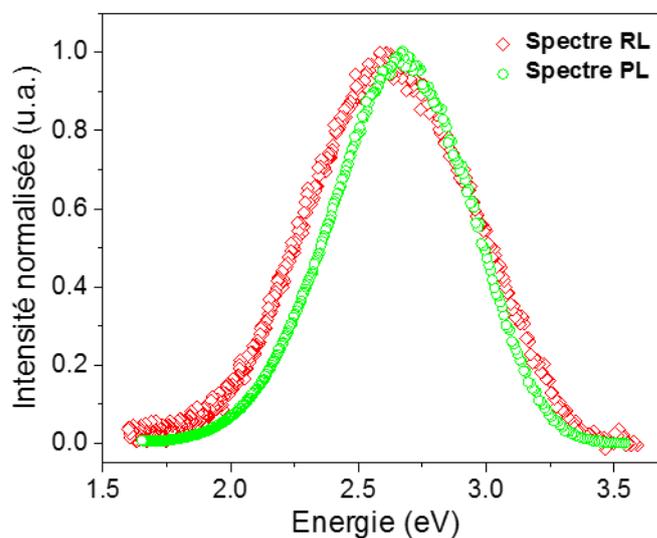


Figure 4.27 : Spectres normalisés de RL et de PL (sous excitation laser à 351 nm) d'un barreau de silice dopée Ce.

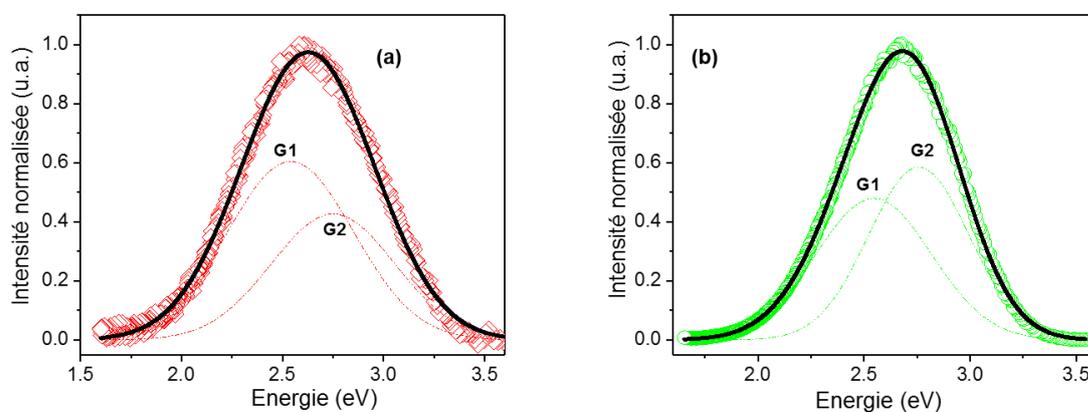


Figure 4.28 : La décomposition des spectres de RL (a) et de PL (b) en deux composantes Gaussiennes G1 et G2.

IV.5.1.2 Evolution des spectres de RL avec le débit de dose

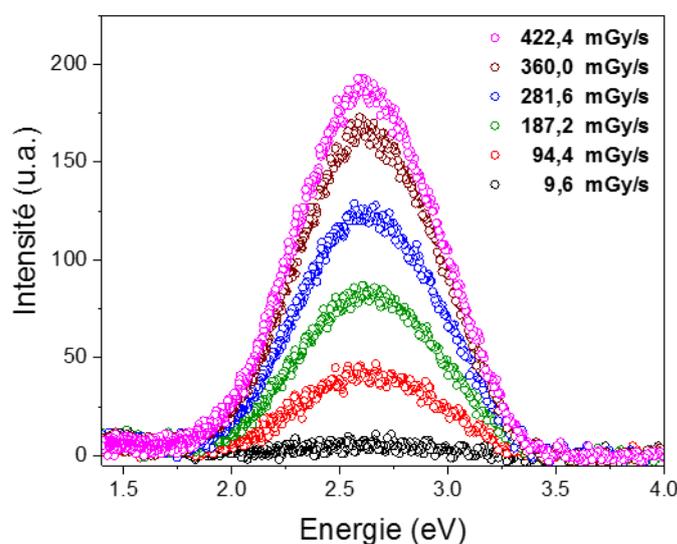


Figure 4.29 : Spectres de RL d'un barreau dopé Ce obtenus sous rayons X avec différents débits de dose.

La **Figure 4.29** montre les spectres de RL du barreau dopé Ce sous irradiation X pour différents débits de dose. Comme prévu, la surface intégrée sous la bande ainsi que le maximum de la bande de RL augmentent de façon linéaire avec le débit de dose (voir **Figure 4.30**) dans la plage de débit de dose étudiée, c'est-à-dire au moins jusqu'à 420 mGy/s (SiO_2).

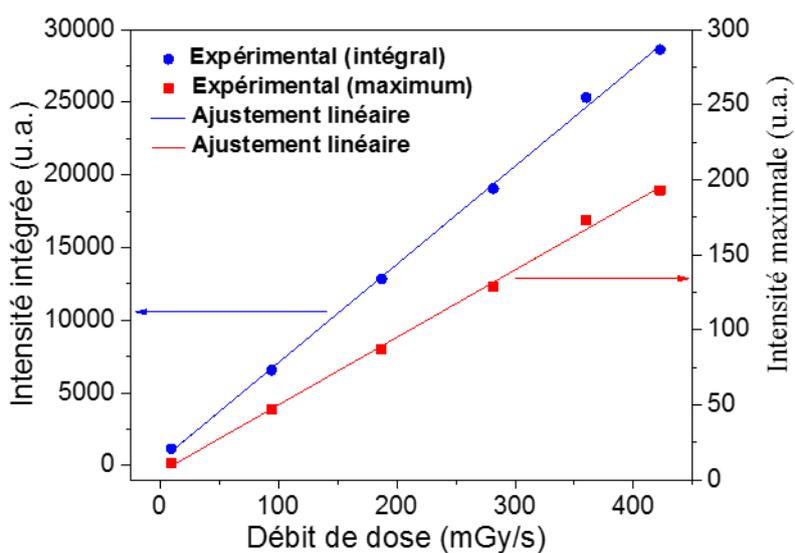


Figure 4.30 : Evolution du spectre intégré et du maximum en fonction du débit de dose pour le barreau dopé Ce.

IV.5.1.3 Linéarité du signal de RL

La **Figure 4.31** montre la dynamique caractéristique de l'intensité du signal RL collectée par le PMT sous un débit de dose de 251 mGy/s, où le bruit de fond, mesuré à l'obscurité sans irradiation, a été soustrait. Cette réponse montre une reproductibilité élevée : répéter les mesures plusieurs fois conduit à des variations inférieures à 1 % de la tension moyenne. Lorsque les irradiations X commencent, le signal RL augmente d'abord pendant quelques secondes, pour finalement tendre vers un plateau.

La **Figure 4.32** illustre la dépendance linéaire du signal RL mesuré par le PMT avec le débit de dose dans la gamme explorée entre 26 et 1187 mGy/s. Ce résultat est très prometteur car la reproductibilité de cette tendance est assez bonne et la plage de linéarité est plus grande que celle rapportée avec certaines fibres de silice dopé cérium. Par exemple, une dépendance linéaire de l'intensité RL en fonction du débit de dose a été trouvée pour une fibre de SiO₂ dopée Ce³⁺ sous photons X jusqu'à 40 mGy/s seulement [78].

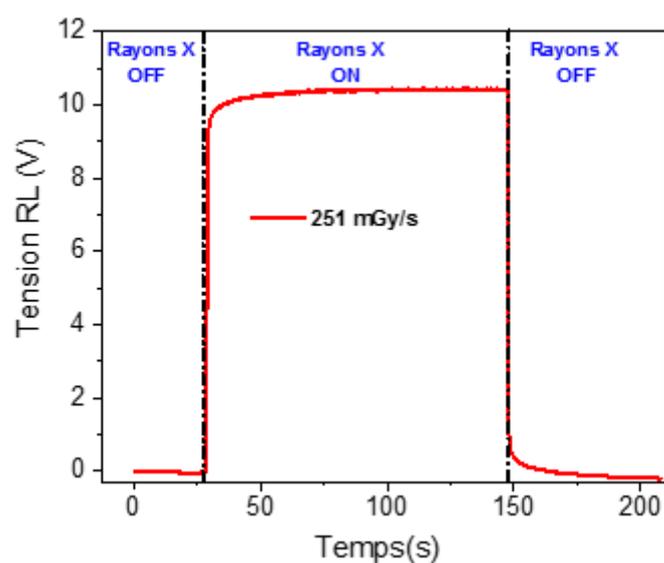


Figure 4.31 : Le signal de RL sous rayons X pour un débit de dose de 251 mGy/s.

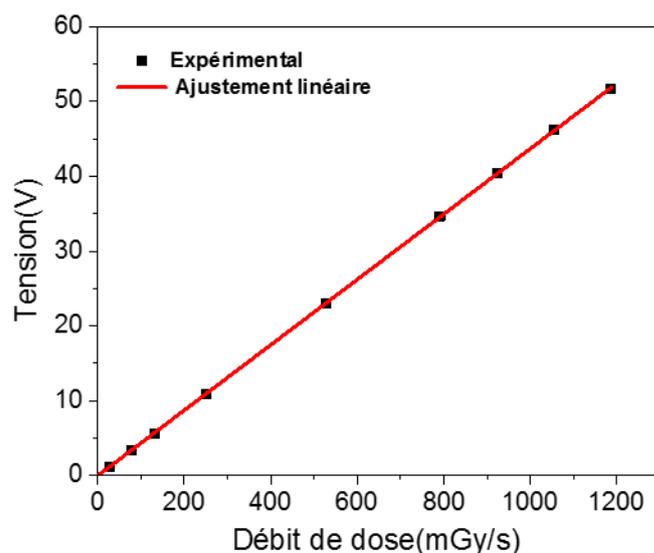


Figure 4.32 : Réponse du barreau dopé au Ce à différents débits de dose. Les points présentent le signal RL pris sur le plateau après une soustraction du bruit de fond.

IV.5.2 Luminescence optiquement stimulée

IV.5.2.1 Linéarité du signal d'OSL en fonction de la dose

Lorsque le barreau est exposé au rayonnement, des électrons et des trous libres sont créés mais certains d'entre eux sont aussi piégés à des niveaux d'énergie métastables dans la bande interdite de la matrice. Ces niveaux d'énergie sont attribués soit à des défauts intrinsèques de la matrice de silice, soit aux ions dopants. Lorsque l'irradiation est arrêtée, le verre est éclairé en utilisant la diode laser à 660 nm à travers la fibre optique dédiée, de manière à libérer les électrons piégés qui sont alors stimulés dans la bande de conduction. Ces électrons libérés sont ensuite autorisés à se recombiner avec des trous aux centres de recombinaison pour générer le signal OSL [209]. Il est connu dans la littérature que l'ion Ce^{3+} se comporte comme un centre de recombinaison pour les porteurs créés lors de l'irradiation [182].

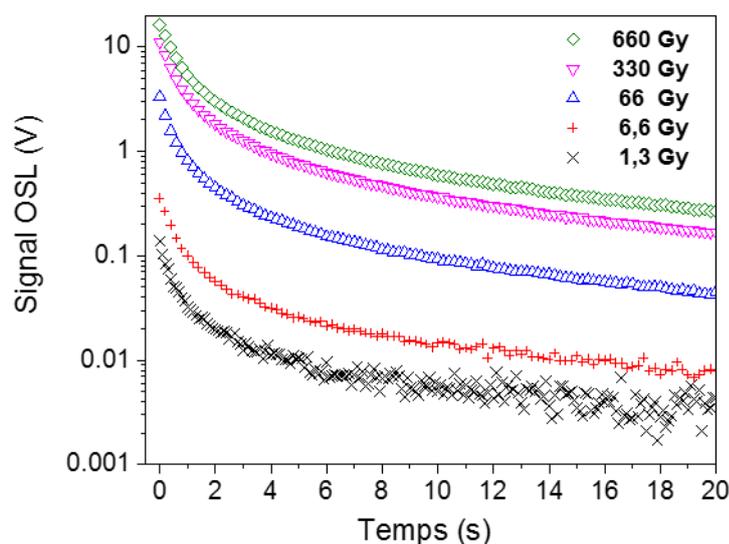


Figure 4.33 : Courbes de décroissance d'OSL pour différents temps d'exposition aux rayons X à un débit de dose de 660 mGy/s (silice) après stimulation avec une diode laser à $\lambda = 660$ nm.

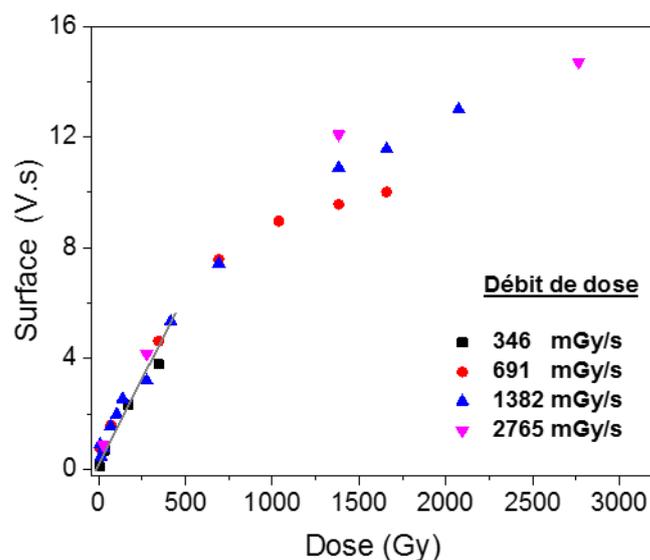


Figure 4.34 : Réponse à la dose du signal OSL obtenu avec différents débits de dose. Chaque point représente la réponse totale intégrée sous stimulation laser et après irradiation aux rayons X de l'échantillon dopé au Ce.

La **Figure 4.33** représente les courbes de décroissance de l'OSL de l'échantillon dopé Ce sous stimulation à 660 nm, enregistrées immédiatement (2 s) après exposition aux rayons X à un débit de dose de 660 mGy/s (SiO_2) pour différentes durées. La **Figure 4.34** illustre le signal OSL intégré par rapport à la dose de rayons X accumulée, pour des doses comprises entre 3,5 Gy et 2765 Gy (SiO_2).

Pour analyser cette réponse, la courbe de décroissance d'OSL a été intégrée sur l'ensemble de l'intervalle de temps jusqu'à la stabilisation du signal, après avoir soustrait le bruit de fond et le signal résiduel du laser stimulant. Ainsi, cet intervalle de temps doit être suffisamment long pour réaliser un dépiégeage total. En conséquence, cet intervalle dépend de la dose déposée puisque le comportement asymptotique du signal est atteint à différents moments en fonction de cette dose. La **Figure 4.34** montre une dépendance linéaire du signal OSL avec la dose de rayons X jusqu'à 500 Gy, indépendamment du débit de dose. Pour les doses supérieures à 500 Gy, le signal OSL atteint un comportement non linéaire mais ne sature pas complètement jusqu'à 2,7 kGy. De plus, dans la zone non linéaire correspondant aux doses les plus élevées, la réponse semble dépendre du débit de dose. En effet, pour une dose cumulée donnée, le signal OSL est d'autant plus faible que le débit de dose est faible. Ce résultat est cohérent avec le *fading* thermique du signal (**Figure 4.37**: voir section IV.5.2.3) car pendant les longs temps d'irradiation, le remplissage des pièges et le *fading* se produisent simultanément [85].

