

# THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LILLE

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

Discipline : Optique et Lasers, Physico-Chimie, Atmosphère

*Soutenue publiquement le 16 octobre 2020 par :*

**Jessica BAHOUT**

***Fibres optiques dédiées à la détection  
de rayonnements ionisants :  
vers une dosimétrie aux extrêmes***

Devant le jury composé de :

M. Maurizio FERRARI	Directeur de Recherche, CNR-IFR Trento	<i>Rapporteur</i>
M. Jean-Marc FONTBONNE	Docteur Ingénieur de Recherche CNRS, LPC-Caen	<i>Rapporteur</i>
Mme. Aliouka CHABIRON	Docteur Ingénieur scientifique, ANDRA	<i>Examineur</i>
M. Mourad BENABDESSELAM	Professeur, INPHINY Nice	<i>Examineur</i>
M. Youcef OUERDANE	Professeur, Université Saint-Etienne	<i>Examineur</i>
M. Marc DOUAY	Professeur, Université de Lille	<i>Président</i>
M. Bruno CAPOEN	Professeur, Université de Lille	<i>Directeur de thèse</i>
M. Hicham EL HAMZAoui	Docteur Ingénieur de Recherche, Université de Lille	<i>Co-encadrant de thèse</i>



---

## Remerciement

---

*Ce travail 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, directeur du laboratoire PhLAM, de m'y avoir accueillie et d'avoir accepté d'être le président de la commission d'examen.*

*J'adresse dans un premier temps mes plus sincères remerciements au Pr. Bruno CAPOEN et au Dr. Hicham EL HAMZAoui pour leur encadrement, leur confiance et leur soutien tout au long de cette thèse. Qu'ils soient aussi remerciés pour leur gentillesse, leur disponibilité permanente et pour les nombreux encouragements qu'ils m'ont prodigués. Je les remercie également de m'avoir transmis leurs connaissances sur les matériaux.*

*J'adresse tous mes remerciements à Monsieur Jean-Marc FONTBONNE, Docteur ingénieur de Recherche CNRS à LPC-Caen, ainsi qu'à Monsieur Maurizio FERRARI, Directeur de Recherche CNR-IFR à Trento, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'être rapporteurs de cette thèse et à Madame Aliouka CHABIRON, Docteur ingénieur scientifique de l'Andra, qui a accepté d'être examinateur de cette thèse.*

*Un grand merci à Monsieur Youcef OUERDANE, Professeur à l'Université Jean Monnet de Saint-Etienne, et à Monsieur Mourad BENABDESSELAM, Professeur à l'Institut INPHYNI de Nice, qui ont accepté d'être examinateurs de cette thèse. Par ailleurs, ils m'ont encadré tout au long de mes séjours à Saint-Etienne et à Nice, m'ont apporté de nombreux conseils scientifiques et m'ont consacré beaucoup de temps.*

*Mon sujet de thèse a nécessité d'aborder de nombreuses techniques de caractérisation. Je remercie donc l'équipe à l'Institut de Physique de Nice, pour l'accueil lors de mes séjours au sein du laboratoire InPhyNi dont le but était les mesures dosimétrique sous rayon X. Toute ma gratitude va également aux Dr. Rachid MAHIOU et Pr. Geneviève CHADEYRON de l'Institut de Chimie de Clermont Ferrand, pour les mesures de rendement quantique d'émission. Enfin, je tiens aussi à remercier l'équipe à Saint Etienne, qui m'a accueillie lors de mes séjours au sein de son laboratoire. C'est grâce à eux que j'ai pu réaliser des mesures spectroscopiques et dosimétriques sous rayons X sur des fibres.*

*Je remercie sincèrement Pr. Mohamed BOUZAoui de l'université de Lille, pour le temps qu'il a consacré à partager son expérience scientifique avec moi et pour ses conseils précieux.*

*Merci aussi à Pr. Géraud BOUWMANS, Dr. Andy CASSEZ, M. Damien LABAT, M. Remi HABERT et Mme. Karen BAUELLE de l'IRCICA, pour la réalisation des montages fibrés, l'étirage des barreaux et des fibres optiques au sein de la plateforme FiberTech de l'Université de Lille.*

*Je tiens aussi à adresser mes remerciements à certains personnels du laboratoire PhLAM, tels que Mme. Stéphanie COSTEUR, Mme. Marie-Thérèse LEDEE, Mme. Isabelle MARD-ALARD ou M. Walter KOLNIERZAK. De même, je remercie au CERLA Mme. Bénédicte CALIMET, M. Marc LE PARQUIER et Mme. Nathalie CHAPELET pour leur aide, compréhension et disponibilité.*

*Je remercie vivement mon collègue de bureau Artur ALEKSANYAN, pour sa gentillesse, pour les agréables discussions et pour avoir partagé son expérience scientifique avec moi. Je remercie Robine, Genlucca, Ludovic et mes autres amis à Lille avec lesquels j'ai passé de bons moments.*

*Personnellement, je tiens à remercier du fond du cœur mon père Joseph, ma mère Jihane, mes deux sœurs Chantal et Anaïs, en somme toute ma famille qui m'a soutenue et m'a toujours fait confiance depuis le début de mon cursus universitaire. Merci d'avoir toujours été là.*

*Enfin, je remercie les organismes qui ont financé ce travail de thèse, à savoir l'Andra, l'Université de Lille, le CNRS, la région Hauts-de-France.*



**Introduction générale** **1**

*Chapitre 1 : De la silice pour la dosimétrie*

<b>I</b>	<b>Grandeurs dosimétriques</b>	<b>5</b>
I.1	Fluence. . . . .	6
I.2	KERMA. . . . .	7
I.3	Dose absorbée. . . . .	8
I.4	Relation entre la fluence énergétique et la dose. . . . .	8
I.5	Facteur de conversion. . . . .	9
<b>II</b>	<b>Techniques de caractérisation dosimétrique</b>	<b>10</b>
II.1	Détecteur électroniques. . . . .	10
II.1.a	Chambre d'ionisation. . . . .	10
II.1.b	Diodes. . . . .	11
II.1.c	MOSFETs. . . . .	12
II.1.d	Diamant. . . . .	12
II.2	Détecteurs optiques. . . . .	13
II.2.a	Mécanismes des différentes techniques optiques. . . . .	13
II.2.b	Détecteurs à radioluminescence . . . . .	14
II.2.c	Détecteurs à luminescence optiquement stimulée. . . . .	15
II.2.d	Détecteurs à thermoluminescence. . . . .	15
II.2.e	Etat de l'art pour la dosimétrie optique. . . . .	16
II.2.f	Détecteurs à base des fibres scintillantes. . . . .	19
<b>III</b>	<b>Défauts ponctuels de la silice pure</b>	<b>21</b>
III.1	Structure de la silice. . . . .	21
III.2	Défauts intrinsèques de la silice. . . . .	22
III.2.a	Centres E'. . . . .	23
III.2.b	Centres ODC. . . . .	23
III.2.c	Centres NBOHC. . . . .	25
III.2.d	Centres POL. . . . .	26
III.2.e	Centres POR. . . . .	26
III.2.f	Centres STH. . . . .	27
III.2.g	Centres STE. . . . .	27
III.2.h	Absorption des différents défauts. . . . .	28
	Références du chapitre 1	<b>29</b>

***Chapitre 2 : Synthèse et techniques de caractérisation des massifs, barreaux et fibres de silice codopés***

<b>I</b>	Elaboration des verres de silice codopés par voie sol-gel	<b>40</b>
	I.1 Fabrication du verre par voie sol-gel . . . . .	40
	I.2 Etirage du barreau et de la fibre optique . . . . .	41
<b>II</b>	Techniques de caractérisation optiques et structurales	<b>43</b>
	II.1 Spectroscopie de diffusion Raman . . . . .	43
	II.2 Spectroscopie d'absorption . . . . .	46
	II.3 Spectroscopie de photoluminescence . . . . .	48
	II.3.a Spectromètres de photoluminescence . . . . .	48
	II.3.b Spectroscopie résolue en temps . . . . .	49
	II.3.c Spectroscopie de rendement quantique de photoluminescence . . . . .	51
	II.4 Thermoluminescence . . . . .	52
<b>III</b>	Techniques de caractérisation dosimétrique	<b>53</b>
	III.1 Dispositif expérimental utilisé à Saint-Etienne . . . . .	54
	III.1.a Source d'irradiation utilisée . . . . .	54
	III.1.b Configuration expérimentale pour caractériser les barreaux . . . . .	55
	III.1.c Configuration expérimentale pour caractériser les fibres . . . . .	56
	III.2 Dispositif expérimental utilisé à Nice . . . . .	57
	III.2.a Source d'irradiation utilisée . . . . .	57
	III.2.b Nouveau dispositif de mesure RL et OSL . . . . .	58
	Reference du chapitre 2	<b>59</b>

***Chapitre 3 : Verres de silice dopés Tb et codopés Ce/Tb***

<b>I</b>	Analyse spectroscopique des verres massifs de SiO <sub>2</sub> dopés Tb et codopés Ce/Tb avant irradiation	<b>63</b>
	I.1 Spectroscopie Raman . . . . .	63
	I.1.a Spectres Raman: identification des bandes . . . . .	63
	I.1.b Décomposition du spectre Raman : analyse fine de l'effet du dopage sur la structure . . . . .	64
	I.2 Spectroscopie d'absorption. . . . .	66
	I.3 Spectroscopie de photoluminescence. . . . .	68
	I.3.a Spectres de photoluminescence . . . . .	68
	I.3.b Transfert d'énergie ? . . . . .	71
	I.3.c Déclin de photoluminescence . . . . .	74
	I.3.d Diagramme d'énergie. . . . .	76
	I.3.e Rendement quantique de photoluminescence. . . . .	78
<b>II</b>	Influence des irradiations X et du codopage au cérium sur les propriétés optiques des verres de silice dopés Tb	<b>79</b>
	II.1 Spectroscopie Raman . . . . .	79
	II.2 Spectroscopie d'absorption . . . . .	80
	II.3 Spectroscopie de photoluminescence. . . . .	81

---

II.3.a Spectres de photoluminescence . . . . .	81
II.3.b Déclin de photoluminescence . . . . .	83
<b>III Comparaison entre les barreaux et les massifs de silice codopés Ce/Tb</b>	<b>85</b>
III.1 Spectroscopie Raman . . . . .	85
III.2 Spectroscopie de photoluminescence . . . . .	86
III.2.a Spectres de photoluminescence . . . . .	86
III.2.b Déclin de photoluminescence. . . . .	87
<b>IV Etude dosimétrique sous rayons X de barreaux de SiO<sub>2</sub>:CeTb</b>	<b>88</b>
IV.1 Radioluminescence. . . . .	89
IV.1.a Linéarité en débit de dose du signal de radioluminescence . . . . .	89
IV.1.b Spectres de radioluminescence . . . . .	91
IV.2 Luminescence optiquement stimulée . . . . .	92
IV.2.a Linéarité en dose du signal d'OSL . . . . .	92
IV.2.b <i>Fading</i> du signal d'OSL . . . . .	94
IV.3 Thermoluminescence . . . . .	95
IV.3.a Thermogramme et énergie d'activation . . . . .	95
IV.3.b Spectres de thermoluminescence. . . . .	96
<b>V Conclusion</b>	<b>98</b>
Références du chapitre 3	<b>100</b>

### *Chapitre 4 : Verres et fibres de silice codopés Ce/Cu*

<b>I Analyse spectroscopique des massifs de SiO<sub>2</sub> purs et codopés Ce/Cu</b>	<b>107</b>
I.1 Avant irradiation X . . . . .	107
I.1.1 Spectroscopie Raman . . . . .	107
I.1.2 Spectroscopie d'absorption . . . . .	109
I.1.3 Spectroscopie de photoluminescence . . . . .	111
I.1.3.a Spectres de photoluminescence : décompositions des bandes . . .	111
I.1.3.b Rendement quantique de photoluminescence. . . . .	112
I.1.3.c Déclin de photoluminescence. . . . .	113
I.1.3.d Diagramme d'énergie des ions Ce <sup>3+</sup> et Cu <sup>+</sup> . . . . .	114
I.2 Après irradiation X à 1 MGy(SiO <sub>2</sub> ) . . . . .	115
I.2.1 Spectroscopie Raman. . . . .	115
I.2.2 Spectroscopie d'absorption . . . . .	116
I.2.3 Spectroscopie et déclin de photoluminescence . . . . .	117
<b>II- Analyse spectroscopique des barreaux de SiO<sub>2</sub> codopés Ce/Cu</b>	<b>119</b>
II.1 Avant irradiation X. . . . .	119
II.1.1 Spectroscopie d'absorption. . . . .	119
II.1.2 Spectroscopie et déclin de photoluminescence. . . . .	120
II.2 Après irradiation X à 50 kGy(SiO <sub>2</sub> ) et 1 MGy(SiO <sub>2</sub> ) . . . . .	122
II.2.1 Spectroscopie d'absorption. . . . .	122
II.2.2 Spectroscopie de photoluminescence. . . . .	123
<b>III- Analyse spectroscopique des fibres de SiO<sub>2</sub> dopées Ce et codopées Ce/Cu</b>	<b>124</b>
III.1 Fibre de silice dopée cérium . . . . .	124
III.1.1 Spectroscopie Raman. . . . .	124

---



III.1.2 Spectroscopie optique . . . . .	125
III.2 Fibre de silice codopée cérium et cuivre (Photoluminescence) . . . . .	127
III.2.1 Spectres de photoluminescence sous différentes excitations . . . . .	127
III.2.2 Spectres d'excitation pour l'émission de Cu <sup>+</sup> et de Ce <sup>3+</sup> . . . . .	128
III.2.3 Déclin de photoluminescence . . . . .	129
IV Etude dosimétrique sous rayons X des barreaux et des fibres	<b>130</b>
IV.1 Mesures dosimétriques sous rayons X (LabHC) sur les barreaux de SiO <sub>2</sub> :CeCu.	130
IV.1.1 Radioluminescence. . . . .	130
IV.1.1.a Linéarité du signal de Radioluminescence. . . . .	130
IV.1.1.b Spectres de radioluminescence . . . . .	132
IV.1.2 Luminescence optiquement stimulée . . . . .	134
IV.1.2.a Linéarité du signal d'OSL : faibles et fortes doses. . . . .	134
IV.1.2.b Fading du signal d'OSL pour deux doses différentes. . . . .	135
IV.2 Mesures dosimétriques sous rayons X (InPhyNi) sur les barreaux de SiO <sub>2</sub> :Ce, SiO <sub>2</sub> :Cu et SiO <sub>2</sub> :CeCu . . . . .	137
IV.2.1 Radioluminescence. . . . .	138
IV.2.1.a Linéarité du signal de radioluminescence. . . . .	138
IV.2.1.b Spectres de radioluminescence. . . . .	140
IV.2.2 Luminescence optiquement stimulée . . . . .	142
IV.2.3 Thermoluminescence et énergies d'activation . . . . .	143
IV.3 Résultats préliminaires sur les fibres à cœur SiO <sub>2</sub> :Ce et SiO <sub>2</sub> :CeCu . . . . .	145
IV.3.1 Radioluminescence de la fibre à cœur SiO <sub>2</sub> :Ce . . . . .	146
IV.3.2 Radioluminescence de la fibre à cœur SiO <sub>2</sub> :CeCu . . . . .	147
V Conclusion	<b>149</b>
Références du chapitre 4	<b>151</b>
<b>Conclusion générale et perspectives</b>	<b>155</b>
 Annexe	 <b>157</b>
 <i>Liste des Publications et Communications</i>	 <b>162</b>

---

---

*Introduction Générale*

---

Depuis quelques dizaines d'années, l'utilisation des rayonnements ionisants est devenue de plus en plus importante dans différents secteurs du monde médical, industriel, militaire et de la recherche scientifique. L'exposition des personnes à ces rayonnements en environnement médical, nucléaire ou spatial peut entraîner des modifications de la matière vivante (anomalies chromosomiques, destruction des cellules...). Par conséquent, la limitation de la dose annuelle reçue par le personnel est de l'ordre de 1 mGy en dosimétrie environnementale, de 1 à 100 mGy en quelques secondes ou minutes en dosimétrie interventionnelle et de 2 à 10 Gy/séance en quelques secondes, minutes ou l'heure, suivant les cas, en radiothérapie. De même, les équipements électroniques installés en environnement sévère peuvent subir des dégradations irréversibles, diminuant leur durée de vie et augmentant de fait leur coût d'amortissement. Pour limiter ces problèmes, il est crucial de pouvoir mesurer, de manière localisée et à distance, la dose absorbée par les organismes ou les composants. Cela passe par la réalisation de détecteurs pour la mesure dosimétrique qui soient sensibles, résolus spatialement et qui permettent une mesure à distance dans les environnements sévères.

La dosimétrie consiste à mesurer les doses des rayonnements ionisants et les débits de doses. La dose correspond à l'énergie moyenne de radiation ionisante absorbée par unité de masse de matière. On l'exprime en Gray (Gy), unité qui correspond à 1 J/kg. Le débit de dose désigne la dose absorbée par unité de temps. Plusieurs types de détecteurs peuvent être utilisés pour mesurer la dose : on distinguera particulièrement les détecteurs électroniques, tels que les chambres d'ionisations, les diodes, les MOSFET et les capteurs à diamant, des détecteurs optiques. Les détecteurs optiques permettent la conversion du signal lumineux induit dans un matériau scintillant sous radiations ionisantes en une grandeur électrique mesurable proportionnelle à l'énergie déposée. Plusieurs types de détecteurs optiques peuvent être utilisés pour la mesure dosimétrique : les détecteurs à thermoluminescence, les détecteurs à luminescence optiquement stimulée et les détecteurs à base de fibres scintillantes.

Dans le cadre ce travail, nous nous intéressons aux détecteurs à base de fibres optiques, lesquels offrent des avantages essentiels par rapport aux capteurs de rayonnement classiques. Les dosimètres à base de fibres optiques sont notamment considérés comme des solutions à privilégier lorsqu'une résolution spatiale sub-millimétrique est nécessaire, comme en radiothérapie conformationnelle. La fibre optique constitue également une solution de choix lorsqu'une mesure à distance est obligatoire, comme c'est le cas dans certaines applications spatiales, en physique des hautes énergies, dans les lasers de classe Mégajoule... De plus, les fibres optiques assurent la séparation spatiale de la sonde, sensible aux rayonnements, et du système de traitement électronique, ce qui permet des mesures à distance dans des géométries complexes. Cet aspect est particulièrement important dans des endroits difficiles d'accès, voire dangereux, où il ne faut pas exposer le système électronique à un environnement sévère, comme dans les réacteurs nucléaires. Les dosimètres fibrés pourront donc être utilisés dans l'industrie nucléaire pour contrôler la radioactivité au voisinage de réacteurs nucléaires, pour la protection des travailleurs, dans les

opérations de recyclage et de démantèlement, dans le stockage des déchets à long terme et le contrôle des processus industriels. De même, en médecine, une dosimétrie «*in vivo*» en temps réel par sonde optique devrait permettre de suivre la dose accumulée lors des séances de radiothérapie. Une résolution spatiale élevée de la sonde est alors nécessaire dans les situations où les faibles dimensions des champs de rayonnement conduisent à des gradients importants de la dose reçue.

Cette thèse de doctorat s'inscrit dans le cadre du projet SURFIN (nouveaux matériaux pour la SURveillance par Fibre optique des Installations Nucleaires) qui est financé par l'Andra (Agence Nationale pour la gestion des Déchets RADIOactifs). On y cherche à réaliser des capteurs de radiations ionisantes pour la surveillance des installations nucléaires. Parmi les principaux défis de ce projet, nous traiterons, sous l'aspect matériau, celui d'obtenir un système fibré capables de détecter des doses inférieures au mGy et/ou supérieures au MGy. Lors de ce travail de thèse, en effet, nous avons étudié des verres à base de silice dopée par des ions actifs. La silice pure est compatible avec le fibrage, contrairement aux cristaux scintillants habituellement utilisés pour la dosimétrie optique, et elle présente une meilleure résistance aux radiations ionisantes que les verres multi-composants ou que les polymères. Les techniques optiques employées dans le cadre de ce travail sont la Radioluminescence (RL), permettant de mesurer le débit de dose, et la luminescence optiquement stimulée (OSL), permettant de mesurer la dose totale accumulée.

Le développement de nouveaux systèmes de détection de rayonnement basés sur des verres hôtes dopés fait l'objet de diverses recherches. Les verres de silice dopés cérium (Ce), cuivre (Cu) ou terbium (Tb) constituent des candidats prometteurs pour la dosimétrie des rayonnements ionisants. En effet, sous excitation UV ou X, ces verres présentent une ou des bandes d'émission dans le domaine visible. L'ion  $\text{Cu}^+$  incorporé dans la silice présente un fort rendement quantique d'émission dans la région verte. Mais, les verres dopés Cu se colorent après une exposition X à une dose de 50 kGy. Les verres activés par le cérium sont, quant à eux, résistants aux rayonnements ionisants. Ainsi, pour bénéficier des performances scintillatrices de la silice dopée Tb ou Cu et de l'efficacité du dopage Ce pour protéger la matrice de la création de défauts sous irradiation, un codopage terbium-cérium (Tb/Ce) ou cuivre-cérium (Cu/Ce) peut être une solution. De plus, la présence au sein de la matrice de deux types de centres luminescents émettant à des longueurs d'ondes différentes permet d'étendre la gamme spectrale de luminescence.

La majeure partie des travaux conduits au cours de cette thèse a été réalisée en collaboration avec les différents partenaires du projet SURFIN. L'objectif de cette collaboration était de rassembler les compétences et les différents équipements pour la synthèse et l'analyse spectroscopique des matériaux, ainsi que pour la dosimétrie optique (RL et OSL). Notamment, des irradiateurs X sont disponibles au sein du laboratoire Hubert Curien de l'Université Jean Monnet à Saint Etienne et à l'institut de Physique de Nice. Pour la caractérisation spectroscopique des verres codopés, la spectroscopie Raman, l'absorption et la photoluminescence (PL) sont disponibles à Lille, mais une source accordable et pulsée a été utilisée à St Etienne pour les mesures de PL résolues en temps et c'est à l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand que des mesures de rendement quantique d'émission ont pu être réalisées. Les verres dopés ont été synthétisés et toutes les fibres optiques ont été fabriquées au sein de la plateforme Fibertech de l'Université de Lille.

Dans le **premier chapitre**, nous commençons par introduire les grandeurs physiques utilisées pour décrire un dosimètre. Les différentes techniques et les différents dosimètres, électroniques ou optiques, sont brièvement présentés, ainsi que leurs limites d'utilisation. En fin de chapitre, différents types de défauts liés à la matrice de silice pure sont répertoriés.

Dans le **deuxième chapitre**, nous décrivons les techniques expérimentales utilisées pour l'élaboration des verres par voie sol-gel, ainsi que l'étirage du barreau et de la fibre optique. Puis, nous présentons les différentes techniques spectroscopiques pour caractériser les échantillons obtenus avant et après irradiation, en l'occurrence, les spectroscopies Raman, d'absorption et de luminescence. Ensuite, nous présentons également les différentes techniques optiques employées pour évaluer les potentialités dosimétriques, mais aussi les limites des verres et fibres codopés. Les mesures dosimétriques correspondantes sont la radioluminescence (RL) et la luminescence optiquement stimulée (OSL).

Dans le **troisième chapitre**, nous étudions des verres de silice dopés terbium (Tb) ou codopés terbium et cérium (Tb/Ce), élaborés par voie sol-gel. Dans la première partie, ces verres sont caractérisés par des techniques spectroscopiques pour montrer l'effet du cérium sur l'émission des ions Tb<sup>3+</sup>. Dans la deuxième partie, les verres ont été irradiés par une dose de 1 MGy sous rayons X afin d'évaluer leur résistance aux radiations ionisantes du point de vue des propriétés optiques. La troisième partie est une étude spectroscopique comparée des verres massifs et des barreaux étirés codopés Ce/Tb. La dernière partie, enfin, concerne les mesures dosimétriques sous rayons X sur un barreau codopé.

Dans le **quatrième chapitre**, des verres de silice (massifs, barreaux et fibres) codopés Cu/Ce, toujours préparés en utilisant la technique sol-gel, sont étudiés de la même façon pour évaluer leurs propriétés optiques (absorption, photoluminescence). Une comparaison systématique sera faite avec les études antérieures du groupe sur des verres dopés Cu ou Ce uniquement. Enfin, la réponse de RL, d'OSL et de TL sous exposition aux rayons X devrait permettre de conclure sur le bien-fondé d'une démarche de codopage pour la dosimétrie.

# Chapitre 1

## *De la silice pour la dosimétrie*

### ***Sommaire***

<b>I</b>	<b>Grandeurs dosimétriques</b>	<b>5</b>
I.1	Fluence	6
I.2	KERMA	7
I.3	Dose absorbée	8
I.4	Relation entre la fluence énergétique et la dose	8
I.5	Facteur de conversion	9
<b>II</b>	<b>Techniques de caractérisation dosimétrique</b>	<b>10</b>
II.1	Détecteur électroniques	10
II.1.a	Chambre d'ionisation	10
II.1.b	Diodes	11
II.1.c	MOSFETs	12
II.1.d	Diamant	12
II.2	Détecteurs optiques	13
II.2.a	Mécanismes des différentes techniques optiques	13
II.2.b	Détecteurs à radioluminescence	14
II.2.c	Détecteurs à luminescence optiquement stimulée	15
II.2.d	Détecteurs à thermoluminescence	15
II.2.e	Etat de l'art pour la dosimétrie optique	16
II.2.f	Détecteurs à base des fibres scintillantes	19
<b>III</b>	<b>Défauts ponctuels de la silice pure</b>	<b>21</b>
III.1	Structure de la silice	21
III.2	Défauts intrinsèques de la silice	22
III.2.a	Centres E'	23
III.2.b	Centres ODC	23
III.2.c	Centres NBOHC	25
III.2.d	Centres POL	26
III.2.e	Centres POR	26
III.2.f	Centres STH	27
III.2.g	Centres STE	27
III.2.h	Absorption des différents défauts	28
	Références du chapitre 1	<b>29</b>

## De la silice pour la dosimétrie

On peut classer les rayonnements électromagnétiques en 2 catégories : ionisants et non-ionisants. Les rayonnements non-ionisants, tels que la lumière visible, les infrarouges, les micro-ondes ou les ondes radios, ne sont pas capables d'ioniser la matière car leurs énergies sont plus petites que l'ordre de grandeur des énergies des électrons des couches internes des atomes ( $\sim$  keV). Par contre, les rayonnements ionisants, comme les rayonnements  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  et X, sont capables d'ioniser la matière lorsqu'ils sont absorbés. Les rayonnements ionisants les plus couramment rencontrés sont électromagnétiques ( $\gamma$ , X,...), mais par extension, certains faisceaux de particules ( $\beta$ ,  $\alpha$ ,...) d'énergie appropriées sont également désignés par ce terme.

Quelques types de rayonnements ionisants directs ou indirects peuvent être présentés :

- Rayons  $\beta$  : ce sont des particules élémentaires porteuses d'une charge électrique positive (positron) ou négative (électron) (directement ionisant). Il existe plusieurs noyaux radioactifs émetteurs de ce type de rayonnement  $\beta$ , comme césium 137, iridium 192, phosphore 32, soufre 35 etc.
- Rayons  $\alpha$  : ce sont des particules constituées de deux protons et de deux neutrons (noyau d'hélium, directement ionisant). Il existe aussi plusieurs émetteurs de ce type de rayonnement, comme plomb 210, radon 222, thorium 232, uranium 235 etc.
- Rayons  $\gamma$  : ce sont des photons énergétiques (indirectement ionisant) qui proviennent de désintégrations nucléaires. Il existe plusieurs émetteurs de ce type de rayonnement comme césium 137, iridium 192 ou 198 etc.
- Rayons X : ce sont aussi des photons énergétiques (indirectement ionisant), mais viennent de la désexcitation électronique des atomes. Les rayons X peuvent être produits naturellement dans l'Univers, comme dans les amas de galaxies, les trous noirs etc, ou artificiellement comme dans les tubes à rayons X, synchrotrons, cyclotrons et lasers à rayons X.

Dans ce travail, les matériaux ont été caractérisés sous rayonnement X.

La production du rayonnement X, naturellement ou artificiellement, peut être réalisée selon différentes méthodes, la plus courante étant issue du freinage des électrons dans un matériau cible (rayonnement Bremsstrahlung). Par exemple, dans un tube à rayon X, un filament est chauffé tout d'abord pour obtenir des électrons libres. Puis, sous l'effet d'un champ électrique, les électrons sont accélérés vers une plaque métallique (cible en molybdène, en cuivre....). Après l'impact, les électrons sont très fortement ralentis par les atomes de l'anode (plaque métallique), ce qui provoque l'émission d'énergie sous forme de rayon X. Ce rayonnement X possède une longueur d'onde comprise entre  $10^{-12}$  et  $10^{-8}$  m, soit une énergie comprise entre 100 eV et quelques MeV

### *I Grandeurs dosimétriques*

La dosimétrie signifie la détermination quantitative de la dose absorbée du rayonnement ionisant par la matière. La dose est l'énergie reçue par unité de masse à la suite de l'exposition

aux rayonnements ionisants. Par extension, la dosimétrie nous amène à nous intéresser aux effets des radiations ionisantes sur les matériaux, en particulier aux défauts. Plusieurs grandeurs physiques peuvent être définies dans ce domaine, telles que [1][2] :

- la fluence
- la dose absorbée
- la dose équivalente
- la dose effective
- la KERMA (*Kinetic energy released per unit mass*)
- la CEMA (*Converted energy per unit mass*)
- le TEL (transfert d'énergie linéique)
- le pouvoir d'arrêt

Dans cette étude, nous étudions seulement les trois grandeurs physiques que sont la fluence, la dose absorbée et le KERMA [3].

### I.1 Fluence

La fluence  $\Phi$  est définie à partir du nombre de particules ou de photons  $dN$  traversant une sphère élémentaire dont l'aire du plan diamétral est  $dS$  (voir **Figure 1**) :

$$\Phi = \frac{dN}{dS} \quad (1)$$

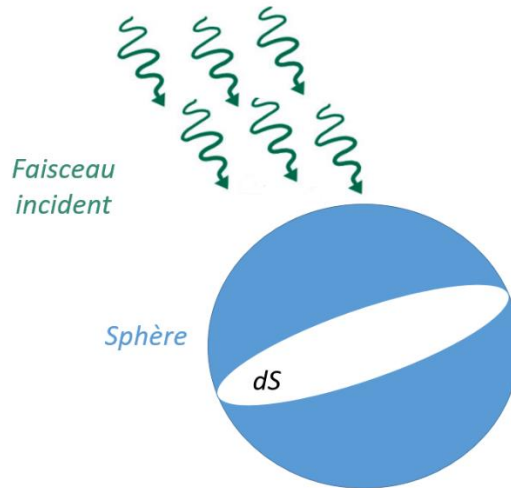
L'unité de la fluence dans le système international est exprimée en  $m^{-2}$ .

La fluence énergétique  $\Psi$  est le rapport entre  $dE$ , l'énergie incidente sur la sphère et la surface  $dS$  :

$$\Psi = \frac{dE}{dS} = \frac{dN}{dS} * E_v = \Phi * E_v \quad (2)$$

avec  $E_v = dE/dN$  l'énergie d'un photon ou d'une particule.

La fluence énergétique est exprimée en  $J.m^{-2}$ .



**Figure 1.** Schéma d'un faisceau incident de particules ou de photons passant à travers une sphère

## I.2 KERMA

Le KERMA (Kinetic Energy Released per unit MAAss) est une grandeur dosimétrique définie comme le rapport de l'énergie  $dE_{tr}$  transférée par les photons aux particules créées (électrons) dans le milieu et la masse élémentaire  $dm$  du volume considéré :

$$K = \frac{dE_{tr}}{dm} \quad (3)$$

Le KERMA est exprimé en Gray (Gy), unité équivalente au  $J.kg^{-1}$ .

Les particules chargées, qui ont été créées dans la matière à partir de l'ionisation indirecte, vont ensuite perdre leur énergie soit par collisions soit par rayonnement. On peut distinguer deux parties de KERMA.

Le KERMA par collisions  $K_{col}$  correspond à la production d'électrons secondaires qui vont ensuite dissiper leur énergie uniquement par collisions.

Le KERMA par rayonnement  $K_{rad}$  correspond à la production de photons quand les électrons ralentissent et interagissent avec le matériau. L'interaction la plus importante étant le rayonnement de freinage (Bremsstrahlung).

On obtient la relation suivante :

$$K = K_{col} + K_{rad} \quad (4)$$

Le débit de KERMA  $\dot{K}$  correspond à la variation  $dK$  pendant un intervalle de temps  $dt$ .

$$\dot{K} = \frac{dK}{dt} \quad (5)$$

L'unité du débit de KERMA est donc le  $Gy.min^{-1}$  ou  $Gy.s^{-1}$ .



Le KERMA par collisions est proportionnel à la fluence énergétique au travers de la relation suivante :

1- Dans le cas d'un faisceau de photons mono-énergétiques :

$$K_{col} = \Psi_E * \frac{\mu_{tr}}{\rho} \quad (6)$$

où  $\mu_{tr}/\rho$  représente le coefficient de transfert massique en énergie du matériau et son unité est le  $m^2.kg^{-1}$ .

2- Dans le cas d'un faisceau poly-énergétiques :

$$K_{col} = \int_0^{E_{max}} \Psi_E(E) * \frac{\mu_{tr}(E)}{\rho} dE = \Psi * \frac{\overline{\mu_{tr}}}{\rho} \quad (7)$$

où  $\overline{\mu_{tr}}/\rho$  représente la moyenne du coefficient de transfert massique en énergie, calculée sur tout le spectre énergétique de photons.

### I.3 Dose absorbée

La dose absorbée est définie comme la quantité d'énergie  $dE_a$  absorbée par la matière divisée par la masse  $dm$  :

$$D = \frac{dE_a}{dm} \quad (8)$$

$dE_a$  correspond aux énergies totales des particules ou des photons qui entrent dans le milieu à laquelle on soustrait les énergies des particules ou des photons qui sortent du milieu.

La dose absorbée est exprimée avec la même unité que le KERMA : le Gray (Gy).

Le débit de dose  $\dot{D}$  correspond à la variation de la dose  $dD$  pendant un intervalle de temps  $dt$ .

$$\dot{D} = \frac{dD}{dt} \quad (9)$$

L'unité du débit de dose est donc le  $Gy.min^{-1}$  ou le  $Gy.s^{-1}$ .

### I.4 Relation entre la fluence énergétique et la dose

La dose absorbée  $D$  est proportionnelle à la fluence  $\Phi$  par les relations suivantes [4]:

1- Dans le cas des particules chargées :

$$D = 1,602.10^{-10} \phi \cdot \frac{1}{\rho} \cdot \left( \frac{dE}{dx} \right) = 1,602.10^{-10} \phi * \frac{S}{\rho} \quad (10)$$

où la dose  $D$  est exprimée en Gy. Le paramètre  $S/\rho$  est le pouvoir d'arrêt massique. Son unité usuelle est le  $MeV.cm^2.g^{-1}$ . Il correspond à la perte moyenne d'énergie des particules  $dE$  par unité de distance  $dx$  et par unité de la masse volumique du milieu  $\rho$ .

2- Dans le cas d'un faisceau polychromatique de particules :

$$D = 1,602 \cdot 10^{-10} \int \frac{d\phi}{dE} \cdot \left(\frac{S}{\rho}\right) \cdot dE \quad (11)$$

On définit le pouvoir d'arrêt massique moyen :  $\frac{\bar{S}}{\rho} = \frac{\int \frac{d\phi}{dE} \cdot \left(\frac{S}{\rho}\right) \cdot dE}{\int \frac{d\phi}{dE} \cdot dE}$ .

3- Dans le cas de photons mono-énergétiques :

$$D = 1,602 \cdot 10^{-10} \phi \cdot E \cdot \left(\frac{\mu_{en}}{\rho}\right) \quad (12)$$

où  $E$  est l'énergie des photons en MeV et  $\mu_{en}/\rho$  est le coefficient d'absorption massique en énergie.

4- Dans le cas d'un faisceau de photons poly-énergétique :

$$D = 1,602 \cdot 10^{-10} \int \frac{d\phi}{dE} \cdot E \cdot \left(\frac{\mu_{en}}{\rho}\right) \cdot dE \quad (13)$$

On définit également le coefficient d'absorption d'énergie moyen :  $\frac{\overline{\mu_{en}}}{\rho} = \frac{\int \frac{d\phi}{dE} \cdot E \cdot \left(\frac{\mu_{en}}{\rho}\right) \cdot dE}{\int \frac{d\phi}{dE} \cdot dE}$ .

## 1.5 Facteur de conversion

Les dosimètres donnent la mesure dans un milieu donné, souvent l'air ou l'eau. Comme nous nous intéressons à la silice, il faut remarquer que, pour un même faisceau de rayonnement ionisant, la dose absorbée dans un matériau donné ( $D_{mat}$ ) n'est pas la même que la dose absorbée dans un milieu de référence ( $D_{ref}$ ).

On définit le facteur de conversion  $F_c$  comme le rapport entre la dose absorbée dans un matériau et celle dans le milieu référence :

$$F_c = \frac{D_{mat}}{D_{ref}} = \frac{\overline{\mu_{en}}_{mat}}{\overline{\mu_{en}}_{ref}} \quad (14)$$

$\overline{\mu_{en}}_{mat}$  et  $\overline{\mu_{en}}_{ref}$  sont les coefficients d'absorption d'énergie massique moyens dans le matériau et dans la référence, respectivement.

Dans ce travail, les matériaux ont été caractérisés sous rayonnement X (plus de détails dans l'annexe) :

- Au laboratoire Hubert Curien (LaHC) de Saint-Etienne, la mesure de référence  $D_{ref}$  correspond à une dose dans l'eau. Le facteur de conversion a été estimé par le laboratoire Hubert Curien :

$$F_c = \frac{D_{SiO_2}}{D_{H_2O}} = 2,5 \quad (15)$$

- Avec l'équipe de l'institut InPhyNi à l'université de Nice, la mesure de référence  $K_{ref}$  correspond à un KERMA dans l'air. Si l'échantillon est suffisamment loin de la source

d'irradiation, on atteint l'équilibre électronique et le KERMA équivaut à la dose  $K_{air} = D_{air}$ . Le facteur de conversion moyenné sur l'épaisseur de l'échantillon a été estimé par cette équipe :

$$F_c = \frac{D_{SiO_2}}{D_{air}} = 0,664 \quad (16)$$

## II Techniques de caractérisation dosimétrique

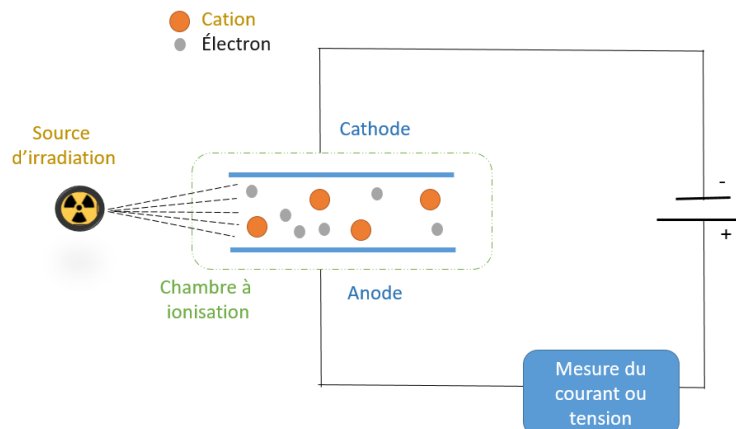
La dosimétrie consiste à mesurer les doses et les débits de doses de rayonnements ionisants dans un milieu. Pour cela, deux types de détecteurs peuvent être utilisés. En l'occurrence, ceux dits électroniques basés sur une conversion radioélectrique et ceux dits optiques qui utilisent les phénomènes de scintillation.

### II.1 Détecteur électroniques

Ce sont des détecteurs utilisant le signal induit par le déplacement des paires électron-ion. Pendant l'irradiation, le milieu est ionisé. Les charges négatives et positives créées sont alors mises en mouvement sous l'action d'un champ électrique. Le mouvement de ces charges va ainsi produire un courant mesurable. Ce dernier est proportionnel au débit de dose. Plusieurs types de détecteurs électroniques, comme les chambres d'ionisations, les diodes, les MOSFET et les détecteurs diamant, peuvent être utilisés pour mesurer la dose.

#### II.1.a Chambre d'ionisation

Le premier détecteur à gaz qui a été utilisé à Stockholm en 1932 était une chambre d'ionisation [5]. Son principe de fonctionnement est simple. Il est basé sur le phénomène d'ionisation du milieu gazeux induit par le passage d'un rayonnement ionisant. Cela produit des paires de cations et d'électrons. Grâce à la tension appliquée entre les deux électrodes, les charges négatives et positives sont mises en mouvement puis collectées respectivement par l'anode et par la cathode. Il y a une corrélation entre l'énergie perdue par la particule incidente et le nombre de créations des paires électron-cation (**Figure 2**). Il s'établit alors un courant électrique appelé courant d'ionisation qui va être proportionnel au débit de dose [6][7].

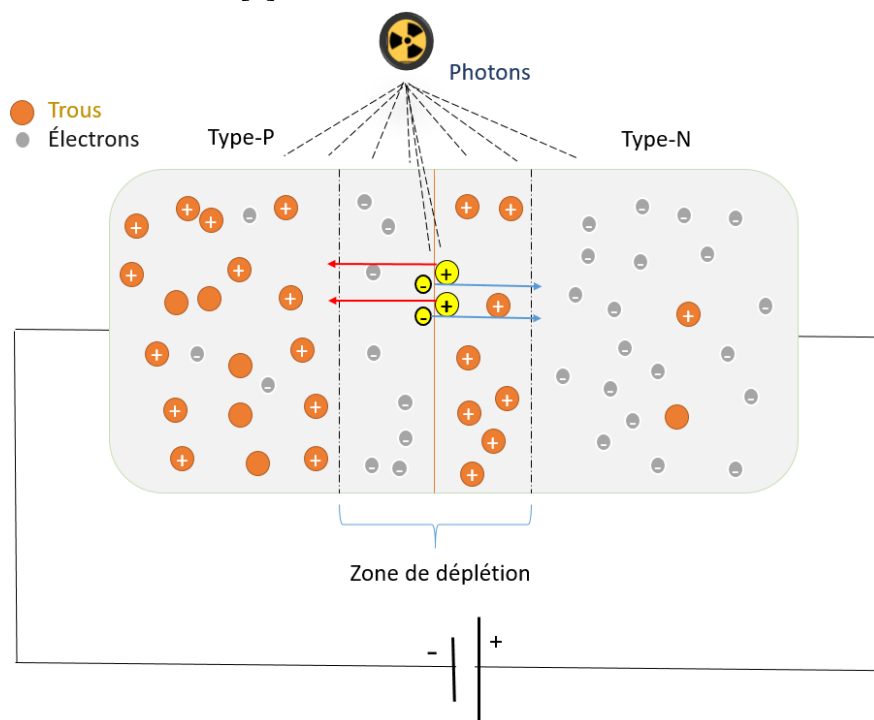


**Figure 2.** Schéma d'un détecteur à gaz (chambre d'ionisation).

Dans cette thèse, nous avons utilisé deux chambres d'ionisation pour les mesures des débits de dose. La première se trouve au Laboratoire Hubert Curien à Saint Etienne. Elle est calibrée pour donner le débit de dose dans l'eau (Référence). La deuxième chambre d'ionisation se trouve à l'institut InPhyNi de l'université de Nice. Elle permet de mesurer le débit de KERMA dans l'air (Référence).

### II.1.b Diodes

Les jonctions PN sont utilisées pour créer des composants électroniques appelés diodes. Ces jonctions sont réalisées à l'interface entre un semi-conducteur dopé P (zone en excès de trous) et l'autre dopée N (zone en excès d'électrons). A l'interface, la diffusion des électrons de la zone N vers la zone P, en même temps que celle des trous de la zone P vers la zone N, va créer une région dépourvue de porteurs libres appelée zone de déplétion. Cette dernière est soumise à un champ électrique interne. Sous irradiation ionisante, des paires électrons/trous sont générées dans tout le semi-conducteur. Les charges minoritaires ainsi produites vont être accélérées dans la zone de déplétion (**Figure 3**), créant un courant mesurable. Ce dernier est proportionnel au débit de dose [7].

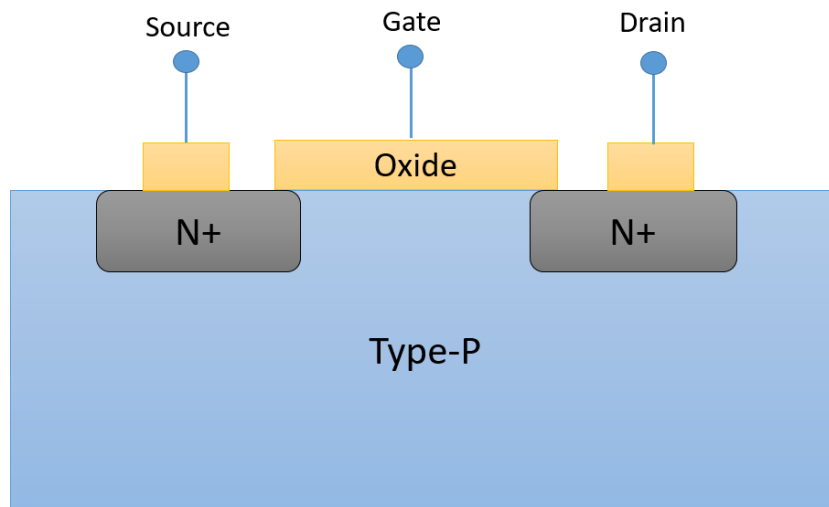


**Figure 3.** Principe de mesure de la dose avec une diode.

Bien que les diodes permettent de réaliser des mesures en temps réel, les détecteurs à base de ces composants électroniques souffrent de plusieurs inconvénients. Notamment, les radiations ionisantes, à forte dose, peuvent provoquer une diminution de leur sensibilité. Cette diminution est plus marquée dans le cas des diodes de type N que dans celles de type P [8]. De plus, la réponse des dosimètres à diode dépend de la température [9] du débit de dose, de l'énergie des particules et de l'angle d'incidence du faisceau.

### II.1.c MOSFETs

La **Figure 4** représente la structure d'un MOSFET (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor). L'interaction du rayonnement avec le MOSFET va générer des paires électron/trou dans l'oxyde de la grille (Gate). Les trous diffusent vers la zone P où ils vont être piégés et s'accumuler. Ces derniers vont modifier le courant qui circule dans le canal entre le drain et la source. L'irradiation fait également varier la tension seuil du MOSFET. Le principe des dosimétries MOSFET est basé sur la mesure de la tension de seuil qui est fonction de la dose déposée. Le transistor connecté à une alimentation permet de mesurer la dose pendant l'irradiation.



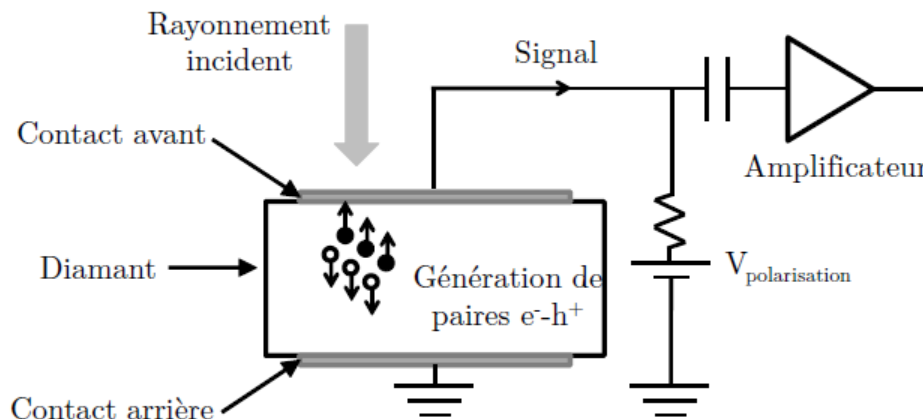
**Figure 4.** Schéma de la structure d'un MOSFET.

Les MOSFETs présentent une sensibilité qui varie avec la dose cumulée et une durée de vie réduite. Mais, ils permettent de réaliser des mesures instantanées avec une bonne résolution spatiale (petit volume) [10]. De plus, la réponse du MOSFET dépend de la température. Pour éliminer cette dépendance, il suffit de réaliser une mesure différentielle ou de mesurer la température en intégrant une jonction PN. La diode est alors utilisée comme capteur de température et la réponse du MOSFET peut être corrigée en fonction de cette celle-ci [11]. Également, la réponse des MOSFET présente une forte dépendance angulaire.

### II.1.d Diamant

En 1987, un détecteur semi-conducteur à base de diamant a été utilisé comme dosimètre *in vivo* [12]. Le principe est similaire à celui de la chambre d'ionisation ou de la diode : pendant l'exposition aux rayonnements ionisants, les particules incidentes vont générer un nombre de charges qui dépend de l'énergie déposée (**Figure 5**). Sous l'effet d'une tension de polarisation appliquée, le déplacement des charges va alors induire aux bornes du détecteur un courant électrique qui est proportionnel au débit de dose. La dose déposée peut être calculée à partir de ce courant intégré [3].

Le détecteur diamant offre plusieurs avantages, parmi lesquels son petit volume qui lui confère une excellente résolution spatiale. Par contre, sa réponse dépend de la température, de l'énergie des particules incidentes et de la dose accumulée [13].



**Figure 5.** Schéma du principe de fonctionnement d'un détecteur à base de diamant [3].

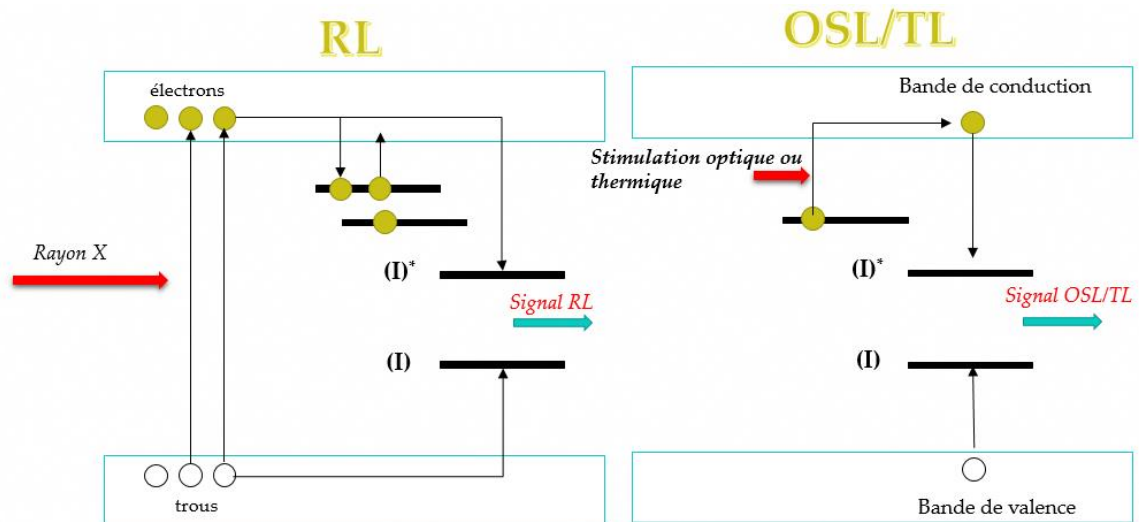
## II.2 Détecteurs optiques

Il s'agit de détecteurs permettant la conversion du signal lumineux, induit sous radiations ionisantes, en une grandeur électrique mesurable et proportionnelle à l'énergie déposée au sein d'un matériau scintillant. Plusieurs types de détecteurs optiques peuvent être utilisés pour mesurer la dose ou le débit de dose, tels que les détecteurs à radioluminescence (RL), les détecteurs à luminescence optiquement stimulée (OSL), les détecteurs à thermoluminescence (TL) et les détecteurs à base des fibres scintillantes, mais les matériaux utilisés dans les différents processus peuvent souvent être les mêmes.

### II.2.a *Mécanismes des différentes techniques optiques*

Les différents processus optiques (RL, OSL et TL) sont présentés sur la **Figure 6**, faisant intervenir un certain nombre de pièges et de centres de recombinaisons dans la bande interdite de la silice. Ces niveaux d'énergie sont attribués respectivement aux défauts de la silice et aux ions actifs insérés dans le verre.

Lors de l'irradiation, il y a création de paires électrons-trous : les électrons passent dans la bande de conduction, laissant les trous dans la bande de valence de la silice. Une partie de ces électrons est captée par des niveaux pièges plus ou moins profonds. L'autre partie se recombine directement avec des trous au niveau des centres de recombinaison que sont les ions dopants ou les centres colorés. Cela participe au signal de RL et l'autre partie de ce signal vient des électrons captés par des pièges peu profonds. Ces électrons mettent un certain temps (jusqu'à quelques secondes) à être réactivés dans la bande de conduction et à se recombinaison avec les trous. Ainsi, plus les pièges sont nombreux, plus la dynamique du signal est lente.



**Figure 6 :** Processus de la Radioluminescence (RL), de la luminescence optiquement stimulé (OSL) et de la thermoluminescence (TL).

Les mécanismes de la luminescence optiquement stimulée (OSL) et de la thermoluminescence (TL) sont proches, mais les méthodes de stimulation sont différentes. Après irradiation, les électrons stockés dans des pièges plus profonds sont excités vers la bande de conduction sous l'effet d'une stimulation supplémentaire. Cette dernière peut être soit thermique (dans le cas de la TL), soit optique (dans le cas de l'OSL). La recombinaison des charges aux niveaux des centres actifs conduit ensuite à l'émission d'un signal optique.

### II.2.b Détecteurs à radioluminescence

La détermination en temps réel du débit de dose des rayonnements ionisants absorbés peut se faire à l'aide de petits scintillateurs (matériaux émettant de la lumière sous irradiation) couplés à des fibres optiques. Cette technique a été développée en radiothérapie pour une étude précise des champs de rayonnement et des distributions de doses. Lors de l'irradiation, le matériau scintillateur va émettre un signal optique (RL), idéalement transmis, à l'aide de la fibre optique de transport, sur une distance pouvant atteindre plusieurs mètres, vers un détecteur optique donnant un signal proportionnel au débit de dose[14].

Cependant, d'autres émissions induites par le rayonnement, notamment dans la fibre, peuvent contribuer au signal détecté et ainsi le parasiter. Par exemple, l'émission Cerenkov apparait lorsque l'interaction du rayonnement ionisant avec le milieu (scintillateur ou fibre) produit des électrons secondaires qui ont une vitesse supérieure à la vitesse de la lumière dans le milieu. Cela correspond à un coefficient  $\beta \geq 1/n$  où  $\beta$  est le rapport de la vitesse de la particule sur la vitesse de la lumière, et  $n$  l'indice de réfraction du matériau.

Pour la silice, l'énergie seuil des photons qui correspond à cette vitesse limite ( $\beta = 1/n$ ) est :

$$E = m_0 c^2 \left( \frac{1}{\sqrt{1 - 1/n^2}} - 1 \right) = 3,12 \cdot 10^{-14} \text{ J} = 195 \text{ keV} \quad (17)$$

Ainsi, en dessous de 195 keV, ce qui est le cas des photons que nous allons utiliser dans nos expériences, on ne verra pas l'effet Cerenkov.

### II.2.c Détecteurs à luminescence optiquement stimulée

La luminescence optiquement stimulée (OSL) est justement une technique utile et importante pour se débarrasser de la lumière parasite rencontrée lors de la mesure de la dose, comme le rayonnement Cerenkov et l'émission de certains défauts du matériau.

Les mécanismes fondamentaux de l'OSL sont presque les mêmes que la thermoluminescence (TL), sauf que la recombinaison des charges piégées est stimulée par une lumière de longueur d'onde appropriée, au lieu d'être stimulée par la chaleur.

Au cours des dernières années, l'OSL est devenue une alternative pour la dosimétrie des rayonnements ionisants meilleure que la TL en raison de plusieurs avantages. En particulier, le processus de lecture est plus rapide dans le cas de l'OSL du fait de la stimulation optique. En outre, l'OSL présente une sensibilité élevée, des lecteurs plus simples et une automatisation plus facile. Étant donné que la lecture des dosimètres de type OSL ne nécessite pas de température élevée, l'extinction thermique de l'efficacité de luminescence, qui limite la sensibilité TL du matériau, pourrait être entièrement évitée. La rapidité de lecture des dosimètres OSL permet d'effectuer plusieurs mesures successives d'une même dose [15].

L'oxyde d'aluminium dopé carbone ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$ ), pourtant largement utilisé en TL, ne constitue pas un très bon candidat pour la technique OSL. En effet, même si c'est un matériau très sensible et qui a déjà fait l'objet d'études pour la radiothérapie [16][17] ou pour la surveillance des installations de stockage des déchets radioactifs [18], il présente un signal OSL qui décroît très lentement : il faut quelques minutes pour lire l'intégralité du signal. Cette contrainte limite la possibilité d'utilisation de  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{C}$  comme matériau OSL pour la dosimétrie en radiothérapie en temps réel [18]. Au contraire, le cristal  $\text{KBr}:\text{Eu}$  présente un temps de décroissance du signal OSL plus court (~ms), ce qui en fait un bon candidat pour une utilisation comme dosimètre OSL en temps réel [19], mais il a été constaté que, pour ce matériau, la sensibilité OSL dépend du temps d'exposition sous rayonnements ionisants [20].

### II.2.d Détecteurs à thermoluminescence

Les détecteurs TL sont largement utilisés pour la dosimétrie personnelle dans divers domaines d'applications : nucléaire, médical et spatial. Ils sont aussi souvent utilisés dans le domaine de la radiothérapie pour vérifier de la dose corporelle délivrée par l'irradiateur [22, 23].

La dosimétrie par thermoluminescence est depuis longtemps la technique la plus populaire grâce au faible coût des détecteurs à base de matériaux cristallins comme  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Ag,Cu}$ ,  $\text{MgB}_4\text{O}_7:\text{Dy,Li}$  et  $\text{CaSO}_4:\text{Ce,Tb}$  [23] et amorphes comme  $\text{SiO}_2:\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{SiO}_2:\text{Ge}^{4+}$ ,  $\text{SiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{ZrO}_2:\text{Ti}$ ,  $\text{ZrO}_2:\text{Dy}$  et  $\text{ZrO}_2:\text{Nb}$  [24][25]. Dans les applications médicales, le matériau le plus populaire utilisable pour la dosimétrie TL est le fluorure de lithium (LiF). Cela est lié à son numéro atomique effectif ( $Z_{\text{eff}} = 8,14$ ) qui est proche de celui des tissus humains ( $Z_{\text{eff}} = 7,4$ ).



De plus, ce matériau permet des mesures de dose accumulée dans la gamme allant de  $10^{-5}$  à  $10^3$  Gy [6].

Les dosimétries TL présentent plusieurs avantages : linéarité large de sa réponse en fonction de la dose, caractère réutilisable en fonction du matériau, une sensibilité importante à différents types de rayonnements. Par ailleurs, les détecteurs TL peuvent être de faibles tailles ( $\sim \text{mm}^2$ ). De plus, ils présentent une reproductibilité élevée [26]. Par contre, l'utilisation de ces dosimètres nécessite un temps de lecture de la dose très long, suivi d'une régénération nécessaire du matériau avant la lecture suivante. Enfin, leur sensibilité dépend de la température et des agents chimiques dans le milieu.

### *II.2.e Etat de l'art de la dosimétrie optique*

Le développement de nouveaux systèmes de détection de rayonnement basés sur des verres hôtes dopés fait l'objet de diverses recherches [27][28][29]. Les matériaux vitreux dopés au cérium (Ce), au cuivre (Cu) ou au terbium (Tb) constituent des candidats prometteurs pour la dosimétrie des rayonnements ionisants, avec des configurations qui permettent des mesures en temps réel et/ou à distance [30][31][32]. De plus, ces matériaux vitreux peuvent être étirés en fibres optiques. Cela rend possible leur intégration dans les dosimètres à base de fibres optiques, qui sont considérés comme des solutions innovantes lorsqu'une résolution spatiale est requise, comme dans le cas de la radiothérapie conformationnelle [33][34] ou lorsque cela nécessite des mesures à distance, comme c'est le cas dans certains types d'applications spatiales [35], en physique des hautes énergies [36].

- Systèmes à base de cérium : Dans les matrices de silice, les ions cérium peuvent exister dans un état trivalent ( $\text{Ce}^{3+}$ ) et tétravalent ( $\text{Ce}^{4+}$ ). Cependant, seuls les ions  $\text{Ce}^{3+}$  présentent une émission sous différentes excitations, en raison de la transition  $4f - 5d$  [37]. Cette activité optique peut être exploitée pour la dosimétrie de rayonnements ionisants. Les verres dopés au cérium sont parmi les scintillateurs les plus intéressants, étudiés pour la dosimétrie des rayonnements ionisants en raison de la forte sensibilité des ions  $\text{Ce}^{3+}$  [38] [39]. De surcroît, un verre activé au cérium est plus résistant aux rayonnements ionisants. Cela a été rapporté dans des études antérieures qui ont démontré l'efficacité du dopage au Ce pour réduire la coloration due à la formation de défauts radio-induits dans des verres silicates [40][41].

La Radioluminescence (RL) des verres dopés au cérium a été largement rapportée dans la littérature. En effet, la RL des verres de silice dopés au cérium a été précédemment étudiée et exploitée pour les faibles doses [42], avec une réponse RL linéaire jusqu'à un débit de dose de 40 mGy/s [31]. Dans une autre étude, la dépendance entre le débit de dose et le signal de RL est linéaire dans la plage explorée entre 26 et 1187 mGy/s [39] pour un barreau de silice dopé au cérium soudé à deux fibres de transport. Dans une étude similaire, la linéarité du signal RL a été démontrée jusqu'à un débit de dose de 30 Gy/s [43].

Les études des propriétés de TL et d'OSL des ions  $\text{Ce}^{3+}$  sont plus rares et concernent principalement des cristaux dopés. Par exemple, un cristal d'orthosilicate de lutécium dopé au cérium a démontré une réponse OSL linéaire dans la gamme 100  $\mu\text{Gy}$  - 1 Gy [44]. Un autre exemple concerne  $\text{CaSiO}_3:\text{Ce}$  préparé par diffusion à l'état solide. Sa réponse OSL était linéaire dans la gamme 20-20000 mGy [45]. Cependant, ces cristaux ne sont pas fibrables, ce qui empêche leur utilisation dans les dispositifs de dosimétrie tout-fibrés. Les matériaux vitreux, au contraire, peuvent être fibrés, mais aucun exemple de dosimétrie TL ou OSL avec une fibre dopée Ce n'a été rapporté. La plupart des travaux se limitent donc à des morceaux de verres massifs. Par exemple, pour des verres  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  dopés  $\text{Ce}^{3+}$  sous rayons X, la linéarité des signaux TL et OSL a été observée dans des gammes de doses de 1–1000 mGy et 30–3000 mGy, respectivement [46]. Néanmoins, en raison de la formation de défauts dans les verres multicomposants sous rayonnements ionisants, l'utilisation de verres de silice pure dopés au cérium est intéressante [47].

Chiodini *et al.* [48] ont montré qu'un prototype de dosimètre à fibre en silice dopée Ce présente une réponse RL linéaire jusqu'à 100 Gy sous un faisceau de photons de 6 MV. La réponse RL du même échantillon fibré subit également une dépendance à la dose linéaire et reproductible sous des expositions aux rayons  $\gamma$  ( $^{60}\text{Co}$ ) jusqu'à 3,5 Gy, ainsi qu'une réponse linéaire sous faisceau de protons à 38 MeV.

Il existe néanmoins dans la littérature quelques études consacrées à l'OSL dans des verres de silice pure dopée Ce. Très récemment, il a été démontré, dans le cas d'un verre de  $\text{SiO}_2$  dopé  $\text{Ce}^{3+}$  synthétisé par une technique de frittage plasma, une réponse linéaire des signaux OSL et TL de 1 mGy à 2 Gy [49]. Des études récentes de notre équipe ont porté sur un verre de silice dopé au cérium, préparé en utilisant la voie sol-gel, pour des applications de dosimétrie de rayonnements ionisants. En particulier, des verres de forme cylindriques ont été étirés à haute température en cannes millimétriques. Par la suite, un petit morceau (10 mm de longueur) de ce scintillateur a été connecté à deux fibres optiques de transport, permettant une mesure à distance du signal d'OSL sous rayons X. Les résultats obtenus ont confirmé les potentialités de ce matériau pour la dosimétrie en temps réel des rayonnements ionisants à distance. Une réponse linéaire du signal OSL avec la dose a été observée jusqu'à 500 Gy, indépendamment du débit de dose [39].

- Les ions cuivre monovalents ( $\text{Cu}^+$ ), incorporés dans diverses matrices, ont également attiré l'attention de scientifiques de par leur émission prometteuse pour la dosimétrie des rayonnements ionisants. En effet, ces ions présentent une forte luminescence dans le domaine du vert, sous irradiation UV ou X [50][30]. En outre, même si un radio-noircissement du verre apparaît à une dose de rayons X d'environ 50 kGy ( $\text{SiO}_2$ ), en raison de la création de centres de défauts, le matériau reste sensible après une exposition aux rayons X de plusieurs kGy.

Les mécanismes de piégeage-dépiégeage des charges électriques ont été mis en évidence pour l'émission de lumière dans les luminophores dopés  $\text{Cu}^+$ , comme en

thermoluminescence (TL) [51][52] et en luminescence optiquement stimulée (OSL) [53][51], lesquels mécanismes pourraient être exploités pour la dosimétrie des rayons X ou  $\gamma$ . Par exemple, avec une source d'irradiation  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$  de particules  $\beta$ , une réponse OSL linéaire et stable a été obtenue pour un échantillon NaF dopés P, Mg, Cu, dans la plage de doses entre 10 à 1000 mGy [54]. D'autres études ont été réalisées avec des verres de silice fondue dopés Cu obtenus par immersion dans une suspension de  $\text{CuF}_2$ . Après irradiation avec une source  $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ , une réponse OSL linéaire avec la dose a été démontrée entre 100 mGy et 5 Gy [51].

D'autre part, un verre de quartz dopé au cuivre a été utilisé comme matériau scintillant couplé avec une fibre optique pour la dosimétrie à distance. Son signal d'OSL montrait un comportement linéaire avec la dose d'irradiation dans une gamme entre 1 cGy et 10 Gy, sous irradiation X [55]. Un système basé sur le couplage de fibres optiques de transport avec un morceau de fibre de quartz fondu dopé  $\text{Cu}^+$  a également été validé pour des mesures de dose sous faisceaux d'électrons [56] ou sous rayons X [30]. Les résultats obtenus montrent une réponse linéaire entre 1 et 5000 cGy, indépendamment de la dose. Cependant, les morceaux de fibres de quartz utilisés dans ces études ont été dopés par diffusion thermique. Cette technique ne permet que des dopages faibles en Cu, réalisés en surface du verre, avec une concentration de seulement quelques ppm. De plus, la plage de doses supérieure à 100 Gy n'a pas été explorée avec ce type de matériau et le débit de dose n'était que de 50 mGy/s.

Très récemment, notre équipe a démontré qu'avec un verre de  $\text{SiO}_2$  dopé  $\text{Cu}^+$  préparé par voie sol-gel, le signal RL présente une réponse linéaire jusqu'à un débit de dose de 30 Gy( $\text{SiO}_2$ )/s [57]. Dans la gamme des faibles débits de dose, la réponse RL a pu être mesurée à partir de 260  $\mu\text{Gy}(\text{SiO}_2)/\text{s}$ . En outre, la réponse OSL dépend linéairement de la dose de 42 mGy( $\text{SiO}_2$ ) jusqu'à 200 Gy( $\text{SiO}_2$ ) [58].

- Le terbium est aussi un dopant scintillateur étudié dans diverses matrices pour la dosimétrie des rayonnements ionisants ( $\beta$ , X,  $\gamma$ , etc) [59][60]. Les ions  $\text{Tb}^{3+}$  sont bien connus pour présenter, sous exposition aux rayonnements X ou UV, plusieurs bandes d'émission dans le domaine visible dont la plus intense se situe dans le vert. Ces bandes sont attribuées aux transitions autorisées entre les niveaux  $^5\text{D}_3$  ou  $^5\text{D}_4$  et  $^7\text{F}_J$ . Les propriétés optiques de différentes matrices dopées terbium ont été largement étudiées.

Des cristaux de fluorures de  $\text{K}_2\text{YF}_5$  dopés terbium ont été largement utilisés comme matériaux scintillants, faisant l'objet d'un grand intérêt pour la dosimétrie des rayonnements ionisants [61][62]. De même, il a été constaté que des fluorures de  $\text{K}_2\text{YF}_5$  codopés  $\text{Tb}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$  présentaient des propriétés intéressantes de thermoluminescence et de radioluminescence. Ce matériau a en effet montré une dépendance linéaire de la TL dans une gamme de dose entre 0,01 et 200 Gy [63]. Dans une étude similaire, après exposition aux rayonnements  $\beta$  et sous l'effet d'une stimulation optique (verte),  $\text{K}_2\text{YF}_5$  codopés  $\text{Tb}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$  présente une réponse OSL linéaire et reproductible en fonction de la dose entre 0,02 et 200 Gy [68, 69].

Les ions actifs  $Tb^{3+}$  ont été également introduits dans d'autres matrices cristallines pour des études dosimétriques qui peuvent être résumées dans la **Tableau 1**.

Matériaux	Type de rayonnement	Nature et domaine de linéarité du signal
$Zn(BO_2)_2:Tb^{3+}$	$\beta$	OSL entre 1 et 10 Gy [66].
$Zn(BO_2)_2:Tb^{3+}$	$\beta$	TL entre 0,022 et 27,7 Gy.
	$\gamma$	TL entre 0,5 et 50 Gy [59].
$Zn(BO_2)_2:TbCl_3$	$\beta$	TL entre 0.022 et 27,7 Gy [67].
$ZnB_2O_4:Tb^{3+}$	$\beta$	TL entre 0,143 et 60 Gy [68].
$MgO:Tb^{3+}$	$\beta$	OSL jusqu'à 10 Gy [69].
$BeO:Na,Tb,Gd$	X	OSL entre 0,1 et 100Gy [60].
$Mg_2SiO_4:Tb$	$\gamma$	RL entre 0,1 et 0,6 Gy/min [70].
$LiAlO_2:Tb$	$\beta$	OSL entre 0,08 et 5Gy.
	$\beta$	TL entre 0,08 et 5Gy [71].
$NaMgF_3:Tb$	Faisceau d'ions carbone	OSL entre $1 \times 10^5$ et $5 \times 10^6$ ions/cm <sup>2</sup> .
		TL entre $1 \times 10^5$ et $5 \times 10^6$ ions/cm <sup>2</sup> [72].