IV.5.2.2 Cinétique du signal d'OSL

La **Figure 4.35** montre les profils de décroissance de l'OSL du barreau dopé Ce après deux temps d'exposition différents à un débit de dose de 660 mGy/s. Les courbes de décroissance de l'OSL, après irradiation X à toutes les doses déposées, sont bien approximées par une somme de trois fonctions de décroissance exponentielle:

$$I = A_r e^{-t/\tau_r} + A_m e^{-t/\tau_m} + A_l e^{-t/\tau_l}$$

où A_r (τ_r), A_m (τ_m) et A_l (τ_l) sont les amplitudes (temps de déclin) de la composante rapide, moyenne et lente respectivement. Deux interprétations possibles peuvent être données pour l'existence de ces trois contributions à la relaxation de l'OSL [210]. La première implique un seul piège avec une seule probabilité de transition, mais comprenant un re-piégeage significatif, de sorte que la décroissance OSL ne peut pas être ajustée par une seule fonction exponentielle. La deuxième interprétation considère que la décroissance OSL résulte de la libération de charges provenant de plusieurs niveaux de pièges ayant des énergies d'activation thermique différentes et considérant que le phénomène de re-piégeage est négligeable.

Dans notre cas, les temps de décroissance dérivés sont résumés dans le **Tableau 4.4** pour le régime linéaire (100 s, 66 Gy) et dans le régime de saturation (1000 s, 660 Gy). Les constantes de temps les plus courtes et intermédiaires obtenues à partir de cet ajustement augmentent significativement avec la dose déposée, contrairement à la constante de temps la plus longue qui reste du même ordre. Quoi qu'il en soit, les temps de décroissance augmentent globalement avec la dose accumulée. Ce résultat pourrait être lié à des phénomènes de re-piégeage pendant la durée d'irradiation plus longue requise pour atteindre la dose la plus élevée. Cependant, à ce stade, nous ne pouvons absolument pas attribuer chaque temps de décroissance à un type de piège spécifique et défini. Cela nécessitera des résultats expérimentaux complémentaires (tels que la TL) et une étude théorique approfondie.

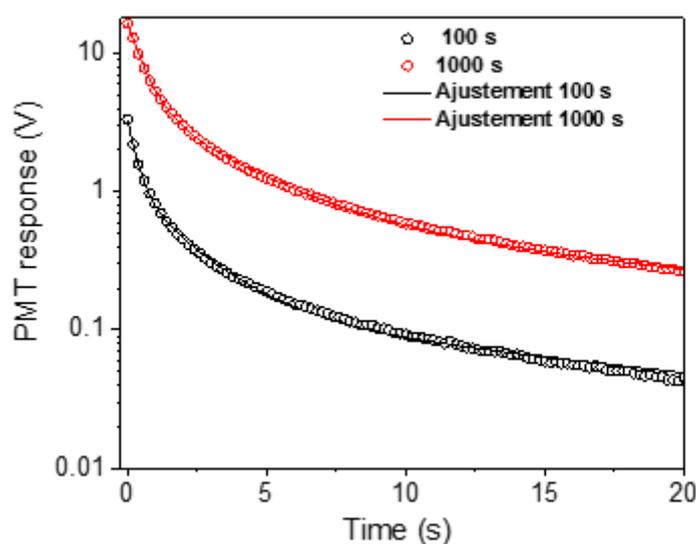


Figure 4.35 : Courbes de décroissance d’OSL après expositions aux rayons X avec une dose accumulée de 66 Gy et de 660 Gy avec un débit de dose de 660 mGy/s. Les lignes présentent l’ajustement avec 3-exponentielles.

		<i>Rapide</i>	<i>Moyen</i>	<i>Lent</i>
66 Gy	τ (s)	0,3	2,0	19,5
	Contribution (%)	69	27	4
660 Gy	τ (s)	0,6	3,1	21,9
	Contribution (%)	73	23	4

Tableau 4.4 : Différents temps de décroissance du signal OSL pour différentes doses.

IV.5.2.3 *Fading* du signal d’OSL

La stabilité du signal OSL dans le temps constitue un critère important pour la dosimétrie. Dans de nombreux cas et à température ambiante, les porteurs de charges peuvent être libérés thermiquement des pièges pour subir une recombinaison, réduisant ainsi le signal anticipé qui est lié au nombre de porteurs piégés. Le temps écoulé entre la fin de l’excitation par le rayonnement ionisant et la lecture a un effet sur le signal mesuré [74, 211]. Ce phénomène a été rapporté par un certain nombre d’auteurs et dans plusieurs matériaux (**Figure 4.36**).

La **Figure 4.37** présente un exemple de ce phénomène de *fading* du signal OSL à température ambiante pour une dose cumulée de 26,4 Gy où les données sont normalisées à la réponse obtenue directement après la fin de l’exposition au rayonnement. Comme on peut le voir, une

perte de signal d'environ 53 % se produit après six minutes. Après ce temps, le signal reste stable, ce qui signifie que le dépeuplement spontané des niveaux piégés semble être terminé. Par conséquent, on peut dire que notre silice dopée Ce subit un *fading* plutôt fort mais à "court terme", par rapport à d'autres matériaux OSL. En effet, par exemple, un cristal de $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$ a montré un *fading* de 10 % après 24 heures [212]. En outre, il a été montré que pour un film d'orthosilicate de lutétium cristallin dopé au cérium, 85 % du signal OSL initial reste après 18 h [74]. De plus, des *fadings* non significatifs (1,8 % après trois semaines) ont été observés dans des films d' $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ utilisés pour la dosimétrie de photons et d'électrons [211]. Bien que dans tous ces travaux précédents, le phénomène de *fading* semble limité, les mesures concernent à chaque fois les "temps long". Dans chaque cas, les auteurs n'ont pas précisé s'ils ont observé un *fading* de courte durée, ni d'ailleurs le temps de démarrage pour la mesure de ce *fading* après la fin de l'irradiation, lequel temps n'est probablement pas nul. À notre connaissance, ce travail est le premier à étudier les phénomènes du *fading* thermique à court et à moyen terme en utilisant une configuration fibrée qui permet de sonder le phénomène en prenant vraiment comme référence de temps la fin de l'irradiation X. Les *fadings* à long terme seront étudiés dans de futurs travaux afin de comprendre la stabilité de la réponse optique du matériau.

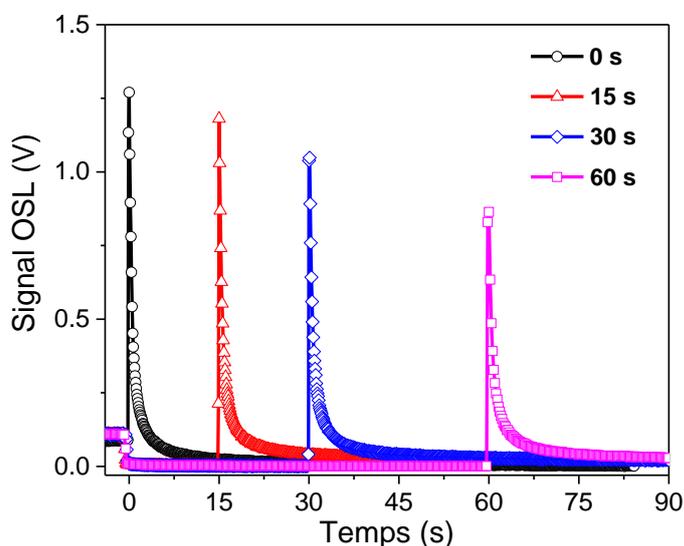


Figure 4.36 : Signal OSL pour différents délais entre la fin de l'irradiation X et la stimulation optique.

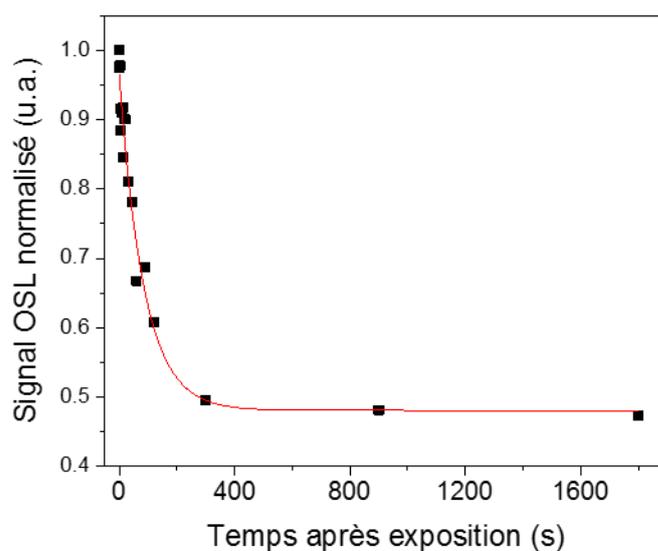


Figure 4.37 : Diminution du signal OSL intégré après irradiation pour une dose cumulée de 26,4 Gy.

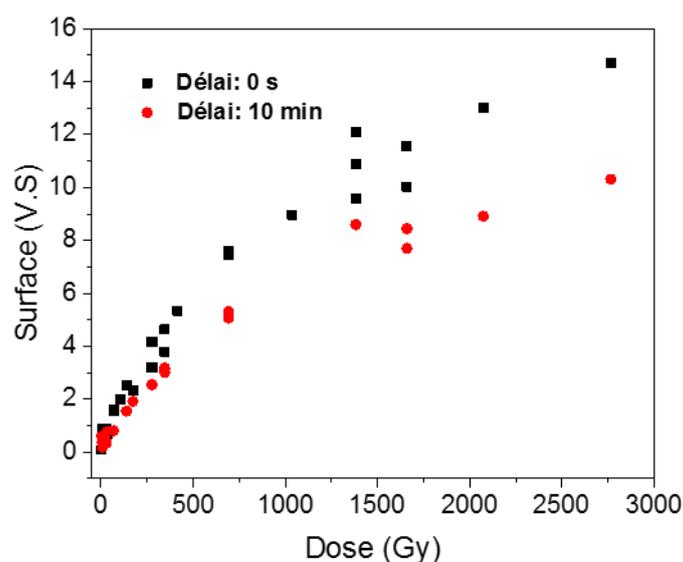


Figure 4.38 : Réponse OSL après 0s et 10 min de délai.

La **Figure 4.38** montre que, malgré ce phénomène de *fading*, les réponses OSL juste après l'irradiation et après 10 min sont similaires. Notamment, il est évident qu'on a toujours une linéarité de la réponse jusqu'à environ 500 Gy, même si on a une perte du signal après 10 minutes.

IV.6 THERMOLUMINESCENCE

La **Figure 4.39** représente le thermogramme d'un verre dopé cérium. Il est caractérisé par la présence de deux pics principaux à environ 69°C et 197°C.

En utilisant la méthode dénommée *Initial rise*, les profondeurs des niveaux pièges du verre dopé cérium ont été déterminées expérimentalement. Il s'agit d'un continuum de niveaux qui se trouvent entre 0,95 eV et 1,55 eV en raison du caractère amorphe des verres. Les principaux niveaux pièges qui participent à la thermoluminescence sont situés à 1 eV et 1,3-1,4 eV sous la bande de conduction, correspondant aux maxima du thermogramme.

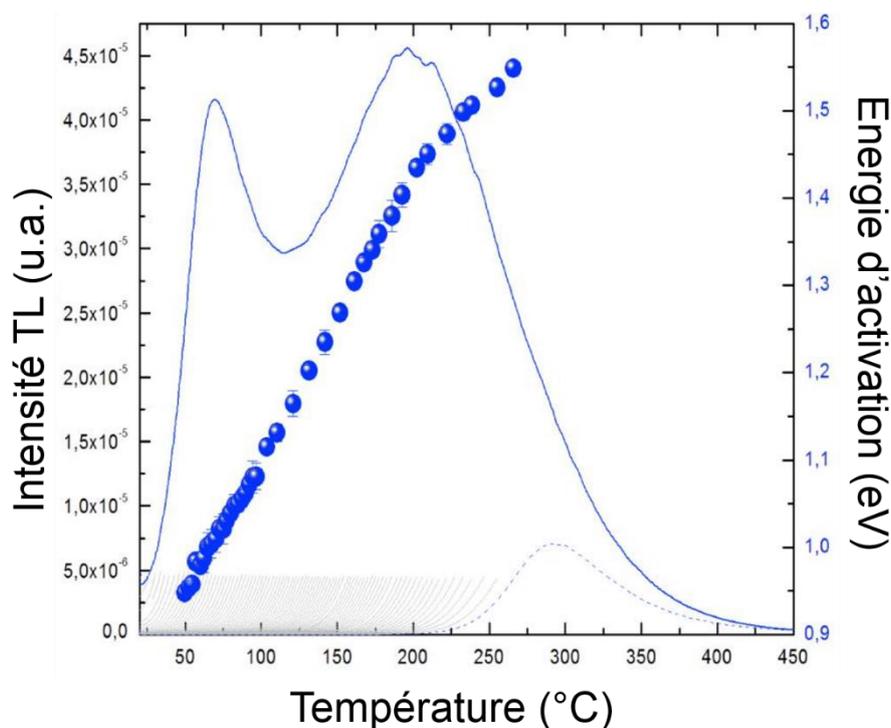


Figure 4.39 : Thermogramme d'un verre dopé Ce obtenu après irradiation sous faisceau de rayons X à la température ambiante, montées successives de la méthode *Initial rise* et énergies d'activation de l'échantillon.

IV.7 SIMULATION

IV.7.1 Simulation du thermogramme

Dans l'étude de la thermoluminescence, on peut s'intéresser aux valeurs des paramètres de piégeage. Ces paramètres et la relation entre eux sont importants pour déterminer les températures des pics TL, leur dépendance à la dose ainsi que d'autres propriétés, en particulier leur stabilité à température ambiante. Les principaux paramètres mentionnés dans la littérature sont l'énergie d'activation, le facteur de fréquence et les coefficients de probabilité de recombinaison et de piégeage. L'énergie d'activation est l'énergie nécessaire pour libérer thermiquement un électron piégé et l'envoyer dans la bande de conduction [213]. Afin de simuler le thermogramme, nous avons fixé quelques paramètres en laissant libres les autres.

Afin de calculer la concentration des niveaux pièges ainsi que les centres de recombinaison, on a considéré que les Ce^{4+} forment les niveaux pièges des électrons et que les Ce^{3+} sont les centres de recombinaison. En fait, un rapport de concentration molaire ($[\text{Ce}^{3+}]/[\text{Ce}^{4+}]$) d'environ 5,5 a également été estimé pour l'échantillon de SiO_2CeHe . En utilisant la densité du verre ($2,2 \text{ g.cm}^{-3}$

³), la concentration massique en Ce (0,07 wt%) déterminée par microsonde, on a pu déterminer une concentration $2,1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ et $1,15 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ pour les ions Ce^{4+} et Ce^{3+} respectivement. Le facteur de fréquence a été déterminé d'après la formule :

$$s = \frac{\beta E}{kT_m^2} \exp\left(\frac{E}{kT_m}\right)$$

Avec E : énergie du piège en dessous de la bande de conduction obtenu par la méthode *d'Initial rise*.

T_m : température maximale du pic de TL

β : taux de chauffage

Pour simuler le thermogramme, nous avons considéré 2 niveaux pièges (de populations n_1 et n_2 , d'énergies E_1 et E_2 déterminées par la méthode *Initial Rise*) et 1 centre de recombinaison, de population m (**Figure 4.40**).

L'ensemble des équations différentielles régissant le modèle cinétique durant les différentes étapes sont les suivantes :

$$\frac{dn_c}{dt} = X - n_c (N_1 - n_1)A_1 + n_1 s_1 e^{\left(\frac{-E_1}{kT}\right)} - n_c (N_2 - n_2)A_2 + n_2 s_2 e^{\left(\frac{-E_2}{kT}\right)} - n_c A_3 m \quad (1)$$

$$\frac{dn_1}{dt} = n_c (N_1 - n_1)A_1 - n_1 s_1 e^{\left(\frac{-E_1}{kT}\right)} \quad (2)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = n_c (N_2 - n_2)A_2 - n_2 s_2 e^{\left(\frac{-E_2}{kT}\right)} \quad (3)$$

$$\frac{dn_v}{dt} = X - n_v (M - m)A_4 \quad (4)$$

$$\frac{dm}{dt} = n_v (M - m)A_4 - n_c A_3 m \quad (5)$$

$$n_c + n_1 + n_2 = n_v + m \quad (6)$$

où A_1 et A_2 sont les probabilités de transition de l'électron de la bande de conduction vers les 2 niveaux pièges n_1 et n_2 . A_3 et A_4 sont les probabilités de transition de l'électron de la bande de conduction et de la bande de valence vers le centre de recombinaison respectivement.