**Tableau 1** : Domaine de linéarité pour les différents cristaux dopés Tb.

Contrairement au cas des ions  $Ce^{3+}$  et  $Cu^+$ , à notre connaissance, il n'existe aucune étude dans la littérature traitant de la dosimétrie en RL ou OSL avec des verres de silice dopés terbium. Dans ce travail, nous allons présenter une étude dosimétrique des verres de silice codopés Tb/Ce dans le chapitre 3.

### II.2.f Détecteurs à base de fibres scintillantes

Au cours des dernières décennies, un travail soutenu et continu a été réalisé pour développer des capteurs pratiques permettant la détection en temps réel des radiations en environnement sévère [73][30][74]. La dosimétrie à base de fibres optiques pourrait être une alternative prometteuse aux dosimètres électroniques, en raison de ses caractéristiques spécifiques listées dans le **Tableau 2** [75][76][77]. En particulier, la fibre optique permet d'assurer la séparation spatiale entre la sonde sensible aux rayonnements et le système de traitement électronique. Cela permet de réaliser des mesures à distance dans des géométries complexes et dans des endroits dangereux ou difficiles d'accès, sans exposer le système électronique à l'environnement sévère. Ainsi, les systèmes à base de fibre optique peuvent être utilisés dans des centrales pour contrôler les activités nucléaires, pour la protection des travailleurs dans les opérations de recyclage et de démantèlement, dans le stockage nucléaire à long terme et pour le contrôle des processus industriels [78]. En outre, dans ces situations particulières de la dosimétrie «*in vivo*», celle-ci doit se faire en temps réel et la composition de la sonde se doit d'être la plus proche possible des tissus organiques, afin de limiter les effets d'un manque d'équilibre électronique dû à la petite taille des faisceaux [79]. En effet, un déséquilibre électronique est observé lorsque le rayon du faisceau entrant dans un volume élémentaire est inférieur au parcours maximal des électrons sortant. Cela induit une modification significative de la réponse du détecteur. Pour pallier ces problèmes, des petits dosimètres à base de fibres optiques plastique ont été utilisés

en radiothérapie et en radiodiagnostic pour contrôler la dose déposée sur les patients [80][81][82]. Dans ces travaux, les capteurs à fibre optique plastique sont basés sur un matériau à scintillation (poudres cristallines,  $Gd_2O_2S:Tb$  ou autres) intégré à l'extrémité de la fibre optique à la place de son cœur.

Avantages de la dosimétrie OSL/RL par fibre optique
Immunité intrinsèque aux interférences électromagnétiques
Capacité d'interrogation à distance
Flexibilité de la liaison
Séparation spatiale de la sonde sensible aux rayonnements et du système de traitement électronique
Mesure en temps réel du débit de dose absorbé par RL
Mesure en temps différé de la dose absorbée par OSL
Petite taille
Faible dépendance angulaire
Stockage de l'information sur une longue période temporelle
Durée de remise à zéro inférieure à la minute
Portabilité du système et facilité d'utilisation
Répétabilité < 1 %
Reproductibilité < 2%

**Tableau 2** : Avantages de la dosimétrie OSL/RL par fibre optique [83].

Dans le cas des capteurs à scintillation, le système est basé sur un matériau capable de convertir le rayonnement ionisant en lumière détectable. Cependant, dans ce domaine, les fibres optiques, en particulier les fibres organiques, n'étaient largement utilisées que dans des configurations passives, c'est-à-dire comme supports de guidage connectés à des transducteurs optiques pour le transport du signal de la zone d'irradiation à la zone d'instrumentation [84][85].

Dans l'approche consistant à réduire davantage la taille du matériau de détection, et donc à augmenter sa résolution spatiale, une alternative à l'utilisation d'un matériau scintillateur à l'extrémité d'une fibre optique pourrait être l'utilisation de la fibre elle-même comme matériau actif et guide. Une fibre entièrement radiosensible pourrait être également intéressante dans le cas où l'on recherche une détection, voire une dosimétrie distribuée sur la longueur de la fibre.

Cependant, l'un des principaux inconvénients de l'utilisation de fibres optiques dans des champs de rayonnement à haute énergie est l'augmentation de l'atténuation de propagation de la lumière à travers la fibre. L'effet d'atténuation induite par le rayonnement (*RIA*) a été étudié de manière approfondie, dans différentes fibres optiques, pour des applications de détection de rayonnements [86][87]. Cependant, cette *RIA* pourrait être nocive pour le transport du signal scintillant dans le cas de capteurs basés sur la luminescence. Cela concerne principalement les verres

multicomposants, contenant des éléments modificateurs de verre qui entraînent une diminution de la résistance du verre aux radiations [88]. En revanche, le verre de silice pure est connu pour sa résistance au rayonnement, mais il n'a presque aucune propriété scintillante intrinsèque.

Pour réduire sa *RIA*, l'utilisation d'une fibre optique comme milieu actif/guide nécessitera un matériau de cœur ayant une résistance relativement élevée aux radiations. De plus, la fibre doit avoir une ouverture numérique élevée (ON), permettant à une quantité maximale de lumière émise par la zone dopée au cœur d'être capturée et guidée vers un détecteur. Pour ces raisons, une géométrie de fibre *air-clad* (composée d'un cœur central de silice sol-gel entourée d'un deuxième cœur en silice pure, suivie d'un anneau de trous) avec une NA élevée et basée sur un matériau hôte de silice pure, montrant un seuil de dommage élevé, une stabilité physique et chimique [89][90][91], pourrait être une solution prometteuse. De plus, indépendamment des phénomènes de *RIA*, la présence de dopants à l'intérieur du cœur des fibres optiques pourrait augmenter leurs pertes optiques.

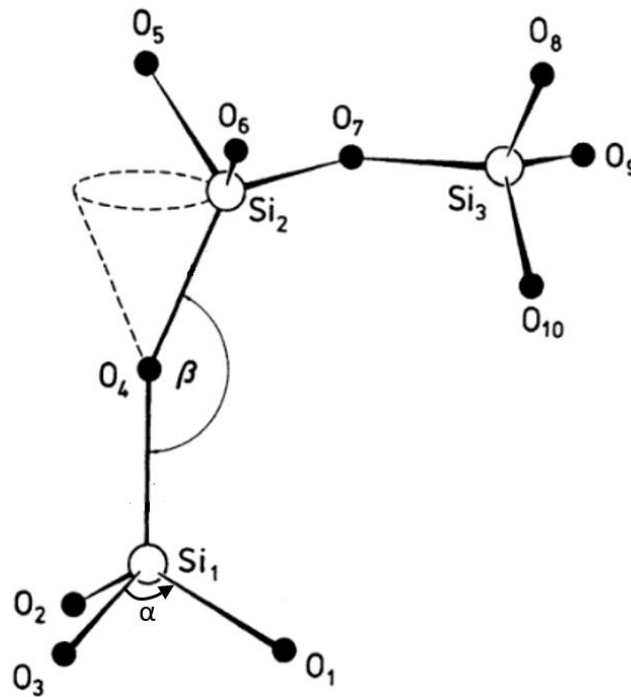
Dans le cadre de cette thèse, une fibre avec géométrie *air-clad* (Chapitre 2) et un cœur dopé Ce intégré dans un cœur secondaire plus grand en silice pure, a été proposée. Elle aurait l'avantage de limiter la réabsorption du signal RL à l'intérieur du noyau dopé grâce à un faible recouvrement entre le mode guidé et la région dopée Ce dans la zone centrale. En outre, une fibre similaire avec un cœur codopé cérium et cuivre a été aussi étudiée

### III Défauts ponctuels de la silice

#### III.1 Structure de la silice

La structure microscopique la plus courante du dioxyde de silicium ( $\text{SiO}_2$ ) est tétraédrique, d'après les études de diffusion des rayons X et des neutrons [92]. Pour les deux états cristallins et amorphes, l'unité structurale élémentaire de la silice ( $\text{SiO}_2$ ) se compose de l'atome de silicium au centre du tétraèdre lié à quatre atomes d'oxygène. Selon Zachariasen [93], la structure du dioxyde de silicium ou silice est présentée dans la **Figure 7**.

La forme amorphe de la silice diffère la phase cristalline par l'absence d'ordre à longue distance. Les caractéristiques typiques d'un tétraèdre du quartz sont l'angle de liaison ( $\alpha$ ) O-Si-O qui vaut  $109,5^\circ$ , la longueur de liaison Si-O, variable entre 1,54 et 1,69 Å, et un angle ( $\beta$ ) Si-O-Si qui peut varier entre  $146^\circ$  et  $155^\circ$ . L'unité structurale formant le réseau cristallin de  $\text{SiO}_2$  reste la même pour l'amorphe (les mêmes liaisons) avec quelques différences en termes de symétrie, ce qui signifie une structure électronique identique. La principale différence est la valeur de l'angle  $\beta$  qui varie entre  $120^\circ$  et  $180^\circ$  dans le dioxyde de silicium amorphe au lieu de  $146^\circ$ - $155^\circ$  dans le quartz [94].



**Figure 7** : Structure du dioxyde de silicium dans les états cristallins et amorphes [92].

### III.2 Défauts intrinsèques de la silice

Des défauts peuvent être présents dans la silice non irradiée pour de nombreuses raisons, notamment la présence d'impuretés, de dopants, les processus de fabrication du verre ou d'étirement d'une fibre qui impliquent des changements de la température. Une autre source importante pour la génération des défauts dans la silice amorphe pure ou dopée est l'irradiation [95] [96]. Ces défauts piégeant les charges libérées dans la matrice par ionisation, vont devenir des centres absorbants de la lumière propagée ou des centres émetteurs de lumière parasite [97]. L'irradiation est capable d'induire une grande variété de défauts ponctuels également en convertissant des sites précurseurs en d'autres centres radio-induits.

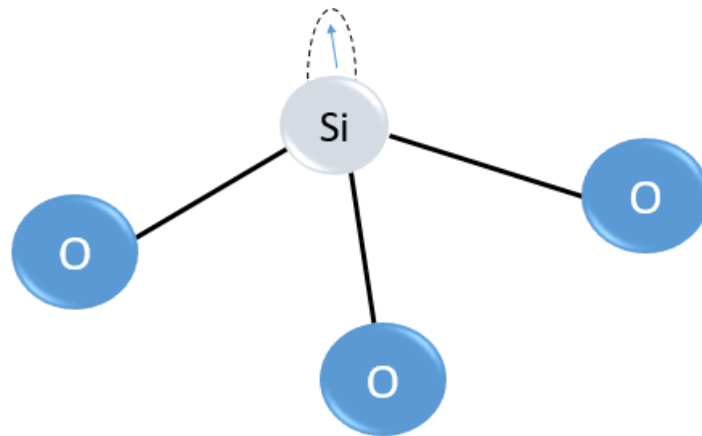
Pendant le processus d'ionisation, il existe deux principales interactions rayonnement-matière conduisant à la génération de défauts. Le premier processus, connu sous le nom de déplacement atomique direct, fait interagir les particules incidentes avec les atomes du réseau, les éloignant de leur position initiale à travers le réseau par simple transfert de leur énergie cinétique [98]. Pour la silice, les énergies nécessaires pour induire des déplacements O ou Si sont respectivement de  $\sim 10$  et  $\sim 18$  eV [99]. Le deuxième processus est l'ionisation qui va créer des paires électron-trou où les électrons vont passer vers la bande de conduction et les trous vers la bande de valence. Ces paires électron-trou peuvent se recombiner de diverses manières, radiatives ou non radiatives, dont certaines conduisent à la génération de défauts ponctuels. De plus, les électrons et les trous peuvent être piégés sur certains sites préexistants ou sur des impuretés présentes dans le réseau [100].

Plusieurs types de défauts, liés à la matrice de silice pure (concerne les atomes de Si et O), vont être présentés ci-dessous [86][100]. Ces défauts peuvent être électriquement chargés ou neutres, diamagnétiques ou paramagnétiques. Ils peuvent être caractérisés par différentes techniques

spectroscopiques comme le Raman, l'absorption, la photoluminescence, la cathodoluminescence, l'excitation et la résonance paramagnétique électronique (RPE).

### III.2.a Centres $E'$

Ce sont les défauts paramagnétiques les plus étudiés dans la littérature. Ils sont connus comme issus d'une liaison pendante de silicium avec un électron localisé non apparié. La forme la plus courante en est le centre  $E'_\gamma$  qui consiste en un atome de Si lié à trois atomes d'oxygène avec un électron non apparié [101][92] (voir **Figure 8**). Ce défaut a principalement été mis en évidence à l'aide d'analyses RPE [101][102]. Les centres  $E'_\gamma$  se caractérisent par une bande d'absorption optique à 5,8 eV avec une largeur à mi-hauteur (*FWHM*) de 0,8 eV, mais aucune luminescence n'a été clairement attribuée à ce défaut jusqu'à présent [101][102][103].



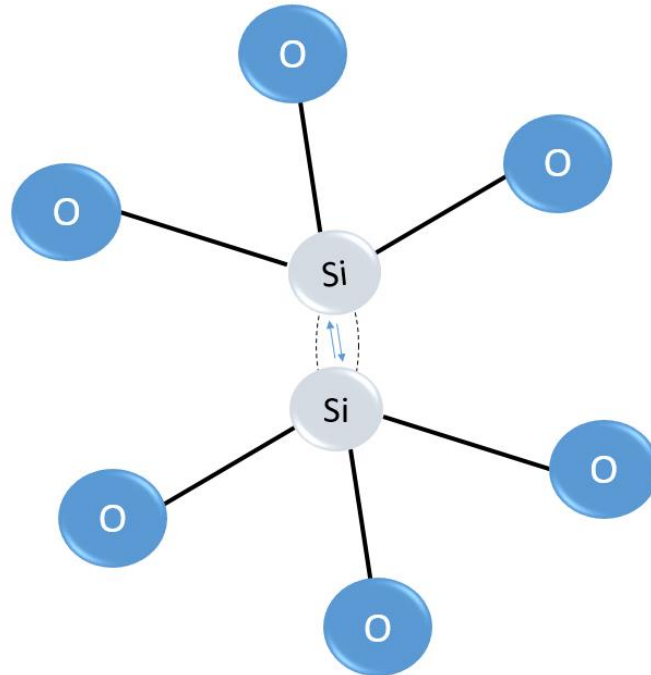
**Figure 8** : Structure du centre  $E'$  dans la silice.

### III.2.b Centres ODC

Il s'agit d'une déficience en oxygène (*Oxygen deficiency center*). Deux modèles de défauts, ODC(I) et ODC(II), ont été décrits dans la littérature. Ces défauts ont été caractérisés en photoluminescence et en cathodoluminescence.

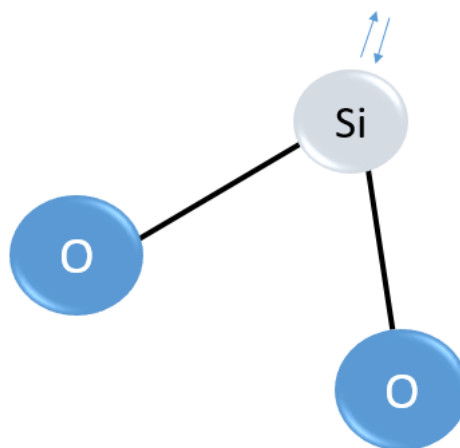
L'ODC(I) (*neutral oxygen vacancy*) est un défaut diamagnétique formé par deux atomes de silicium liés par une liaison covalente, chacun étant lié à trois atomes d'oxygène comme décrit dans la **Figure 9** [104]. Les centres ODC(I) se caractérisent par une bande d'absorption à 7,6 eV avec une *FWHM* de 0,5 eV.





**Figure 9** : Structure du centre ODC(I) dans la silice.

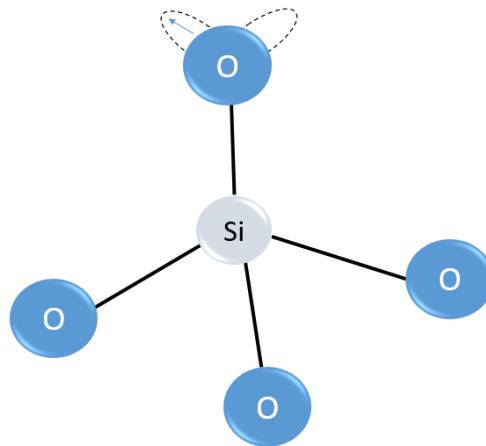
L'ODC(II) (*twofold coordinated silicon*) consiste en un atome de silicium lié à deux atomes d'oxygène comme décrit dans la **Figure 10** [105]. Ce défaut présente deux bandes d'absorption principales à 5 eV ( $FWHM$  : 3,6 eV) et à 3,15 eV ( $FWHM$  : 0,34 eV). Il est aussi caractérisé par des bandes d'émission centrées à 4,4 eV ( $FWHM$  : 0,45 eV,  $\tau = 4$  ns) et 2,7 eV ( $FWHM$  ; 0,35 eV,  $\tau = 10,2$  ns) [101][106][107].



**Figure 10** : Structure des défauts ODC(II) dans la silice.

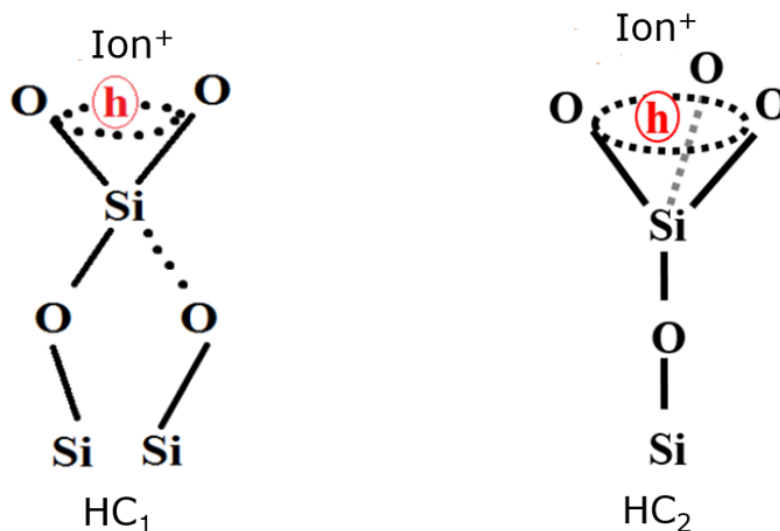
### III.2.c Centres NBOHC

Le défaut NBOHC (*Non-bridging Oxygen Hole Center*) est constitué par une liaison oxygène pendante avec un atome de silicium (**Figure 11**) [108][109]. C'est un centre électriquement neutre et paramagnétique qui peut être caractérisé à la fois par RPE, par photoluminescence et par cathodoluminescence. Une bande d'absorption à 1,97 eV ( $FWHM : 0,17$  eV) [92] et une autre dans la gamme de 4 à 8 eV [110][111] sont attribuées au défaut NBOHC. Il présente également un pic d'émission centré à 1,91 eV ( $FWHM : 0,17$  eV,  $\tau = 10-20$   $\mu$ s) [110][111]. Parmi les différents mécanismes pouvant conduire à la création de centres NBOHC pendant l'irradiation, le plus courant consiste à rompre les liaisons régulières Si-O-Si [112].



**Figure 11** : Structure des défauts NBOHC dans la silice.

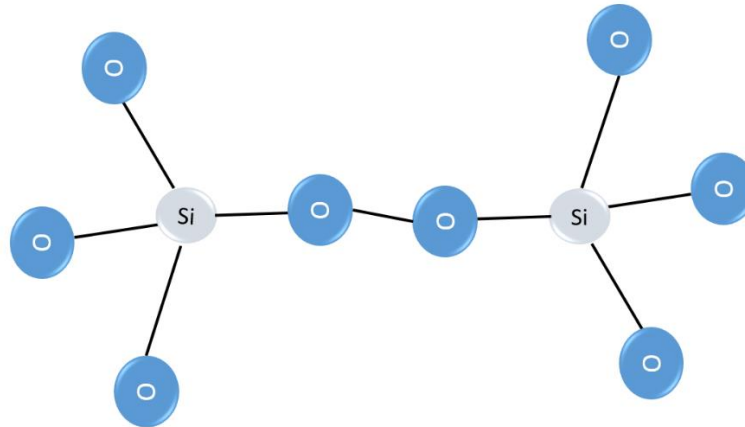
La **Figure 12** présente les défauts HC<sub>1</sub> et HC<sub>2</sub> qui appartiennent à la famille des NBOHC. Ces deux défauts ponctuels sont constitués d'un trou piégé dans le réseau Si-O, associé à un cation modificateur de réseau à proximité. Un tétraèdre de silice comporte alors soit deux oxygènes non-pontants (HC<sub>1</sub>), soit trois oxygènes non-pontants (HC<sub>2</sub>).



**Figure 12** : Structure des défauts HC<sub>1</sub> et HC<sub>2</sub> dans la silice.

### III.2.d Centres POL

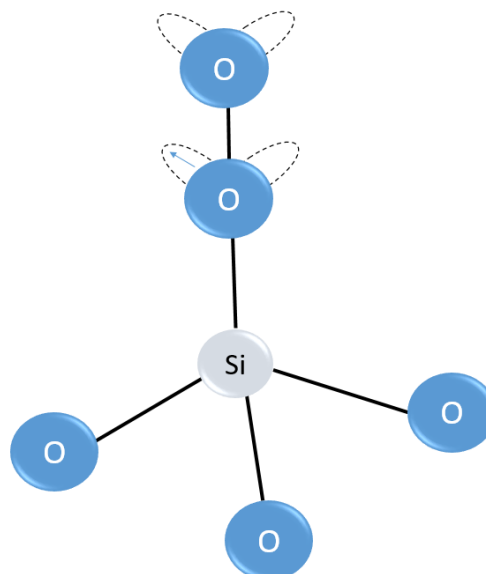
Dans la silice où il y a un excès d'oxygène, le centre POL (*Peroxy bridge ou peroxy linkage*) se compose de deux atomes de silicium liés *via* deux atomes d'oxygène, comme décrit dans la **Figure 13** [113][114]. Concernant l'absorption optique, une bande faible centrée à 7,1 eV (*FWHM* : 0,7 eV) est attribuée au POL selon [115]. Une autre bande d'absorption à 3,77 eV (*FWHM* : 0,69 eV) est mentionnée en référence [114].



**Figure 13** : Structure des défauts POL dans la silice.

### III.2.e Centres POR

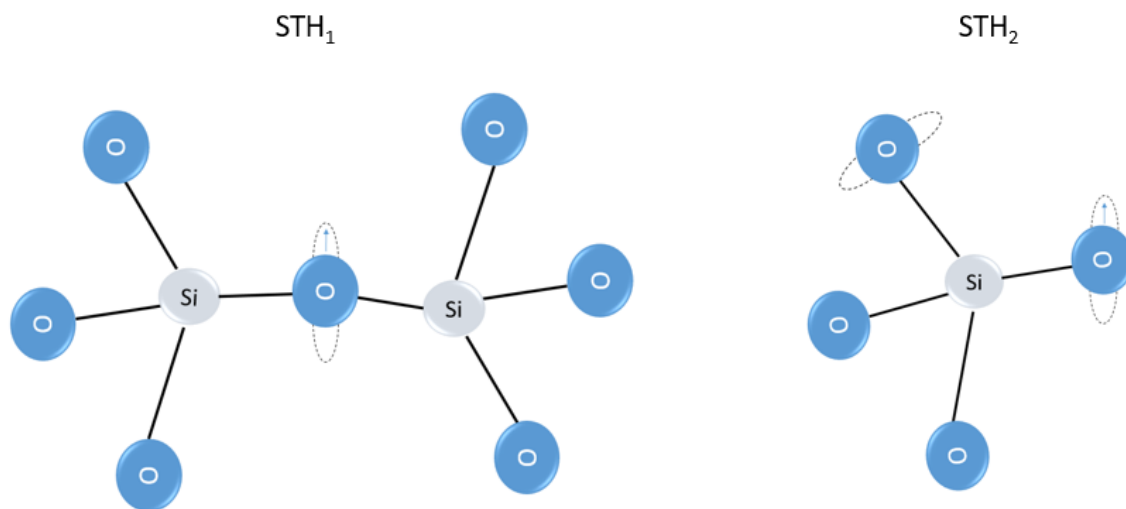
Le centre POR (*Peroxy radical*) se compose d'un atome de silicium lié à une molécule d'oxygène où un électron non apparié est délocalisé sur deux atomes d'oxygène adjacents, comme décrit dans la **Figure 14** [92]. Ce défaut pourrait être induit par irradiation ou lors du processus de fabrication [116]. Il existe deux bandes d'absorption culminant à 5,3 eV (*FWHM* : 1,3 eV) et 7,6 eV (*FWHM* : 0,65 eV) attribuées aux centres POR [117] [118][101].



**Figure 14** : Structure des défauts POR dans la silice.

### III.2.f Centres STH

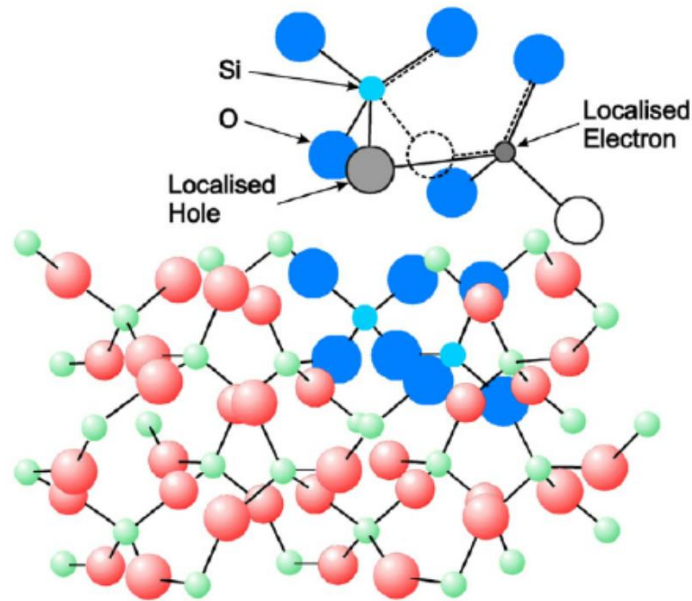
On peut distinguer deux types de centres STH (*Self-trapped hole*) paramagnétiques : STH<sub>1</sub> et STH<sub>2</sub>. La structure STH<sub>1</sub> consiste en un trou localisé sur un atome d'oxygène pontant, tandis que la structure STH<sub>2</sub> consiste en un trou délocalisé sur deux atomes d'oxygène du même tétraèdre SiO<sub>4</sub> [119]. Le modèle de ces deux centres est illustré en **Figure 15**. Dans le cas des fibres optiques à base de silice, les STH<sub>1</sub> et STH<sub>2</sub> présentent des bandes d'absorption optique centrées à 1,63 eV et 1,88 eV [120].



**Figure 15** : Structure des défauts pour les STH<sub>1</sub> et STH<sub>2</sub> dans la silice.

### III.2.g Centres STE

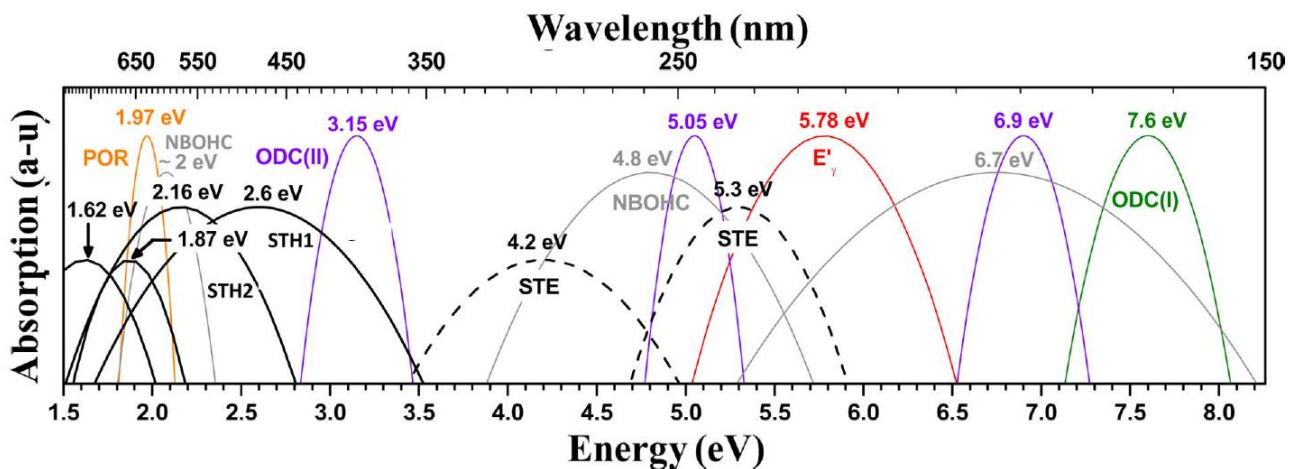
Dans la silice, le déplacement de l'atome d'oxygène a été attribué au centre STE (*Self-trapped excitons*) [121][122][123]. Cela consiste en une paire électron-trou localisée dans une distorsion de réseau comme décrit en **Figure 16** [124]. Les centres STE présentent deux bandes d'absorption à 4,2 eV (*FWHM* : 1,16 eV) et à 5,3 eV (*FWHM* : 0,78 eV) [125] ainsi qu'une bande d'émission centrée entre 2 et 2,3 eV avec une durée de vie de 1 ms [126].



**Figure 16.** Structure des défauts STE dans le quartz montrant la localisation des électrons et des trous, ainsi que le déplacement de l'oxygène de son site normal [127].

### III.2.h Absorption des différents défauts

Les bandes d'absorption liées aux défauts intrinsèques de la silice sont résumées en **Figure 17**.



**Figure 17.** Bandes d'absorption principales liées aux défauts intrinsèques de la silice [86].

---

*Références du chapitre 1*

---

- [1] E. B. Podgprsak, “Radiation oncology physics a handbook for teacher and student,” *Tech. Ed.*, 2005.
- [2] F. H. Attix, “Introduction to radiological physics and radiation dosimetry,” *Wiley-VCH Verlag GmbH Co. KGaA*, 2007.
- [3] F. Marsolat, “Développement d’un dosimètre diamant pour une mesure de la dose absorbée dans les mini-faisceaux utilisés en radiothérapie stéréotaxique,” *Univ. Pierre Marie Curie, Paris VI, Fr.*, 2014.
- [4] J. M. Fontbonne, “Contrôle faisceau en radiothérapie hadronthérapie,” *HdR Univ. Caen*, pp. 60, 2012.
- [5] R. Van Loon and R. Van Tiggelen, “Radiation dosimetry in medical exposure,” *Ann. l’Association belge Radioprot.*, vol. 29, no. 2, pp. 163–174, 2004.
- [6] H. E. Johns and R. J. Cunningham, “The Physics of Radiology,” *Ed Charles C. Thomas, Springfield, Illinois, U.S.A.*, 1983.
- [7] A. Ismail, “Etude et développement d’un système de dosimétrie in vivo implantable basé sur la radioluminescence du nitrure du gallium GaN,” *Univ. Joseph-Fourier - Grenoble I, Fr.*, 2009.
- [8] G. Rikne and E. Grusell, “General specifications for silicon semiconductors for use in radiation dosimetry,” *Phys. Med. Biol*, vol. 32, no. 9, pp. 1109–1117, 1987.
- [9] J. Van Dam, G. Leunens, and A. Dutreix, “Correlation between temperature and dose rate dependance of semiconductor response : influence of accumulated dose,” *Radioth. Oncol*, vol. 19, no. 4, pp. 342–351, 1990.
- [10] M. Ciocca and V. Piazzzi, “Real-time in vivo dosimetry using micro-MOSFET detectors during intraoperative electron beam radiation therapy in early-stage breast cancer,” *Radioth. Oncol*, vol. 78, no. 2, pp. 213–216, 2006.
- [11] N. Tarr, K. Shortt, Y. Wang, and I. Thomson, “A sensitive, temperature-compensated, zero-bias floating gate MOSFET dosimeter,” *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, vol. 51, no. 3, pp. 1277–1282, 2004.
- [12] T. Nam, R. Keddy, and R. Burns, “Synthetic diamonds as in vivo radiation detectors,” *Med. Phys.*, vol. 14, no. 4, pp. 596–601, 1987.
- [13] M. Bucciolini, F. Buonamici, S. Mazzochi, C. De Angelis, S. Onori, and G. Cirrone, “Diamond detector versus silicon diode and ion chamber in photon beams of different energy and field size,” *Med. Phys.*, vol. 30, no. 8, pp. 2149–2154, 2003.
- [14] R Nowotny, “Radioluminescence of some optical fibres,” *Phys. Med. Biol.*, vol. 52, no. 4, pp. N67–N73, 2007.

- [15] M. S. Akselrod, L. Bøtter-Jensen, and S. W. S. McKeever, “Optically stimulated luminescence and its use in medical dosimetry,” *Radiat. Meas.*, vol. 41, pp. S78–S99, 2006.
- [16] J. C. Polf, S. W. S. McKeever, M. S. Akselrod, and S. Holmstrom, “A real-time, fibre optic dosimetry system using Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fibres,” *Radiat. Prot. Dosim.*, vol. 100, no. 1–4, pp. 301–304, 2002.
- [17] R. Gaza, S. W. S. McKeever, M. S. Akselrod, A. Akselrod, T. Underwood, C. Yoder, C. E. Andersen, M. C. Aznar, C. J. Marckmann and L. Bøtter-Jensen, “A fiber-dosimetry method based on OSL from Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C for radiotherapy applications,” *Radiat. Meas.*, vol. 38, no. 4–6, pp. 809–812, 2004.
- [18] D. M. Klein, A. C. Lucas, and S. W. S. McKeever, “A low-level environmental radiation monitor using optically stimulated luminescence from Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C: Tests using <sup>226</sup>Ra and <sup>232</sup>Th sources,” *Radiat. Meas.*, vol. 46, no. 12, pp. 1851–1855, 2011.
- [19] D. M. Klein and S. W. S. McKeever, “Optically stimulated luminescence from KBr:Eu as a near-real-time dosimetry system,” *Radiat. Meas.*, vol. 43, no. 2–6, pp. 883–887, 2008.
- [20] R. Gaza and S. W. S. McKeever, “A real-time, high-resolution optical fibre dosimeter based on optically stimulated luminescence (OSL) of KBr:Eu, for potential use during the radiotherapy of cancer,” *Radiat. Prot. Dosim.*, vol. 120, no. 1–4, pp. 14–19, 2006.
- [21] K. E. Dusenbery and B. J. Gerbi, “Total Body Irradiation conditioning regimens in stem cell transplantation,” *Tech. Basis Radiat. Ther. Pract. Clin. Appl.*, pp. 785-804, 2006.
- [22] J. Izewska, P. Andreo, S. Vatnitskya, and K. R. Shortt, “The IAEA/WHO TLD postal dose quality audits for radiotherapy: a perspective of dosimetry practices at hospitals in developing countries,” *Radioth. Oncol.*, vol. 69, no. 1, pp. 91–97, 2003.
- [23] E. G. Yukihara, A. C. Coleman S. Bastani, T. Gustafson J. J. Talghader, A. Daniels D. Stamatis, J. M. Lightstone C. Milby, F. R. Svingala, “Particle temperature measurements in closed chamber detonations using thermoluminescence from Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>:Ag,Cu, MgB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>:Dy,Li and CaSO<sub>4</sub>:Ce,Tb,” *J. Lumin.*, vol. 165, pp. 145–152, 2015.
- [24] A. L. Yusoff, R. P. Hugtenburg, and D. A. Bradley, “Review of development of a silica-based thermoluminescence dosimeter,” *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 74, no. 6, pp. 459–481, 2005.
- [25] P. Iacconi, D. Lapraz, and R. Caruba, “Traps and emission centres in thermoluminescent ZrO<sub>2</sub>,” *Phys. Stat. Sol.*, vol. 50, no. 1, pp. 275–283, 1978.
- [26] D. Benoit, “Mise au point et évaluation d’un système fibré de dosimétrie en ligne utilisant des matériaux phosphorescents stimulables optiquement Application à la mesure de dose en radiothérapie et au monitoring de faisceaux,” *Univ. Toulouse III Paul Sabatier, Fr.*, 2008.
- [27] N. Chiodini, A. Vedda, and I. Veronese, “Rare Earth Doped Silica Optical Fibre Sensors for Dosimetry in Medical and Technical Applications,” *Adv. Opt.*, pp. 9, 2014.

- [28] D. A. Bradley, H. T. Zubair, A. Oresgun, G. T. Louay, H. A. Abdul-Rashid, N. M. Ung, and K. S. Alzimami., “Towards the development of doped silica radioluminescence dosimetry,” *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 154, pp. 46–52, 2019.
- [29] Y. Isokawa, H. Kimura, T. Kato, N. Kawaguchi, and T. Yanagida, “Radiation induced luminescence properties of Eu-doped SiO<sub>2</sub> glass synthesized by spark plasma sintering,” *Opt. Mater.*, vol. 90, pp. 187–193, 2019.
- [30] B. Justus, P. Falkenstein, A. Huston, M. C. Plazas, H. Ning, and R. W. Miller, “Gated fiber-optic-coupled detector for in vivo real-time radiation dosimetry,” *Appl. Opt.*, vol. 43, no. 8, pp. 1663–1668, 2004.
- [31] A. Vedda N. Chiodini, D. Di Martino, M. Fasoli, S. Keffer, A. Lauria, M. Martini F. Moretti, G. Spinolo, M. Nikl, and N. Solovieva, “Ce<sup>3+</sup> doped fibers for remote radiation dosimetry,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, no. 26, pp. 6356–6358, 2004.
- [32] C. A. Kalnins, H. Ebendorff-Heidepriem, N. A. Spooner, and T. M. Monro, “Enhanced radiation dosimetry of fluoride phosphate glass optical fibres by terbium (III) doping,” *Opt. Mater. Express*, vol. 6, no. 12, pp. 3692–3703, 2016.
- [33] J. Son, M. Kim, D. Shin, U. Hwang, S. Lee, Y. Lim, J. Park, S. Y. Park, K. Cho, D. Kim, and K. W. Jang, “Development of a novel proton dosimetry system using an array of fiber-optic Cerenkov radiation sensors,” *Radiother. Oncol.*, vol. 117, no. 3, pp. 501–204, 2015.
- [34] M. Goulet, L. Archambault, L. Beaulieu, and L. Gingras, “3D tomodosimetry using long scintillating fibers: A feasibility study,” *Radiat. Ther. Phys.*, vol. 40, no. 10, p. 101703, 2013.
- [35] B. D. Evans, G. H. Sigel, J. B. Langworthy, and B. J. Faraday, “The Fiber Optic Dosimeter on the Navigational Technology Satellite 2,” *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, vol. 25, no. 6, pp. 1619–1624, 1978.
- [36] A. F. Fernandez, B. Brichard, S. O’Keeffe, C. Fitzpatrick, E. Lewis, J-R. Vaille, L. Dusseau, D. A. Jackson, F. Ravotti, M. Glaser and H. El-Rabii, “Real-time fibre optic radiation dosimeters for nuclear environment monitoring around thermonuclear reactors,” *Fusion Eng. Des.*, vol. 83, no. 1, pp. 50–59, 2008.
- [37] R. Reisfeld, A. Patra, G. Panczer, and M. Gaft, “Spectroscopic properties of cerium in sol-gel glasses,” *Opt. Mater.*, vol. 13, no. 1, pp. 81–88, 1999.
- [38] N. Chiodini, M. Fasoli, M. Martini, E. Rosetta, G. Spinolo, A. Vedda, M. Nikl, N. Solovieva, A. Baraldi, and R. Capelletti, “High-efficiency SiO<sub>2</sub>:Ce<sup>3+</sup> glass scintillators,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, no. 23, pp. 4374–4376, 2002.
- [39] N. A. Helou, H. El Hamzaoui, B. Capoen, G. Bouwmans, A. Cassez, Y. Ouerdane, A. Boukenter, S. Girard, G. Chadeyron, R. Mahiou and M. Bouzaoui, “Radioluminescence and Optically Stimulated Luminescence Responses of a Cerium-doped Sol-gel Silica Glass under X-ray Beam Irradiation,” *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, vol. 65, no. 8, pp. 1591–1597, 2017.
- [40] J. S. Stroud, “Color-Center Kinetics in Cerium-Containing Glass,” *J. Chem. Phys.*, vol. 43, no. 7, pp. 2442–2450, 1965.



- [41] J. S. Stroud, “Color Centers in a Cerium-Containing Silicate Glass,” *J. Chem. Phys.*, vol. 37, no. 4, pp. 836–841, 1962.
- [42] E. Mones, I. Veronese, A. Vedda, G. Loi, M. Fasoli, F. Moretti, N. Chiodini, B. Cannillo, and M. Brambilla, “Ce-doped optical fibre as radioluminescent dosimeter in radiotherapy,” *Radiat. Meas.*, vol. 43, no. 2–6, pp. 888–892, 2008.
- [43] H. El Hamzaoui, B. Capoen, N. Al Helou, G. Bouwmans, Y. Ouerdane, A. Boukenter, S. Girard, C. Marcandella, O. Duhamel, G. Chadeyron and R. Mahiou, “Cerium-activated sol-gel silica glasses for radiation dosimetry in harsh environment,” *Mater. Res. Express*, vol. 3, no. 4, pp. 46201, 2016.
- [44] A. Twardak, P. Bilski, Y. Zorenko, V. Gorbenko, and O. Sidletskiy, “OSL dosimetric properties of cerium doped lutetium orthosilicates,” *Radiat. Meas.*, vol. 71, pp. 139–142, 2014.
- [45] C. B. Palan, K. A. Koparkar, N. S. Bajaj, and S. K. Omanwar, “Synthesis and TL/OSL properties of CaSiO<sub>3</sub>:Ce biomaterial,” *Mater. Lett.*, vol. 175, pp. 288–290, 2016.
- [46] Y. Fujimoto, T. Yanagida, Y. Futami, and H. Masai, “Fluorescence and radiation response properties of Ce<sup>3+</sup>-doped CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass,” *Japan. J. Appl. Phys.*, vol. 53, no. 5S1, pp. 05FK05, 2014.
- [47] N. Al Helou, “Etude de verres pour la dosimétrie fibrée de rayonnements ionisants,” *Univ. Lille, Fr.*, 2018.
- [48] N. Chiodini, A. Vedda, M. Fasoli, F. Moretti, A. Lauria, M. C. Cantone, I. Veronese, G. Tosi, M. Brambilla, B. Cannillo and E. Mones, “Ce doped SiO<sub>2</sub> optical fibers for remote radiation sensing and measurement,” *Int. Soc. Opt. Photonics*, vol. 7316, no. 3, pp. 731616, 2009.
- [49] G. Okada, S. Kasap, and T. Yanagida, “Optically- and thermally-stimulated luminescences of Ce-doped SiO<sub>2</sub> glasses prepared by spark plasma sintering,” *Opt. Mater.*, vol. 61, pp. 15–20, 2016.
- [50] H. El Hamzaoui, Y. Ouerdane, L. Bigot, G. Bouwmans, B. Capoen, A. Boukenter, S. Girard and M. Bouzaoui, “Sol-gel derived ionic copper-doped microstructured optical fiber: a potential selective ultraviolet radiation dosimeter,” *Opt. Express*, vol. 20, no. 28, p. 29751, 2012.
- [51] M. S. Barve, R. Patil, R. R. Rawat, N. S. Gaikwad, N. P. Pradeep, R. Bhatt, B. C. Moharil, and S. V. Kulkarni, “Blue and infra-red stimulated luminescence in Cu<sup>+</sup> doped fused quartz for application in radiation dosimetry,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 289, pp. 100–105, 2012.
- [52] A. Saidu, H. Wagiran, M. A. Saeed, and Y. S. M. Alajerami, “Thermoluminescence characteristics of zinc lithium borate glass activated with Cu<sup>+</sup> (ZnO–Li<sub>2</sub>O–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Cu<sup>+</sup>) for radiation dosimetry,” *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, vol. 304, no. 2, pp. 627–632, 2015.

- [53] B. L. Justus, K. J. Pawlovich, C. D. Merritt, and A. L. Huston, “Optically and Thermally Stimulated Luminescence Characteristics of Cu<sup>1+</sup>-Doped Fused Quartz,” *Radiat. Prot. Dosimetry*, vol. 81, no. 1, pp. 5–10, 1999.
- [54] S. U. Gaikwad, R. R. Patil, M. S. Kulkarni, B. C. Bhatt, and S. V. Moharil, “Optically stimulated luminescence in doped NaF,” *Appl. Radiat. Isot.*, vol. 111, pp. 75–79, 2016.
- [55] A. L. Huston, B. L. Justus, P. L. Falkenstein, R. W. Miller, H. Ning, and R. Altemus, “Remote optical fiber dosimetry,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 184, no. 1–2, pp. 55–67, 2001.
- [56] J. A. Tanyi, K. D. Nitzling, C. J. Lodwick, A. L. Huston, and B. L. Justus, “Characterization of a gated fiber-optic-coupled detector for application in clinical electron beam dosimetry,” *Med. Phys.*, vol. 38, no. 2, pp. 961–967, 2011.
- [57] B. Capoen, H. El Hamzaoui, M. Bouazaoui, Y. Ouerdane, A. Boukenter, S. Girard, C. Marcandella, and O. Duhamel, “Sol–gel derived copper-doped silica glass as a sensitive material for X-ray beam dosimetry,” *Opt. Mater.*, vol. 51, no. 1, pp. 104–109, 2016.
- [58] 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 low-dose and low-dose rate X-ray exposures,” *OSA Contin.*, vol. 2, no. 3, pp. 563–571, 2019.
- [59] G. C. Del Rosario, E. Cruz-Zaragoza, M. G. Hipólito, and J. Marcazzó, “Synthesis and stimulated luminescence property of Zn (BO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup>,” *Appl. Radiat. Isot.*, vol. 127, pp. 103–108, 2017.
- [60] V. Altunal, V. Guckan, A. Ozdemir, and Z. Yegingil, “Radiation dosimeter utilizing optically stimulated luminescence of BeO: Na, Tb, Gd ceramics,” *J. Alloys Compd.*, vol. 817, pp. 152809, 2020.
- [61] H. W. Kui, D. Lo, Y. C. Tsang, N. M. Khaidukov, and V. N. Makhov, “Thermoluminescence properties of double potassium yttrium fluorides singly doped with Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup> and Tm<sup>3+</sup> in response to and irradiation,” *J. Lumin.*, vol. 117, no. 1, pp. 29–38, 2006.
- [62] H. K. Hanh, N. M. Khaidukov, V. N. Makhov, V. X. Quang, N. T. Thanh, and V. P. Tuyen, “Thermoluminescence properties of isostructural K<sub>2</sub>YF<sub>5</sub> and K<sub>2</sub>GdF<sub>5</sub> crystals doped with Tb<sup>3+</sup> in response to α, β and X-ray irradiation,” *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 268, no. 20, pp. 3344–3350, 2010.
- [63] J. Marcazzó, M. Santiago, V. N. Makhov, V. P. Tuyen, N. M. Khaidukov, and E. Caselli, “Photo-, radio-and thermoluminescence of Sm<sup>3+</sup> doped and Tb<sup>3+</sup>/Sm<sup>3+</sup> doubly doped K<sub>2</sub>YF<sub>5</sub> single crystals,” *J. Lumin.*, vol. 140, pp. 82–86, 2013.
- [64] J. Marcazzó, L. Camargo, N. M. Khaidukov, and M. Santiago, “Study of optically stimulated luminescence of Tb<sup>3+</sup>/Sm<sup>3+</sup> doubly doped K<sub>2</sub>YF<sub>5</sub> single crystals,” *J. Lumin.*, vol. 164, pp. 112–115, 2015.

- [65] J. Marcazzó, E. Cruz-Zaragoza, V. X. Quang, N. M. Khaidukov, and M. Santiago, “OSL, RL and TL characterization of rare-earth ion doped  $K_2YF_5$ : Application in dosimetry,” *J. Lumin.*, vol. 131, no. 12, pp. 2711–2715, 2011.
- [66] E. Cruz-Zaragoza, G. C. Del Rosario, G. M. Hipolito, J. M. Hernandez, E. Camarillo, and H. Murrieta, “Radio-Optically-and thermally stimulated luminescence of  $Zn(BO_2)_2:Tb^{3+}$  exposed to ionizing radiation,” *J. Nucl. Physics, Mater. Sci. Radiat. Appl.*, vol. 5, no. 1, pp. 169–178, 2017.
- [67] G. Cedillo, Z. Cruz, H. Garcia, J. Marcazzo, A. Hernandez, and S. Murrieta, “Stimulated luminescence property of  $Zn(BO_2)_2:TbCl_3$ ,” *Mater. Scien.*, vol. 47, no. 10, pp. 793–809, 2015.
- [68] N. Kucuk, “Thermoluminescence Characteristics of Terbium Doped Zinc Borates,” *Crystals*, vol. 9, no. 11, p. 557, 2019.
- [69] A. J. J. Bos, M. Prokić, and J. C. Brouwer, “Optically and thermally stimulated luminescence characteristics of  $MgO:Tb^{3+}$ ,” *Radiat. Prot. Dosimetry*, vol. 119, no. 1–4, pp. 130–133, 2006.
- [70] P. Molina, M. Prokic, J. Marcazzo, and M. Santiago, “Characterization of a fiberoptic radiotherapy dosimetry probe based on  $Mg_2SiO_4:Tb$ ,” *Radiat. Meas.*, vol. 45, no. 1, pp. 78–82, 2010.
- [71] A. Ventieri, J. C. Mittani, R. R. Rocca, K. A. Gonçalves, and S. H. Tatum, “ $LiAlO_2$  with nanocrystals of  $Al_2Tb_4O_9/Tb(AlO_3)$  synthesized by sol-gel technique for TL and OSL applications,” *Radiat. Meas.*, vol. 106, pp. 89–93, 2017.
- [72] A. Jain, P. Seth, A. Tripathi, P. Kumar, and S. Aggarwal, “TL/OSL response of carbon ion beam irradiated  $NaMgF_3:Tb$ ,” *J. Lumin.*, vol. 222, pp. 117159, 2020.
- [73] A. K. M. Rahman, H. T. Zubair, Mahfuza Begum, H. A. Abdul-Rashid, Z. Yusoff, N. M. Ung, K. A. Mat-Sharif, W. W. Abdullah, G. A. Mahdiraji, Y. M. Amin, and M. J. Maah, “Germanium-doped optical fiber for real-time radiation dosimetry,” *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 116, pp. 170–175, 2015.
- [74] A. Berra, V. Conti, D. Lietti, L. Milan, C. Novati, A. Ostinelli, M. Prest, C. Romanó, and E. Vallazza, “A SiPM based real time dosimeter for radiotherapeutic beams,” *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A*, vol. 773, pp. 72–80, 2015.
- [75] S. O’Keeffe, C. Fitzpatrick, E. Lewis, and A. I. Al-Shamma’a, “A review of optical fibre radiation dosimeters,” *Sens. Rev.*, vol. 28, no. 2, pp. 136–142, 2008.
- [76] S. Girard, A. Morana, A. Ladaci, T. Robin, L. Mescia, J.-J. Bonnefois, M. Boutillier, J. Mekki, A. Paveau, B. Cadier, and E. Marin, “Recent advances in radiation-hardened fiber-based technologies for space applications,” *J. Opt.*, vol. 20, no. 9, p. 93001, 2018.
- [77] S. Delepine-Lesoille, S. Girard, M. Landolt, J. Bertrand, I. Planes, A. Boukenter, E. Marin, G. Humbert, S. Leparmentier, J. L. Auguste, and Y. Ouerdane, “France’s State of the Art Distributed Optical Fibre Sensors Qualified for the Monitoring of the French Underground

Repository for High Level and Intermediate Level Long Lived Radioactive Wastes,” *Sensors*, vol. 17, no. 6, pp.1377, 2017.

[78] P. Ferdinand, S. Magne, and G. Laffont, “Optical fiber sensors to improve the safety of nuclear power plants,” *Proc. SPIE*, vol. 8924, pp. 89242G, 2013.

[79] J. Das, G. X. Ding, and A. Ahnesjö, “Small fields: nonequilibrium radiation dosimetry,” *Med. Phys*, vol. 35, no. 1, pp. 206–215, 2008.

[80] E. G. Yukihara and S. W. S. McKeever, “Optically stimulated luminescence: fundamentals and applications,” *Wiley Sons*, 2011.

[81] P. Woulfe, F. J. Sullivan, and S. O’Keeffe, “Optical fibre luminescence sensor for real-time LDR brachytherapy dosimetry,” *Proc. SPIE*, vol. 10488, pp. 1048813, 2018.

[82] S. O’Keeffe, W. Hao, W. Sun, D. Zhang, Z. Qin, Z. Chen, Y. Ma, and E. Lewis, “An optical fibre-based sensor for real-time monitoring of clinical linear accelerator radiotherapy delivery,” *J. Sel. Top. Quantum Electron*, vol. 22, no. 3, pp. 35–42, 2015.

[83] E. Spasic, “Dosimétrie in vivo intracavitaire basée sur La Luminescence Stimulée Optiquement de l’Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C dédiée à la curiethérapie,” *Univ. Lorraine, Fr.*, 2012.

[84] Y. Hu, Z. Qin, Y. Ma, W. Zhao, W. Sun, D. Zhang, Z. Chen, B. Wang, H. Tian, and E. Lewis, “Characterization of fiber radiation dosimeters with different embedded scintillator materials for radiotherapy applications,” *Sens. Actuators A Phys.*, vol. 269, pp. 188–195, 2018.

[85] S. Buranurak and C. E. Andersen, “Fiber-coupled Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C radioluminescence dosimetry for total body irradiations,” *Radiat. Meas.*, vol. 93, pp. 46–54, 2016.

[86] S. Girard, J. Kuhnenn, A. Gusarov, B. Brichard, M. Van Uffelen, Y. Ouerdane, A. Boukenter, and C. Marcandella., “Radiation Effects on Silica-Based Optical Fibers : Recent Advances and Future Challenges,” *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, vol. 60, no. 2, pp. 2015–2036, 2015.

[87] A. V. Faustov, A. Gusarov, M. Wuilpart, A. A. Fotiadi, L. B. Liokumovich, I. O. Zolotovskiy, A. L. Tomashuk, T. de Schoutheete, and P. Megret “Comparison of gamma-radiation induced attenuation in Al-doped, P-doped and Ge-doped fibres for dosimetry,” *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, vol. 60, no. 4, pp. 2511–2517, 2013.

[88] E. J. Friebele, “Radiation Effects in Optical Properties of Glass,” *Ed. by D.R. Uhlmann N.J. Kreidl. Am. Ceram. Soc. Westerville, OH, USA*, pp. 205–262, 1991.

[89] N. P. Bansal and R. H. Doremus, “Handbook of Glass Properties,” *New York Acad. Press*, 1986.

[90] B. Brichard, P. Borgermans, A. F. Fernandez, K. Lammen, and M. Decreton, “Radiation Effect in Silica Optical Fiber Exposed to Intense Mixed Neutron-Gamma Radiation Field,” *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, vol. 48, no. 6, pp. 2069–2073, 2001.

[91] O. M. Efimov, K. Gabel, S. V. Garnov, L. B. Glebov, S. Grantham, M. Richardson, and M. J. Soileau. “Color-center generation in silicate glasses exposed to infrared femtosecond pulses,” *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 15, no. 1, pp. 193–199, 1998.

- [92] G. Pacchioni, L. Skuja, and D. L. Griscom, “Defects in SiO<sub>2</sub> and Related Dielectrics: Science and Technology,” *Dordr. Springer Netherlands*, vol. 2, 2012.
- [93] W. H. Zachariasen, “The atomic arrangement in glass,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 54, no. 10, pp. 3841–3851, 1932.
- [94] Th. Gerber and B. Himmel, “The structure of silica glass,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 83, no. 3, pp. 324–334, 1986.
- [95] J. P. Mitchel and D. G. Denure, “A study of SiO layers on Si using cathodoluminescence spectra,” *Solid. State. Electron.*, vol. 16, no. 7, pp. 825–839, 1973.
- [96] S. Girard, Y. Ouerdane, J. Baggio, A. Boukenter, J. Meunier, and J. Leray, “Comparaison des effets des irradiations, X et UV dans les fibres optiques,” *J. Phys. IV*, vol. 127, pp. 139–143, 2005.
- [97] R. A. B. Devine, “Radiation induced structural changes in amorphous SiO<sub>2</sub>: I. Point defects.,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 31, no. 12s, p. 4411, 1992.
- [98] R. A. B. Devine, J. P. Duraud, and E. Dooryhée, “Structure and imperfections in amorphous and crystalline silicon dioxide,” *New York Wiley-Interscience*, 2000.
- [99] T. P. Ma and P. V. Dressendorfer, “Ionizing radiation effects in MOS devices and circuits,” *New York John Wiley Sons.*, 1989.
- [100] I. Reghioua, “Cathodoluminescence Characterization of Point Defects in Silica-Based Materials: Optical Fibers and Nanoparticles,” *PhD thesis Univ. LYON, Fr.*, 2018.
- [101] L. Skuja, “Optically active oxygen-deficiency-related centers in amorphous silicon dioxide,” *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 239, no. 1–3, pp. 16–48, 1998.
- [102] D. L. Griscom, “Characterization of three E’-center variants in X- and  $\gamma$ -irradiated high purity a-SiO<sub>2</sub>,” *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.*, vol. 1, no. 2–3, pp. 481–488, 1984.
- [103] S. Agnello, G. Buscarino, F. M. Gelardi and R. Boscanio, “Optical absorption band at 5,8 eV associated with the E <sub>$\gamma$</sub> ’ centers in amorphous silicon dioxide: Optical absorption and EPR measurements,” *Phys. Rev. B*, vol. 77, no. 19, p. 195206, 2008.
- [104] N. Richard, L. Martin-Samos, S. Girard, A. Ruini, A. Boukenter, Y. Ouerdane, and J. P. Meunier, “Oxygen deficient centers in silica: optical properties within manybody perturbation theory,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 25, no. 33, p. 335502, 2013.
- [105] L. N. Skuja, A. N. Streletsky, and A. B. Pakovich “A new intrinsic defect in amorphous SiO<sub>2</sub>: twofold coordinated silicon,” *Solid State Commun*, vol. 50, no. 12, pp. 1069–1072, 1984.
- [106] M. A. Stevens-Kalceff, “Cathodoluminescence microanalysis of silica and amorphized quartz,” *Miner. Pet.*, vol. 107, no. 3, pp. 455–469, 2013.

- [107] M. Goldberg, H.-J. Fitting, and A. Trukhin “Cathodoluminescence and cathodoelectroluminescence of amorphous SiO<sub>2</sub> films,” *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 220, no. 1, pp. 69–77, 1997.
- [108] L. Skuja and A. Naber, “Site-selective luminescence study of defects in gamma-irradiated glassy germanium dioxide,” *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, vol. 116, no. 1-4, pp. 549–553, 1996.
- [109] H. Hosono, K. Kajihara, T. Suzuki, Y. Ikuta, L. Skuja, and M. Hirano, “Vacuum ultraviolet optical absorption band of non-bridging oxygen hole centers in SiO<sub>2</sub> glass,” *Solid State Commun*, vol. 122, no. 3-4, pp. 117–120, 2002.
- [110] M. Cannas and F. M. Gelardi, “Vacuum ultraviolet excitation of the 1,9 eV emission band related to nonbridging oxygen hole centers in silica,” *Phys. Rev. B*, vol. 69, no. 15, p. 153201, 2004.
- [111] M. Cannas, L. Vaccaro, and B. Boizot, “Spectroscopic parameters related to nonbridging oxygen hole centers in amorphous-SiO<sub>2</sub>,” *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 352, no. 3, pp. 203–208, 2006.
- [112] S. Munekuni, T. Yamanaka, Y. Shimogaichi, R. Tohmon, Y. Ohki, K. Nagasawa, and Y. Hama, “Various types of nonbridging oxygen hole center in high-purity silica glass,” *J. Appl. Phys.*, vol. 68, no. 3, pp. 1212–1217, 1990.
- [113] H. Nishikawa, R. Tohmon, Y. Ohki, K. Nagasawa, and Y. Hama, “Defects and optical absorption bands induced by surplus oxygen in high-purity synthetic silica,” *J. Appl. Phys*, vol. 65, no. 12, pp. 4672–4678, 1989.
- [114] N. Kuzuu and H. Horikoshi, “X-ray induced absorption in fused silica containing various amounts of OH,” *J. Appl. Phys*, vol. 97, no. 9, pp. 93508, 2005.
- [115] L. Skuja, K. Kajihara, T. Kinoshita, M. Hirano, and H. Hosono, “The behavior of interstitial oxygen atoms induced by F<sub>2</sub> laser irradiation of oxygen-rich glassy SiO<sub>2</sub>,” *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*, vol. 191, no. 1-4, pp. 127-130, 2002.
- [116] H. Hanafusa, Y. Hibino, and F. Yamamoto, “Formation mechanism of drawing-induced defects in optical fibers,” *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 95–96, pp. 655–662, 1987.
- [117] L. Skuja, M. Hirano, H. Hosono, and K. Kajihara, “Defects in oxide glasses,” *Phys. Status Solidi C*, vol. 12, no. 1, pp. 15–24, 2005.
- [118] D. L. Griscom and M. Mizuguchi, “Determination of the visible range optical absorption spectrum of peroxy radicals in gamma-irradiated fused silica,” *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 239, no. 1, pp. 66–77, 1998.
- [119] D. L. Griscom, “Radiation hardening of pure-silica-core optical fibers: Reduction of induced absorption bands associated with self-trapped holes,” *Appl. Phys. Lett*, vol. 71, no. 2, pp. 175, 1997.

- [120] D. L. Griscom, “Self-trapped holes in pure-silica glass: A history of their discovery and characterization and an example of their critical significance to industry,” *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 352, no. 23–25, pp. 2601–2617, 2006.
- [121] M. A. Stevens-Kalceff, “Electron-irradiation-induced radiolytic oxygen generation and microsegregation in silicon dioxide polymorphs,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 84, no. 14, pp. 3137, 2000.
- [122] T.-E. Tsai and D. L. Griscom, “Experimental Evidence for Excitonic Mechanism of Defect Generation in High-Purity Silica,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 67, no. 18, pp. 2517–2520, 1991.
- [123] H. Hosono, H. Kawazoe, and N. Matsunami, “Experimental evidence for Frenkel defect formation in amorphous SiO<sub>2</sub> by electronic excitation,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 80, no. 2, pp. 317, 1998.
- [124] R. T. Williams and K. S. Song, “The self-trapped exciton,” *J. Phys. Chem.*, vol. 51, no. 7, pp. 679–716, 1990.
- [125] K. Tanimura, C. Itoh, and N. Itoh, “Transient optical absorption and luminescence induced by band-to-band excitation in amorphous SiO<sub>2</sub>,” *J. Phys. C Solid State Phys.*, vol. 21, no. 9, p. 1869, 1988.
- [126] N. Itoh, T. Shimizu-Iwayama, and T. Fujita, “Excitons in crystalline and amorphous SiO<sub>2</sub>: formation, relaxation and conversion to Frenkel pairs,” *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 179, pp. 194–201, 1994.
- [127] A. M. Stoneham et al., “Trapping, self-trapping and the polaron family,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 19, no. 25, p. 225208, 2007.

# Chapitre 2

## *Synthèse et techniques de caractérisation des massifs, barreaux et fibres de silice codopés*

### ***Sommaire***

<b>I</b>	<b>Elaboration des verres de silice codopés par voie sol-gel</b>	<b>40</b>
I.1	Fabrication du verre par voie sol-gel . . . . .	40
I.2	Etirage du barreau et de la fibre optique . . . . .	41
<b>II</b>	<b>Techniques de caractérisation optiques et structurales</b>	<b>43</b>
II.1	Spectroscopie de diffusion Raman . . . . .	43
II.2	Spectroscopie d'absorption . . . . .	46
II.3	Spectroscopie de photoluminescence . . . . .	48
II.3.a	Spectromètres de photoluminescence . . . . .	48
II.3.b	Spectroscopie résolue en temps . . . . .	49
II.3.c	Spectroscopie de rendement quantique de photoluminescence . . . . .	51
II.4	Thermoluminescence . . . . .	52
<b>III</b>	<b>Techniques de caractérisation dosimétrique</b>	<b>53</b>
III.1	Dispositif expérimental utilisé à Saint-Etienne . . . . .	54
III.1.a	Source d'irradiation utilisée . . . . .	54
III.1.b	Configuration expérimentale pour caractériser les barreaux . . . . .	55
III.1.c	Configuration expérimentale pour caractériser les fibres . . . . .	56
III.2	Dispositif expérimental utilisé à Nice . . . . .	57
III.2.a	Source d'irradiation utilisée . . . . .	57
III.2.b	Nouveau dispositif de mesure RL et OSL . . . . .	58
	Reference du chapitre 2	<b>59</b>



## Synthèse et techniques de caractérisation des massifs, barreaux et fibres de silice codopés

### *I Elaboration des verres de silice codopés par voie sol-gel.*

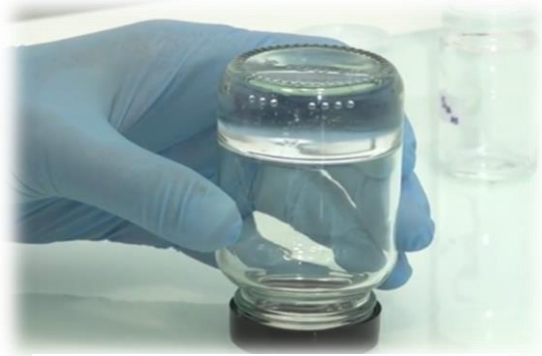
#### **I.1 Fabrication du verre par voie sol-gel**

La voie sol-gel est une méthode d'élaboration des matériaux. Elle permet la synthèse des céramiques, des verres, etc. [1][2][3][4]. Depuis de nombreuses années, la fabrication de monolithes de silice vitreuse très pure est devenue une spécialité du groupe Photonique du laboratoire PhLAM. Comparée aux méthodes traditionnelles, telles que la fusion, la technique sol-gel présente plusieurs avantages : homogénéité des mélanges à l'échelle moléculaire, meilleur contrôle de la stœchiométrie des matériaux synthétisés, obtention des matériaux avec une grande pureté et à relativement basse température. Par ailleurs, un autre avantage réside dans les faibles coûts des installations nécessaires à la fabrication du verre de silice par rapport aux techniques en phase vapeur comme la MCVD (*Modified Chemical Vapor Deposition*).

Des xérogels de silice poreuse ont été synthétisés par voie sol-gel polymérique au sein de la plateforme technologique FiberTech Lille du laboratoire PhLAM et de l'Université de Lille, selon les méthodes décrites dans la référence [5]. Le tétraéthylorthosilicate (TEOS) a été utilisé comme précurseur de la silice. Tout d'abord, on fait réagir le TEOS, en solution alcoolique, avec l'eau. Cela déclenche des réactions d'hydrolyse et de condensation qui conduisent à la formation d'un gel (transition sol-gel). Après séchage du gel, le xérogel, obtenu sous forme cylindrique, est stabilisé à 1000°C. Ensuite, le dopage de ces xérogels est réalisé par imprégnation. Pour ce faire, des solutions alcooliques contenant des sels de cérium et de cuivre (ou cérium et terbium) sont utilisées. Après imprégnation, l'échantillon est retiré de la solution de dopage, puis séché à 50 °C pendant 24 heures pour éliminer les solvants et retenir les dopants au sein du xérogel. L'échantillon dopé est ensuite densifié sous atmosphère d'hélium à 1200 °C pendant 2 heures. Les différentes étapes de fabrication ont été regroupées dans la **Figure 1**. A partir du verre massif obtenu sous forme cylindrique, des tranches de quelques mm d'épaisseur sont découpées et polies pour caractérisation.



1- Précurseur de Silice + eau



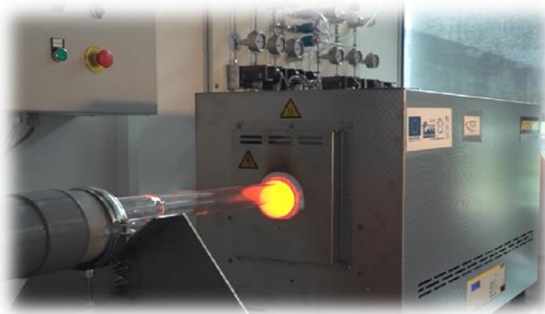
2- Transition sol-gel et séchage



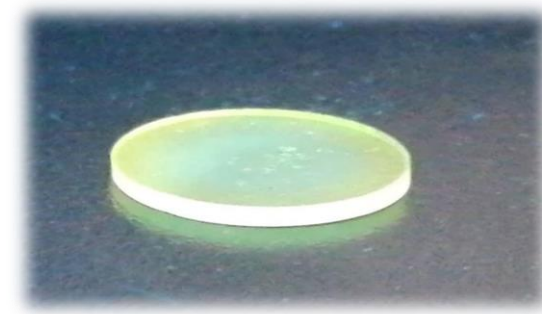
3- Dopage par imprégnation



4- Diffusion de la solution dans le poreux



5- Densification sous atmosphère contrôlée

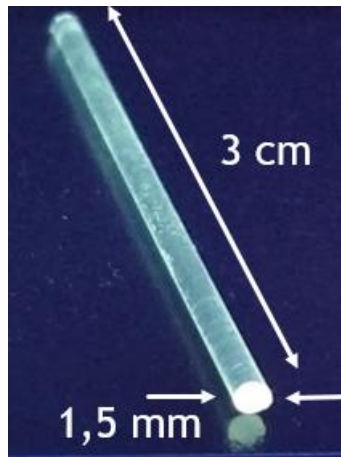


6- Verre de silice dopé

**Figure 1** : Illustration des différentes étapes d'élaboration des verres sol-gel codopés (<https://webtv.univ-lille.fr/video/10534/du-verre-a-la-fibre-la-plateforme-de-fibertech-lille>).

## I.2 Etirage du barreau et de la fibre optique

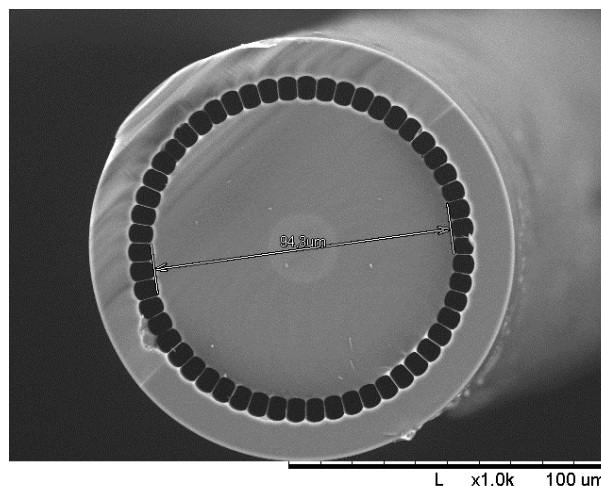
Avant étirage en fibre optique, les barreaux codopés Cu/Ce ou Tb/Ce densifiés ont été étirés, à une température d'environ 2000 °C, en cannes millimétriques. Un exemple d'une telle canne codopée Ce/Cu est présenté sur la **Figure 2**.