N_1 et N_2 : Concentration en niveaux pièges 1 et 2 respectivement

M : Concentration en centres de recombinaison

n_c : Concentration instantanée des électrons dans la bande de conduction

n_v : Concentration instantanée de trous dans la bande de valence

n_1 : Concentration instantanée des électrons dans le niveau piège 1

n_2 : Concentration instantanée des électrons dans le niveau piège 2

m : Concentration instantanée des trous dans le centre de recombinaison

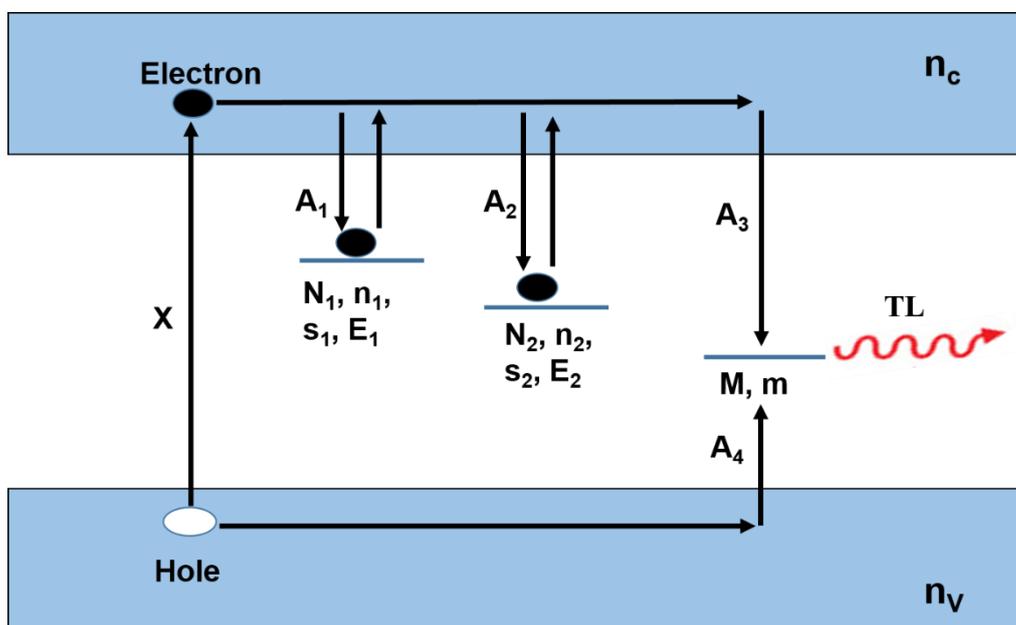


Figure 4.40 : Diagramme énergétique du modèle utilisé pour la thermoluminescence avec 2 niveaux pièges et un centre de recombinaison.

Les équations (1) et (6) régissent les trois étapes du processus. Pendant l'excitation, une température ambiante constante est utilisée et la valeur de X est associée au débit de dose. Dans la deuxième étape de relaxation, la température est toujours maintenue constante et X vaut zéro. Les valeurs finales des concentrations dans les niveaux dans la phase d'excitation sont utilisées comme valeurs initiales de la phase de relaxation et le processus se poursuit jusqu'à ce que n_c et n_v tendent vers zéro. Enfin, les valeurs finales de la relaxation sont utilisées comme valeurs initiales pour l'étape de chauffage. Pendant cette phase, les équations sont résolues, toujours avec $X = 0$ en utilisant une fonction de chauffage linéaire $T = T_0 + \beta t$ où T_0 est la température absolue initiale, T la température absolue variable, t (en s) est le temps et β (en K/s) est le taux de chauffage constant.

L'échantillon a été irradié avec un débit de 2,314 kGy/min pendant 1 minute. Puis, il a été chauffé avec une vitesse de chauffe de 1 K/s. Comme on considère 2 niveaux pièges d'énergies

E_1 et E_2 , nous devons calculer 2 facteurs de fréquences, notés s_1 et s_2 . La valeur de X a été déterminée en utilisant la formule détaillée dans le chapitre I (section I.3.3). Tous les paramètres fixes utilisés dans cette simulation sont présentés dans le **Tableau 4.5**.

<i>Paramètre</i>	<i>Valeur</i>
X	$3,26 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}/\text{s}$
E_1	1 eV
E_2	1,3 eV
s_1	$2,88 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$
s_2	$3,4 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$
N_1	$1,05 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$
N_2	$1,05 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$
M	$1,15 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
T	300 K
k	$8,617330 \times 10^{-5} \text{ eV.K}^{-1}$

Tableau 4.5 : Les paramètres fixes utilisés pour la résolution des équations différentielles.

Les résultats d'une telle simulation, avec les paramètres choisis, sont montrés dans la **Figure 4.41**. Conformément au thermogramme expérimental, la courbe de simulation présente 2 bandes correspondant à 2 niveaux pièges.

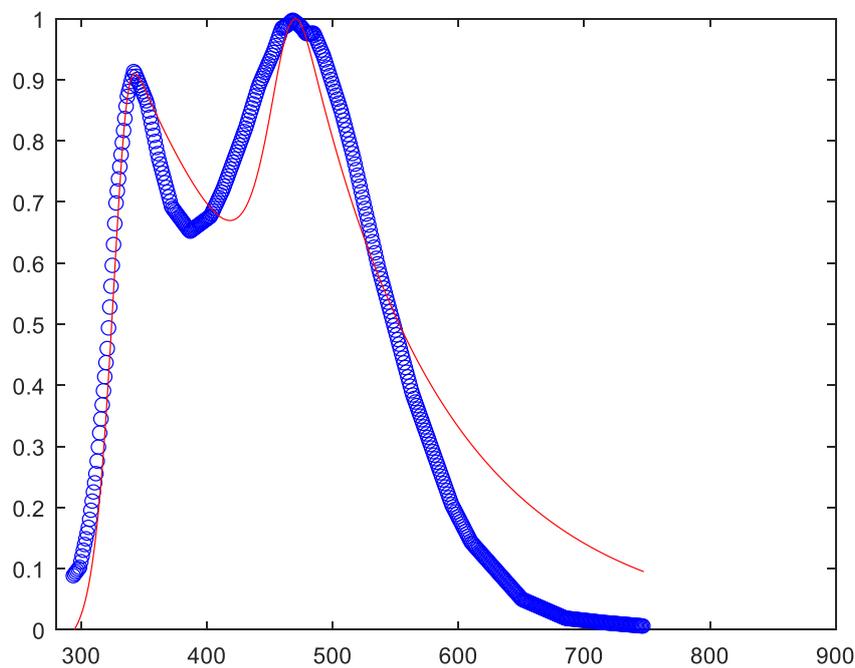


Figure 4.41 : Comparaison entre les valeurs expérimentales (cercle) et la simulation (ligne) du thermogramme d'un échantillon SiO_2CeHe .

Comme paramètres ajustables, nous obtenons des valeurs de probabilité de transition : $A_1 = 10^{-21} \text{ cm}^3/\text{s}$; $A_2 = 10^{-21} \text{ cm}^3/\text{s}$; $A_3 = 10^{-19} \text{ cm}^3/\text{s}$; $A_4 = 10^{-21} \text{ cm}^3/\text{s}$.

Il est cependant remarquable que le résultat la simulation n'épouse pas exactement les données expérimentales. On peut expliquer cela par le fait que ces échantillons ne sont pas des cristaux. Prendre comme énergies d'activation des valeurs discrètes peut dès lors constituer une erreur. Afin de parfaire le modèle, il faudrait plutôt choisir une distribution énergétiques de niveaux pièges, ce qui compliquerait beaucoup les calculs.

IV.7.2 Simulation du signal de radioluminescence

Dans la simulation de la radioluminescence, on considère qu'un seul niveau piège participe à ce phénomène. En effet, dans ce processus de RL, les électrons activés dans la bande de conduction peuvent éventuellement transiter par un niveau peu profond. C'est pourquoi le niveau le moins profond déterminé par TL est inclus dans le modèle décrit au chapitre I.

<i>Paramètre</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
<i>X</i>	$7 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}/\text{s}$	$2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}/\text{s}$	$1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}/\text{s}$
<i>E₁</i>	1 eV	1 eV	1 eV
<i>s</i>	$2,88 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$	$2,88 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$	$2,88 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$
<i>N</i>	$9,65 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	$9,65 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	$9,65 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$
<i>M</i>	$1,17 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	$1,17 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	$1,17 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
<i>T</i>	300 K	300 K	300 K
<i>k</i>	$8,617330 \times 10^{-5} \text{ eV.K}^{-1}$	$8,617330 \times 10^{-5} \text{ eV.K}^{-1}$	$8,617330 \times 10^{-5} \text{ eV.K}^{-1}$

Tableau 4.6 : Les paramètres fixes utilisés pour la simulation de la radioluminescence.

Afin d'extraire les probabilités de transition électroniques A_1 , A_2 et A_3 et d'estimer l'influence du débit de dose sur ces paramètres, la croissance du signal RL (lors de l'irradiation) a été simulée par un programme sous Matlab. Les paramètres fixes utilisés lors de la simulation sont présentés dans le **Tableau 4.6** pour les trois cas différents, lesquels correspondent à trois différents débits de doses (79 mGy/s, 251 mGy/s, 1186 mGy/s). La **Figure 4.42** montre le résultat des simulations en comparaison avec les points expérimentaux.

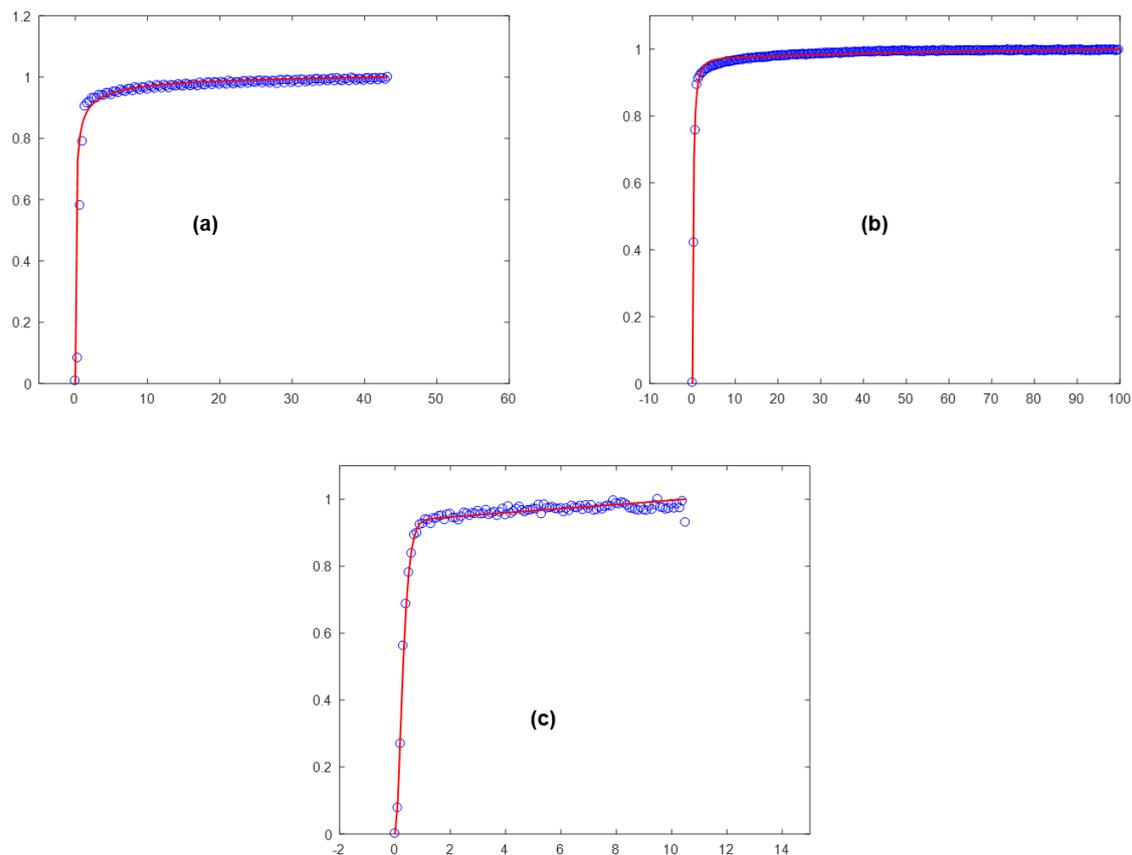


Figure 4.42 : Résultats expérimentaux (cercles bleus) et simulation (ligne rouge) du signal de radioluminescence pour un débit de 79 mGy/s (a), 251 mGy/s (b), 1186 mGy/s (c) (silice).

Le rapport $\frac{A_1}{A_2}$ obtenu, qui représente la probabilité relative de piégeage des électrons, se situe entre 10^{-4} et 10^{-5} . Ce résultat est en accord avec celui de Moretti et *al.* [182] qui ont étudié et simulé la radioluminescence dans un cristal $\text{YPO}_4:\text{Ce, Nd}$ à différentes températures, trouvant un rapport de l'ordre de $2 \cdot 10^{-5}$ à température ambiante.

Notre résultat est donc qualitativement très acceptable (qualité de l'ajustement aux données expérimentales) et quantitativement cohérent, alors même que le modèle est très simplifié. En effet, il convient de mentionner que ce modèle ne permet pas encore de simuler la décroissance de la RL de façon correcte. Il est par conséquent en cours d'amélioration pour prendre en compte davantage de niveaux pièges ainsi que des phénomènes de repiégeage, ce qui sera plus adapté à nos verres. La plupart des simulations réalisées par d'autres groupes de recherche [85, 87, 182, 214, 215] concernent des cristaux et non pas des verres amorphes, ce qui simplifie le travail car la population des pièges à porteurs peut alors réellement se réduire à quelques niveaux discrets.

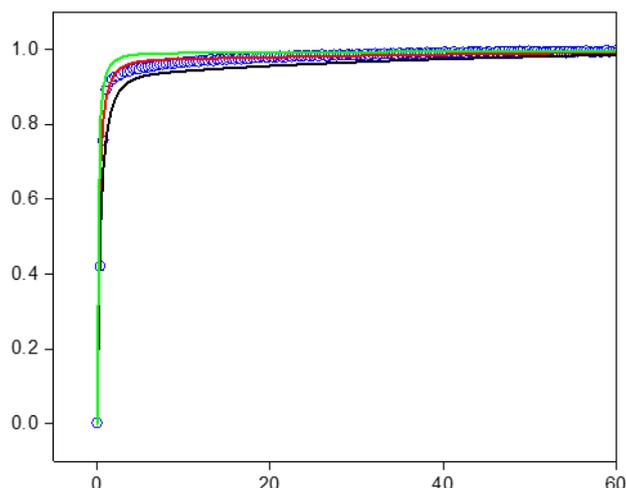


Figure 4.43 : Etude la sensibilité du modèle aux probabilités de transitions A_1 , A_2 et A_3 . Les résultats expérimentaux sont représentés par les cercles bleus et l'ajustement par le modèle utilisant les valeurs optimales A_1 , A_2 , A_3 est représenté par une ligne rouge. Les lignes noires et vertes sont attribuées à des valeurs du $\log(A_1)$ diminuées ou augmentées de 0,3 respectivement.