**Figure 2 :** Canne étirée de silice codopée au cérium et au cuivre.

Pour certaines mesures spectroscopiques et dosimétriques, nous aurons besoin de collecter à distance l'émission de ces barreaux étirés (cannes). Pour cela, le barreau est soudé à une ou deux fibres de transport. Ces fibres multimodes, de longueur approximative 5 m, de diamètre ajusté à celui du barreau, sont constituées d'un cœur de silice pure, enrobé d'un polymère bas indice.

Une canne de silice dopée Ce et une canne codopée Cu/Ce ont ainsi servi à la fabrication de 2 fibres optiques de structure dite *air-clad*. Les fibres *air-clad* ont été fabriquées au sein de la plateforme FiberTech Lille en utilisant la méthode dite « *Empilement et étirage* » (*Stack and draw*). Dans un premier temps, le barreau dopé, obtenu après le premier étirage, a été manchonné dans un tube de silice pure. Dans un deuxième temps, il a été assemblé avec des capillaires de silice pure dans une géométrie *air-clad*. L'assemblage a été ensuite étiré en fibre finale à haute température (environ 2000 °C).



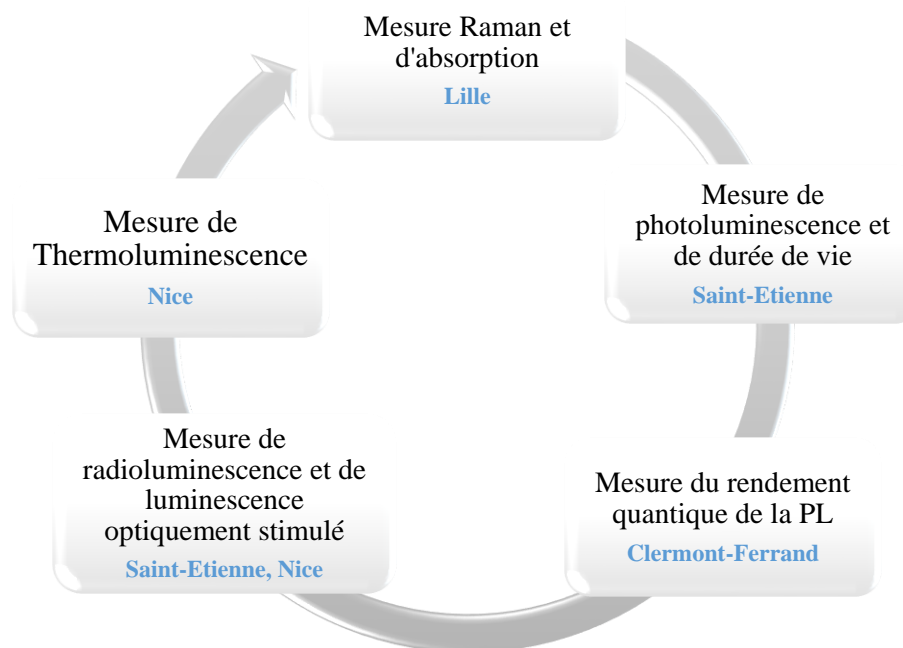
**Figure 3 :** Section transversale de la fibre *air-clad* sol-gel dopée au cérium.

La section transversale de la fibre a été imagée en utilisant un microscope électronique à balayage (MEB) Hitachi 3400N. La structure de la fibre se compose d'un cœur central de silice sol-gel entouré d'un deuxième cœur en silice pure, suivi d'un anneau de trous (voir **Figure 3**).

Cette fibre a un diamètre extérieur d'environ 125  $\mu\text{m}$  et un cœur de diamètre d'environ 90  $\mu\text{m}$ . La section sol-gel dopée a un diamètre d'environ 20  $\mu\text{m}$ . Cette limitation à 20  $\mu\text{m}$  a pour but de diminuer l'atténuation de la fibre en réduisant l'absorption liée au dopage. Cela passe par une réduction du chevauchement entre le mode guidé et la région dopée. La gaine de la fibre *air-clad* a également été choisie avec des parois minces en silice d'environ 250 nm d'épaisseur. Cela permet d'obtenir une grande ouverture numérique (ON), estimée à environ 0,6 pour la longueur d'onde 500 nm. Une telle ON permet de collecter une grande partie de la lumière émise par les ions dopants du cœur sol-gel et de la guider vers le détecteur [6].

### II Techniques de caractérisations optiques et structurales

Nous avons utilisé différentes techniques spectroscopiques pour caractériser les échantillons obtenus (massifs et barreaux) avant et après irradiation : en l'occurrence, les spectroscopies Raman, d'absorption et de luminescence. Ces travaux ont été réalisés en collaboration avec les différents partenaires du projet SURFIN (**Figure 4**).



**Figure 4** : Diverses techniques spectroscopiques utilisées avec les différents partenaires.

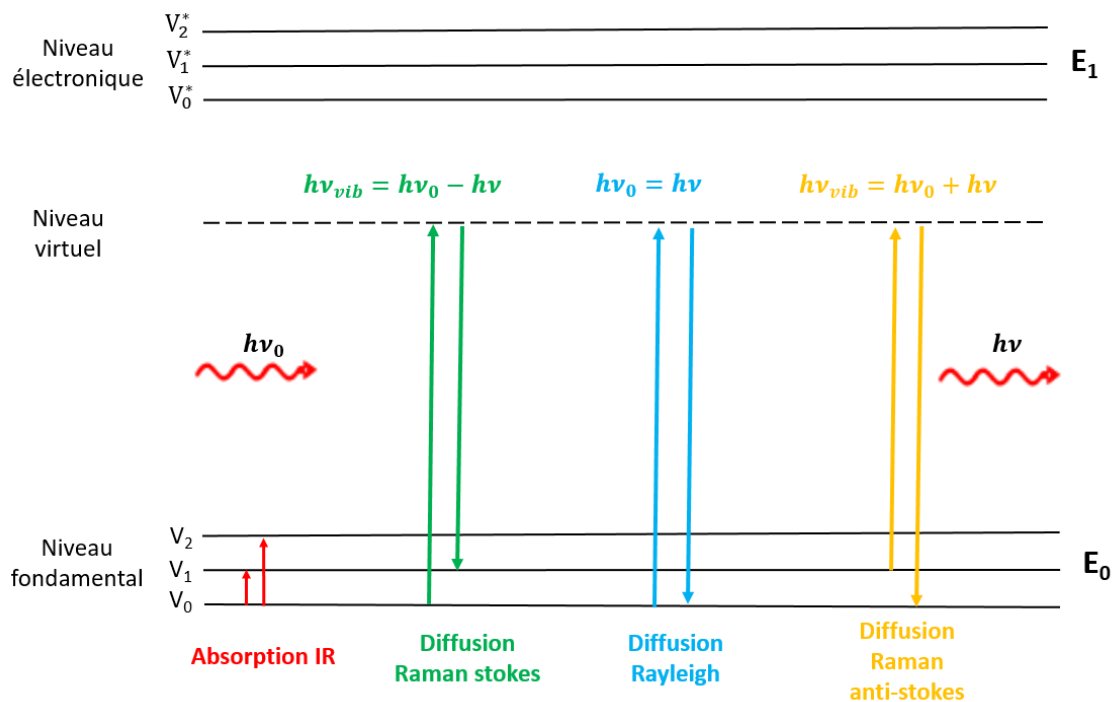
#### II.1 Spectroscopie de diffusion Raman

La spectroscopie Raman [7] est une technique d'analyse vibrationnelle non destructive permettant d'observer et de caractériser la structure d'un matériau. La diffusion Raman est une interaction entre la lumière et les vibrations de la matière, autrement dit l'effet Raman relève de l'interaction photon-phonon.

Avant d'expliquer la spectroscopie Raman, il convient de définir les phonons et les photons. Un phonon désigne une quasi-particule attribuée à un mode de vibration des atomes dans un solide cristallin. Ce mode de vibration du cristal, considéré comme une particule fictive associée à la vibration de fréquence  $\nu$ , peut céder ou gagner son l'énergie par interaction avec un photon dans la matière. Une telle quantité d'énergie  $h\nu$  est quantifiée,  $h$  étant la constante de Planck. La lumière possède des propriétés équivalents et se comporte soit comme une onde, soit comme un paquet d'énergie qui correspond à une particule élémentaire appelée photon.

La diffusion Raman [8][9] est un processus non-linéaire où un photon incident va créer ou annihiler une ou plusieurs quasi-particules (phonons). Puis, les photons vont être diffusés avec des énergies différentes. L'interaction lumière-matière avec une source laser monochromatique d'excitation conduit à une diffusion élastique (de même fréquence) appelée diffusion Rayleigh et à une diffusion inélastique (modification de la fréquence) appelée diffusion Raman. Un spectre Raman comportera deux parties symétriques de part et d'autres de la fréquence d'excitation laser  $\nu_0$ , l'une appelée Raman Stokes, l'autre Raman anti-Stokes, selon le sens de l'échange [10].

Les phénomènes de diffusion Rayleigh et de diffusion Raman peuvent être décrits de la manière suivante (voir **Figure 5**) : lors de l'excitation d'un matériau par un photon incident (d'énergie  $h\nu_0$ ), un électron initialement dans l'état fondamental est excité dans un niveau d'énergie virtuel, puis il retombe immédiatement sur un niveau réel. Les niveaux  $V_n$  de l'état fondamental sont séparés entre eux de l'énergie des modes de vibrations du matériau, soit d'un quantum d'énergie de phonon. Pour la diffusion Rayleigh (élastique), l'électron revient sur son niveau réel de départ après excitation (transition :  $V_n \rightarrow V_n$ ). Cette diffusion se fait donc à énergie constante, le photon diffusé restant à la même longueur d'onde que le photon incident. La diffusion anti-Stokes ne concerne que les électrons se trouvant dans un état initialement excité (niveau  $V_{n+1}$ ) et qui retombent sur le niveau réel inférieur (niveau :  $V_n$ ). Ainsi, le photon diffusé gagne l'énergie d'un phonon et sa longueur d'onde est plus petite que celle du photon incident. La diffusion Stokes, quant à elle, concerne surtout les électrons se trouvant dans un état initialement au repos (niveau le plus bas  $V_0$ ) mais peut concerner aussi des niveaux excités  $V_n$ . Ces électrons retombent alors sur un niveau supérieur (niveau  $V_{n+1}$ ) après excitation.



**Figure 5 :** Interactions photons-matière ; processus d'absorption IR et de diffusion Raman.

Habituellement, les spectres Raman sont mesurés en fonction de la différence de fréquence entre photon incident ( $\nu_0$ ) et photon diffusé ( $\nu$ ). On utilise alors ce qu'on appelle le décalage Raman  $\Delta\bar{\nu}$  en  $\text{cm}^{-1}$ , qui est exprimé par l'équation suivante :

$$\Delta\bar{\nu} = \frac{\nu_0 - \nu}{c} = \frac{1}{\lambda_0} - \frac{1}{\lambda} \quad (1)$$

où  $\lambda_0$  la longueur d'onde du laser de fréquence  $\nu_0$ ,  $\lambda$  la longueur d'onde de l'onde diffusée de fréquence  $\nu$  et  $c$  la vitesse de la lumière dans le vide.

Les spectres Raman ont été enregistrés à température ambiante en utilisant le spectromètre Jobin-Yvon T64000 couplé à une caméra avec un dispositif à transfert de charge (CCD) refroidi à l'azote. La gamme spectrale 10-1400  $\text{cm}^{-1}$  a été étudiée avec une précision de typiquement 0,5  $\text{cm}^{-1}$ . Les échantillons ont été excités par un laser  $\text{Ar}^+$  à 514,5 nm (**Figure 6**) et la lumière diffusée a été collectée en configuration macroscopique.

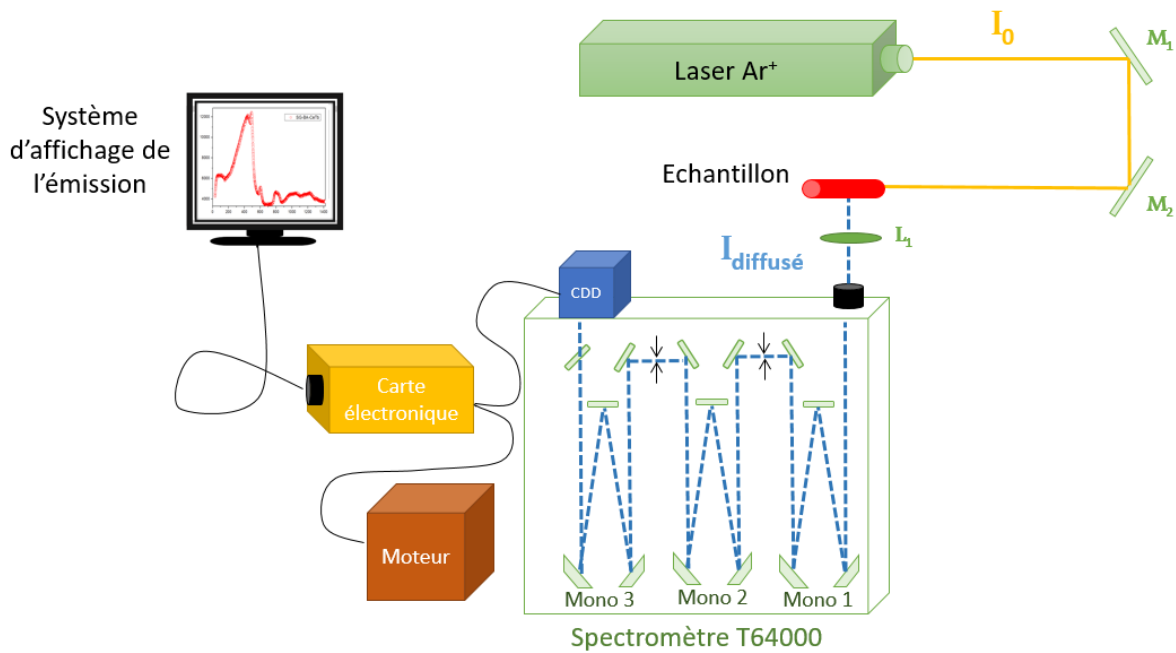


Figure 6 : Dispositif expérimental de la spectroscopie de diffusion Raman.

## II.2 Spectroscopie d'absorption

Soit une lumière incidente monochromatique qui traverse une épaisseur ( $l$ ) d'un échantillon. L'échantillon absorbe une partie de la lumière incidente, une partie est réfléchiée ou diffusée par les interfaces et une autre partie est transmise. La transmittance ( $T$ ) est le pourcentage de lumière transmise par l'échantillon. Elle est définie par le rapport  $I/I_0$ , avec  $I_0$  et  $I$  les intensités de la lumière incidente et transmise, respectivement. Si on néglige toute réflexion/diffusion aux interfaces, l'intensité de la lumière transmise est décrite par la loi de Beer-Lambert :

$$I = I_0 * e^{-\alpha l} = I_0 * e^{-\sigma l c} \quad (2)$$

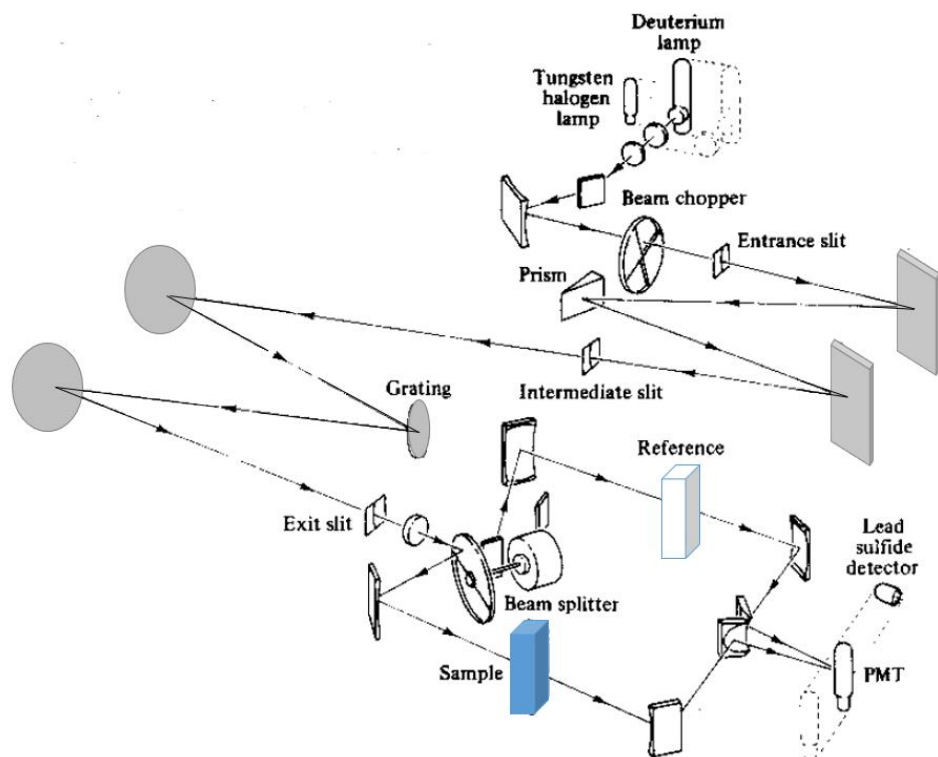
avec  $\sigma$  la section efficace d'absorption de l'échantillon ( $\text{cm}^2$ ),  $c$  la concentration de l'espèce absorbante à une longueur d'onde donnée ( $\text{cm}^{-3}$ ) et  $\alpha$  le coefficient d'absorption ( $\text{cm}^{-1}$ ).

On peut aussi définir l'absorbance  $A$  :

$$A = -\log(T) = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \frac{l * \alpha}{\ln(10)} \quad (3)$$

La représentation de  $A$  ou  $\alpha$  en fonction de la longueur d'onde incidente  $\lambda$  (nm) constitue le spectre d'absorption ( $A = f(\lambda)$ ).

Les spectres d'absorption UV-visible ont été obtenus à température ambiante en utilisant un spectrophotomètre à double faisceau Cary 5000 (Agilent Technologies) (Figure 7).



**Figure 7 :** Schéma de principe de la spectroscopie d'absorption [11].

Les sources de lumière dans ce dispositif couvrent la gamme des longueurs d'onde 175-3300 nm. Pour la région UV, entre 190 et 400 nm, une lampe à décharge au deutérium est utilisée, tandis que pour la région allant de 350 à 3000 nm, une lampe à filament de tungstène est utilisée. Tout d'abord, le faisceau de lumière polychromatique passe à travers un monochromateur. Puis, la lumière monochromatique est envoyée alternativement à travers l'échantillon et à travers le support de référence par un séparateur de faisceau tournant. Enfin, la lumière transmise à travers l'échantillon est collectée en alternance avec la lumière incidente (référence) par un photomultiplicateur (PMT) dans l'UV et le visible ou un détecteur PbS pour l'IR. L'ensemble est couplé à un ordinateur permettant de tracer très rapidement les spectres d'absorption  $A = f(\lambda)$ .

Avant de réaliser les mesures d'absorption, les échantillons (massifs) codopés ont été découpés en lames d'épaisseur un millimètre environ et ensuite polis optiquement, les deux faces devant être lisses et parallèles pour minimiser les pertes par diffusion ou par réfraction. La procédure de polissage comporte deux étapes avec utilisation de disques abrasifs en papier, puis de suspensions diamantées sur des disques en tissu. La mise en rotation aléatoire sur un papier de forte granulométrie permet tout d'abord d'ajuster l'épaisseur et le parallélisme de l'échantillon. Ensuite, le polissage se fait progressivement avec une taille de grain abrasif de plus en plus fin. La deuxième phase du polissage se fait toujours par mouvement aléatoire sur une série de disques en tissu avec ajout d'une suspension colloïdale de particules diamantées. Plusieurs passages avec des tailles de particules décroissantes entre 10 et 0,25  $\mu\text{m}$  sont nécessaires pour obtenir des surfaces optiquement lisses, c'est-à-dire sans diffusion optique à l'œil.



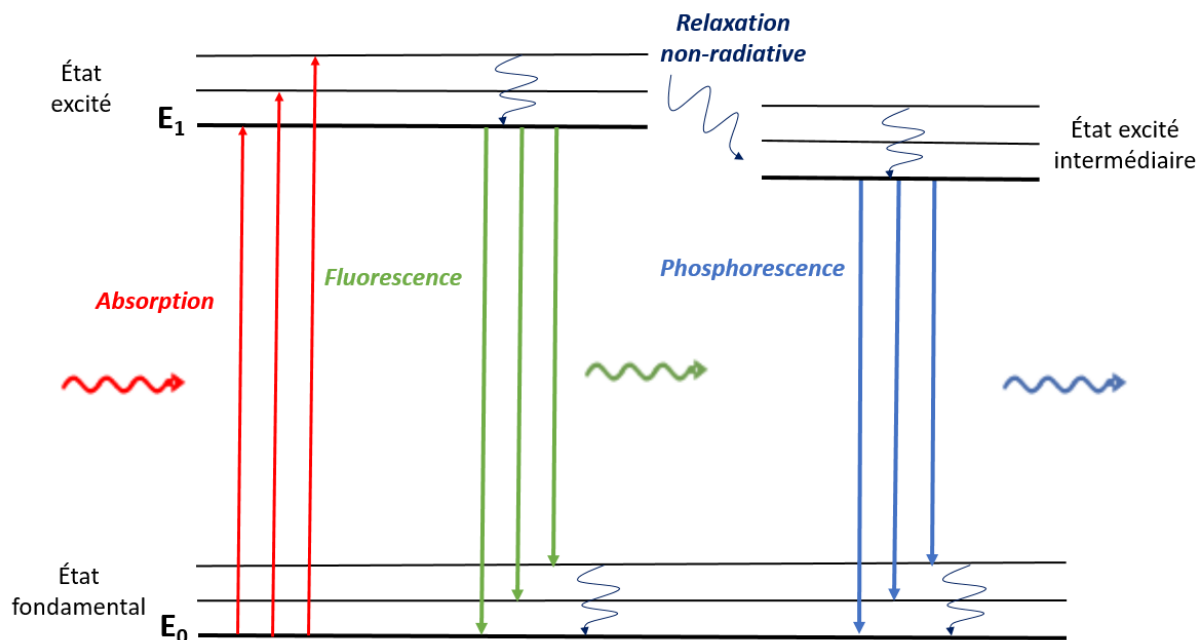
Les barreaux étirés, initialement cylindriques, sont polis latéralement de manière de faire apparaître deux faces planes. Enfin, on positionne l'échantillon sur un support métallique rectangulaire percé d'un trou (masque) de dimension calibrée comprise entre 1 cm et 1 mm en fonction de la taille de l'échantillon. Ce trou est aligné sur l'axe du faisceau de lumière dans le spectrophotomètre et on positionne sur le faisceau de référence un masque identique.

## II.3 Spectroscopie de photoluminescence

### II.3.a *Spectromètres de photoluminescence*

Initialement et en l'absence de source d'excitation, un atome, un ion ou une entité moléculaire se trouve dans l'état fondamental, correspondant à son état de repos  $E_0$ . Après excitation, le photon est absorbé par l'atome pour l'amener dans un état excité  $E_1$ . En fonction de la longueur d'onde d'excitation, l'atome (molécule) excité(e) va retourner à son état fondamental d'une manière spontanée par différentes voies de désexcitation, parmi lesquelles la fluorescence (ou PL) et la phosphorescence, illustrées sur le diagramme de Jablonski (**Figure 8**).

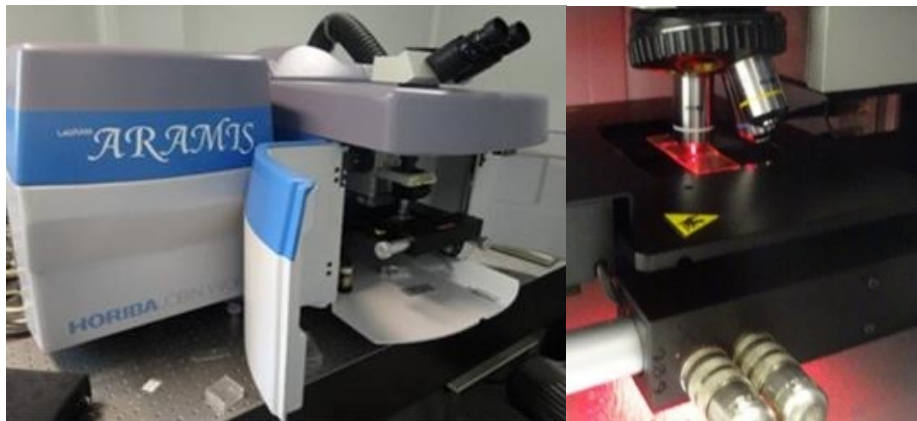
La fluorescence et la phosphorescence sont des phénomènes d'émission de lumière. Pour la fluorescence, l'émission et l'excitation sont quasi simultanés (durée de vie du niveau émetteur:  $10^{-12}$ – $10^{-3}$  s) à la différence de la phosphorescence qui perdure plus longtemps (durée de vie du niveau émetteur:  $10^{-3}$ – $10^2$  s). La phosphorescence perdure après la coupure de l'excitation parce qu'elle passe par un état excité intermédiaire [12].



**Figure 8** : Diagramme de Jablonski simplifié et processus d'émission.

Plusieurs dispositifs expérimentaux ont été utilisés pour enregistrer les spectres de PL des verres et fibres de silice codopés (Ce/Tb et Ce/Cu).

- Le premier dispositif expérimental, qui se trouve au laboratoire Hubert Curien de Saint-Etienne, est représenté sur la **Figure 9**. Il s'agit d'un spectromètre Aramis (Jobin-Yvon), équipé d'un microscope et d'une source laser HeCd émettant un faisceau laser à 325 nm. Ce faisceau de lumière monochromatique incident est focalisé sur la surface de l'échantillon, perpendiculairement à celle-ci, grâce à un objectif UV ×40 avec une taille de spot d'un diamètre inférieur à 10 μm. Ce spectromètre est équipé aussi d'une platine de déplacement micrométrique motorisée dans les directions X, Y et Z, de sorte qu'il est possible de cartographier la PL. La lumière émise par l'échantillon étudié sera dirigée, via le même objectif, vers le réseau de diffraction de 600 traits/mm puis vers une camera CCD. Cette dernière est couplée à un ordinateur permettant d'acquérir les spectres de PL.



**Figure 9** : Dispositif expérimental du spectromètre Aramis (Jobin-Yvon).

*Photo par équipe LabHC*

- Le deuxième dispositif expérimental se trouve également au laboratoire Hubert Curien de Saint-Etienne. Il est équipé d'une source laser accordable et pulsée qui sert aussi pour la spectroscopie de PL résolue en temps. Les spectres de PL ont été collectés en utilisant soit un mini-spectromètre UV/VIS (C10082CA Hamamatsu) soit un système de détection composé d'une caméra UV-Visible rapide et sensible (CCD intensifiée).

### II.3.b Spectroscopie de PL résolue en temps

Dans un système (atome, ion ou molécule fluorescente) à deux niveaux d'énergie «i» et «j», un électron est excité par un flux de photons  $\varphi$ , passant de l'état fondamental «i» vers l'état excité «j». Le retour de l'atome vers son état de repos ne s'accompagne pas toujours d'émission de photons. En effet, la désexcitation de l'atome peut se produire de façon non radiative, par exemple par l'intermédiaire de phonons. L'équation appliquée à une population d'atomes  $N_j$  dans l'état excité «j» est :

$$\frac{dN_j}{dt} = \sigma_{ij}\varphi N_i - \frac{N_j}{\tau} \quad (4)$$

où  $N_i$ ,  $N_j$  sont les populations des états «i» et «j» respectivement,  $\tau$  est le temps de déclin de luminescence de l'état «j» et  $\sigma_{ij}$  est une section efficace d'absorption.

Le premier terme de l'équation cinétique ' $\sigma_{ij} \varphi N_i$ ' représente l'absorption de l'état «i» vers l'état «j» et le deuxième terme ' $N_j/\tau$ ' représente la désexcitation de l'état «j» vers l'état «i». On définit le temps caractéristique  $\tau$  qui tient compte à la fois des mécanismes radiatifs et non radiatifs par l'équation suivante :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{nr}} \quad (5)$$

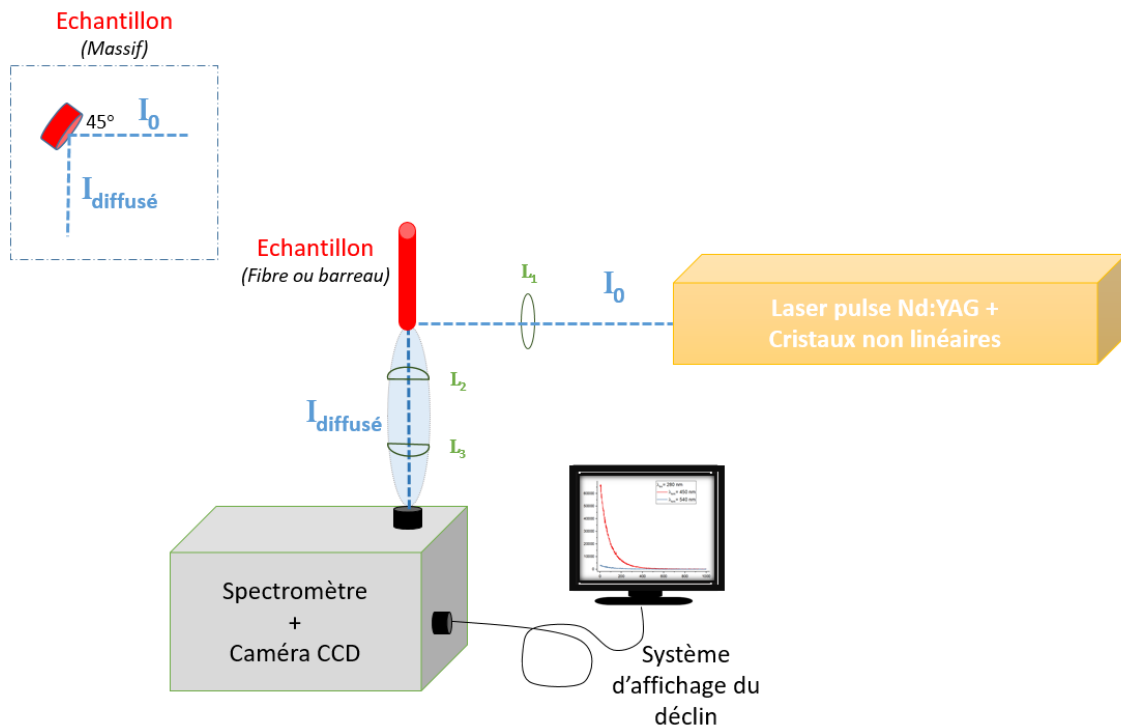
où  $\tau_r$  et  $\tau_{nr}$  sont respectivement les temps de déclin radiatif et non radiatif de l'état «j». La recombinaison radiative libère des photons tandis que la recombinaison non radiative se produit en libérant des phonons.

Avec la condition initiale  $N_j = 0$  à  $t = 0$ , l'équation (4) devient (6) :

$$N_j = \sigma_{ij} \varphi N_i \tau \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right) \quad (6)$$

Il est possible d'observer l'évolution  $I(t)$  de l'intensité de photoluminescence émise par le système en fonction du temps, laquelle est proportionnelle à  $\frac{dN_j}{dt}$ . On en déduit [13] :

$$I(t) = I_0 e^{-t/\tau} \quad (7)$$



**Figure 10 :** Dispositif expérimental de la spectroscopie de PL résolue en temps sur un barreau. Dans le cas où l'échantillon est un verre massif, la configuration adoptée est montrée dans l'encart en pointillés.

Les expériences de PL résolue en temps nécessitent l'utilisation d'une excitation laser pulsée (impulsions de l'ordre de quelques ns avec des taux de répétitions de quelques Hz). L'échantillon est excité pendant un temps court et on observe l'évolution de l'intensité de PL après avoir coupé l'excitation.

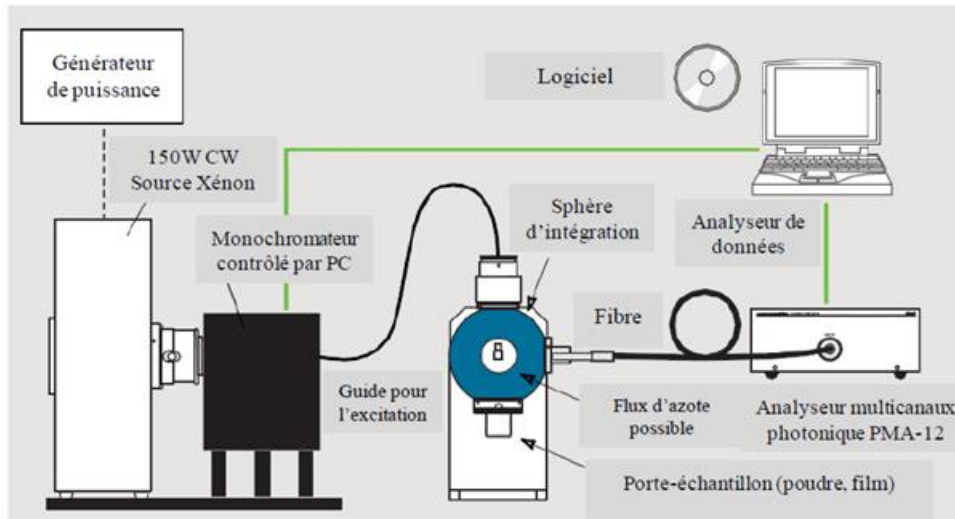
La source d'excitation est un laser YAG Q-switch QuantaRay (Spectra Physics) délivrant des impulsions d'environ 8 ns avec un taux de répétition de 10 Hz. Il est suivi d'un oscillateur paramétrique optique (OPO Nano) couvrant le domaine spectral 210 - 2000 nm. En fonction du domaine spectral étudié, l'énergie du signal sonde varie entre 0,2 mJ et 40 mJ. La lumière émise par l'échantillon est focalisée sur la fente d'entrée d'un spectromètre équipé d'un réseau de 300 traits/mm. Le système de détection est composé d'une caméra UV-Visible rapide, sensible (CCD intensifiée PI Max3 Princeton Instruments) et déclenchable *via* le signal externe associé au laser sonde. Pour les analyses temporelles, on peut définir une fenêtre d'intégration dont la durée peut être fixée entre 0,1 ns et plusieurs dizaines de microsecondes (selon les caractéristiques du signal étudié). De même, cette fenêtre temporelle est pilotée avec une ligne à retard qui peut couvrir des durées de plusieurs millisecondes. Cette dernière fonctionnalité est utilisée pour les mesures de déclin radiatifs des échantillons étudiés (Voir **Figure 10**).