Afin d'estimer les incertitudes sur les paramètres de transition obtenus par la simulation, nous avons procédé comme suit : à partir des valeurs issues de l'ajustement initial sur les données expérimentales, nous avons fait varier un des 3 paramètres d'une faible valeur afin de constater son impact sur la courbe simulée. L'incertitude est alors estimée comme la plus petite variation de ce paramètre qui écarte la courbe des données expérimentales de manière visible. La **Figure 4.43** présente un exemple de cet essai en fixant les valeurs de A_2 et de A_3 . La ligne rouge présente les résultats obtenus avec l'ajustement idéal, soit avec $A_1 = 10^{-19}$, $A_2 = 10^{-15}$ et $A_3 = 10^{-10}$. Les lignes noires et vertes sont attribuées à des valeurs du $\log(A_1)$ diminuées ou augmentées de 0,3 respectivement. On voit que celles-ci n'épousent plus les points expérimentaux. Il faut préciser qu'une variation plus faible du paramètre $\log(A_1)$ (par exemple, une variation de 0,2) conduit à une courbe qui épouse encore les points expérimentaux. Ainsi, l'incertitude sur $\log(A_1)$ peut être estimée à 0,3. De la même façon, en fixant A_1 et A_3 et en faisant varier A_2 , l'incertitude sur $\log(A_2)$ a pu être estimée à 0,2. Par contre, l'incertitude sur le $\log(A_3)$ a été estimée à 9, soit 90% de variation possible, ce qui est énorme. Moretti et *al.*[182] ont expliqué cette indépendance de la RL vis-à-vis du paramètre A_3 par l'absence de ce paramètre dans l'expression directe de l'intensité I (cf eq.8 de la référence [182]). Néanmoins, A_3 désigne une probabilité réelle de passage des trous depuis la bande de valence vers le niveau de recombinaison radiative et ce paramètre intervient bel et bien dans les équations (3) et (4) qui déterminent la population m de ce niveau de recombinaison. A ce titre, le paramètre A_3 a donc une influence indirecte sur l'intensité I , mais notre résultat semble montrer que l'intensité de la RL est peu sensible au nombre de trous présents sur les sites de recombinaison, ceux-ci étant en nombre largement suffisant, alors qu'au contraire, le nombre d'électrons générés est, lui, déterminant pour le processus de relaxation radiative.

IV.8 CONCLUSION

Ce chapitre montre que pour les verres dopés Ce, de même que pour ceux dopés Cu, la densification sous atmosphère neutre (hélium) est prépondérante afin d'optimiser la contenance en ions actifs (Ce^{3+} en l'occurrence). En effet, la densification du xérogel dopé sous atmosphère

d'hélium présente un rapport Ce^{3+}/Ce^{4+} plus élevé que lorsqu'il est densifié sous air, ce qui se traduit par un rendement quantique d'émission PL beaucoup plus élevé dans le visible. L'effet de l'hydrogénation sur les propriétés optiques des verres de silice dopés au cérium n'est pas non plus le même selon que ceux-ci ont été densifiés sous une atmosphère d'hélium ou sous air. Dans le premier cas, après une hydrogénation et un recuit adapté, les ions Ce^{4+} se réduisent davantage, bien que cela n'ait pas une influence notable sur le rendement quantique de luminescence. Une décomposition des bandes d'absorption a permis un calcul du rapport de concentrations $[Ce^{3+}]/[Ce^{4+}] = 5,5$ avant hydrogénation, en considérant que celui-ci devient infini après hydrogénation et traitement à $600^{\circ}C$.

L'ensemble des résultats d'absorption et de PL a permis d'établir un diagramme énergétique des transitions électroniques pour l'ion Ce^{3+} dans la silice sol-gel.

L'exposition de ces verres aux rayonnements ionisants donne lieu à l'apparition d'une bande d'absorption UV qui peut être attribuée aux défauts E'. L'influence de fortes doses de rayons X sur l'émission de Ce^{3+} reste modérée : la forme générale des spectres demeure inchangée avec quelques variations sur les intensités relatives des sous-bandes, les temps de déclin restent de l'ordre de quelques dizaines de ns, jusqu'à 130 ns typiquement. L'efficacité quantique absolue de la PL passe de 32 % à 7,6 % aux très fortes doses, ce qui représente un effet bien moindre en comparaison de celui observé dans les verres dopés Cu.

D'autre part, nous avons présenté les mesures réalisées sous rayonnement X avec un dosimètre à base de verres de silice dopé cérium. Nous avons notamment montré que la RL du verre de silice dopé Ce présente une réponse linéaire, au moins jusqu'au débit de dose de 1,2 Gy/s. Le signal OSL se caractérise également par une réponse linéaire en fonction de la dose, et ce jusqu'à 500 Gy. Ces limites inédites rendent ces matériaux dopés au Ce très prometteurs pour la dosimétrie dans les environnements sévères, même dans les conditions de débits de dose élevés. Parmi les inconvénients, on trouve que les temps de décroissance de l'OSL augmentent globalement avec la dose accumulée. Enfin, un phénomène de *fading* se produit fortement pendant les premières minutes après l'irradiation, réduisant le signal d'OSL de 50 %, ce signal restant stable par la suite.

L'évolution temporelle du signal de radioluminescence sous irradiation X a été simulée à l'aide d'un modèle simple à un piège et un centre de recombinaison. Les résultats de simulation obtenus pour la partie croissante du signal sont en bon accord avec les résultats expérimentaux.

Le thermogramme associé à un échantillon dopé cérium est caractérisé par la présence de deux pics principaux à environ $69^{\circ}C$ et $197^{\circ}C$. Ces deux pics correspondent aux principaux niveaux pièges qui participent à la thermoluminescence (et donc à l'OSL), lesquels sont situés à 1 eV et à 1,3-1,4 eV. Nous avons aussi mis en œuvre un modèle pour simuler ce thermogramme : ce modèle comprend deux niveaux de piégeage et un centre de recombinaison. Même s'il reste qualitatif, ce code reproduit pas assez bien les données expérimentales et constitue une base à améliorer avec, notamment, plus de niveaux pièges.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

De nos jours, les dosimètres existants sont insuffisants pour la surveillance et le contrôle des rayonnements ionisants dans toutes les configurations et surtout en environnement sévère. En dosimétrie optique, les systèmes fibrés permettent de répondre en temps réel à des débits de dose relativement faibles, de réaliser des mesures dans des endroits difficiles d'accès, avec une résolution spatiale intéressante. En radiothérapie par exemple, afin de s'assurer que la dose de rayonnement planifiée est bien conforme à celle donnée lors du traitement, des mesures de contrôles de qualité s'imposent, nécessitant des détecteurs de plus en plus petits pour s'adapter aux nouvelles conditions de traitement. Par ailleurs, la mise en œuvre de dosimètres en ligne, dont l'électronique de lecture est déportée hors de la zone d'irradiation, devient indispensable dans le domaine de la physique des hautes énergies. Les fibres scintillantes donnent une réponse adaptée à la plupart de ces nouveaux besoins, mais la majorité d'entre elles emploient des matériaux luminescents organiques, dont les propriétés optiques sont modifiées sous fortes doses. Parmi les solutions inorganiques, le verre de silice pure représente certainement le meilleur matériau fibrable pour l'utilisation en conditions sévères. Il est pourtant nécessaire de le doper afin de le rendre optiquement actif.

A travers une collaboration soutenue entre différents laboratoires français, nous avons donc pu étudier les propriétés spectroscopiques et dosimétriques d'une silice dopée par du cuivre ou du cérium. Des verres ont été élaborés par la voie sol-gel qui présente de nombreux avantages par rapport aux autres techniques de fabrication de verres.

Des verres dopés au cuivre avec différentes concentrations du dopant ont été premièrement analysés. Avant toute irradiation, le verre ayant la plus faible concentration en cuivre présente une bande de luminescence bleue et une bande verte sous excitation UV, ce qui suggère que les ions Cu^+ occupent respectivement des sites de symétrie cubique et des sites de symétrie tétragonale. Cependant, à un niveau de dopage en Cu plus élevé, seule la bande d'émission verte existe. Il a été aussi montré qu'une seule concentration du dopage présente les meilleurs résultats en terme de rendement quantique (40 %) et c'est ce type de verre qui a été utilisé en dosimétrie sous rayons X.

Les verres dopés au cérium, quant à eux, présentent une luminescence bleue composée de deux ou trois sous-bandes selon l'excitation. Deux d'entre elles proviennent des transitions permises $5d \rightarrow 4f$ des ions Ce^{3+} tandis que la troisième est associée à un défaut de la matrice. Ce défaut n'a cependant pas pu être identifié puisque les durées de vie enregistrées pour toutes les composantes de la PL sont de quelques dizaines de ns et par conséquent compatibles avec l'émission de Ce^{3+} . Le rendement quantique de ces verres atteint 33 %, ce qui est très intéressant pour son utilisation en dosimétrie.

Une partie importante de cette thèse porte sur la génération de défauts ponctuels par irradiation X ou γ dans les matériaux de silice dopée cuivre et cérium. Dans le cas des verres dopés cuivre, nous avons identifié les défauts HC_1 et HC_2 par spectroscopie d'absorption et nous avons effectué une étude de certains défauts paramagnétiques induits par l'irradiation au moyen de la technique RPE. En particulier, nous avons identifié les centres E'-Si générés après irradiations.

Comme nous nous y attendions, les verres dopés cérium se sont avérés plus résistants aux rayonnements que ceux dopés Cu. Visuellement, ils restent incolores même après une forte dose accumulée. Ce sont surtout les défauts E' qui apparaissent après de très fortes doses accumulées.

La dosimétrie optique, dont a fait l'objet ce travail, basée sur la radioluminescence (RL) et la Luminescence Stimulée Optiquement (Optically Stimulated Luminescence, OSL) consiste à réaliser des mesures de débits de dose et de doses à distance. Un dispositif fibré a été conçu et dédié à ces mesures. Il a permis d'établir une corrélation entre la réponse d'un barreau du verre sol-gel dopé et la dose X reçue ou le débit de dose.

La linéarité des réponses RL et OSL a été obtenue pour les deux types de dopage. Les performances obtenues en termes de sensibilité et de linéarité de la réponse sont bien au-delà de l'état de l'art.

Concernant les verres de silice dopés cuivre (250 ppm), les expériences menées sous rayons X ont permis d'évaluer la linéarité du signal d'OSL dans la gamme 40 mGy – 200 Gy avec une bonne reproductibilité des mesures. La sensibilité en RL de ce dispositif peut quant à elle couvrir une gamme de débits de dose allant de 0,25 à 800 mGy/s.

Les verres dopés cérium semblent encore plus performants de ce point de vue puisque la linéarité a été établie sur une gamme plus large dans les deux modes de lecture optique. En effet, le signal de RL de ce verre présente une réponse linéaire au moins jusqu'au débit de dose de 1,2 Gy/s et le signal OSL se caractérise également par une réponse linéaire en fonction de la dose jusqu'à 500 Gy.

Cependant, pour les deux types de dopage, le phénomène de *fading* reste limitant pour l'utilisation de l'OSL, sauf à considérer la réponse instantanée ou sauf si l'on parvient à modéliser correctement cette décroissance thermique.

Afin d'affiner notre compréhension des mécanismes qui régissent l'OSL, mais aussi la RL, une partie de ce travail a été consacrée à l'identification des niveaux pièges qui jouent un rôle significatif dans ces modes de lecture. Ces pièges électroniques ont été caractérisés à l'aide d'une étude de la thermoluminescence, montrant qu'il existe des niveaux privilégiés à travers lesquels transitent majoritairement les porteurs lors des processus luminescents. Mais cette étude met aussi en évidence la présence d'une distribution continue d'états pièges autour de ces niveaux principaux. Par ailleurs, un modèle a été développé pour simuler l'évolution de la thermoluminescence et de la radioluminescence dans les verres dopés cérium. Ce modèle, dans lequel un, voire deux niveaux pièges ont été intégrés, a donné l'allure générale des thermogrammes enregistrés ainsi que celle de la dynamique de la RL lors de la croissance du signal. Il reste cependant à améliorer ce modèle avec comme objectif de tendre vers un continuum de niveaux pièges, tel que celui qui a été mis en évidence expérimentalement.

Au cours de ce projet, de nouvelles perspectives se sont ouvertes pour la dosimétrie. En effet, nous envisageons le développement de nouveaux matériaux potentiellement plus efficaces, plus sensibles aux faibles débits de dose et aux faibles doses. C'est ainsi que nous avons commencé les travaux sur des verres de silice codopés Cu^+ et Ce^{3+} , ce qui devrait permettre de profiter des performances en émission de Cu^+ tout en y associant les propriétés de durcissement de la matrice par les ions Ce^{3+} . Des effets de transfert d'énergie de Ce^{3+} vers Cu^+ seraient aussi intéressants à analyser et à exploiter. Par ailleurs, des préformes et des fibres germano-silicates semblent être de bons candidats pour obtenir un signal d'OSL sans *fading*. Ces matériaux sont en cours d'étude dans le cadre du projet SURFIN.

Enfin, l'objectif de ce projet est l'aller vers un système tout-fibré afin de réduire les dimensions du montage et de permettre des mesures distribuées, voire une cartographie de la dose.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] A. Berra, V. Conti, D. Lietti, C. Novati, A. Ostinelli, M. Prest, C. Romanó, E. Vallaza, “A SiPM based real time dosimeter for radiotherapeutic beams”, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, Volume 773, Pages 72-80, 2015.
- [2] J. M Fagerstrom, J.A. Micka, L.A. DeWerd, “Response of an implantable MOSFET dosimeter to ^{192}Ir HDR radiation”, *Med. Phys.*, Volume 35, Issue 12, Pages 5729-5737, 2008.
- [3] C. Waldhäusl, A. Wambersie, R. Pötter, D. Georg, “In-vivo dosimetry for gynaecological brachytherapy: physical and clinical considerations”, *Radiother. Oncol.*, Volume 77, Issue 3, Pages 310-317, 2005.
- [4] M.C. Aznar, C.E Andersen, L. Bøtter-Jensen, S.A. Bäck, S. Mattsson, F. Kjaer-Kristoffersen, J. Medin, “Real-time optical-fibre luminescence dosimetry for radiotherapy: physical characteristics and applications in photon beams”, *Phys. Med. Biol.*, Volume 49, Issue 9, Pages 1655-1669, 2004.
- [5] A.K.M. Mizanur Rahman, H.T. Zubair, M. Begum, H.A. Abdul-Rashid, Z. Yusoff, N.M. Ung, K.A. Mat-Sharif, W.S. Wan Abdullah, G.A. Mahdiraji, Y.M. Amin, M.J. Maah, D.A. Bradley, “Germanium-doped optical fiber for real-time radiation dosimetry”, *Rad. Phys. Chem.*, Volume 116, Pages 170-175, 2015.
- [6] A.L. Huston, B.L. Justus, P.L. Falkenstein, R.W. Miller, H. Ning, R. Altemus, “Remote optical fiber dosimetry”, *Nucl. Instr. Methods Phys. Res. B*, Volume 184, Issues 1-2, Pages 55-67, 2001.
- [7] S.W.S. McKeever, “New millennium frontiers of luminescence dosimetry”, *Radiat. Prot. Dosim.*, Volume 100, Issues 1-4, Pages 27-32, 2002.
- [8] P. Ferdinand, S. Magne, G. Laffont, “Optical fiber sensors to improve the safety of nuclear power plants”, *Proc. SPIE*, Volume 8924, Pages 89242G, 2013.
- [9] A. Stanciu, M. Stanciu, “Optical fiber sensors in nuclear plants”, *Electrotehnică, Electronică, Automatică*, Volume 53, Issue 4, 2005.
- [10] <https://three.jsc.nasa.gov/articles/dosimetryposted3.pdf>
- [11] L. Dusseau, D. Plattard, J. R. Vaillé, G. Polge, G. Ranchoux, F. Saigné, J. Fesquet, R. Ecoffet, J. Gasiot, “An Integrated Sensor Using Optically Stimulated Luminescence for In-Flight Dosimetry”, *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, Volume 47, Issue 6, Pages 2412-2416, 2000.
- [12] D. Plattard, G. Ranchoux, L. Dusseau, G. Polge, J.-R. Vaillé, J. Gasiot, J. Fesquet, R. Ecoffet, N. Iborra-Brassart, “Characterization of an Integrated Sensor Using Optically Stimulated Luminescence for InFlight Dosimetry”, *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, Volume 49, Issue 3, Pages 1322-1326, 2002.
- [13] B.D. Evans, G.H. Sigel, Jr., J.B. Langworthy, B.J. Faraday, “The fiber optic dosimeter on the navigational technology satellite 2”, *IEEE Trans. on Nucl. Sci.*, Volume 25, Issue 6, Pages 1619-1624, 1978.
- [14] A.S. Beddar, “Plastic scintillation dosimetry and its application to radiotherapy”, *Rad. Meas.*, Volume 41, Supplement 1, Pages S124-S133, 2006.
- [15] M.A. Clift, R.A. Sutton, D.V. Webb, “Water equivalence of plastic organic scintillators in megavoltage radiotherapy bremsstrahlung beams”, *Phys. Med. Biol.*, Volume 45, Issue 7, Pages 1885-1895, 2000.
- [16] L. Bøtter-Jensen, S.W.S. McKeever, A.G. Wintle, in “Optically Stimulated Luminescence Dosimetry”, Elsevier Science, 2003.
- [17] G.A. Klemic, N. Azziz, S.A. Marino, “The Neutron Response of $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$, $^7\text{LiF}:\text{Mg}$, Cu , P and $^7\text{LiF}:\text{Mg}$, Ti TLDs.”, *Radiat. Prot. Dosim.*, Volume 65, Issue 1-4, Pages 221-226, 1996.
- [18] J. Qiu, N. Sugimoto, Y. Iwabuchi, K. Hirao, “Photostimulated luminescence in Ce^{3+} -doped silicate glasses”, *J. Non-Cryst. Solids*, Volume 209, Issues 1-2, Pages 200-203, 1997.

- [19] J. Qiu, Y. Shimizugawa, Y. Iwabuchi, K. Hirao, "Photostimulated luminescence in Eu²⁺-doped fluoroaluminate glasses", *Appl. Phys. Lett.*, Volume 71, Issue 6, Pages 759-761, 1997.
- [20] J. Qiu, Y. Shimizugawa, N. Sugimoto, K. Hirao, "Photostimulated luminescence in borate glasses doped with Eu²⁺ and Sm³⁺ ions", *J. Non-Cryst. Solids*, Volume 222, Pages 290-295, 1997.
- [21] A. Jahn, M. Sommer, J. Henniger, "OSL efficiency for BeO OSL dosimeters", *Rad. Meas.*, Volume 71, Pages 104-107, 2014.
- [22] C. Dotzler, G.V.M. Williams, U. Rieser, A. Edgar, "Optically stimulated luminescence in NaMgF₃:Eu²⁺", *Appl. Phys. Lett.*, Volume 91, Issue 12, Pages 121910 - 121910-3, 2007.
- [23] R.P. Rao, W.W. Duley, "Preparation and luminescence of MgO:Tb phosphors", *J. Mater. Sci.*, Volume 27, Issue 21, Pages 5883-5886, 1992.
- [24] B. Dhabekar, S.N. Menon, E. Alagu Raja, A.K. Bakshi, A.K. Singh, M.P. Chougankar, Y.S. Mayya, "LiMgPO₄:Tb,B – A new sensitive OSL phosphor for dosimetry", *Nucl. Instr. Methods Phys. Res. B*, Volume 269, Issue 16, Pages 1844-1848, 2011.
- [25] R. Barve, R.R. Patil, N.S. Rawat, N.P. Gaikwad, R. Pradeep, B.C. Bhatt, S.V. Moharil, M.S. Kulkarni, "Blue and infra-red stimulated luminescence in Cu⁺-doped fused quartz for application in radiation dosimetry", *Nucl. Instr. Methods Phys. Res. B*, Volume 289, Pages 100-105, 2012.

Chap 1

- [26] A. H. Compton, "A Quantum Theory of the Scattering of X-rays by Light Elements", *Phys. Rev.*, Volume 21, Issue 5, Pages 483-502, 1923.
- [27] J. Daniel Bourland, in "Clinical radiation oncology (third edition)", Pages 95-152, Chapter 6 – Radiation Oncology Physics, Elsevier, 2012.
- [28] K. Siegbahn, in "Alpha, beta and gamma-ray spectroscopy", North Holland Publishing Company, 1965.
- [29] A. Drago, "Einstein's 1905 "Revolutionary" Paper on Quanta as a Manifest and Detailed Example of a "Principle Theory" ", *Adv. Hist. Studies*, Volume 3, Issue 3, Pages 130-154, 2014.
- [30] P.M. Blackett, "Cloud chamber researches in nuclear physics and cosmic radiation", Nobel Lecture, 1948.
- [31] Thèse de doctorat D. Mouhssine, "Étude d'une nouvelle génération de dosimètre basée sur les détecteurs photostimulables type BaFBr(Eu) : caractérisation et application à la dosimétrie environnementale et personnelle", Université Louis Pasteur-Strasbourg I, France, 2004.
- [32] L. Taurel, J.P. Chapelle, "Diffusion Rayleigh de la lumière par les solides", *Le journal de physique et le radium*, Tome 12, Page 817-822, 1951.
- [33] R.N. Cherry, " Chapitre 48 - Les rayonnements ionisants", dans *Encyclopédie de sécurité et de santé au travail*.
- [34] E.B Podgorsak, in "Radiation oncology physics, a handbook for teacher and student", technical editor, 2005.
- [35] "Radiation biology: A Handbook for teachers and students", International Atomic Energy Agency, 2010.
- [36] F.H. Attix, in "Introduction to Radiological Physics and Radiation Dosimetry", WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007.
- [37] H.A. Bethe, "Stosstheorie", in *Handbuch der Physik*, Volume 24, Pages 491-560, 1933.
- [38] P. Sigmund, in "Particle penetration and radiation effects", Springer series in solid state sciences, 2006.
- [39] Thèse de doctorat T. Issiaka, "Etude et caractérisation des fonctions de réponse des détecteurs solides de traces nucléaires: Application à la dosimétrie radon et neutron", Université de Strasbourg, France, 2013.
- [40] M.L. Taylor, R.D. Franich, J. V Trapp, P.N. Johnston, "The effective atomic number of dosimetric gels", *Australas. Phys. Eng. Sci. Med.*, Volume 31, Issue 2, Pages 131-138, 2008.
- [41] W.V. Mayneord, "The significance of the roentgen", *Acta Union int. Cancrum*, Volume 2, Pages 271-281, 1937.

- [42] G.F. Knoll, in "Radiation Detection and Measurement" - 3rd edition, John Wiley & Sons, 1999.
- [43] M. C. Decreton, V. Massaut, Paul Borgermans, "Potential benefit of fibre optics in nuclear applications: the case of decommissioning and storage activities", *Proc. SPIE 2425*, "Optical Fibre Sensing and Systems in Nuclear Environments", Volume 2425, Pages 2-10, 1994.
- [44] J. Fesquet, D. Benoit, J. Vaillé, P. Garcia, H. Prevost, J. Gasiot, L. Dusseau, « La luminescence stimulée optiquement : Applications à la cartographie de dose et à la mesure de dose en environnement spatial », *Radioprotection*, Volume 41, Issue S5, Pages S87-S101, 2006.
- [45] J.C. Polf, S.W. McKeever, M.S. Akselrod, S. Holmstrom, "A real-time fibre optic dosimetry system using Al₂O₃ fibre", *Rad. Prot. Dosim.*, Volume 100, Issue 1-4, Pages 301-304, 2002.
- [46] PhD thesis M. Aznar, "Real-time in vivo luminescence dosimetry in radiotherapy and mammography using Al₂O₃:C.", Risø National Laboratory, Denmark, 2005.
- [47] A.S. Beddar, S. Law, N. Suchowerska, T.R. Mackie, "Plastic scintillation dosimetry: optimization of light pipes irradiated by electron beams", *Phys. Med. Biol.*, Volume 48, Issue 9, Pages 1141-1152, 2003
- [48] K.J. Jordan, "Evaluation of ruby as a fluorescent sensor for optical fiber-based radiation dosimetry", *Proc. SPIE*, "Fluorescence Detection IV", Volume 2705, Pages 170-187, 1996.
- [49] S. F. de Boer, A. S. Beddar, J. A. Rawlinson, "Optical filtering and spectral measurements of radiation induced light in plastic scintillation dosimetry", *Phys. Med. Biol.*, Volume 38, Issue 7, Pages 945-958, 1993.
- [50] J. Lambert, Y. Yin, D.R. McKenzie, S. Law, N Suchowerska, "Cerenkov-free scintillation dosimetry in external beam radiotherapy with an air core light guide", *Phys. Med. Biol.*, Volume 53, Issue 11, Pages 3071-3080, 2008.
- [51] H.O. Albrecht, C.E. Mandeville, "Storage of energy in Beryllium oxide", *Phys. Rev.*, Volume 101, Issue 4, Pages 1250-1252, 1956.
- [52] D.J. Huntley, D.I. Godfrey-Smith, M.L.W. Thewalt, "Optical dating of sediments", *Nature*, Volume 313, Pages 105-107, 1985.
- [53] R. Gaza, S.W.S. McKeever, M.S. Akselrod, A. Akselrod, T. Underwood, C. Yoder, C.E. Andersen, M.C. Aznar, C.J. Marckmann, L. Bøtter-Jensen, "A fiber-dosimetry method based on OSL from Al₂O₃:C for radiotherapy applications", *Rad. Meas.*, Volume 38, Issues 4-6, Pages 809-812, 2004.
- [54] E.G. Yukihiro, V.H. Whitley, S.W.S. McKeever, A.E. Akselrod, M.S. Akselrod, "Effect of high-dose irradiation on the optically stimulated luminescence of Al₂O₃:C", *Rad. Meas.*, Volume 38, Issue 3, 2004, Pages 317-330, 2004.
- [55] L.F. Nascimento, F. Vanhavere, E. Boogers, J. Vandecasteele, Y. De Deene, "Medical dosimetry using a RL/OSL prototype", *Rad. Meas.*, Volume 71, Pages 359-363, 2014.
- [56] L.F. Nascimento, F. Vanhavere, S. Kodaira, H. Kitamura, D. Verellen, Y. De Deene, "Application of Al₂O₃:C fibre dosimeters for 290 MeV/n carbon therapeutic beam dosimetry", *Rad. Phys. Chem.*, Volume 115, Pages 75-80, 2015.
- [57] A.S. Pradhan, J.I. Lee, J.L. Kim, "Recent developments of optically stimulated luminescence materials and techniques for radiation dosimetry and clinical applications", *J. Med. Phys.*, Volume 33, Issue 3, Pages 85-99, 2008.
- [58] C.R. Rhyner, W.G. Miller, "Radiation dosimetry by optically-stimulated luminescence of BeO", *Health Phys.*, Volume 18, Issue 6, Pages 681-684, 1970.
- [59] A.J. Bos, M. Prokić, J.C. Brouwer, "Optically and thermally stimulated luminescence characteristics of MgO:Tb³⁺", *Rad. Prot. Dosim.*, Volume 119, Issues 1-4, Pages 130-133, 2006.
- [60] R.A.P.O. d'Amorim, D.A.A. de Vasconcelos, V.S.M. de Barros, H.J. Khoury, S.O. Souza, "Characterization of α -spodumene to OSL dosimetry", *Rad. Phys. Chem.*, Volume 95, Pages 141-144, 2014.
- [61] A. Marini, J.V.B. Valença, R.A.P. Oliveira, S.O. Souza, R. Ciolini, F. d'Errico, "Production and characterization of H₃BO₃-Li₂CO₃-K₂CO₃-MgO glass for dosimetry", *Rad. Phys. Chem.*, Volume 116, Pages 92-94, 2015.

- [62] A.S. Beddar, T.R. Mackie, F.H. Attix, "Water-equivalent plastic scintillation detectors for high-energy beam dosimetry: II. Properties and measurements", *Phys. Med. Biol.*, Volume 37, Issue 10, Pages 1901-1913, 1992.
- [63] C.A.G. Kalnins, H. Ebendorff-Heidepriem, N.A. Spooner, T.M. Monro, "Radiation dosimetry using optically stimulated luminescence in fluoride phosphate optical fibres", *Opt. Mater. Express*, Volume 2, Issue 1, Pages 62-70, 2012.
- [64] R.A. Barve, R.R. Patil, N.P. Gaikwad, M.S. Kulkarni, D.R. Mishra, A. Soni, B.C. Bhatt, S.V. Moharil, "Optically stimulated luminescence and thermoluminescence in some Cu⁺ doped alkali fluoro-silicates", *Rad. Meas.*, Volume 59, Pages 73-80, 2013.
- [65] R.A. Barve, R.R. Patil, S.V. Moharil, B.C. Bhatt, M.S. Kulkarni, "Synthesis and TL-OSL studies in Cu activated lithium silicate", *Rad. Meas.*, Volume 77, Pages 18-25, 2015
- [66] R.A. Barve, R.R. Patil, S.V. Moharil, B.C. Bhatt, M.S. Kulkarni, "Optically stimulated luminescence in Cu⁺ doped lithium orthophosphate", *Physica B Condens. Matter*, Volume 458, Pages 117-123, 2015.
- [67] A. Saidu, H. Wagiran, M.A. Saeed, Y.S.M. Alajerami, A.B.A. Kadir, "Effect of co-doping of sodium on the thermoluminescence dosimetry properties of copper-doped zinc lithium borate glass system", *Appl Radiat Isot.*, Volume 118, Pages 375-381, 2016.
- [68] S.U. Gaikwad, R.R. Patil, M.S. Kulkarni, B.C. Bhatt, S.V. Moharil, "Optically stimulated luminescence in doped NaF", *Appl. Radiat. Isot.*, Volume 111, Pages 75-79, 2016.
- [69] B.L. Justus, K.J. Pawlovich, C.D. Merritt, A.L. Huston, "Optically and Thermally Stimulated Luminescence Characteristics of Cu⁺-Doped Fused Quartz", *Radiat. Prot. Dosimetry*, Volume 81, Issue 1, Pages 5-10, 1999.
- [70] A. Huston, B. Justus, P. Falkenstein, R. Miller, H. Ning, R. Altemus, "Optically Stimulated Luminescent Glass Optical Fibre Dosemeter", *Rad. Prot. Dosim.*, Volume 101, Issues 1-4, Pages 23-26, 2002.
- [71] B.L. Justus, P. Falkenstein, A.L. Huston, M.C. Plazas, H. Ning, R.W. Miller, "Gated fiber-optic-coupled detector for in vivo real-time radiation dosimetry", *Appl. Opt.*, Volume 43, Issue 8, Pages 1663-1668, 2004.
- [72] R.A. Barve, R.R. Patil, S.V. Moharil, B.C. Bhatt, M.S. Kulkarni, "Phase dependent TL-OSL studies in various phases of chemically synthesized Cu doped crystalline SiO₂", *J. Lumin.*, Volume 171, Pages 72-78, 2016.
- [73] R.A. Barve, R.R. Patil, N.S. Rawat, N.P. Gaikwad, R. Pradeep, B.C. Bhatt, S.V. Moharil, M.S. Kulkarni, "Blue and infra-red stimulated luminescence in Cu⁺ doped fused quartz for application in radiation dosimetry", *Nucl. Instr. Methods Phys. Res. B*, Volume 289, Pages 100-105, 2012.
- [74] A. Twardak, P. Bilski, Y. Zorenko, V. Gorbenko and O. Sidletskiy, "OSL dosimetric properties of cerium doped lutetium orthosilicates", *Radiat. Meas.*, Volume 71, Pages 139-142, 2014.
- [75] C.B. Palan, K.A. Koparkar, N.S. Bajaj, S.K. Omanwar, "Synthesis and TL/OSL properties of CaSiO₃:Ce biomaterial", *Mater. Lett.*, Volume 175, Pages 288-290, 2016.
- [76] Y. Fujimoto, T. Yanagida, Y. Futami and H. Masai, "Fluorescence and radiation response properties of Ce³⁺-doped CaO-Al₂O₃-B₂O₃ glass", *Japan. J. Appl. Phys.*, Volume 53, Issue 5S1, Pages 05FK05-1-05FK05-3, 2014.
- [77] N. Chiodini, M. Fasoli, M. Martini, E. Rosetta, G. Spinolo, A. Vedda, "High-efficiency SiO₂:Ce³⁺ glass scintillators", *Appl. Phys. Lett.*, Volume 81, Issue 23, Pages 4374-436, 2002.
- [78] A. Vedda, N. Chiodini, D. Di Martino, M. Fasoli, S. Keffer, A. Lauria, M. Martini, F. Moretti, G. Spinolo, M. Nikl, N. Solovieva, G. Brambilla, "Ce³⁺-doped fibers for remote radiation dosimetry", *Appl. Phys. Lett.*, Volume 85, Issue 26, Pages 6356-6358, 2004.
- [79] E. Mones, I. Veronese, F. Moretti, M. Fasoli, G. Loi, E. Negri, M. Brambilla, N. Chiodini, G. Brambilla, A. Vedda, "Feasibility study for the use of Ce³⁺-doped optical fibres in radiotherapy", *Nuc. Instr. Meth. Res. Section A*, Volume 562, Issue 1, Pages 449-455, 2006.
- [80] E. Mones, I. Veronese, A. Vedda, G. Loi, M. Fasoli, F. Moretti, N. Chiodini, B. Cannillo, M. Brambilla, "Ce-doped optical fibre as radioluminescent dosimeter in radiotherapy", *Rad. Meas.*, Volume 43, Issues 2-6, Pages 888-892, 2008.