### II.3.c Spectroscopie de rendement quantique de photoluminescence

Le rendement quantique ( $QY$ ) d'un processus induit par le rayonnement est égal au rapport entre le nombre de photons émis et le nombre de photons absorbés. C'est aussi la probabilité pour que le matériau excité émette un photon lorsqu'un photon est absorbé.

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

Les mesures de rendement quantique ont été réalisées au sein de l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF) à l'aide d'un spectromètre Hamamatsu (C9920-02G). Ce spectromètre est équipé d'une source d'excitation Xénon (150 W, 250-950 nm) suivie d'un monochromateur avec une résolution spectrale inférieure à 5 nm, d'une sphère intégratrice (Spectralon Coating, diamètre 3,3 pouces) et d'un analyseur multicanal photonique permettant des mesures sur la plage 200-950 nm avec une résolution inférieure à 2 nm. La Figure 12 présente le schéma du montage utilisé. Ce système permet entre autres des mesures du spectre d'excitation du rendement quantique de fluorescence, mais aussi la détermination de coordonnées trichromatiques et la mesure du spectre d'émission.



**Figure 11** : Schéma du montage expérimental utilisé pour les mesures de rendement quantique de PL.

Source ICCF

Il y a trois étapes à suivre pour déterminer le rendement quantique absolu :

- Tout d'abord, il faut mesurer, sans échantillons dans la sphère, le nombre total de photons incidents qui vont subir des réflexions sur les parois de la sphère avant d'être récupérés par l'analyseur multicanaux. Egalement, il faut mesurer le signal d'obscurité (bruit du détecteur) dans la zone d'émission de l'échantillon.
- Il faut ensuite mesurer le nombre de photons non absorbés quand on place l'échantillon à l'intérieur de la sphère. On en déduit le nombre de photons absorbés qui correspond au nombre total de photons incidents sans échantillons moins le nombre de photons non absorbés par l'échantillon.
- Il faut enfin mesurer le nombre de photons émis quand l'échantillon se trouve à l'intérieur de la sphère, afin de déterminer le rendement quantique absolu.

## II.4 Thermoluminescence

La mesure de la thermoluminescence (TL) a été largement utilisée comme un outil pour la détermination des paramètres de pièges dans les matériaux luminescents. Cette technique consiste en la mesure de l'émission optique d'un matériau préalablement irradié, puis chauffé avec une vitesse de montée en température constante [14][15].

La méthode la plus courante pour déterminer la profondeur des pièges est connue sous le nom *Initial Rise*, préconisée par Garlick et Gibson [16]. Cette méthode est basée sur le fait que la montée du signal sur la courbe de TL est proportionnelle à  $\exp(-E/kT)$  pour les températures bien en dessous de  $T_m$ . Cette température  $T_m$  correspond au maximum du pic de TL.

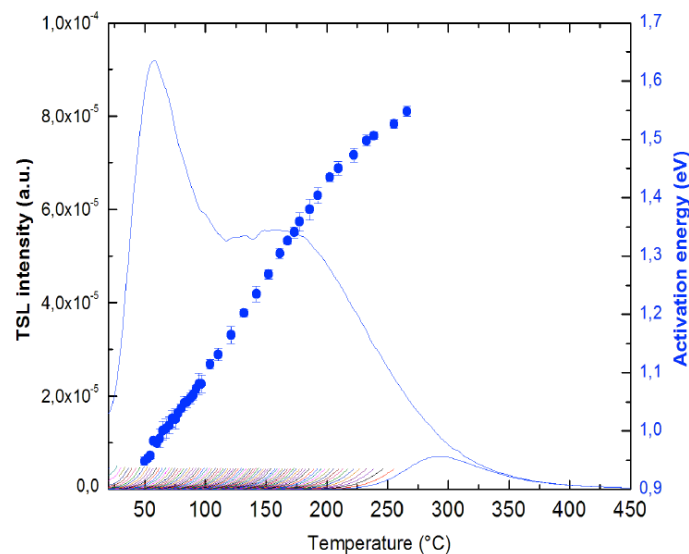
$$I_{TL} = A * \exp\left(\frac{-E}{kT}\right)$$

où  $I_{TL}$  est l'intensité de la thermoluminescence,  $A$  est une constante,  $E$  est l'énergie d'activation thermique des niveaux pièges,  $k$  est la constante de Boltzmann et  $T$  est la température.

Il faut savoir que c'est une procédure très longue, car elle nécessite environ 90 cycles de chauffage-refroidissement. Pour calculer l'énergie d'activation, il faut tracer  $\ln(I_{TL})$  en fonction de  $1/T$  qui doit être une droite de pente  $E/k$ . Mais, la condition principale pour que la méthode *Initial Rise* reste valable est que la concentration des porteurs pièges reste constante [17][18].

Pour les mesures de thermoluminescence, des irradiations X sont effectuées à température ambiante dans l'air, le faisceau de rayons X ayant été préalablement calibré à l'aide d'une chambre d'ionisation. Deux minutes après la fin de l'irradiation, l'échantillon est chauffé avec une vitesse de constante de 1 K/s tandis que le signal de thermoluminescence est collecté par un photomultiplicateur entre la température ambiante et 275°C.

La **Figure 12** présente un exemple du thermogramme d'un verre de silice dopé Ce, qui a été mesuré après irradiation sous rayons X à la température ambiante. On y voit deux larges bandes situées à 69°C et 197°C. En utilisant la méthode *Initial rise*, les énergies d'activation des porteurs ont été déterminées en fonction de la température. La distribution des niveaux pièges est continue entre 0,95 eV et 1,55 eV. Ce continuum de défauts est caractéristique d'une matrice amorphe.



**Figure 12 :** Thermogramme d'un verre dopé Ce obtenu après irradiation X et énergie d'activation de l'échantillon.

### III Techniques de caractérisation dosimétrique

Les matériaux à base de silice dopée ou codopée étant dédiés à la dosimétrie de rayonnements ionisants, nous les avons caractérisés par les différentes techniques optiques employées pour mesurer la dose ou le débit de dose, que sont la radioluminescence (RL) et la luminescence

optiquement stimulée (OSL). Les mécanismes de ces deux techniques sont détaillés dans le **premier chapitre**. Les différentes caractérisations dosimétriques (RL et OSL) des échantillons codopés ont été réalisées en collaboration avec les partenaires du projet SURFIN.

### III.1 Dispositif expérimental utilisé à Saint-Etienne

#### III.1.a Source d'irradiation utilisée

Le faisceau de rayons X est délivré par l'installation MOPERIX du Laboratoire Hubert Curien, fonctionnant à 100 kV et générant des photons d'énergie moyenne  $\sim 40$  keV (**Figure 13**). Le débit de dose de rayons X est contrôlé par le courant électrique de l'irradiateur. Le signal de RL généré sous rayons X est ensuite guidé à travers la fibre vers un module photomultiplicateur (PMT, H9305-03 Hamamatsu). L'acquisition est réalisée avec un oscilloscope numérique (Agilent Technologies InfiniiVision DSO7052B).

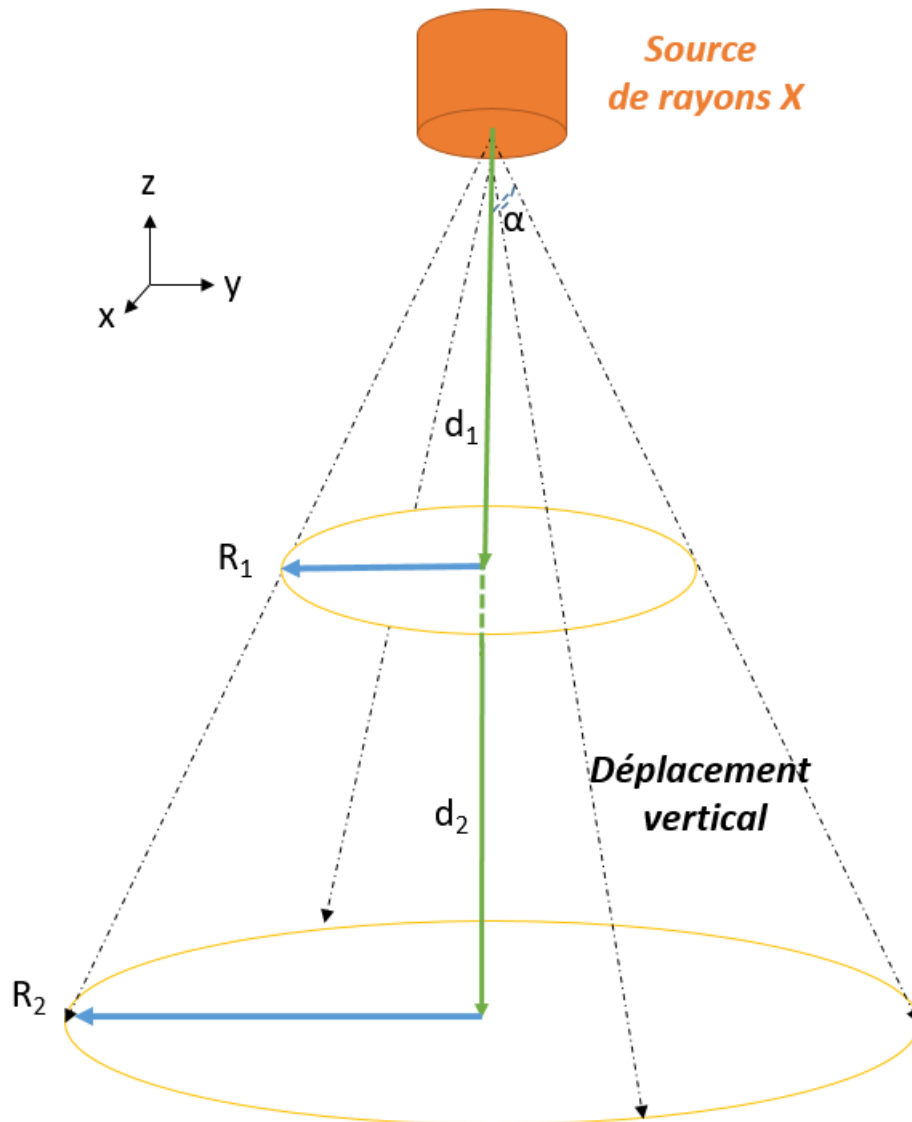


**Figure 13** : Photo de l'installation MOPERIX utilisée pour irradier les échantillons [19].

L'échantillon est positionné sur un support métallique sous le tube à rayons X. Pour faire plusieurs mesures dans toute la gamme de débit de dose, il suffit de déplacer verticalement (selon  $z$ ) l'échantillon à différentes hauteurs. La distance maximale entre l'irradiateur et l'échantillon est  $z_{\max} = 80$  cm correspondant au plus faible débit de dose.

Pour mieux comprendre la variation du débit de dose ou de la dose en fonction de la distance, nous avons considéré deux disques parallèles positionnés à  $d_1 = R_1/\tan(\alpha)$  et  $d_2 = R_2/\tan(\alpha)$  de la source d'irradiation (voir **Figure 14**). Pour la position  $d_1$ , la dose s'écrit  $D_1 = dE/dm = dE/\rho dz S_1$  où  $S_1 = \pi R_1^2$ ,  $dz$  est l'épaisseur faible de l'échantillon et  $\rho$  est sa masse volumique,  $dE$  est l'énergie déposée pendant l'irradiation X et  $dm$  est la masse de l'élément du disque considéré ( $\rho$ ,  $S_1$ ,  $dz$ ). Pour la position  $d_2$ , la dose s'écrit  $D_2 = dE/dm = dE/\rho dz S_2$  où  $S_2 = \pi R_2^2$ . Par conséquent, il vient facilement  $D_2/D_1 = d_1^2/d_2^2$ .

Ainsi, la dose à partir d'une source d'irradiation ponctuelle est inversement proportionnelle au carré de la distance de l'échantillon à cette source. Autrement dit, la dose est divisée par 4 en doublant la distance.



**Figure 14 :** Variation de la dose ou du débit de dose avec la distance de l'irradiateur.

### III.1.b Configuration expérimentale pour caractériser les barreaux

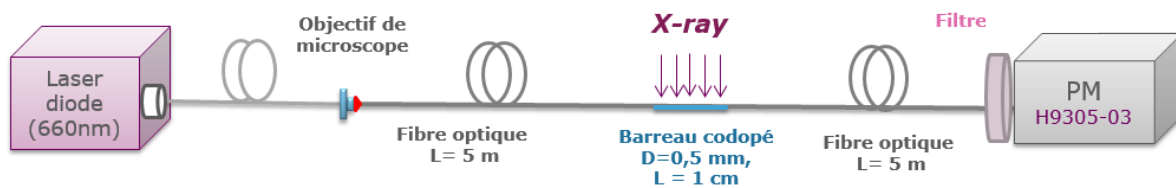
Un verre de silice codopé au cuivre et au cérium a été préparé par voie sol-gel, puis étiré sous forme de barreau de diamètre 0,5 millimètre au sein de la centrale Fibertech de Lille. Pour la dosimétrie de rayons X par RL et d'OSL à différents débits de dose et différentes doses, le dispositif expérimental utilisé est représenté en **Figure 15**. Un morceau du barreau étiré est soudé à ses deux extrémités à deux fibres de transport qui font chacune environ 5 m de longueur. L'une de ces fibres sert pour guider le signal RL ou OSL jusqu'à l'entrée d'un photomultiplicateur (PMT, H9305-03 Hamamatsu) alimenté avec une tension de 15 V. L'autre fibre est connectée à un système d'injection qui permet à une diode laser (de longueur d'onde 660 nm) d'envoyer la lumière de stimulation de l'OSL vers le barreau codopé. Deux filtres



sélectifs peuvent être disposés à l'entrée du PMT pour sélectionner le signal de l'OSL en provenance de l'échantillon et pour éliminer la lumière de stimulation. Ces filtres sont choisis pour sélectionner le signal émis par chaque type d'ions actifs ( $\text{Cu}^+$  ou  $\text{Ce}^{3+}$ ). Ainsi, des filtres passe-bande à 450 nm et à 550 nm, de largeur à mi-hauteur 40 nm, ont été respectivement employés dans le cas des ions  $\text{Ce}^{3+}$  et  $\text{Cu}^+$  car ces longueurs d'onde correspondent au maximum de leur émission. Le signal électrique fourni par le PMT est lu par un oscilloscope Tektronix de bande passante 500 MHz.

Pour les mesures de radioluminescence, on utilise la même configuration mais sans filtre spectral et la diode laser est éteinte. Il faut savoir que dans notre cas, l'effet Cerenkov est négligeable et aucune lumière parasite n'est prise en compte car l'énergie d'émission du rayonnement X utilisée est loin de l'énergie du seuil d'émission du rayonnement Cerenkov. Les spectres de radioluminescence sont enregistrés en remplaçant le PMT par un mini-spectromètre UV/VIS (C10082CA Hamamatsu).

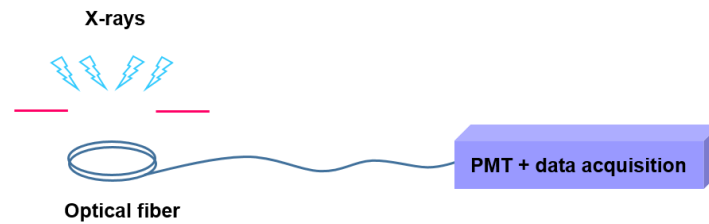
Les débits de dose ont été mesurés dans les différentes zones d'irradiation avec une chambre d'ionisation. Cette chambre d'ionisation est calibrée pour donner les débits de dose dans l'eau. Les valeurs obtenues ont été multipliées par un coefficient correctif de 2,5 pour convertir les mesures en doses dans la silice.



**Figure 15 :** Configuration expérimentale utilisée pour caractériser la réponse RL et OSL d'un barreau codopé sous rayons X

### III.1.c Configuration expérimentale pour caractériser les fibres

Les mesures de RL ont été effectuées en utilisant une fibre *air-clad* dopée cérium ou codopée Ce/Cu de 5 m de long. Les propriétés dosimétriques de la RL de ces fibres ont été testées à Saint-Etienne sous rayons X à différents débits de dose. La fibre sert à la fois de matériau actif et de guide du signal RL. Pour assurer une irradiation uniforme de toute la longueur de la fibre, deux mètres de longueur de cette fibre ont été enroulés selon un cercle d'environ 16 cm de diamètre et placés dans l'irradiateur X, (**Figure 16**). Le reste de la fibre sert pour guider le signal RL jusqu'à l'entrée d'un photomultiplicateur (PMT, H9305-03 Hamamatsu) alimenté avec une tension de 15 V. L'acquisition a été réalisée avec un oscilloscope numérique (Agilent Technologies InfiniiVision DSO7052B). Le choix d'exposer une longueur de 2 m de fibre aux rayons X a été fait pour améliorer le signal de RL exploitable dans la gamme de débit de dose étudiée.



**Figure 16 :** Configuration expérimentale utilisée pour caractériser la réponse RL de la fibre air-clad exposée au faisceau de rayon X.

## III.2 Dispositif expérimental utilisé à Nice

### III.2.a Source d'irradiation utilisée



**Figure 17:** Photos de l'irradiateur PAX utilisé pour irradier les échantillons à l'université Nice [20].

*Photo par équipe INPHYNI*

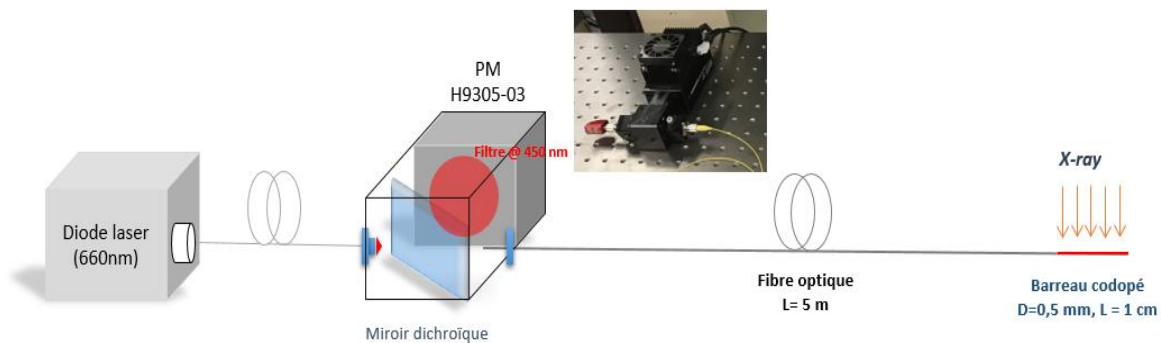
Pour toutes les mesures optiques, les irradiations X sont effectuées à température ambiante à l'intérieur de l'installation PAX de l'université de Nice Sophia Antipolis, fonctionnant à une tension de 30-45 kV (XRG3500 - Inel). (**Figure 17**). Le tube à rayon X comprend deux électrodes, la première est une cathode émettrice d'électrons (filament chauffé) et la deuxième est une anode (cible de cuivre). En effet, l'émission de rayon X est la conséquence de la collision d'un faisceau d'électrons accélérés à une grande vitesse dans un champ électrique avec la cible métallique dense de cuivre. Pour les différents débits de dose, le faisceau de rayons X est calibré au moyen d'une chambre d'ionisation (PTW-France) [20]. Pour faire des mesures dans toute la gamme du débit de kerma entre  $20 \mu\text{Gy}(\text{air})/\text{s}$  et  $11 \text{Gy}(\text{air})/\text{s}$ , il suffit de déplacer verticalement l'échantillon à différentes hauteurs. La distance maximale entre l'irradiateur et l'échantillon est de 59 cm, correspondant au plus faible débit de dose.

Il faut prendre en considération le fait que les mesures réalisées par la chambre d'ionisation à Nice sont des mesures de kerma dans l'air, lesquels ont été converties en doses dans la silice en multipliant par le facteur 0,664. A St Etienne, par contre, toutes les mesures effectuées par la chambre d'ionisation sont des mesures de doses dans l'eau, lesquelles ont été converties en doses dans la silice, en multipliant par le facteur 2,5 (Voir **chapitre 1**).

### III.2.b Nouveau dispositif de mesure RL et OSL

Nous avons amélioré le montage de mesures dosimétriques sur fibres et barreaux avec l'équipe de l'institut INPHYNI à l'université de Nice, en simplifiant le montage précédent et en le rendant plus compact.

Le schéma du montage utilisé est présenté en **Figure 18**. Désormais avec ce montage, même pour les mesures d'OSL, une seule fibre de transport est nécessaire. Un morceau du barreau étiré est donc soudé à une seule de ses extrémités à une fibre de transport (environ 5 m de longueur). Cette fibre sert de guide à la fois pour amener la lumière du laser de stimulation jusqu'à l'échantillon et pour collecter le signal de RL ou d'OSL [21]. Elle est connectée à une boîte qui contient un miroir dichroïque (DMLP605R) et deux filtres sélectifs (FGB18). Le miroir laisse passer dans un sens la lumière de stimulation (50 mW - 660 nm) et élimine cette lumière dans le sens opposé. Les deux filtres sélectifs (FGB18, de bande passante 412-569 nm) servent pour sélectionner le signal OSL. Pour récupérer les signaux RL et OSL, un photomultiplicateur refroidi par air (PMT, H9305-03 Hamamatsu), alimenté avec une tension de 220 V, a été utilisé en mode de comptage de photons.



**Figure 18:** Configuration expérimentale utilisée à l'université de Nice pour caractériser la réponse RL et OSL d'un barreau codopé sous rayons X.

---

*Références du chapitre 2*

---

- [1] C. J. Brinker and G. W. Scherer, “Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing,” *Acad. Press*, 2013.
- [2] D. Avnir, “Organic chemistry within ceramic matrices: doped sol-gel materials,” *Acc. Chem. Res.*, vol. 28, no. 8, pp. 328–334, 1995.
- [3] Y. H. Kim, J. S. Heo, T. H. Kim, S. Park, M. H. Yoon, J. Kim, M. S. Oh, G. R. Yi, Y. Y. Noh, and S. K. Park, “Flexible metal-oxide devices made by room-temperature photochemical activation of sol-gel films,” *Nature*, vol. 489, no. 7414, pp. 128–132, 2012.
- [4] X. Orignac, D. Barbier, X. M. Du, R. M. Almeida, O. McCarthy, and E. Yeatman, “Sol-gel silica/titania-on-silicon Er/Yb-doped waveguides for optical amplification at 1.5  $\mu\text{m}$ ,” *Opt. Mater.*, vol. 12, no. 1, pp. 1–18, 1999.
- [5] H. El Hamzaoui, L. Courthéoux, V.N. Nguyen, E. Berrier, A. Favre, L. Bigot, M. Bouazaoui, and B. Capoen, “From porous silica xerogels to bulk optical glasses : The control of densification,” *Mater. Chem. Physics*, vol. 121, no. 1–2, pp. 83–88, 2010.
- [6] J. Bahout, Y. Ouerdane, H. El Hamzaoui, G. Bouwmans, M. Bouazaoui, A. Cassez, K. Baudelle, R. Habert, A. Morana, A. Boukenter, S. Girard, and Bruno Capoen, “Remote measurements of X-rays dose rate using a Cerium-doped air-clad optical fiber,” *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, à paraître en 2020.
- [7] I. R. Lewis, and H. G. Edwards, “Handbook of Raman spectroscopy,” *Marcel Dekker, Inc - New York*, 2001.
- [8] R. Loudon, “The Raman effect in crystals,” *Adv. Phys.*, vol. 13, no. 52, pp. 423–482, 1964.
- [9] P. Colomban, “Imagerie Raman de matériaux et dispositifs hétérogènes,” *Techniques de l’Ingénieur 4*, pp. 1–13, 2002.
- [10] R. Hammoum, “Etude par spectroscopie Raman de la structure des domaines périodiquement polarisés dans le niobate de lithium (PPLN),” Thèse de doctorat, *Université Paul Verlaine de Metz*, 2008.
- [11] CHEM 524, “Absorption Spectroscopy,” *Course Outline*, no. Part 14, pp. 1–13, 2013.
- [12] M. W. Davidson, “Alexander Jablonski, PhD: Fluorescence Spectroscopy,” *Lab. medicine*, vol. 40, no. 11, pp. 649–695, 2009.
- [13] E. Steveler, “Etude des mécanismes de photoluminescence dans les nitrures et oxydes de silicium dopés aux terres rares (Er, Nd),” Thèse de doctorat, *Univ. Lorraine*, 2012.

- [14] S. W. S. McKeever, “Thermoluminescence of Solids.” Cambridge, *University Press*, 1985.
- [15] R. Chen and S. W. S. McKeever, “Theory of thermoluminescence and related phenomena,” *World Scientific*, 1997.
- [16] G. F. J. Garlick and A. F. Gibson, “The electron trap mechanism of luminescence in sulphide and silicate phosphors,” *Proc. Phys. Soc.*, vol. 6, no. 60, p. 574, 1948.
- [17] N. S. Rawat, M. S. Kulkarni, D. R. Mishra, B. C. Bhatt, C. M. Sunta, S. K. Gupta, and D. N. Sharma, “Use of initial rise method to analyze a general-order kinetic thermoluminescence glow curve,” *Nucl. Inst. Methods Phys. Res. B*, vol. 267, no. 20, pp. 3475–3479, 2009.
- [18] P. Braunlich, “Comment on the Initial-Rise Method for Determining Trap Depths,” *J. Appl. Phys.*, vol. 38, no. 6, pp. 2516–2519, 1967.
- [19] Nissrine Al Helou, “Etude de verres pour la dosimétrie fibrée de rayonnements ionisants,” Thèse de doctorat, *Université de Lille*, 2018.
- [20] M. Benabdesselam, F. Mady, A. Gutilla, W. Blanc, H. El Hamzaoui, M. Bouzaoui, N. Al Helou, J. Bahout, G. Bouwmans, and B. Capoen, “Investigation of TSL properties of potential fibered-OSL dosimeter materials,” *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, pp. 1–6, à paraître en 2020.
- [21] A. K. M. Rahmana, H. T. Zubair, M. Beguma, H. A. Abdul-Rashid, Z. Yusoff, N. M. Ung, K. A. Mat-Sharif, W. S. Wan Abdullah, G. A. Mahdiraji, Y. M. Aminf, M. J. Maahg, D. A. Bradleyh, “Germanium-doped optical fiber for real-time radiation dosimetry,” *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 116, pp. 170–175, 2015.

# Chapitre 3

## *Verres de silice dopés Tb et codopé Ce/Tb*

### *Sommaire*

<b>I</b> Analyse spectroscopique des verres massifs de SiO <sub>2</sub> dopés Tb et codopés Ce/Tb avant irradiation	<b>63</b>
I.1 Spectroscopie Raman	63
I.1.a Spectres Raman: identification des bandes	63
I.1.b Décomposition du spectre Raman : analyse fine de l'effet du dopage sur la structure	64
I.2 Spectroscopie d'absorption.	66
I.3 Spectroscopie de photoluminescence.	68
I.3.a Spectres de photoluminescence	68
I.3.b Transfert d'énergie ?	71
I.3.c Déclin de photoluminescence	74
I.3.d Diagramme d'énergie.	76
I.3.e Rendement quantique de photoluminescence.	78
<b>II</b> Influence des irradiations X et du codopage au cérium sur les propriétés optiques des verres de silice dopés Tb	<b>79</b>
II.1 Spectroscopie Raman	79
II.2 Spectroscopie d'absorption	80
II.3 Spectroscopie de photoluminescence.	81
II.3.a Spectres de photoluminescence.	81
II.3.b Déclin de photoluminescence	83
<b>III</b> Comparaison entre les barreaux et les massifs de silice codopés Ce/Tb	<b>85</b>
III.1 Spectroscopie Raman	85
III.2 Spectroscopie de photoluminescence	86
III.2.a Spectres de photoluminescence	86
III.2.b Déclin de photoluminescence.	87
<b>IV</b> Etude dosimétrique sous rayons X de barreaux de SiO <sub>2</sub> :CeTb	<b>88</b>
IV.1 Radioluminescence.	89
IV.1.a Linéarité en débit de dose du signal de radioluminescence	89
IV.1.b Spectres de radioluminescence	91
IV.2 Luminescence optiquement stimulée	92
IV.2.a Linéarité en dose du signal d'OSL	92
IV.2.b <i>Fading</i> du signal d'OSL	94
IV.3 Thermoluminescence	95
IV.3.a Thermogramme et énergie d'activation	95
IV.3.b Spectres de thermoluminescence.	96
<b>V</b> Conclusion	<b>98</b>
Références du chapitre 3	<b>100</b>

## Verres de silice dopés Tb et codopés Ce/Tb

Les matériaux dopés aux ions de terres rares, qui émettent de la lumière sous l'effet d'une excitation (UV, Rayons X, Rayons  $\gamma$  ...), sont très intéressants pour leurs applications dans de nombreux domaines de la photonique, par exemple pour les amplificateurs ou les lasers à fibre optique, l'éclairage, les écrans d'affichage, le traitement optique de l'information, etc. [1] [2][3].

Parmi les ions de terres rares, nous nous intéressons aux ions  $\text{Ce}^{3+}$  qui présentent une luminescence importante et qui intéressent les industriels. Par exemple, pour générer de la lumière blanche à partir des LED, la méthode la plus courante et la plus simple consiste à combiner une diode bleue à base d'InGaN avec le matériau phosphorescent jaune  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  [4]. Il y a de nombreux avantages à travailler avec des verres dopés au cérium : le cérium présente un rendement quantique d'émission important (33 %) ainsi qu'une très forte absorption dans l'UV, due à la transition autorisée entre les états 4f et 5d. Son émission est large dans la zone visible [5] et les verres dopés Ce montrent une excellente résistance aux radiations ionisantes [6].

Nous nous intéressons également aux ions  $\text{Tb}^{3+}$  qui sont bien connus pour présenter plusieurs bandes d'émission dans le domaine visible, dont la plus intense se situe dans le vert. Ces bandes sont attribuées aux transitions autorisées entre les niveaux  $^5\text{D}_3$  ou  $^5\text{D}_4$  et  $^7\text{F}_J$ . Cependant, les intensités des pics d'absorption de  $\text{Tb}^{3+}$  dans la région ultraviolette sont très faibles en raison des transitions interdites f-f [7] et les largeurs de ces niveaux sont très étroites.

Beaucoup d'études ont été réalisées sur des matrices codopées cérium et terbium. Par exemple, un verre silicate codopé Ce/Tb (préparé par frittage de verres poreux dans une atmosphère réductrice de CO) a présenté un spectre d'émission des ions  $\text{Tb}^{3+}$  dont l'intensité pouvait être augmentée d'un facteur 10 par l'ajout d'ions  $\text{Ce}^{3+}$  [8]. D'autres travaux font clairement référence à un transfert d'énergie entre les ions  $\text{Tb}^{3+}$  et  $\text{Ce}^{3+}$ , ce qui peut améliorer les propriétés de luminescence dans le matériau codopé. En codopant des cristaux avec les ions  $\text{Ce}^{3+}$  et  $\text{Tb}^{3+}$ , une émission bleue ( $\text{Ce}^{3+}$ ) et verte ( $\text{Tb}^{3+}$ ) sous excitation UV peut être obtenue avec une haute efficacité [9][10].

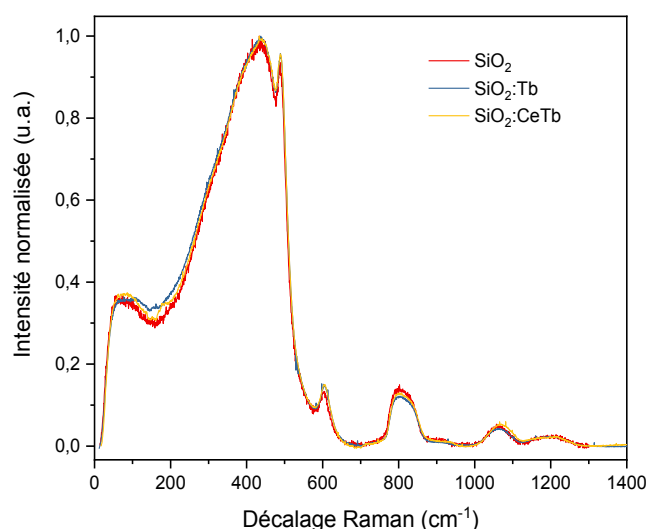
Dans ce chapitre, nous étudions des verres de silice dopés terbium ou codopés Ce/Tb, élaborés par voie sol-gel au sein de la centrale Fibertech Lille. Dans la première partie, ces verres sont caractérisés par des techniques spectroscopiques pour montrer l'effet du cérium sur l'émission des ions  $\text{Tb}^{3+}$ . Dans la deuxième partie, les verres ont été irradiés par une dose de 1 MGy sous rayons X afin de comparer leur résistance aux radiations ionisantes. La troisième partie est une étude spectroscopique comparée des verres massifs et des barreaux étirés codopés Ce/Tb. La dernière partie, enfin, concerne les mesures dosimétriques sous rayons X sur un barreau codopé.

## *I Analyse spectroscopique des massifs de SiO<sub>2</sub> dopés Tb et codopés Ce/Tb avant irradiation*

Les méthodes d'analyse spectroscopique de ces matériaux sont la spectroscopie Raman, la photoluminescence et l'absorption. Les rendements quantiques de photoluminescence, la durée de vie des émissions et les spectres d'excitation de luminescence ont également été enregistrés pour quelques échantillons.

### **I.1 Spectroscopie Raman**

#### *I.1.a Spectres Raman : identification des bandes*



**Figure 1 :** Spectres Raman d'un verre de silice non-dopé, d'un verre dopé Tb et d'un autre codopé Ce/Tb.

La **Figure 1** présente les spectres Raman provenant de l'échantillon de silice pure, de celui dopé Tb et de l'échantillon codopé Ce/Tb. Le spectre Raman du verre de silice pure est similaire à ceux obtenus dans des études précédentes [11][12]. Par ailleurs, les spectres des échantillons dopés ne présentent pas de changement majeur à l'œil. Sur l'ensemble des spectres Raman, quatre grands domaines peuvent être distingués.

La première région correspond aux décalages Raman situés entre 5 et 140 cm<sup>-1</sup>. Cette région de basses fréquences montre une bande assez large, appelée pic de Boson, qui est une caractéristique universelle des matériaux transparents amorphes denses. Ce pic de Boson est attribué à des vibrations acoustiques localisées dans des domaines cohésifs à l'échelle nanométrique.

La deuxième région se situe entre 140 et 650 cm<sup>-1</sup>. On y trouve la bande principale, entre 140 et 550 cm<sup>-1</sup>, qui est généralement associée à une vibration de réseau Si-O-Si impliquant un mouvement de l'atome d'oxygène le long de la ligne bissectrice de l'angle Si-O-Si. Les pics qui



correspondent aux décalages Raman 492 et 604  $\text{cm}^{-1}$  sont connus sous le nom de « modes de défaut ». La bande  $D_1$  centrée à 492  $\text{cm}^{-1}$  a été associée aux modes de respiration symétriques des anneaux à quatre tétraèdres. La bande  $D_2$  à 604  $\text{cm}^{-1}$  correspond à des anneaux à trois tétraèdres de silice [13].

La troisième région, située entre 650 et 850  $\text{cm}^{-1}$ , comporte une seule bande asymétrique autour de 800  $\text{cm}^{-1}$ , laquelle est attribuée à une vibration complexe impliquant l'atome de silicium (élongation Si-O), en plus de la déformation induite par la vibration de l'atome d'oxygène [14].

Enfin, la quatrième région correspond à l'intervalle 850-1200  $\text{cm}^{-1}$ , où l'on observe la présence de bandes à 1060  $\text{cm}^{-1}$  et 1200  $\text{cm}^{-1}$ , qui sont attribuées aux modes d'étirement anti-symétriques de la liaison Si-O-Si [15].