- [81] N. Chiodini, A. Vedda, M. Fasoli, F. Moretti, A. Lauria, M. C. Cantone, I. Veronese, G. Tosi, M. Brambilla, B. Cannillo, E. Mones, G. Brambilla, M. Petrovich, "Ce-doped SiO₂ optical fibers for remote radiation sensing and measurement," *Proc. SPIE*, Volume 7316, Pages 731616-1–731616-8, 2009.
- [82] M. Carrara, C. Cavatorta, M. Borroni, C. Tenconi, A. Cerrotta, C. Fallai, G. Gambarini, A. Vedda, E. Pignoli, "Characterization of a Ce³⁺ doped SiO₂ optical dosimeter for dose measurements in HDR brachytherapy", *Rad. Meas.*, Volume 56, Pages 312-315, 2013.
- [83] F. Cova, F. Moretti, M. Fasoli, N. Chiodini, K. Pauwels, E. Auffray, M.T. Lucchini, S. Baccaro, A. Cemmi, H. Bártoová, A. Vedda, "Radiation hardness of Ce-doped sol-gel silica fibers for high energy physics applications", *Opt. Lett.*, Volume 43, Issue 4, Pages 903-906, 2018.
- [84] I. Veronese, C. De Mattia, M. Fasoli, N. Chiodini, M. C. Cantone, F. Moretti, C. Dujardin, A. Vedda, "Role of optical fiber drawing in radioluminescence hysteresis of Yb doped silica", *J. Phys. Chem. C*, Volume 119, Issue 27, Pages 15572-15578, 2015.
- [85] R. Chen, V. Pagonis, J.L. Lawless, "Time and dose-rate dependence of TL and OSL due to competition between excitation and fading", *Rad. Meas.*, Volume 82, Pages 115-121, 2015.
- [86] G. Kitis, V. Pagonis, "Analytical solutions for stimulated luminescence emission from tunneling recombination in random distributions of defects", *J. Lumin.*, Volume 137, Pages 109-115, 2013
- [87] R. Chen, V. Pagonis, "The role of simulations in the study of thermoluminescence (TL)", *Rad. Meas.*, Volume 71, Pages 8-14, 2014.
- [88] G.A. Ausman Jr., F.B. McLean, "Electron-hole pair creation energy in SiO₂", *Appl. Phys. Lett.*, Volume 26, Issue 4, Pages 173-175, 1975.
- [89] F.B. McLean, "Introduction chapter 1", in *Ionizing radiation effects in MOS oxides*, World scientific, 1999.
- Chap 2**
- [90] J. Livage, "Wet chemical technology chapter 1", in *Sol-Gel Technologies for Glass Producers and Users*, Kluwer Academic publishers, Springer Science & Business Media, 2004.
- [91] C. Brinker, G. Scherer, "Introduction chapter 1", in *Sol-gel science, the physics and chemistry of sol-gel processing*, Academic Press, 2013.
- [92] X. Hu, Q. Zhao, X. Jiang, C. Zhu, J. Qiu, "Space-selective co-precipitation of silver and gold nanoparticles in femtosecond laser pulses irradiated Ag⁺, Au³⁺ co-doped silicate glass", *Solid State Comm.*, Volume 138, Issue 1, Pages 43-46, 2006.
- [93] K.N. Shinde, S.J. Dhoble, H.C. Swart, K. Park, "Basic mechanisms of photoluminescence chapter 2", in *phosphate phosphors for solid state lighting*, Springer, 2013.
- [94] T. Gustavsson, "Spectroscopie de fluorescence résolue en temps", Livre Aussois, 24 pages, 2007.
- [95] J.R. Lakowicz, in *Principles of Fluorescence Spectroscopy, 3rd edition*, Springer, New York, USA, 2006.
- [96] D. Strickland, G. Mourou, "Compression of amplified chirped optical pulses", *Opt. Comm.*, Volume 56, Issue 3, Pages 219-221, 1985.
- [97] G.S. Bumbrah, R.M. Sharma, "Raman spectroscopy – Basic principle, instrumentation and selected applications for the characterization of drugs of abuse", *Egypt. J. Forensic Sci.*, Volume 6, Issue 3, Pages 209-215, 2016.
- [98] D.A. Skoog, F.J. Holler, S.R. Crouch, in *Principles of instrumental analysis*, 6th ed. Cengage Learning, 2006.
- [99] E. Smith, G. Dent, in *Modern Raman spectroscopy – a practical approach*, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2005.
- [100] P. Molinié, "La résonance paramagnétique électronique moderne : acrobatie de spin" (Conférence donnée lors de la première rencontre RMSO 2000, *Phys. Chem. News*, Volume 1, Pages 7-11, 2001.
- [101] PhD thesis G. Buscarino, "Experimental investigation on the microscopic structure of intrinsic paramagnetic point defects in amorphous silicon dioxide", Palermo, Italy, 2007.

- [102] D. M. Murphy, "EPR (Electron Paramagnetic Resonance) Spectroscopy of Polycrystalline Oxide Systems chapter 1", in *Metal Oxide Catalysis*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009.
- [103] W.R. Hagen, in *Biomolecular EPR spectroscopy*, CRC press, Boca Raton, 2009.
- [104] J. Zarzycki, "Glass structure", *J. Non-Cryst. Solids*, Volume 52, Issues 1-3, Pages 31-43, 1982.
- [105] Th. Gerber, B. Himmel, "The structure of silica glass", *J. Non-Cryst. Solids*, Volume 83, Issue 3, Pages 324-334, 1986.
- [106] J.P. Mitchell, D.G. Denure, "A study of SiO layers on Si using cathodoluminescence spectra", *Solid State Electron.*, Volume 16, Issue 7, Pages 825-839, 1973.
- [107] V.B. Neustruev, "Colour centres in germanosilicate glass and optical fibres", *J. Phys. Condens. Matter*, Volume 6, Issue 35, Pages 6901-6936, 1994.
- [108] E.J. Friebele, C.G. Askins, M.E. Gingerich, K.J. Long, "Optical fiber waveguides in radiation environments, II", *Nucl. Instr. Methods Phys. Res. B*, Volume 1, Issues 2-3, Pages 355-369, 1984.
- [109] E.J. Friebele, D.L. Griscom, T.W. Hickmott, "Nitrogen-associated paramagnetic defect centers in sputtered SiO₂ films", *J. Non-Cryst. Solids*, Volume 71, Issues 1-3, Pages 351-359, 1985.
- [110] J.A. Ruller, E.J. Friebele, "The effect of gamma-irradiation on the density of various types of silica", *J. Non-Cryst. Solids*, Volume 136, Issues 1-2, Pages 163-172, 1991.
- [111] M. Rothschild, D.J. Ehrlich, D.C. Shaver, "Effects of excimer laser irradiation on the transmission, index of refraction and density of ultraviolet grade fused silica", *Appl. Phys. Lett.*, Volume 55, Issue 13, Pages 1276-1278, 1989.
- [112] D.L. Griscom, "Optical Properties and Structure of Defects in Silica Glass", *J. Ceram. Soc. Jap.*, Volume 99, Issue 1154, Pages 923-942, 1991.
- [113] D.L. Griscom, "The natures of point defects in amorphous silicon dioxide", in *Defects in SiO₂ and related Dielectrics: Science and Technology*, Kluwer Academic Publishers, 2000.
- [114] J. Isoya, J.A. Weil, L.E. Halliburton, "EPR and ab initio SCF-MO studies of the Si-H—Si system in the E'₄ center of α -quartz", *J. Chem. Phys.*, Volume 74, Issue 10, Pages 5436-5448, 1981.
- [115] G. Buscarino, S. Agnello, F.M. Gelardi, "²⁹Si Hyperfine Structure of the E'₄ Center in Amorphous Silicon Dioxide", *Phys. Rev. Lett.*, Volume 97, Issue 13, Pages 135502, 2006.
- [116] A.H. Edwards, W.B. Fowler, J. Robertson, "Theory of electronic and structural properties of points defects", in *Structure and imperfections in amorphous and crystalline silicon dioxide*, John Wiley & Sons, 2000.
- [117] H. Imai, K. Arai, H. Imagawa, H. Hosono, Y. Abe, "Two types of oxygen-deficient centers in synthetic silica glass", *Phys. Rev. B*, Volume 38, 12772(R), 1988.
- [118] S. Roushdey, "Defect related luminescence in silicon dioxide network: a review chapter 8", in *Crystalline Silicon - Properties and Uses*, IntechOpen, 2011.
- [119] A. Bishay, "Radiation induced color centers in multicomponent glasses", *J. Non-Cryst. Solids*, Volume 3, Issue 1, Pages 54-114, 1970.
- [120] D.L. Griscom, "Radiation hardening of pure-silica-core optical fibers: Reduction of induced absorption bands associated with self-trapped holes", *Appl. Phys. Lett.*, Volume 71, Issue 2, Pages 175-177, 1997.
- [121] D.L. Griscom, " γ -Ray-induced visible/infrared optical absorption bands in pure and F-doped silica-core fibers: are they due to self-trapped holes?", *J. Non-Cryst. Solids*, Volume 349, Pages 139-147, 2004.
- [122] M. Lancry, N. Ollier, B.H. Babu, C. Herrero, B. Poumellec, "EPR reversible signature of self-trapped holes in fictive temperature-treated silica glass", *J. Appl. Phys.*, Volume 123, Issue 11, Pages 113101-1 13101-6, 2018.
- [123] L. Skuja, "Optically active oxygen-deficiency-related centers in amorphous silicon dioxide", *J. Non-Cryst. Solids*, Volume 239, Issue 1-3, Pages 16-48, 1998.
- [124] PhD thesis T. Bakos, "Defects in amorphous SiO₂: Reactions, dynamics and optical properties", Nashville, Tennessee, United States, 2003.

Chap 3

- [125] T. Laurila, R. Oikari, R. Hernberg, “Tunable diode laser spectroscopy of copper, cadmium, and indium at 325 nm”, *Spectrochim. Acta B: Atomic Spectroscopy*, Volume 60, Issue 6, Pages 783-791, 2005.
- [126] F. Gonella, “Characterization of Cu–Na ion-exchanged glass waveguides”, *Appl. Phys. Lett.*, Volume 69, Issue 3, Pages 314-315, 1996.
- [127] Y. Deng, J. Yang, R. Yang, K. Shen, D. Wang, D. Wang, “Cu-doped CdS and its application in CdTe thin film solar cell”, *AIP Adv.*, Volume 6, Issue 1, Page 015203, 2016.
- [128] S. Gómez, I. Urra, R. Valiente, F. Rodríguez, “Spectroscopic study of Cu²⁺/Cu⁺ doubly doped and highly transmitting glasses for solar spectral transformation”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, Volume 95, Issue 8, Pages 2018-2022, 2011.
- [129] R. Debnath, S.K. Das, “Site-dependent luminescence of Cu⁺ ions in silica glass”, *Chem. Phys. Lett.*, Volume 155, Issue 1, Pages 52-58, 1989.
- [130] G.S. Henderson, D.R. Neuville, B. Cochain, L. Cormier, “The structure of GeO₂–SiO₂ glasses and melts: A Raman spectroscopy study”, *J. Non-Cryst. Solids*, Volume 355, Issue 8, Pages 468-474, 2009.
- [131] J.M. Nedelec, M. Bouazaoui, S. Turrell, “Raman spectroscopic investigations of Mn²⁺ doping effects on the densification of acid-catalyzed silica xerogels”, *J. Non-Cryst. Solids*, Volume 243, Issues 2-3, Pages 209-219, 1999.
- [132] G.E. Walrafen Y.C. Chu, M.S. Hokmabadi, “Raman spectroscopic investigation of irreversibly compacted vitreous silica”, *J. Chem. Phys.*, Volume 92, Issue 12, Pages 6987-7002, 1990.
- [133] R. Clasen, *Glastech. Ber.*, Volume 63, Page 291, 1990.
- [134] O. Humbach, H. Fabian, U. Grzesik, U. Haken, W. Heitmann, “Analysis of OH absorption bands in synthetic silica”, *J. Non-Cryst. Solids*, Volume 203, Pages 19-26, 1996.
- [135] D.L. Dugger, J.H. Stanton, B.N. Irby, B.L. McConnell, W.W. Cummings, R.W. Maatman, “The Exchange of Twenty Metal Ions with the Weakly Acidic Silanol Group of Silica Gel^{1,2}”, *J. Phys. Chem.*, Volume 68, Issue 4, Pages 757-760, 1964.
- [136] Thèse de doctorat E. Steveler, “Etude des mécanismes de photoluminescence dans les nitrures et oxydes de silicium dopés aux terres rares (Er, Nd)”, Université de Lorraine, France, 2012.
- [137] A. Klonkowski, I. Gryczynski, “Concentration dependence of the fluorescence of Cu⁺ ions in calcium phosphate glass”, *J. Non-Cryst. Solids*, Volume 44, Issue 2-3, Pages 415-418, 1981.
- [138] Y. Fujimoto, M. Nakatsuka, “Spectroscopic properties and quantum yield of Cu-doped SiO₂ glass”, *J. Lumin.*, Volume 75, Issue 3, Pages 213-219, 1997.
- [139] J. Gao, R. Ma, J. Zhao, Q. Xu, X. Qiao, J. Du, X. Fan, “Non-bridging oxygen dependent redox and spectroscopic properties of Cu species in phosphosilicate glasses”, *J. Alloys Compd.*, Volume 664, Pages 331-337, 2016.
- [140] E. Cattaruzza, M. Mardegan, T. Pregiolato, G. Ungaretti, G. Aquilanti, A. Quaranta, G. Battaglin, E. Trave, “Ion exchange doping of solar cell coverglass for sunlight down-shifting”, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, Volume 130, Pages 272-280, 2014.
- [141] H. Liu, F. Gan, “Luminescence of Cu⁺ ions in phosphate glass”, *J. Non-Cryst. Solids*, Volume 80, Issues 1-3, Pages 447-454, 1986.
- [142] R. Debnath, J. Chaudhury, S. Chandra Bera, “Optical Properties and Nature of Coordination of Cu⁺ Ions in Calcium Metaphosphate Glass”, *Phys. Status Solidi B*, Volume 157, Pages 723-733, 1990.
- [143] J.A. Jimenez, “What is the origin of concentration quenching of Cu⁺ luminescence in glass?”, *Phys. B Condens. Matter*, Volume 498, Pages 92-97, 2016.

- [144] M.A. García, E. Borsella, S.E. Paje, J. Llopis, M.A. Villegas, R. Polloni, “Luminescence time decay from Cu⁺ ions in sol–gel silica coatings”, *J. Lumin*, Volume 93, Issue 3, Pages 253-259, 2001.
- [145] J.H. Mackey, H.L. Smith, A. Halperin, “Optical studies in x-irradiated high purity sodium silicate glasses”, *J. Phys. Chem. Solids*, Volume 27, Issues 11-12, Pages 1759-1772, 1966.
- [146] J. Sheng, K. Kadono, Y. Utagawa, T. Yazawa, “X-ray irradiation on the soda-lime container glass”, *Appl Radiat Isot.*, Volume 56, Issue 4, Pages 621-626, 2002.
- [147] J.W.H. Schreurs, “Study of Some Trapped Hole Centers in X-Irradiated Alkali Silicate Glasses”, *J. Chem. Phys.*, Volume 47, Issue 2, Pages 818-830, 1967.
- [148] Y. Sakurai, K. Nagasawa, “Green photoluminescence band in γ -irradiated oxygen-surplus silica glass”, *J. Appl. Phys*, Volume 86, Issue 3, Pages 1377-1381, 1999.
- [149] Y. Sakurai, K. Nagasawa, “Correlation between the green photoluminescence band and the peroxy radical in γ -irradiated silica glass”, *J. Appl. Phys*, Volume 88, Issue 1, Pages 168-171, 2000.
- [150] D. L. Griscom, “A Minireview of the Natures of Radiation-Induced Point Defects in Pure and Doped Silica Glasses and Their Visible/Near-IR Absorption Bands, with Emphasis on Self-Trapped Holes and How They Can Be Controlled”, *phys. res. int.*, Volume 2013, 379041, 2012.
- [151] Y. Sakurai, K. Nagasawa, H. Nishikawa, Y. Ohki, “Point defects in high purity silica induced by high-dose gamma irradiation”, *J. Appl. Phys*, Volume 75, Issue 3, Pages 1372-1377, 1994.
- [152] F. Piao, W.G. Oldham, E.E. Haller, “The mechanism of radiation-induced compaction in vitreous silica”, *J. Non-Cryst. Solids*, Volume 276, Issues 1-3, Pages 61-71, 2000.
- [153] G. Buscarino, S. Agnello, F.M. Gelardi, R. Boscaino, “Polyamorphic transformation induced by electron irradiation in α -SiO₂ glass”, *Phys. Rev. B*, Volume 80, Issue 9, Pages 094202, 2009.
- [154] J.E. Shelby, “Effect of radiation on the physical properties of borosilicate glasses”, *J. Appl. Phys*, Volume 51, Issue 5, Pages 2561-2565, 1980.
- [155] M. Leon, L. Giacomazzi, S. Girard, N. Richard, P. Martin, L. Martin-Samos, A. Ibarra, A. Boukenter, Y. Ouerdane, “Neutron irradiation effects on the structural properties of KU1, KS-4V and I301 silica glasses”, Volume 61, Issue 4, Pages 1522-1530, 2014.
- [156] V. Pukhkaya, P. Goldner, A. Ferrier, N. Ollier, “Impact of rare earth element clusters on the excited state lifetime evolution under irradiation in oxide glasses”, *Opt. Express*, Volume 23, Pages 3270-3281, 2015.
- [157] H. Nishikawa, R. Nakamura, Y. Ohki, and Y. Hama, “Correlation of preexisting diamagnetic defect centers with induced paramagnetic defect centers by ultraviolet or vacuum-ultraviolet photons in high-purity silica glasses”, *Phys. Rev. B*, Volume 48, Issue 21, Pages 15584-15594, 1993.
- [158] H. Imai, H. Hirashima, “Intrinsic- and extrinsic-defect formation in silica glasses by radiation”, *J. Non-Cryst. Solids*, Volume 179, Pages 202-213, 1994.
- [159] F.J. Feigl, W.B. Fowler, K.L. Yip, “Oxygen vacancy model for the E₁' center in SiO₂”, *Solid State Commun*, Volume 14, Issue 3, Pages 225-229, 1974.
- [160] K. Arai, H. Imai, J. Isoya, H. Hosono, Y. Abe, H. Imagawa, “Evidence for pair generation of an E' center and a nonbridging oxygen-hole center in γ -ray-irradiated fluorine-doped low-OH synthetic silica glasses”, *Phys. Rev. B*, Volume 45, Issue 18, Pages 10818-10821, 1992.
- [161] R.A.B. Devine, J. Arndt, “Correlated defect creation and dose-dependent radiation sensitivity in amorphous SiO₂”, *Phys. Rev. B*, Volume 39, Issue 8, Pages 5132-5138, 1989.
- [162] R.A.B. Devine, J. Arndt, “Defect pair creation through ultraviolet radiation in dense, amorphous SiO₂”, *Phys. Rev. B*, Volume 42, Issue 4, Pages 2617-2620, 1990.
- [163] Structure and imperfections in amorphous and crystalline silicon dioxide, Wiley & Sons, 2000.
- [164] D.L. Griscom, “Characterization of three E'-center variants in X- and γ -irradiated high purity α -SiO₂”, *Nucl Instrum Methods Phys Res B*, Volume 1, Issues 2-3, Pages 481-488, 1984.

- [165] B.H. Babu, N. Ollier, M.L. Pichel, H. El Hamzaoui, B. Poumellec, L. Bigot, I. Savelii, M. Bouazaoui, A. Ibarra, M. Lancry, "Radiation hardening in sol-gel derived Er³⁺-doped silica glasses", *J. Appl. Phys*, Volume 118, Issue 12, 123107, 2015.
- [166] D.L. Griscom, E.J. Friebele, "Fundamental radiation-induced defect centers in synthetic fused silicas: Atomic chlorine, delocalized E' centers, and a triplet state", *Phys. Rev. B*, Volume 34, Issue 11, Pages 7524-7533, 1986.
- [167] G. Buscarino, S. Agnello, F.M. Gelardi, "Characterization of E'_δ and triplet point defects in oxygen-deficient amorphous silicon dioxide", *Phys. Rev. B*, Volume 73, Issue 4, Page 045208, 2006.
- [168] G. Buscarino, S. Agnello, F.M. Gelardi, "Delocalized Nature of the E'_δ Center in Amorphous Silicon Dioxide", *Phys. Rev. Lett.*, Volume 94, Issue 12, 125501, 2005.
- [169] S. Gómez, I. Urrea, R. Valiente, F. Rodríguez, "Spectroscopic study of Cu²⁺ and Cu⁺ ions in high transmission glass. Electronic structure and Cu²⁺/Cu⁺ concentrations", *J. Phys. Condens. Matter*, Volume 22, Issue 29, 295505, 2010.
- [170] J.C. Phillips, "Microscopic origin of anomalously narrow Raman lines in network glasses", *J. Non-Cryst. Solids*, Volume 63, Issue 3, Pages 347-355, 1984.
- [171] T. Furukawa, K.E. Fox, W.B. White, "Raman spectroscopic investigation of the structure of silicate glasses. III. Raman intensities and structural units in sodium silicate glasses", *J. Chem. Phys*, Volume 75, Issue 7, Pages 3226-3237, 1981.
- [172] D.R. Neuville, "Viscosity, structure and mixing in (Ca, Na) silicate melts", *Chem. Geol.*, Volume 229, Issues 1-3, Pages 28-41, 2006.
- [173] H. El Hamzaoui, Y. Ouerdane, L. Bigot, G. Bouwmans, B. Capoen, A. Boukenter, S. Girard, M. Bouazaoui, "Sol-gel derived ionic copper-doped microstructured optical fiber: a potential selective ultraviolet radiation dosimeter", *Opt. Express*, Volume 20, Issue 28, Pages 29751-29760, 2012.
- [174] H. El Hamzaoui, G. Bouwmans, B. Capoen, Y. Ouerdane, G. Chadeyron, R. Mahiou, S. Girard, A. Boukenter, M. Bouazaoui, "Sol-gel derived copper-doped silica glass as a sensitive material for X-ray beam dosimetry", *Opt. Mater.*, Volume 1, Issue 2, Page 026203, 2014.
- [175] S.W.S Mckeever, in "Thermoluminescence of Solids" (Cambridge Solid State Science), Cambridge University Press, 1985.
- [176] R. Chen, S.W.S. Mckeever, in "Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena", World Scientific, 1997.
- [177] G.F.J. Garlick, A.F. Gibson, "The Electron Trap Mechanism of Luminescence in Sulphide and Silicate Phosphors", *Proc. Phys. Soc.*, Volume 60, Pages 574-590, 1948.
- [178] N.S. Rawat, M.S. Kulkarni, D.R. Mishra, B.C. Bhatt, C.M. Sunta, S.K. Gupta, D.N. Sharma, "Use of initial rise method to analyze a general-order kinetic thermoluminescence glow curve", *Nucl Instrum Methods Phys Res B*, Volume 267, Issue 20, Pages 3475-3479, 2009.

Chap 4

- [179] Y. Zhang, N. Ding, T. Zheng, S. Jiang, B. Han, J. Lv, "Effects of Ce³⁺ sensitizer on the luminescent properties of Tb³⁺-activated silicate oxyfluoride scintillating glass under UV and X-ray excitation", *J. Non-Cryst. Solids*, Volume 441, Pages 74-78, 2016.
- [180] Y. Yao, L. Liu, Y. Zhang, D. Chen, Y. Fang, G. Zhao, "Optical properties of Ce³⁺ doped fluorophosphates scintillation glasses", *Opt. Mater.*, Volume 51, Pages 94-97, 2016.
- [181] D. Valiev, E. Polisadova, S. Stepanov, K. Belikov, N. Yegorova, H. Othman, V. Vaganov, "Luminescence spectroscopy of scintillating glasses doped with Tb³⁺/Ce³⁺ with different concentrations of cerium under photo- and electron excitation", *J. Lumin.*, Volume 162, Pages 128-133, 2015.

- [182] F. Moretti, G. Patton, A. Belsky, M. Fasoli, A. Vedda, M. Trevisani, M. Bettinelli, C. Dujardin, "Radioluminescence Sensitization in Scintillators and Phosphors: Trap Engineering and Modeling", *J. Phys. Chem. C*, Volume 118, Issue 18, Pages 9670-9676, 2014.
- [183] H. El Hamzaoui, B. Capoen, N. Al Helou, G. Bouwmans, Y. Ouerdane, A. Boukenter, S. Girard, C. Marcandella, O. Duhamel, G. Chadeyron, "Cerium-activated sol-gel silica glasses for radiation dosimetry in harsh environment", *Mater. Res. Express*, Volume 3, Issue 4, Pages 046201, 2016.
- [184] M. Fasoli, A. Vedda, A. Lauria, F. Moretti, E. Rizzelli, N. Chiodini, F. Meinardi, M. Nikl, "Effect of reducing sintering atmosphere on Ce-doped sol-gel silica glasses", *J. Non-Cryst. Solids*, Volume 355, Issues 18-21, Pages 1140-1144, 2009.
- [185] A. Paul, M. Mulholland, M.S. Zaman, "Ultraviolet absorption of cerium (III) and cerium (IV) in some simple glasses", *J. Mater. Sci.*, Volume 11, Issue 11, Pages 2082-2086, 1976.
- [186] C.K. Jørgensen, "Electron transfer spectra of lanthanide complexes", *Mol. Phys*, Volume 5, Issue 3, Pages 271-277, 1962.
- [187] L. Li, S. Zhou, S. Zhang, "Investigation on charge transfer bands of Ce⁴⁺ in Sr₂CeO₄ blue phosphor", *Chem. Phys. Lett.*, Volume 453, Issues 4-6, Pages 283-289, 2008.
- [188] L. Li, S. Zhou, S. Zhang, "Investigation on relationship between charge transfer position and dielectric definition of average energy gap in Eu³⁺ doped compound", *J. Phys. Chem. C*, Volume 111, Issue 7, Pages 3205-3210, 2007.
- [189] L. van Pieteron, S. Soverna, and A. Meijerink, "On the Nature of the Luminescence of Sr₂CeO₄", *J. Electrochem. Soc.*, Volume 147, Issue 12, Pages 4688-4691, 2000.
- [190] W. Chewpraditkul, Y. Shen, D. Chen, B. Yu, P. Prusa, M. Nikl, A. Beitlerova, C. Wanarak, "Luminescence and scintillation of Ce³⁺ doped high silica glass", *Opt. Mater.*, Volume 34, Issue 11, Pages 1762-1766, 2012.
- [191] C. Jiang, P. Deng, J. Zhang, F. Gan, "Radioluminescence of Ce³⁺-doped B₂O₃-SiO₂-Gd₂O₃-BaO glass", *Phys. Lett. A*, Volume 323, Issue 3-4, Pages 323-328, 2004.
- [192] J. Qiu, N. Sugimoto, Y. Iwabuchi, K. Hirao, "Photostimulated luminescence in Ce³⁺ doped silicate glasses", *J. Non-Cryst. Solids*, Volume 209, Issues 1-2, Pages 200-203, 1997.
- [193] T. Yanagida, J. Ueda, H. Masai, Y. Fujimoto, S. Tanabe, "Optical and scintillation properties of Ce-doped 34Li₂O-5MgO-10Al₂O₃-51SiO₂ glass", *J. Non-Cryst. Solids*, Volume 431, Pages 140-144, 2016.
- [194] N.J. Weber, "Optical spectra of Ce³⁺ and Ce³⁺-sensitized fluorescence in YAlO₃", *J. Appl. Phys.*, Volume 44, Issue 7, Pages 3205-3208, 1973.
- [195] H. Lin, H. Liang, Z. Tian, B. Han, J. Wang, Q. Su, G. Zhang, "Luminescence of Ba₂Ca(BO₃)₂:Ce³⁺-Influence of charge compensator, energy transfer and LED application", *J. Phys. D: Applied Physics*, Volume 42, Issue 16, 165409, 2009.
- [196] I. Veronese, M. Fasoli, M. Martini, F. Moretti, A. Vedda, G. Loi, E. Mones, "Phosphorescence of SiO₂ optical fibres doped with Ce³⁺ ions", *phys. stat. sol. (c)*, Volume 4, Issue 3, Pages 1024-1027, 2007.
- [197] Y. Ishii, K. Arai, H. Namikawa, M. Tanaka, A. Negishi, T. Handa, "Preparation of Cerium-Activated Silica Glasses: Phosphorus and Aluminum Codoping Effects on Absorption and Fluorescence Properties", *J. Am. Ceram. Soc.*, Volume 70, Issue 2, Pages 12-11, 1987.
- [198] G. Okada, S. Kasap, T. Yanagida, "Optically- and thermally-stimulated luminescences of Ce-doped SiO₂ glasses prepared by spark plasma sintering", *Opt. Mater.*, Volume 61, Pages 15-20, 2016.
- [199] W.D. Johnston, A.J. Chelko, "Reduction of Ions in Glass by Hydrogen", *J. Am. Ceram. Soc.*, Volume 53, Issue 6, Pages 295-301, 1970.
- [200] H. Ebendorff-Heidepriem, D. Ehrt, "Formation and UV absorption of cerium, europium and terbium ions in different valencies in glasses", *Opt. Mater.*, Volume 15, Issue 1, Pages 7-25, 2000.
- [201] R. Reisfeld, "Spectra and energy transfer of rare earths in inorganic glasses", *Struct. Bond.*, Volume 13, Pages 53-98, 1973.