### 1.1.b Décomposition du spectre Raman : analyse fine de l'effet du dopage sur la structure

Pour les différentes compositions, il est intéressant de faire une comparaison quantitative des intensités des bandes de défauts  $D_1$  et  $D_2$ , lesquelles témoignent de l'état de densification du verre. En effet, il a été démontré que, pendant le traitement thermique de densification d'un xérogel, ces bandes de défauts diminuent au fur et à mesure de la destruction des structures annulaires pour former le réseau de silice tridimensionnel [16].

Le spectre Raman peut être très compliqué à analyser en raison du chevauchement des bandes liées à la densité d'états vibrationnels et de la distribution thermique des états initiaux. Bien entendu, nous nous intéressons ici seulement à la forme et à l'intensité des bandes Raman attribuées aux modes de vibrations de l'amorphe, ce qui suppose de corriger les spectres par suppression de la contribution thermique [17]. Ainsi, pour une analyse quantitative des intensités (ou des aires) des bandes Raman, il faut éliminer la contribution thermique de la population des états vibrationnels, en divisant les spectres par la quantité  $n(\omega) + 1$ , qui représente la population thermique des états initiaux. Dans cette expression,  $n(\omega)$  est le facteur de Bose-Einstein donné par:

$$n(\omega) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1} \quad (1)$$

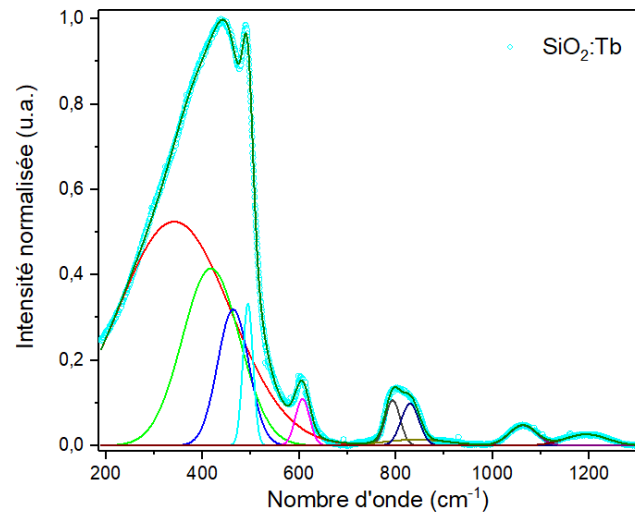
où  $\omega$  est le nombre d'onde,  $k$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température absolue,  $\hbar$  la constante de Planck réduite. Puis, le spectre Raman ainsi réduit (sans le pic de Boson), typiquement représenté entre 165 et 1300  $\text{cm}^{-1}$ , peut être décomposé en bandes gaussiennes [18].

Pour les trois différents échantillons, nous avons ainsi décomposé les spectres à l'aide de 10 bandes gaussiennes autour des fréquences suivantes :

- Vibrations du réseau T-O-T : 360, 415 et 464  $\text{cm}^{-1}$
- Défauts  $D_1$  (493  $\text{cm}^{-1}$ ) et  $D_2$  (604  $\text{cm}^{-1}$ )
- Vibration complexe (bande asymétrique) : 793 et 830  $\text{cm}^{-1}$
- Bande large de fond autour de 820  $\text{cm}^{-1}$

- Vibrations TO-LO vers 1060 et 1200  $\text{cm}^{-1}$ .

La **Figure 2** représente cette décomposition du spectre Raman réduit pour le verre de silice dopé  $\text{Tb}^{3+}$  dans la gamme spectrale 190 – 1300  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figure 2** : Décomposition du spectre Raman réduit du verre de silice dopé Tb.

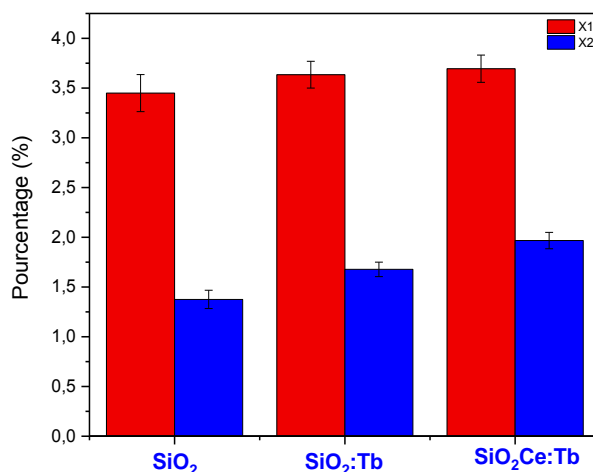
Après ajustement numérique, nous pouvons ainsi calculer l'aire relative des bandes de défauts  $D_1$  et  $D_2$ , chacune étant divisée par la somme des aires des 3 premières bandes (vibrations T-O-T associée au réseau de silice).

Pour les défauts  $D_1$  et  $D_2$ , cette opération donne les rapports des aires  $X_1$  et  $X_2$  :

$$X_1 = \frac{A_1}{A_{TOT1}+A_{TOT2}+A_{TOT3}} \quad \text{et} \quad X_2 = \frac{A_2}{A_{TOT1}+A_{TOT2}+A_{TOT3}} \quad (2)$$

Les incertitudes sur les aires  $\Delta A_i$  et  $\Delta A_{TOT}$  seront prises égales aux erreurs standard de l'ajustement réalisé avec le logiciel Origin©. Dans la mesure où il n'y a aucune corrélation entre les grandeurs, l'incertitude  $\Delta X_i$  sur le rapport  $X_i$  peut alors se calculer ainsi :

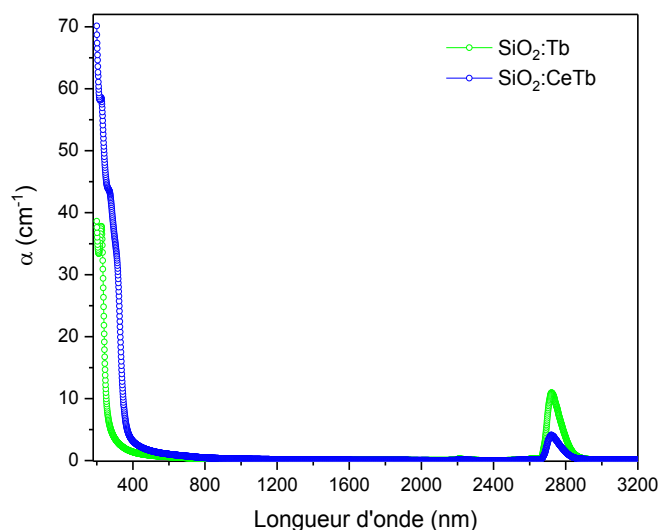
$$\Delta X_i = X_i \sqrt{\left(\frac{\Delta A_i}{A_i}\right)^2 + \left(\frac{\Delta A_{TOT}}{A_{TOT}}\right)^2} \quad (3)$$



**Figure 3 :** Comparaison des intensités normalisées des défauts D<sub>1</sub> et D<sub>2</sub>.

Cette analyse montre que l'aire de bande du défaut D<sub>1</sub> reste quasi identique pour tous les échantillons, tandis que l'aire relative de la bande du défaut D<sub>2</sub> a augmenté légèrement entre l'échantillon non dopé et le verre dopé Tb (Voir **Figure 3**). Cette bande augmente encore un peu plus dans le cas de l'échantillon codopé Ce/Tb. Ce résultat semble montrer une légère augmentation des structures annulaires composées de 3 tétraèdres SiO<sub>4</sub> et donc une densification moins avancée de la silice à cause du dopage.

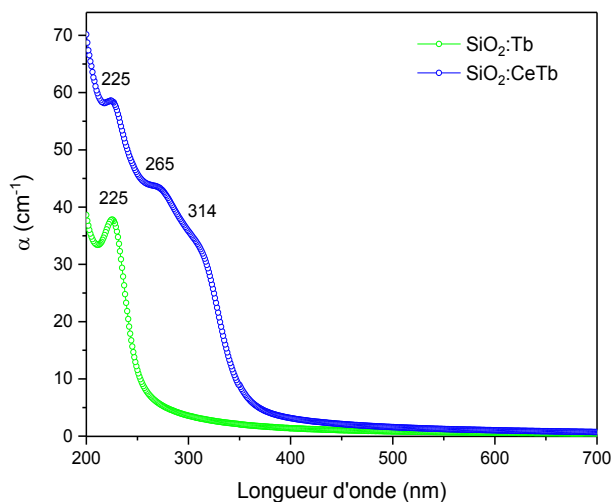
## I.2 Spectroscopie d'absorption



**Figure 4 :** Spectres d'absorption du verre de silice dopé Tb (vert) et du verre codopé Ce/Tb (bleu).

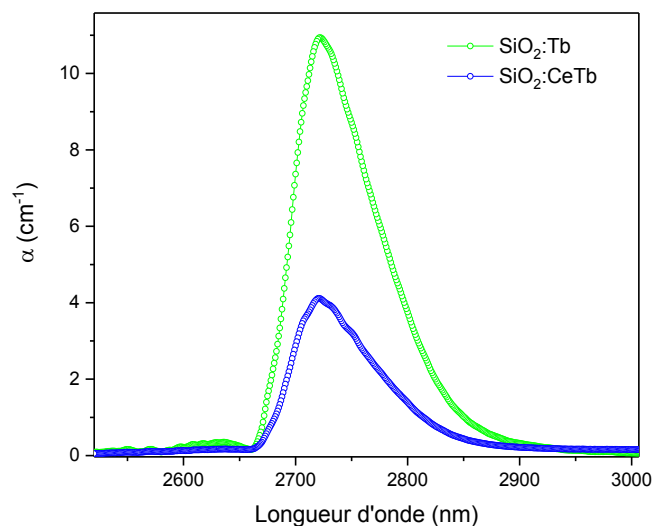
La **Figure 4** ci-dessus représente les spectres d'absorption du verre dopé terbium (vert) et de celui codopé cérium/terbium (bleu) dans la gamme 200 - 3000 nm. On peut remarquer que les

deux verres présentent une absorption faible dans le domaine visible et qu'ils sont transparents dans la gamme spectrale 700 - 2600 nm. Notons encore qu'à l'œil, ces verres ne semblent pas colorés.



**Figure 5 :** Zoom sur la partie UV-visible des spectres d'absorption.

Globalement, la lumière UV est plus absorbée dans le verre codopé que dans l'échantillon dopé Tb seulement. Dans le domaine UV, la **Figure 5** nous montre une bande d'absorption située à 225 nm, laquelle peut être expliquée par la présence des ions  $\text{Tb}^{3+}$  [19][20]. En plus de ce pic, dans le verre codopé Ce/Tb, il apparaît deux bandes au voisinage de 265 et 314 nm, qui sont attribués respectivement aux ions  $\text{Ce}^{4+}$  et aux ions  $\text{Ce}^{3+}$  [21].



**Figure 6 :** Zoom sur la partie infrarouge des spectres d'absorption

Dans le domaine IR, on observe sur la **Figure 6** une large bande comprise entre 2700 et 2900 nm, qui est due aux groupements hydroxyles –OH. Le niveau d’absorption de cette bande diminue en présence du cérium.

Pour déterminer la concentration en OH, on utilise le coefficient d’extinction  $\epsilon_{OH} = 10030 \text{ dB.km}^{-1}.\text{ppm}^{-1}$  de ces OH dans la silice pure [22].

L’atténuation est :

$$A_{tt}(\text{dB/km}) = \frac{A * 10}{L} \quad (4)$$

Le coefficient d’absorption est :

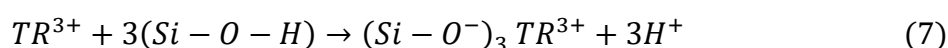
$$\alpha(\text{km}^{-1}) = \frac{A * \ln(10)}{L} \quad (5)$$

Donc :

$$A_{tt}(\text{dB/km}) = \frac{\alpha * 10}{\ln(10)} \quad (6)$$

où  $A$  est l’absorbance et  $L$  l’épaisseur de l’échantillon.

Les concentrations en OH des différents échantillons sont présentées dans le **Tableau 1**. Sachant que la concentration en OH dans le verre de silice pure a été estimée à environ 680 ppm (voir chapitre 4). On constate que cette concentration diminue dans le verre dopé Tb. Cette diminution est plus marquée dans l’échantillon codopé. Cela peut être expliqué par la réaction suivante avec les terres rares (TR) :



Échantillon	Concentration en OH
SiO <sub>2</sub>	680 ppm
SiO <sub>2</sub> :Tb	473 ppm
SiO <sub>2</sub> :CeTb	178 ppm

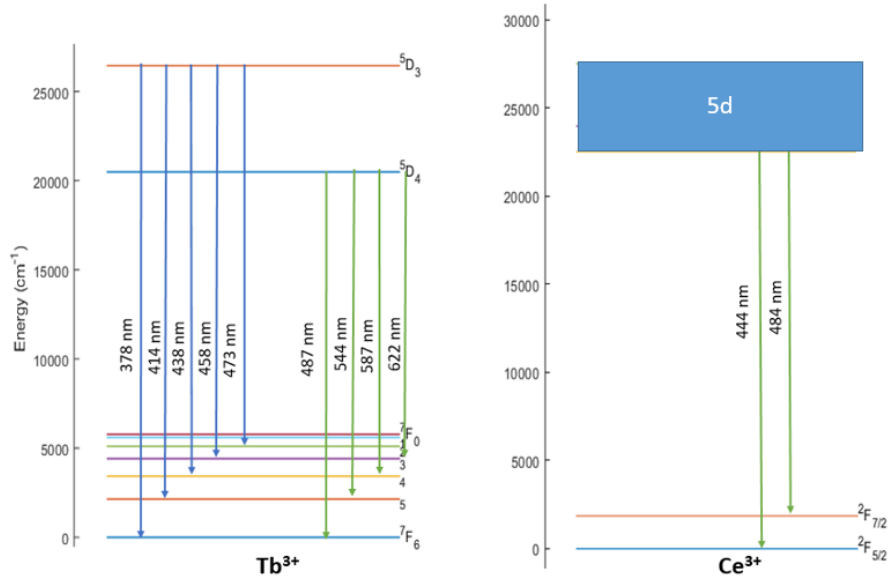
**Tableau 1** : Concentration des groupements –OH

## I.3 Spectroscopie de photoluminescence

### *1.3.a Spectres de photoluminescence*

Les diagrammes des niveaux d’énergie correspondant aux ions Ce<sup>3+</sup> et Tb<sup>3+</sup>, ainsi que les transitions d’émission optique autorisées, sont affichés sur la **Figure 7**. Le processus de

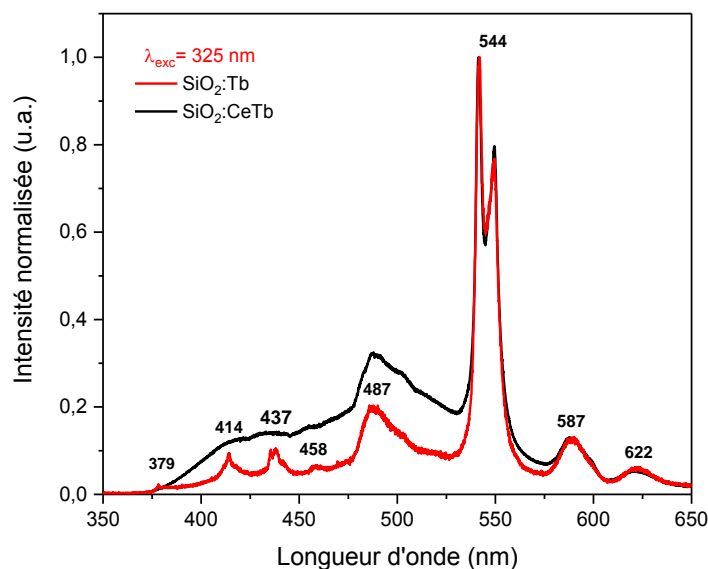
photoluminescence consiste tout d'abord en l'absorption de la lumière UV par les ions  $\text{Ce}^{3+}$  et les ions  $\text{Tb}^{3+}$ . Puis, les électrons relaxent de manière non-radiative vers les niveaux excités les plus bas ( $5d$  pour le cérium et  $^5D_3$  ou  $^5D_4$  pour le terbium). Enfin, ils retombent dans les niveaux fondamentaux par processus radiatif en émettant des photons bleus ou verts.



**Figure 7 :** Schéma des niveaux énergétiques des ions  $\text{Ce}^{3+}$  et  $\text{Tb}^{3+}$  [21] [23][24].

D'après les précédents travaux de l'équipe [21], la PL des ions  $\text{Ce}^{3+}$  dans la silice consiste en une large bande autour de 450 nm qui vient de la transition  $5d \rightarrow 4f^1$ . En fait, l'état fondamental  $4f^1$  de  $\text{Ce}^{3+}$  se trouve divisé en 2 niveaux distincts  $^2F_{7/2}$  et  $^2F_{5/2}$  par le couplage spin-orbite. Cependant, dans les verres, le champ cristallin est suffisamment varié pour que les 2 bandes correspondantes se recouvrent et on ne voit qu'une seule bande large.

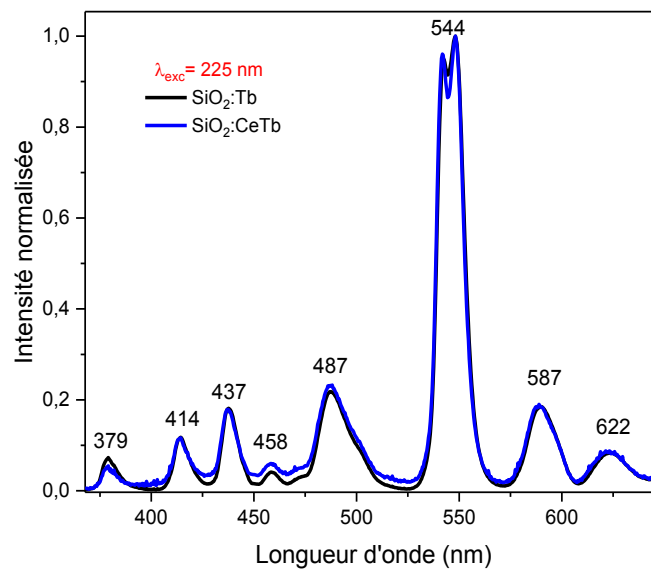
Aussi, le spectre de PL de  $\text{SiO}_2$  codopé Ce/Tb sous excitation à 325 nm (**Figure 8**) présente-t-il une large bande d'émission attribuée aux transitions  $5d-^2F_{7/2}$  et  $5d-^2F_{5/2}$  des ions  $\text{Ce}^{3+}$ . Les derniers pics de ce spectre, situés à 487, 544, 587 et 622 nm, sont évidemment attribués aux transitions  $^5D_4-^7F_{6,5,4,3}$  de  $\text{Tb}^{3+}$  [8][23][24].



**Figure 8 :** Spectres d'émission normalisés du verre de silice dopé Tb (rouge) et du verre codopé Ce/Tb (noir) sous excitation à 325 nm.

La **Figure 8** permet de comparer les spectres d'émissions normalisés du verre de silice dopé Tb et du verre codopé Ce/Tb sous excitation à 325 nm. Le spectre du verre de silice dopé Tb présente un profil typique de l'émission des ions  $Tb^{3+}$  dans un verre à base de silice [25]. Il est connu que les ions  $Tb^{3+}$  émettent de la lumière, majoritairement de couleur verte, grâce aux transitions autorisées des niveaux d'énergie  $^5D_3$  et  $^5D_4$  vers les multiplets  $^7F_J$ . Ainsi, les quatre premières bandes d'émissions à 379, 414, 437 et 458 nm sont attribuées aux transitions  $^5D_3-^7F_{6,5,4,3}$  tandis que les bandes à 487, 544, 587 et 622 nm sont attribuées aux transitions  $^5D_4-^7F_{6,5,4,3}$  [26][27] (voir **Figure 7**). L'émission à 544 nm est double, ce qui est probablement dû à une division du niveau  $^7F_5$  par interaction spin-orbite.

On remarque aussi sur la **Figure 8** que, même dans le cas du dopage par Tb seul, la ligne de base du spectre de PL n'est pas nulle. Cela est probablement dû à la superposition d'émission de défauts. En effet, dans le cadre de travaux antérieurs sur du verre de silice pure préparée par la même méthode sol-gel, deux larges bandes de PL à 413 et 530 nm, d'intensités très faibles, ont été obtenues sous excitation à 325 nm [28]. Ces deux bandes situées à 413 et 530 nm peuvent être associées à plusieurs types de défauts de silice, dont des radicaux peroxy (POR), et elles s'ajoutent à l'émission des ions  $Ce^{3+}$  et  $Tb^{3+}$ .



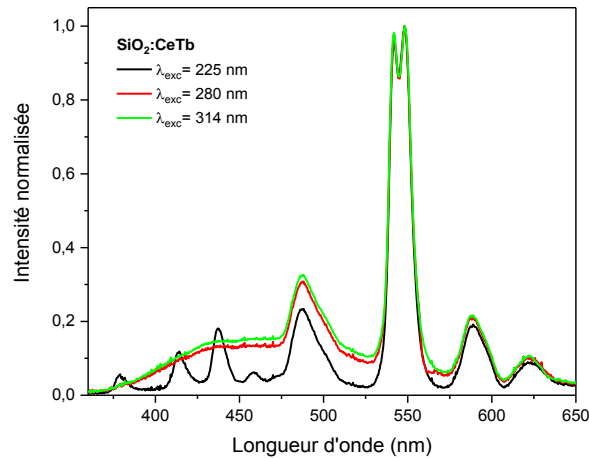
**Figure 9** : Spectres d'émission normalisés du verre de silice dopé Tb (noir) et du verre codopé Ce/Tb (bleu) sous excitation à 225 nm.

La **Figure 9** présente les spectres d'émission normalisés du verre de silice dopé Tb et du verre codopé Ce/Tb sous excitation à 225 nm. On obtient les mêmes spectres pour les deux échantillons, soit le profil typique d'émission des ions  $Tb^{3+}$  dans un verre à base de silice [25], cette fois sans ligne de base. On en déduit qu'à 225 nm, on n'excite ni les ions  $Ce^{3+}$  ni les défauts émissifs de la silice.

### 1.3.b Transfert d'énergie ?

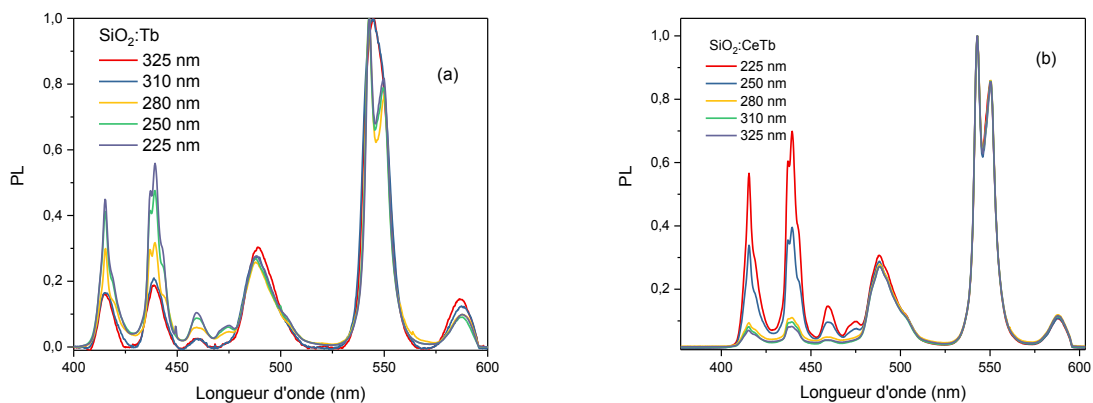
On a vu en **Figure 8** la disparition des pics associés aux transitions depuis le niveau  $^5D_3$  de  $Tb^{3+}$  dans l'échantillon codopé Ce/Tb. Ces pics existent pourtant dans le spectre de la **Figure 9**, enregistré sous une autre excitation. Par conséquent, il est intéressant d'approfondir cette étude pour tenter de comprendre les processus à l'origine de ce phénomène.





**Figure 10 :** Spectres d'émissions normalisés d'un verre de silice codopé Ce/Tb sous différentes excitations.

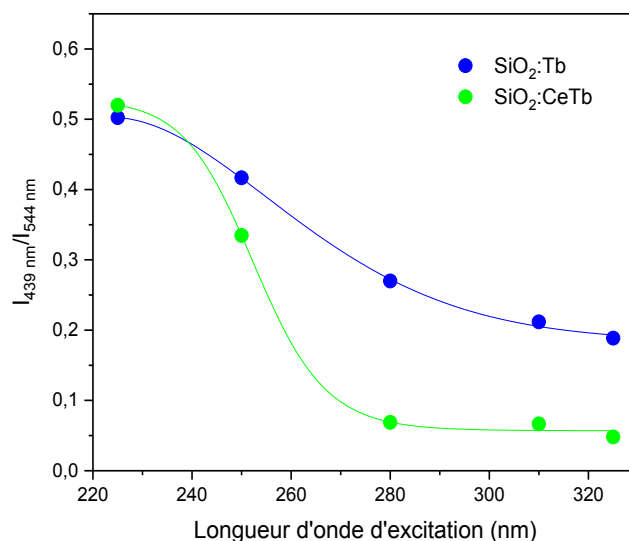
La **Figure 10** confirme que toutes les transitions du niveau  $^5D_3$  vers les niveaux  $^7F_J$  de  $Tb^{3+}$  ont disparu pour les excitations à 280 et 325 nm alors qu'elles apparaissent bien pour l'excitation à 225 nm. Cette dernière excitation est en effet résonante avec l'absorption de  $Tb^{3+}$  qui émet alors de manière prépondérante depuis tous ses niveaux d'énergie. Par contre, les excitations à 280 et 325 nm sont plutôt résonantes avec l'absorption de  $Ce^{3+}$  et avec celle des défauts émetteurs : on voit donc apparaître une bande large entre 400 et 550 nm. Mais s'il s'agissait d'une simple addition des émissions, cette bande ne devrait pas masquer celles provenant des niveaux  $^5D_3$  de  $Tb^{3+}$ . La première hypothèse qu'on peut formuler pour expliquer cet effacement est celle d'un transfert d'énergie depuis le niveau 5d de  $Ce^{3+}$  préférentiellement vers le niveau  $^5D_4$  de  $Tb^{3+}$  puisque celui-ci est le plus bas (voir **Figure 7**). En effet, l'excitation directe (en l'absence de transfert) des ions  $Tb^{3+}$  serait négligeable à 280 et 325 nm. C'est la raison pour laquelle on ne verrait que les pics d'émission de faible énergie [24][29].



**Figure 11 :** Spectres d'émissions décalés temporellement (25  $\mu s$ ) de l'excitation et normalisés, sous différentes excitations, pour les deux échantillons.

En premier lieu, afin de vérifier l'hypothèse d'un transfert d'énergie, l'enregistrement des spectres de PL sous différentes excitations a été décalé dans le temps (délai de 25  $\mu\text{s}$  après l'impulsion excitatrice) pour éliminer l'émission du cérium. En effet, il est connu que l'ion  $\text{Ce}^{3+}$  présente une PL qui décroît à l'échelle de quelques dizaines de nanosecondes. La **Figure 11** présente les spectres d'émission normalisés et décalés dans le temps pour le verre de silice dopé Tb et le verre codopé Ce/Tb sous excitation à 225, 250, 280, 310 et 325 nm.

Pour essayer de comprendre les processus qui régissent la PL de  $\text{Tb}^{3+}$  dans ces matrices, on a divisé l'intensité de la bande située à 439 nm (niveau d'énergie  $^5\text{D}_3$ ) par celle de la bande à 544 nm (niveau d'énergie  $^5\text{D}_4$ ) et on a suivi la variation de ce rapport des intensités, sur les spectres décalés temporellement de l'excitation, en fonction de la longueur d'onde d'excitation (voir **Figure 12**).



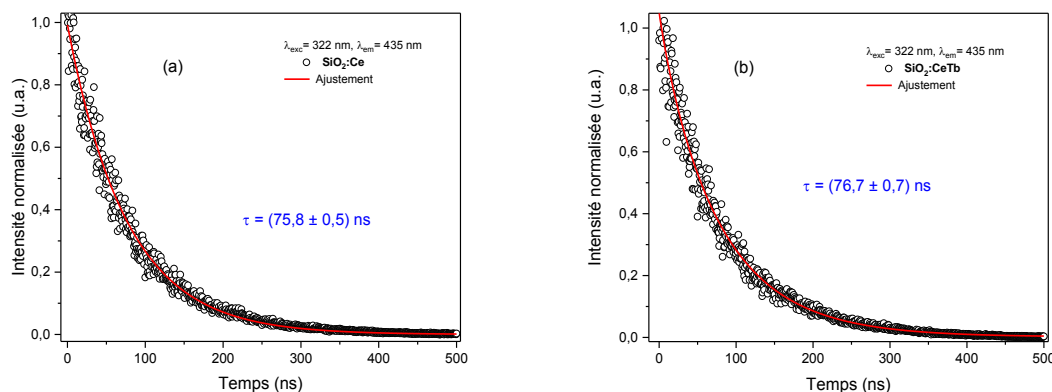
**Figure 12** : Rapport des intensités pour les différentes excitations.

Pour le verre de silice dopé terbium, on observe une diminution progressive du rapport  $I(^5\text{D}_3)/I(^5\text{D}_4)$  lorsque l'excitation devient non-résonante. Ceci pourrait être expliqué par l'analyse suivante : sous l'excitation à 225 nm, les ions  $\text{Tb}^{3+}$  sont directement excités, de sorte que les niveaux  $^5\text{D}_3$  et  $^5\text{D}_4$  se remplissent de manière équilibrée, donnant lieu à une intensité maximale des pics de PL associés. A contrario, pour les longueurs d'onde d'excitation plus grandes, les ions  $\text{Tb}^{3+}$  sont en partie excités d'une manière indirecte par les défauts de la matrice qui absorbent majoritairement au-delà de 250 nm. Le transfert d'énergie depuis ces défauts se faisant alors préférentiellement vers les niveaux  $^5\text{D}_4$  de  $\text{Tb}^{3+}$ , les transitions correspondantes deviennent alors prépondérantes. Dans le verre de silice codopé Ce/Tb, la diminution du rapport d'intensité est encore plus prononcée et plus rapide. Selon notre hypothèse, le cérium jouerait donc un rôle similaire aux défauts de la matrice : lorsqu'on s'éloigne de la longueur d'onde d'excitation 225 nm, le terbium est excité d'une manière indirecte par le cérium ou par les défauts de la matrice. On peut alors supposer qu'il y a transfert d'énergie depuis les niveaux  $5d$  de  $\text{Ce}^{3+}$  vers les niveaux  $^5\text{D}_4$  de  $\text{Tb}^{3+}$ . On pourrait aussi imaginer qu'il y a un transfert d'énergie

du terbium ( $^5D_3$ ) vers le cérium ( $5d$ ), lequel viderait le niveau  $^5D_3$ , mais dans ce cas, on aurait du mal à expliquer pourquoi ce transfert survient essentiellement hors résonance.

### 1.3.c Déclin de photoluminescence

Pour confirmer notre hypothèse de transfert d'énergie, il faut comparer les durées de vie de l'émission du  $Ce^{3+}$  dans un verre dopé cérium seul et dans un autre codopé Ce/Tb. De la même manière, on peut comparer les durées de vie des transitions de  $Tb^{3+}$  dans ces deux verres.

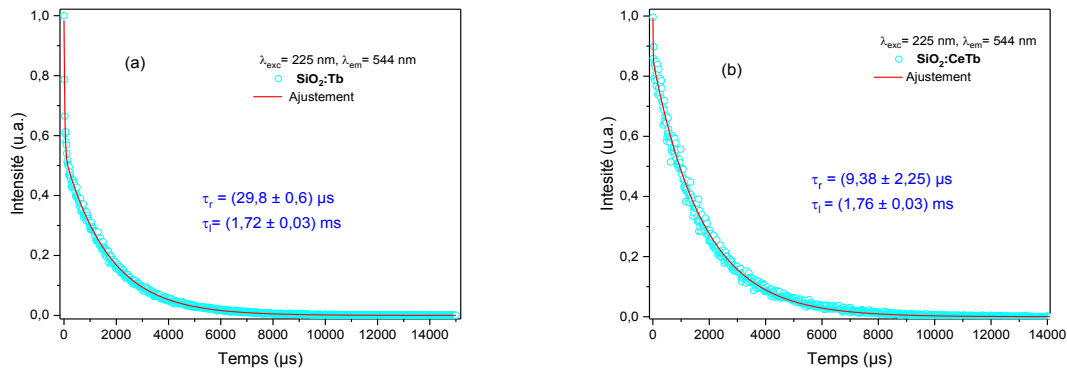


**Figure 13** : Cinétique de la PL à 435 nm pour (a) un verre de silice dopé cérium et (b) un verre de silice codopé Ce/Tb ( $\lambda_{exc} = 322$  nm).

Des mesures de déclin de la PL ont donc été réalisées, sous une excitation par un laser pulsé à 322 nm, où l'on excite surtout les ions  $Ce^{3+}$ . La **Figure 13** présente ces décroissances qui peuvent être ajustées par des formes mono-exponentielles pour une position spectrale d'émission à 435 nm. La durée de vie de PL à 435 nm est estimée à  $\tau \approx 76$  ns à la fois pour le verre dopé Ce (Voir **Figure 13.a**) et pour le codopage Ce/Tb (Voir **Figure 13.b**).

Dans la littérature, les valeurs de durée de vie de l'émission de  $Ce^{3+}$  sont toujours de quelques dizaines à quelques centaines de ns. Par conséquent, les durées de vie obtenues dans ces deux échantillons sont compatibles avec l'émission de  $Ce^{3+}$ . De plus, on trouve la même durée de vie dans le verre de silice dopé Ce et dans le verre codopé Ce/Tb.

Les mesures de déclin de la PL ont également été réalisées sous une excitation par un laser pulsé à 225 nm (**Figure 14**). Cette fois, les décroissances sont ajustées par des formes bi-exponentielles pour une position spectrale d'émission à 544 nm, de façon à sélectionner les transitions depuis les niveaux  $^5D_4$  de  $Tb^{3+}$ .



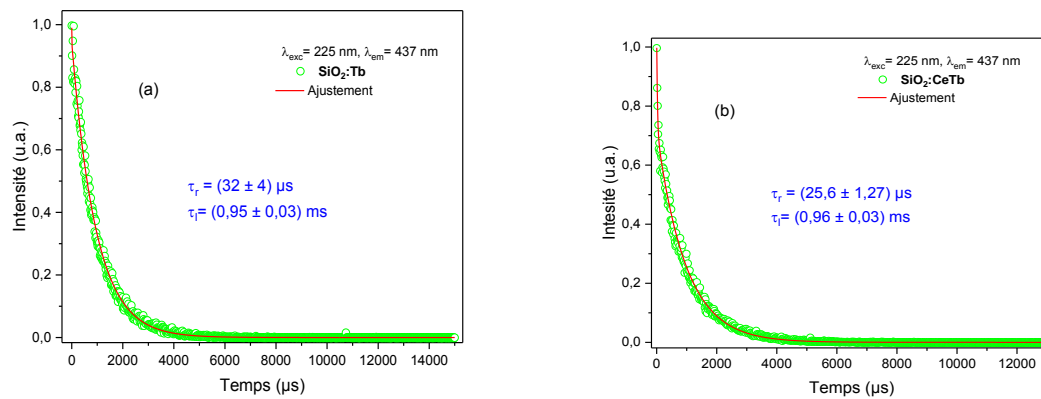
**Figure 14** : Cinétique de la PL à 544 nm pour (a) le verre de silice dopé Tb et (b) le verre codopé Ce/Tb ( $\lambda_{exc} = 225$  nm).