- [202] A. Herrmann, H.A. Othman, A.A. Assadi, M. Tiegel, S. Kuhn, C. Rüssel, “Spectroscopic properties of cerium-doped aluminosilicate glasses”, *Opt. Mater. Express*, Volume 5, Issue 4, Pages 720-732, 2015.
- [203] P. Dorenbos, “5d-level energies of Ce³⁺ and the crystalline environment. III. Oxides containing ionic complexes”, *Phys. Rev. B*, Volume 64, Issue 12, Pages 125117, 2001.
- [204] Y. Hibino, H. Hanafusa, “Defect structure and formation mechanism of drawing-induced absorption at 630 nm in silica optical fibers”, *J. Appl. Phys.*, Volume 60, Issue 5, Pages 1797-1801, 1986.
- [205] E.J. Friebele, G.H. Sigel, Jr., D.L. Griscom, “Drawing induced defect centers in a fused silica core fiber”, *Appl. Phys. Lett.*, Volume 28, Issue 9, Pages 516-518, 1976.
- [206] G.H. Sigel, Jr., M.G. Marrone, “Photoluminescence in as-drawn and irradiated silica optical fibers: an assessment of the role of non-bridging oxygen defect centers”, *J. Non-Cryst. Solids*, Volume 45, Issue 2, Pages 235-247, 1981.
- [207] P. Kaiser, “Drawing-induced coloration in vitreous silica fibers”, *J. Opt. Soc. Am.*, Volume 64, Issue 4, Pages 475-481, 1974.
- [208] PhD thesis S. Agnello, “Gamma ray induced processes of point defect conversion in silica”, Palermo, Italy, 2000.
- [209] J.C. Polf, E.G. Yukihara, M.S. Akselrod, S.W.S. McKeever, “Real-time luminescence from Al₂O₃ fiber dosimeters”, *Radiat. Meas.*, Volume 38, Issue 2, Pages 227-240, 2004.
- [210] R.M. Bailey, B.W. Smith, E.J. Rhodes, “Partial bleaching and the decay form characteristics of quartz OSL”, *Radiat. Meas.*, Volume 27, Issue 2, Pages 123-136, 1997.
- [211] V. Schembri, B.J.M. Heijmen, “Optically stimulated luminescence (OSL) of carbon-doped aluminum oxide Al₂O₃: C for film dosimetry in radiotherapy”, *Med. Phys.*, Volume 34, Issue 6, Pages 2113-2118, 2007.
- [212] M.S. Kulkarni, R.R. Patil, A. Patle, N.S. Rawat, P. Ratna, B.C. Bhatt, S.V. Moharil, “Optically stimulated luminescence from CaSO₄:Eu- Preliminary results”, *Radiat. Meas.*, Volume 71, Pages 95-98, 2014.
- [213] R. Chen, V. Pagonis, J.L. Lawless, “Evaluated thermoluminescence trapping parameters—What do they really mean?”, *Radiat. Meas.*, Volume 91, Pages 21-27, 2016
- [214] V. Pagonis, J.L. Lawless, R. Chen, C. Andersen, “Radioluminescence in Al₂O₃:C – analytical and numerical simulation results”, *J. Phys. D: Applied Physics*, Volume 42, Issue 17, Pages 175107, 2009.
- [215] A. Kadari, D. Kadri, “Modeling of the thermoluminescence mechanisms in ZrO₂”, *Appl. Radiat. Isot.*, Volume 82, Pages 49-54, 2013.

ANNEXE

Programme Matlab utilisé pour la simulation de la thermoluminescence

Simcer2 :

```
load('thermocerium.mat');
%thermocerium sont les données expérimentaux
close all;
t=VarName1(1:454);
nb=VarName2(1:454);
seuil=0;
%Détermination de la valeur la plus proche du seuil
%[A , B] =min(abs(nb-seuil));
%On fixe l'origine au passage du niveau seuil
%nb=nb(B:end);
%t=t(B:end)-t(B);
plot(t,nb,'bo');
axis([ 280 900 0 1])
hold on;
%Les paramètres de simu

param.N1=1.05E17;
param.N2=1.05E17;
param.M=1.15E18;
param.S1=2.88E13;
param.S2=3.4E12;
param.E1=1;
param.E2=1.3;
param.K=8.6173303E-5;
param.X=3.26E16;
%param.alpha=seuil;
%vecteur initial

x0=[-20,-20,-20,-19];
%optimisation
func691=@(x) fitn2212(x,t,nb,param);
lb=[-21,-21,-21,-22];
ub=[-10,-10,-9,-9];
A=[];
b=[];
Aeq=[];
beq=[];
nonlcon=[];
options=optimset('Algorithm','sqp','Display','iter');
[x,fval,exitflag,output]=fmincon(func691,x0,A,b,Aeq,beq,lb,ub,nonlcon,options)
%options=optimoptions(@ga,'Display','iter');
%[x,fval,exitflag,output]=ga(func2,3,A,b,Aeq,beq,lb,ub,nonlcon,options);

%calcul de la fonction issu de l'ajustement
[fitness,I]=computesol1121(x,t,nb,param);
u=linspace(0,453,454);
parat=294.36764+u;
plot(parat,I,'r');
%figure;
```

fitn2212 :

```
function [ fitness] = fitn2212( y ,t,nb,param)
[fitness,I]=computesol1121(y ,t,nb,param);
end
```

Computesol1121 :

```
function [fitness,I ] = computesol1121( y,t,nb,param )
x=10.^y;

p=linspace (0,60);

fonction1=@(t,Y)
mysysfun5_tiers211(t,x(1),x(2),x(3),x(4),Y,param);
sol=ode15s(fonction1,p, [0 0 0 0 0]);
yV1=(deval(sol,p))';
%I1=x(3)*yV1(:,5).*yV1(:,1);
%plot(t1,I1,'b');
%figure;

c=linspace(60,294.37764);
fonction2=@(t,Y)
mysysfun5_tiers311(t,x(1),x(2),x(3),x(4),Y,param);
sol2=ode15s(fonction2,c,[ yV1(length(yV1),1)
yV1(length(yV1),2) yV1(length(yV1),3) yV1(length(yV1),4)
yV1(length(yV1),5)]);
yV2=(deval(sol2,c))';
%I2=x(3)*yV2(:,5).*yV2(:,1);
%plot(t2,I2,'r');
%figure;

u=linspace(294.37764,747.37764,454);
fonction3=@(t,Y)
mysysfun5_tiers411(t,x(1),x(2),x(3),x(4),Y,param);
sol3=ode15s(fonction3,u,[0 yV2(length(yV2),2)
yV2(length(yV2),3) 0 yV2(length(yV2),5)]);
yV3=(deval(sol3,u))';
I=x(3)*yV3(:,5).*yV3(:,1);

I=I/max(I);
fitness=sum((I-nb).^2);

end
```

mysysfun5_tiers211 :

```
function f = mysysfun5_tiers211(t,An1,An2,Am,B,Y,param)
param.N1=1.05E17;
param.N2=1.05E17;
param.M=1.15E18;
param.S1=2.88E13;
param.S2=3.4E12;
param.E1=1;
param.E2=1.3;

param.K=8.6173303E-5;
param.T=298;
param.X=3.26E16;

f(1,1)= param.X-(An1*(param.N1-Y(2))*Y(1))-
(An2*(param.N2-Y(3))*Y(1))+(param.S1*Y(2)*exp(-
param.E1/(param.K*param.T)))+(param.S2*Y(3)*exp(-
param.E2/(param.K*param.T)))-Y(1)*Am*Y(5);
f(2,1)= An1*(param.N1-Y(2))*Y(1)-(param.S1*Y(2)*exp(-
param.E1/(param.K*param.T)));
f(3,1)= An2*(param.N2-Y(3))*Y(1)-(param.S2*Y(3)*exp(-
param.E2/(param.K*param.T)));
f(4,1)= param.X-((param.M-Y(5))*B*Y(4));
f(5,1)= (param.M-Y(5))*B*Y(4)-(Y(1)*Am*Y(5));
```

mysysfun5_tiers311 :

```
function f = mysysfun5_tiers311(t,An1,An2,Am,B,Y,param)
param.N1=1.05E17;
param.N2=1.05E17;
param.M=1.15E18;
param.S1=2.88E13;
param.S2=3.4E12;
param.E1=1;
param.E2=1.3;

param.K=8.6173303E-5;
param.T=298;

f(1,1)= -(An1*(param.N1-Y(2))*Y(1))-(An2*(param.N2-
Y(3))*Y(1))+(param.S1*Y(2)*exp(-
param.E1/(param.K*param.T)))+(param.S2*Y(3)*exp(-
param.E2/(param.K*param.T)))-Y(1)*Am*Y(5);
f(2,1)= An1*(param.N1-Y(2))*Y(1)-(param.S1*Y(2)*exp(-
param.E1/(param.K*param.T)) );
f(3,1)= An2*(param.N2-Y(3))*Y(1)-(param.S2*Y(3)*exp(-
param.E2/(param.K*param.T)) );
f(4,1)= -(param.M-Y(5))*B*Y(4);
f(5,1)= (param.M-Y(5))*B*Y(4)-Y(1)*Am*Y(5);
```

mysysfun5_tiers411 :

```
function f = mysysfun5_tiers411(t,An1,An2,Am,B,Y,param)
param.N1=1.05E17;
param.N2=1.05E17;
param.M=1.15E18;
param.S1=2.88E13;
param.S2=3.4E12;
param.E1=1;
param.E2=1.3;

param.K=8.6173303E-5;

f(1,1)= -(An1*(param.N1-Y(2))*Y(1))-(An2*(param.N2-
Y(3))*Y(1))+(param.S1*Y(2)*exp(-
param.E1/(param.K*(21.36764+t)))+(param.S2*Y(3)*exp(-
param.E2/(param.K*(21.36764+t)))-Y(1)*Am*Y(5);
f(2,1)= An1*(param.N1-Y(2))*Y(1)-(param.S1*Y(2)*exp(-
param.E1/(param.K*(21.36764+t))));
f(3,1)= An2*(param.N2-Y(3))*Y(1)-(param.S2*Y(3)*exp(-
param.E2/(param.K*(21.36764+t))));
f(4,1)= -(param.M-Y(5))*B*Y(4);
f(5,1)= (param.M-Y(5))*B*Y(4)-Y(1)*Am*Y(5);
```

Liste des communications :

➤ Conférences internationales

- “X-ray Monitoring using Optically Stimulated Luminescence in Cerium-doped Sol-gel Silica Glasses”, N. Al Helou, H. El Hamzaoui, B. Capoen, G. Bouwmans, Y. Ouerdane, A. Boukenter, S. Girard, G. Chadeyron, R. Mahiou and M. Bouazaoui, *RADiations Effects on Components and Systems (RADECS)*, Octobre 2017, Genève, Suisse, *POSTER (PRIX du meilleur POSTER)*.
- “Low Dose and Low Dose rate measurements of X-rays using Copper-doped Sol-gel Silica Glass”, N. Al Helou, H. El Hamzaoui, B. Capoen, G. Bouwmans, A. Cassez, Y. Ouerdane, A. Boukenter, S. Girard and M. Bouazaoui, *SiO₂-2018*, Juin 2018, Bari, Italie, *ORAL*.

➤ Conférences nationales

- “Radioluminescence et OSL fibrée d'un Barreau de Silice Sol-gel Dopée Ce³⁺ sous Irradiations X”, N. Al Helou, 7ème journée sur les Fibres Optiques en Milieu Radiatif (FMR), Paris, France, Décembre 2016, *ORAL*.
- “Verre de silice sol-gel dopé Cérium pour une dosimétrie fibrée de radiations ionisantes”, N. Al Helou, H. El Hamzaoui, G. Bouwmans, M. Bouazaoui, S. Girard, Y. Ouerdane, A. Boukenter, B. Capoen, Journées Nationales d'Optique Guidée (JNOG), Limoges, France, Juillet 2017, *POSTER*

Liste des publications :

- **N. Al Helou**, H. El Hamzaoui, B. Capoen, Y. Ouerdane, A. Boukenter, S. Girard, M. Bouazaoui, “Effects of ionizing radiations on the optical properties of ionic copper-activated sol-gel silica glasses”, *Opt. Mater.*, Vol. 75, Pages 116-121, 2018.
- **N. Al Helou**, H. El Hamzaoui, B. Capoen, G. Bouwmans, A. Cassez, Y. Ouerdane, A. Boukenter, S. Girard, Senior Member IEEE, G. Chadeyron, R. Mahiou and M. Bouazaoui “Radioluminescence and Optically Stimulated Luminescence Responses of a Cerium-doped Sol-gel Silica Glass under X-ray Beam Irradiation”, *IEEE Transactions on Nuclear Science*, Vol. 65, Number 8, Pages 1591-1597, 2018.
- H. El Hamzaoui, B. Capoen, **N. Al Helou**, G. Bouwmans, Y. Ouerdane, A. Boukenter, S. Girard, C. Marcandella, O. Duhamel, G. Chadeyron, “Cerium-activated sol-gel silica glasses for radiation dosimetry in harsh environment”, *Materials Research Express*, Vol. 3, Number 4, 2016.
- **N. Al Helou**, H. El Hamzaoui, B. Capoen, G. Bouwmans, A. Cassez, Y. Ouerdane, A. Boukenter, S. Girard, and M. Bouazaoui, “Optical responses of a copper-activated sol-gel silica glass under X-rays at low dose and low dose rate”, soumis à *OSA Continuum*.

- M. Benabdesselam, F. Mady, A. Guttilla, W. Blanc, H. El Hamzaoui, M. Bouazaoui, **N. Al Helou**, J. Bahout, G. Bouwmans, B. Capoen, “Investigation of TSL properties of potential fibered-OSL dosimeter material”, soumis à Opt. Mater.

TITRE DE LA THESE :

Etude de verres pour la dosimétrie fibrée de rayonnements ionisants

RESUME :

De nos jours, les dosimètres existants sont insuffisants pour la surveillance et le contrôle des rayonnements ionisants dans toutes les configurations et surtout en environnement sévère. En dosimétrie optique, les systèmes fibrés permettent de répondre en temps réel à des débits de dose relativement faibles, de réaliser des mesures dans des endroits difficiles d'accès, avec une résolution spatiale intéressante. Ce travail a consisté en l'étude de verres de silice élaborés par voie sol-gel et dopés par du cuivre ou du cérium ionique, en vue de les utiliser dans un dispositif dosimétrique. Ces verres ont été caractérisés par différentes techniques spectroscopiques avant et après irradiations. Dans le cas des verres dopés Cu, après irradiation X ou γ (1 MGy), les défauts HC₁, HC₂ et E' ont été identifiés. Quant aux verres dopés Ce, ils sont plus résistants et restent incolores, même après une dose de 8,8 MGy sous X. Des mesures de la réponse optique des échantillons sous rayons X ont été réalisées grâce à un dispositif fibré. Concernant les verres dopés Cu, la sensibilité en radioluminescence (RL) couvre la gamme de débits de doses allant de 0,25 à au moins 800 mGy/s et la linéarité de la luminescence optiquement stimulée (OSL) a été démontrée entre 40 mGy et 200 Gy. Les verres dopés Ce sont plus performants en termes de linéarité. En effet, les signaux de RL et d'OSL sont linéaires jusqu'à 1,2 Gy/s et 500 Gy respectivement pour ce dopant. Un fading de l'OSL à court-terme a été mis en évidence avant stabilisation du signal. Les résultats obtenus montrent que ces verres dopés présentent un grand intérêt pour la dosimétrie fibrée de radiations ionisantes.

TITLE OF THE THESIS :

Study of glasses for fibered dosimetry of ionizing radiations

ABSTRACT:

Nowadays, existing dosimeters are insufficient for monitoring and control of ionizing radiation in all configurations and especially in severe environments. In optical dosimetry, fiber systems allow to provide a real-time response to relatively low dose rates, making possible some measurements in hard-to-reach places with interesting spatial resolution. This work consisted in the study of sol-gel silica glasses doped with ionic copper or cerium, with the aim of using them in a dosimetry device. These glasses have been characterized by different spectroscopic techniques before and after irradiations. In the case of Cu-doped glasses, after X or γ irradiation (1 MGy), the defects HC₁, HC₂ and E' have been identified. As for Ce-doped glasses, they are more resistant and remain colorless, even after a dose of 8.8 MGy under X. Measurements of the optical response from the samples under X-rays were carried out using a fibered device. For Cu-doped glasses, radioluminescence (RL) sensitivity covers dose rates ranging from 0.25 to at least 800 mGy/s and the linearity of optically stimulated luminescence (OSL) has been demonstrated in the range 40 mGy-200 Gy. Ce-doped glasses are more efficient in terms of linearity. Indeed, for this dopant, RL and OSL signals are linear up to 1.2 Gy/s and 500 Gy, respectively. Short-term OSL fading was observed before stabilization of the signal. The obtained results show that these doped glasses are of great interest for fibered dosimetry of ionizing radiations.