La composante lente du déclin correspond à une même constante de temps  $\tau_l \approx 1,74$  ms pour le verre dopé Tb et pour le codopage CeTb.

Dans la littérature, différentes valeurs de durées de vie de la PL ont été obtenues pour diverses matrices dopées terbium. C. Armellini *et al.* ont préparé des xérogels de silice codopés avec différentes concentrations de  $Tb^{3+}$  et  $Al^{3+}$ , sur lesquels ils ont pu mesurer la décroissance de la PL des ions  $Tb^{3+}$  sous excitation à 355 nm. Des durées de vie moyennes de 1,4 ms et 2,5 ms ont été estimées pour les transitions des états  $^5D_3$  et  $^5D_4$ , respectivement [30]. Dans une autre étude, Brown *et al.* ont estimé les déclins des états  $^5D_3$  et  $^5D_4$  des ions  $Tb^{3+}$  dans une fibre de silice codopée  $Tb^{3+}/Yb^{3+}$ , à 1,2 ms et 2,4 ms, respectivement [31]. Des durées similaires ont été obtenues sur des poudres cristallines de GdOBr dopées Tb et codopées Ce/Tb [7]. Une durée de vie moyenne de 2,4 ms a été estimée pour l'émission à 543 nm dans la poudre dopée Tb sous excitation à 266 nm, valeur qui augmente à 3,2 ms dans l'échantillon codopé. Une autre étude concerne un verre de silice dopé Tb par imprégnation. Dans ce cas, le temps de décroissance de la luminescence, obtenue sous excitation UV à 225 nm, est alors respectivement de 1,18 et 2,18 ms pour les transitions d'émission à partir des niveaux  $^5D_3$  et  $^5D_4$  de  $Tb^{3+}$  [19]. Ainsi, les valeurs de durée de vie des différents niveaux de  $Tb^{3+}$  sont toujours de quelques ms.

Le temps de déclin lent  $\tau_l$  que nous obtenons est par conséquent en cohérence avec les valeurs typiques pour la transition du niveau  $^5D_4$  des ions  $Tb^{3+}$ .

Cependant, nous obtenons également une composante rapide du déclin, avec des durées de vie respectives de 30  $\mu s$  et 9  $\mu s$  pour le verre dopé Tb et le verre codopé Ce/Tb. Ces déclins rapides sont associés à plusieurs types de défauts dont peut-être les radicaux peroxy (POR), évoqué précédemment, lesquels ont une durée de vie qui dépend de l'excès ou de la déficience en oxygène dans le verre [32].



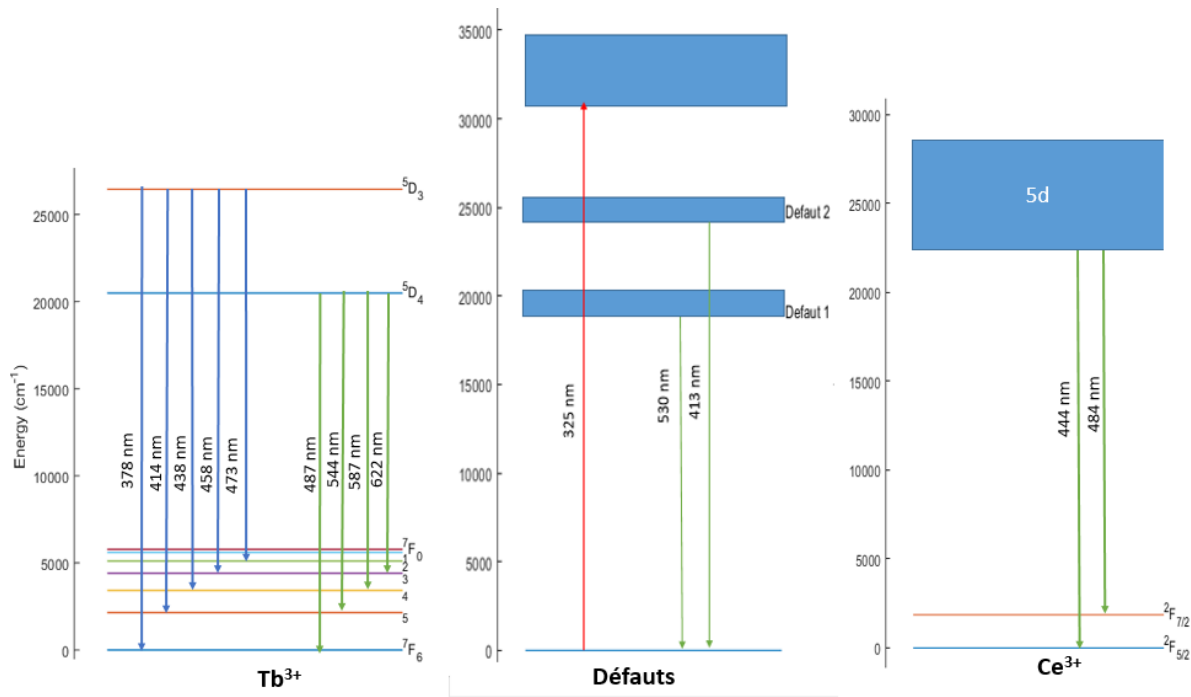
**Figure 15** : Cinétique de la PL à 437 nm pour (a) le verre de silice dopé terbium et (b) le verre codopé Ce/Tb ( $\lambda_{exc} = 225$  nm).

Sous la même excitation mais pour la position spectrale d'émission à 437 nm, les décroissances de PL pour les deux échantillons ont aussi été ajustées par des formes bi-exponentielles. La composante lente du déclin correspond à une constante de temps égale à 0,95 ms pour le verre dopé Tb comme pour le verre codopé Ce/Tb (voir **Figure 15**). Ces durées de vie sont typiques de la transition du niveau  $^5D_3$  des ions  $Tb^{3+}$ . La composante rapide du déclin donne des durées de vie respectivement de 32 et 26  $\mu s$  pour le verre dopé Tb et le verre codopé Ce/Tb, ce qui peut être associé à plusieurs types de défauts, parmi lesquelles peut-être les radicaux peroxy (POR).

On peut donc conclure de cette étude que, pour les deux ions  $Ce^{3+}$  et  $Tb^{3+}$ , les durées de vies mesurées ne changent pas lors du codopage, infirmant notre hypothèse initiale de transfert d'énergie. D'autre part, l'ajustement numérique du déclin de la PL de  $Tb^{3+}$  fait appel à une composante rapide (quelques 10  $\mu s$ ) qui peut être attribuée à des défauts de la silice. Une nouvelle hypothèse pour expliquer la disparition des transitions  $^5D_3-^7F_J$  de  $Tb^{3+}$  dans l'échantillon codopé pourrait donc impliquer ces défauts de la matrice.

### 1.3.d Diagramme d'énergie

La **Figure 16** présente le diagramme des niveaux d'énergie correspondant aux défauts de la silice et aux ions  $Ce^{3+}$  et  $Tb^{3+}$  avec les transitions optiques responsables de l'émission.



**Figure 16** : Schéma des niveaux énergétiques des défauts et des ions Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>.

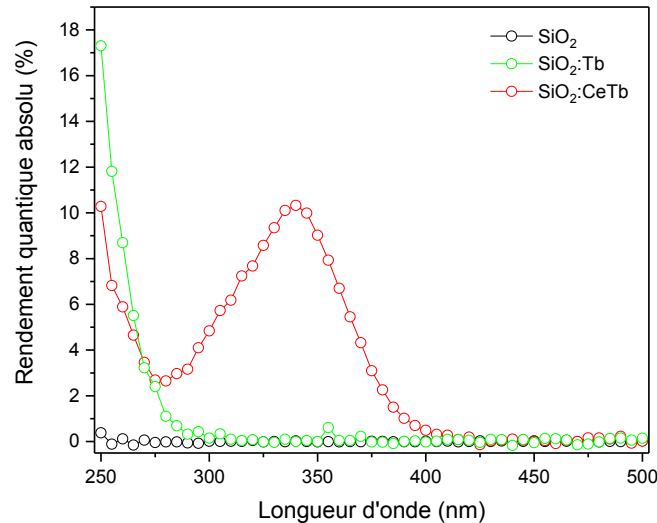
Décrivons tout d’abord ce qui peut se passer dans l’échantillon dopé Tb seul sous excitation à 225 nm : la lumière est absorbée par le multiplet  $4f^75d^1$  (non représenté) des ions Tb<sup>3+</sup> [33]. Puis, les électrons excités relaxent non-radiativement dans les niveaux émetteurs <sup>5</sup>D<sub>3</sub> et <sup>5</sup>D<sub>4</sub>. Enfin, ils retombent aux niveaux <sup>7</sup>F<sub>3,4,5,6</sub> par processus radiatif en émettant des photons verts (487, 544, 587 et 622 nm) et bleus (379, 414, 437 et 458 nm) [24][29] (Voir **Figure 9**).

Sous excitation dans la gamme 280-325 nm, on sort de la résonance de Tb<sup>3+</sup> et on excite plutôt les défauts de la silice. Puis, ces électrons excités relaxent non-radiativement vers des niveaux plus bas (notés défaut 1 et défaut 2 sur la **Figure 16**). Une partie de ces charges se recombinent en émettant de la lumière autour de 413 et 530 nm (fond de luminescence sur la **Figure 8**). Cependant, si les niveaux les plus bas de ces défauts sont énergétiquement proches des niveaux <sup>5</sup>D<sub>3</sub> et <sup>5</sup>D<sub>4</sub> des ions Tb<sup>3+</sup>, il peut aussi y avoir un transfert d’énergie entre les défauts et les ions Tb<sup>3+</sup>. D’autre part, selon notre hypothèse, le niveau « défaut 2 » se trouve juste en dessous du niveau <sup>5</sup>D<sub>3</sub> de l’ion Tb<sup>3+</sup>, de sorte que le transfert se fait majoritairement vers le niveau <sup>5</sup>D<sub>4</sub>. Cela peut ainsi expliquer la décroissance du ratio  $I(^5D_3)/I(^5D_4)$  dans la **Figure 12** lorsque l’excitation s’éloigne de la résonance. Cette hypothèse reste néanmoins difficilement vérifiable par l’évolution de la durée de vie de PL car les durées de vie courtes (9 à 32 μs en **Figures 14** et **17**) restent imprécises en raison du faible nombre de points de mesure. Les durées de vie des bandes de défauts dans la silice pure avaient été estimée à 4-8 μs [28].

Dans le verre codopé Ce/Tb, on remarque que la diminution des émissions associées aux transitions <sup>5</sup>D<sub>3</sub>-<sup>7</sup>F<sub>J</sub> hors-résonance est encore accentuée (Voir **Figure 12**). Cependant, nous avons montré, par des mesures de durée de vie, qu’il n’y avait aucun transfert d’énergie de Ce<sup>3+</sup> vers Tb<sup>3+</sup>. Par contre, l’explication d’une diminution relative de l’émission des niveaux <sup>5</sup>D<sub>3</sub> peut être associée à la réabsorption de ces émissions par les ions Ce<sup>3+</sup>. En effet, le verre codopé

absorbe la lumière dans la gamme spectrale des émissions associées à  $^5D_3$  davantage que l'échantillon dopé Tb seul (Voir **Figure 5**).

### 1.3.e Rendement quantique de photoluminescence



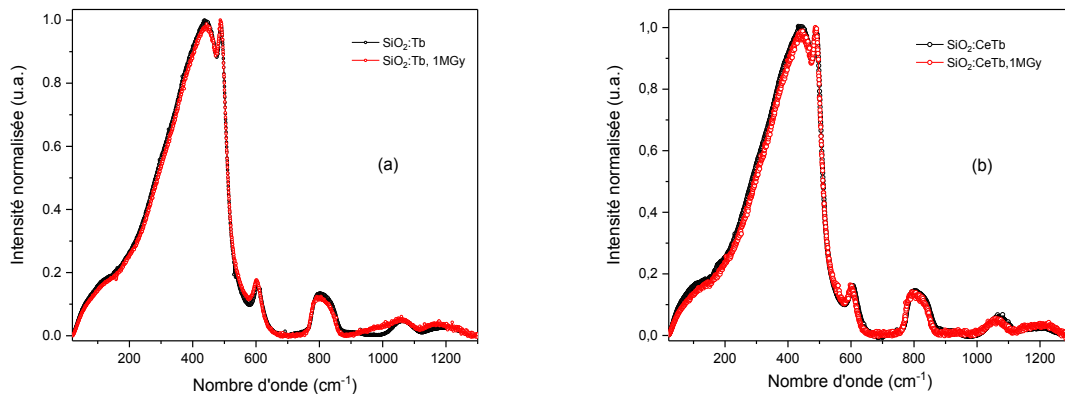
**Figure 17** : Spectres d'excitation du rendement quantique absolu de PL des échantillons SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>:Tb et SiO<sub>2</sub>:CeTb.

Les rendements quantiques absolus de l'émission, représentés en **Figure 17** en fonction de la longueur d'onde d'excitation, ont été calculés par intégration du signal de PL dans le domaine visible. Ces rendements sont de 0, 17 et 10 % respectivement, sous excitation à 250 nm, pour des échantillons SiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>:Tb et SiO<sub>2</sub>:CeTb. Cela montre que l'émission de SiO<sub>2</sub> dopée Tb est plus efficace que celle de l'échantillon codopé sous cette excitation. Pour l'échantillon SiO<sub>2</sub>, le rendement quantique est toujours négligeable, ce qui est logique parce que son émission est très faible dans le domaine visible. Par contre, seul SiO<sub>2</sub>:CeTb montre une large bande entre 300 et 400 nm, avec un rendement quantique maximal de 10,3 % à 340 nm. Cela est dû à la présence des ions Ce<sup>3+</sup> dans l'échantillon codopé, lesquels absorbent dans cette région et émettent avec une bonne efficacité. On voit donc que le rendement quantique dépend fortement de l'excitation. Par conséquent, il n'est pas certain qu'un matériau dont la PL est efficace à une longueur d'onde d'excitation donnée soit également le siège d'une forte radioluminescence, même si on observera une certaine corrélation entre PL et RL. Les deux types de dopage (Tb seul et Ce/Tb) semblent donc a priori intéressants et le critère qui va permettre de les départager sera lié à leur comportement sous rayonnement ionisant.

## II Influence des irradiations X et du codopage au cérium sur les propriétés optiques des verres de silice dopés Tb

Dans cette partie, l'analyse spectroscopique porte sur les mêmes échantillons ayant subi une irradiation sous rayons X avec une dose 1 MGy( $\text{SiO}_2$ ). L'idée est surtout de tester les matrices du point de vue de leur résistance aux radiations ionisantes.

### II.1-Spectroscopie Raman



**Figure 18 :** Spectres Raman réduits, avant et après irradiation X par 1 MGy( $\text{SiO}_2$ ), (a) d'un verre de silice dopé Tb et (b) d'un verre de silice codopé Ce/Tb.

La **Figure 18** présente les spectres Raman réduits d'un échantillon de silice dopé Tb et d'un échantillon codopé Ce/Tb, avant et après irradiation X avec une dose de 1 MGy( $\text{SiO}_2$ ), pour un débit de dose de 23,3 Gy( $\text{SiO}_2$ )/s. Pour l'échantillon dopé Tb, il y a une faible variation dans la gamme spectrale 900-1000  $\text{cm}^{-1}$  après irradiation (Voir **Figures 18.a**). L'augmentation du niveau de signal Raman dans cette zone peut être attribuée à une bande à 980  $\text{cm}^{-1}$ , due à l'étirement de la liaison Si-O où l'oxygène est non-pontant. Un oxygène non-pontant n'est impliqué que dans une seule liaison Si-O, ce qui rompt donc la continuité de la structure [34]. Il semblerait donc que les irradiations ionisantes aient cassé les liaisons des oxygènes dans la structure. Au contraire, dans le spectre de l'échantillon codopé, on n'observe pas de changement majeur après l'irradiation de 1 MGy (Voir **Figures 18.b**).



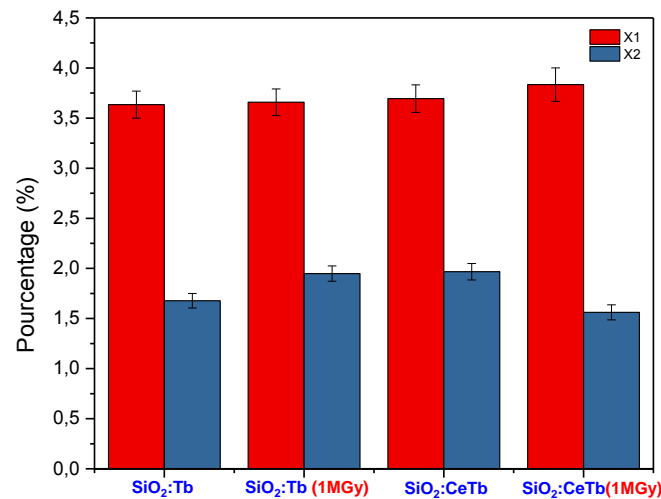


Figure 19 : Comparaison des intensités normalisées des défauts D<sub>1</sub> et D<sub>2</sub>.

La **Figure 19** représente les aires relatives des bandes de défauts D<sub>1</sub> et D<sub>2</sub> dans le verre de silice dopé Tb et dans le verre codopé Ce/Tb avant et après irradiation. Ces aires ont été calculées en utilisant le protocole détaillé dans la première partie **I.1.b**. Dans le verre de silice dopé Tb seul, cette analyse montre que l'aire relative de la bande du défaut D<sub>2</sub> a augmenté légèrement. Cela peut être associé à une dé-densification du verre. Par contre dans le verre codopé Ce/Tb après irradiation, l'analyse montre que l'aire relative de la bande du défaut D<sub>2</sub> a diminué légèrement, ce qui semble montrer que les irradiations ionisantes ont cassé quelques liaisons des anneaux à trois tétraèdres de silice dans la structure. L'aire de la bande du défaut D<sub>1</sub> reste, par contre, quasi identique après irradiation dans les deux verres de silice dopés. En conclusion de cette analyse et en dépit de légères modifications du défaut D<sub>2</sub>, la présence du cérium préserve globalement la structure de la silice après irradiation.

## II.2-Spectroscopie d'absorption

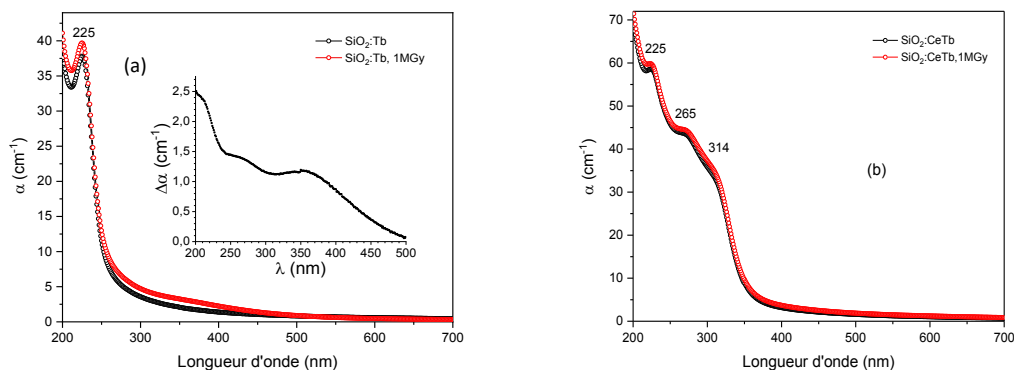


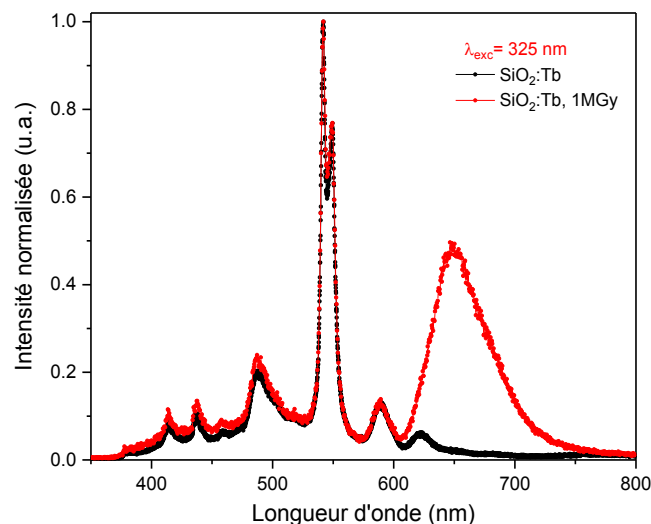
Figure 20 : Spectres d'absorption (a) du verre dopé Tb et (b) du verre codopé Ce/Tb avant et après l'irradiation X.

La **Figure 20** présente les spectres d'absorption avant et après irradiation. Pour le verre dopé Tb, on observe toujours la présence de la bande située à 225 nm, laquelle est liée à la présence des ions  $Tb^{3+}$ . Mais on remarque, qu'après exposition à 1 MGy( $SiO_2$ ) X, il apparaît une nouvelle bande très large vers 350 nm. L'insert de la **Figure 20.a**, qui montre la différence de coefficient d'absorption avant et après irradiation, met davantage en évidence cette bande. La longueur d'onde de cette bande a été assignée à une transition de l'ion  $Tb^{4+}$  dans le cas des verres de silice après irradiation [35], [36]. Par conséquent, il est raisonnable de suggérer que l'irradiation ionisante donne lieu à des centres  $Tb^{4+}$ .

Par contre, dans le verre codopé Ce/Tb, on a les mêmes spectres d'absorption avant et après irradiation (voir **Figure 20.b**). On en déduit que la présence du cérium dans le verre stabilise la forme trivalente de Tb.

## II.3-Spectroscopie de photoluminescence

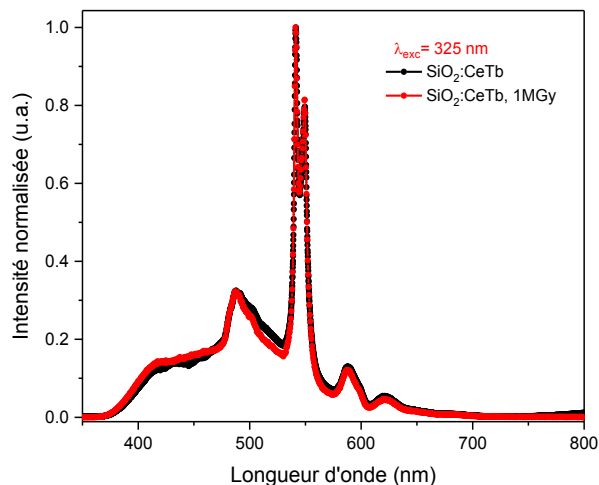
### II.3.a Spectres de photoluminescence



**Figure 21** : Spectres d'émission du verre de silice dopé Tb avant et après irradiation X ( $\lambda_{exc} = 325$  nm).

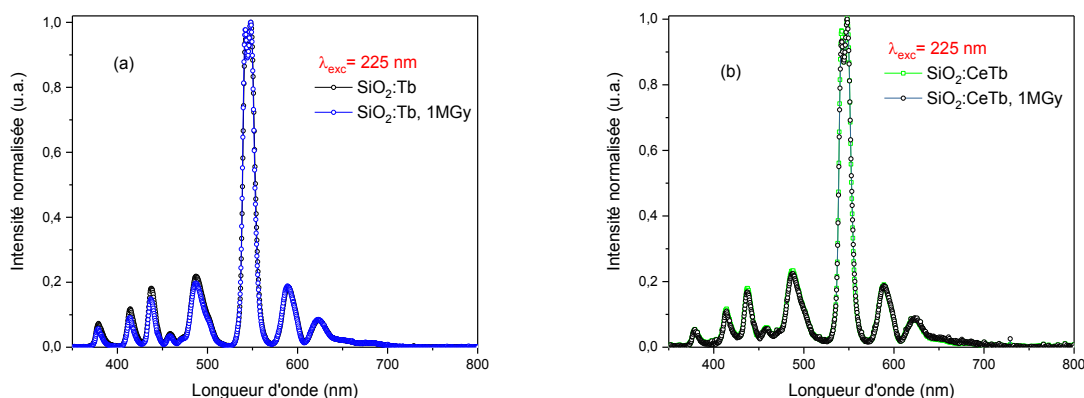
La **Figure 21** présente les spectres d'émissions du verre de silice dopé Tb avant et après irradiation X, obtenus sous excitation à 325 nm. Avant irradiation, le spectre est constitué des huit bandes déjà identifiées dans le paragraphe I.3 : les quatre premières, centrées à 379, 414, 437 et 458 nm, sont attribuées aux transitions  $^5D_3-^7F_{6,5,4,3}$  et celles situées à 487, 544, 587 et 622 nm sont attribuées aux transitions  $^5D_4-^7F_{6,5,4,3}$  des ions  $Tb^{3+}$  [26][27]. Après irradiation à 1 MGy( $SiO_2$ ), apparaît une large bande centrée à 650 nm, qui est associée à la formation des défauts de types NBOHC [37], [38]. Pour mémoire, nous avons trouvé (voir **Figure 20.a**) après irradiation à 1 MGy( $SiO_2$ ), que l'irradiation X donne naissance à des ions  $Tb^{4+}$ . Cependant, il est connu que les ions  $Tb^{4+}$  n'émettent pas de lumière [39]. Ils ne sont donc pas détectables

dans les spectres de PL. On remarque aussi en **Figure 21** que la ligne de base n'est pas nulle, à cause de ces deux larges bandes, situées à 413 et 530 nm, qui sont associées à des défauts de la silice, dont peut être des radicaux peroxy (POR). Ces défauts sont excités à 325 nm.



**Figure 22** : Spectres d'émission du verre codopé Ce/Tb avant et après l'irradiation X ( $\lambda_{exc} = 325$  nm).

La **Figure 22** présente les spectres d'émissions du verre de silice codopé Ce/Tb avant et après irradiation, sous excitation à 325 nm. Nous obtenons les mêmes bandes d'émission avant et après irradiation à 1 MGy(SiO<sub>2</sub>). Ces bandes sont attribuées aux transitions <sup>5</sup>D<sub>4</sub>-<sup>7</sup>F<sub>3,4,5</sub> des ions Tb<sup>3+</sup> et à la transition 5d -<sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> et <sub>5/2</sub> des ions Ce<sup>3+</sup> qui se superpose toujours à ces deux larges bandes situées à 413 et 530 nm, associées aux défauts de la silice. Surtout, la large bande à 650 nm, attribuée aux défauts NBOHC, n'apparaît pas dans le verre codopé Ce/Tb. Par conséquent, le cérium empêche la création des NBOHC après irradiation dans la silice. Comme il a été mentionné dans d'autres études, le dopage avec le cérium préserve la matrice de la formation de certains défauts [40][41][42].

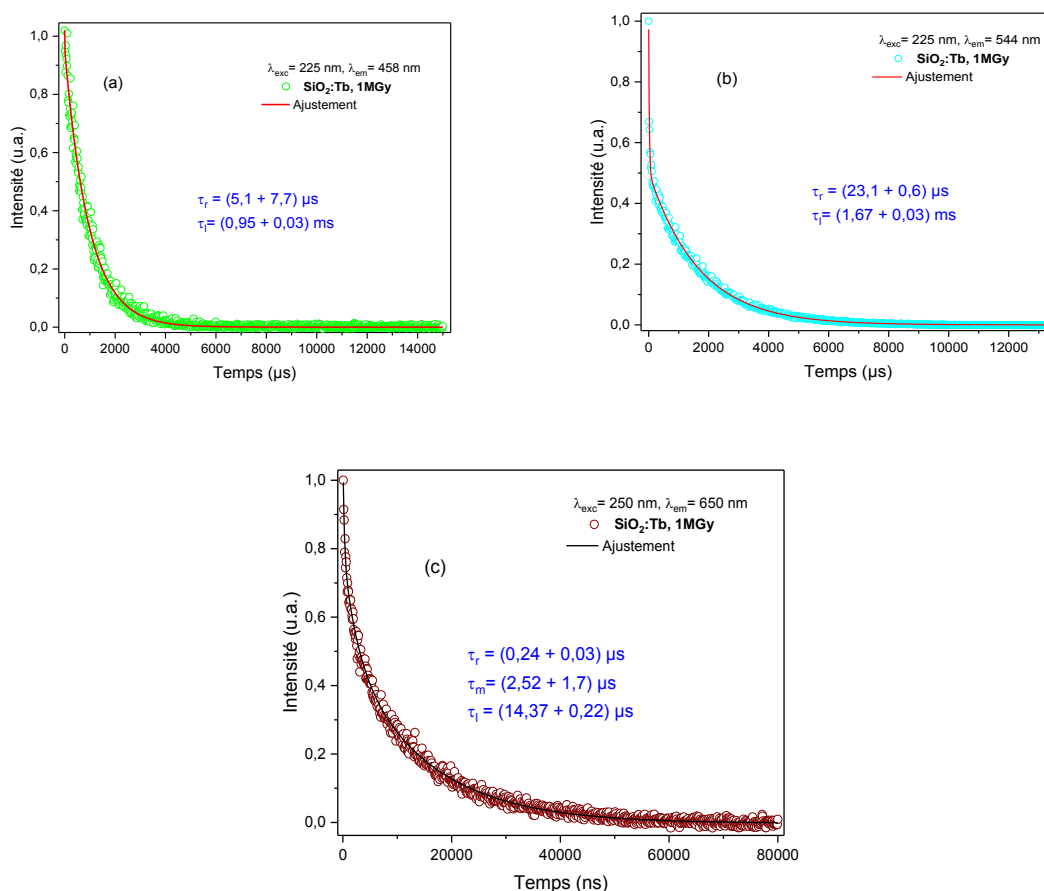


**Figure 23** : Spectres d'émissions (a) du verre dopé Tb et (b) du verre codopé Ce/Tb avant et après l'irradiation X ( $\lambda_{exc} = 225$  nm)

Dans le cas de l'excitation à 225 nm, les spectres de PL ne sont pas affectés par l'exposition sous rayonnement X, pour les différents échantillons (**Figure 23**). Autrement dit, les NBOHC, qui apparaissent bien dans l'échantillon dopé Tb seul sous excitation à 325 nm, ne sont pas excités à 225 nm.

### II.3.b Déclin de photoluminescence

Avant irradiation, pour le verre de silice dopé  $Tb^{3+}$ , le déclin de la PL ( $\lambda_{em} = 437$  et  $544$  nm) avait été ajusté par une forme bi-exponentielle. La composante lente du déclin correspondait à la transition des niveaux  $^5D_4$  et  $^5D_3$  des ions  $Tb^{3+}$ . La composante rapide du déclin correspond à plusieurs types de défauts de la silice, dont peut-être des radicaux peroxy (POR).



**Figure 24** : Cinétique de la PL du verre de silice dopé Tb pour (a)  $\lambda_{exc} = 225$  nm et  $\lambda_{em} = 437$  nm, (b)  $\lambda_{exc} = 225$  nm et  $\lambda_{em} = 544$  nm, (c)  $\lambda_{exc} = 250$  nm et  $\lambda_{em} = 650$  nm, après irradiation X avec une dose de 1 MGy( $SiO_2$ ).

Après irradiation X, la **Figure 24** présente les décroissances de PL, sous excitation par un laser pulsé à 225 nm, pour un verre de silice dopé Tb. Ces décroissances sont ajustées par des formes bi-exponentielles pour les deux positions spectrales d'émission à 437 et 544 nm (**Figure 24.a et b**).

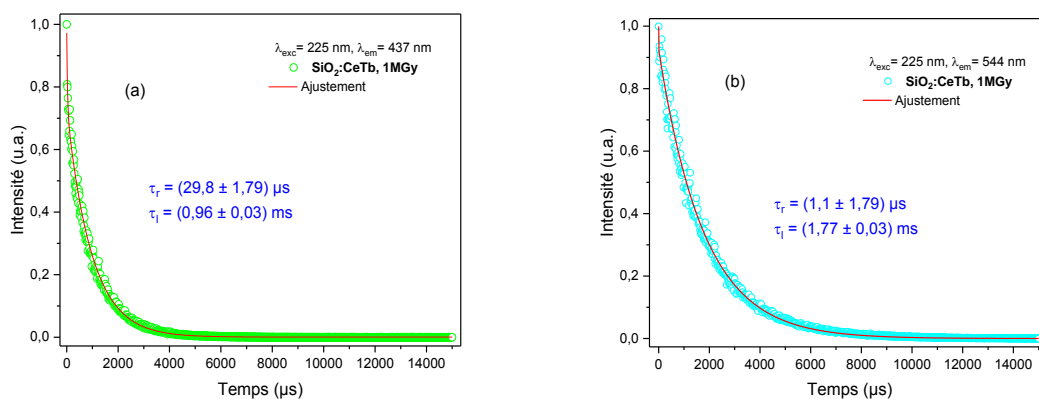
La composante lente du déclin obtenue, est respectivement de 0,95 et 1,67 ms pour les transitions d'émission à partir des niveaux  $^5D_3$  et  $^5D_4$ . La composante rapide du déclin est respectivement de 5,1 et 23,1  $\mu\text{s}$  pour les positions spectrales d'émission à 437 et 544 nm (Voir **Tableau 2**). Ces déclins rapides sont associés à plusieurs types de défauts de la silice.

Après irradiation, il y apparition d'une bande intense à 650 nm, attribuée aux défauts NBOHC (voir **Figure 21**). La décroissance de cette PL sous excitation à 250 nm (**Figure 24.c**) peut être ajustée par une forme tri-exponentielle. La composante lente de ce déclin correspond à une constante de temps égale à 14,37  $\mu\text{s}$  qui correspond bien aux durées de vie caractéristiques des NBOHC [43].

SiO <sub>2</sub> :Tb	Avant irradiation		Après irradiation 1 MGy(SiO <sub>2</sub> )	
	$\tau_r$ ( $\mu\text{s}$ )	$\tau_l$ (ms)	$\tau_r$ ( $\mu\text{s}$ )	$\tau_l$ (ms)
$\lambda_{em}= 437 \text{ nm}$	$32 \pm 4$	$0,95 \pm 0,03$	$5,1 \pm 7,7$	$0,95 \pm 0,03$
$\lambda_{em}=544 \text{ nm}$	$30 \pm 1$	$1,72 \pm 0,03$	$23,1 \pm 0,6$	$1,67 \pm 0,03$

**Tableau 2** : Temps de décroissance rapides ( $\tau_r$ ) et lents ( $\tau_l$ ) pour le verre de silice dopé Tb avant et après irradiation ( $\lambda_{exc}= 225 \text{ nm}$ ).

En tenant compte de la faible amplitude de la composante rapide et de l'incertitude assez grande, les analyses comparatives seront limitées au temps de décroissance lent (**Tableau 2**). Pour l'émission bleue (437 nm) et verte (544 nm), ces temps restent invariables avant et après irradiation.



**Figure 25** : Cinétique de la PL du verre de silice codopé Ce/Tb pour (a)  $\lambda_{exc} = 225 \text{ nm}$  et  $\lambda_{em} = 437 \text{ nm}$ , (b)  $\lambda_{exc} = 225 \text{ nm}$  et  $\lambda_{em} = 544 \text{ nm}$ , après irradiation X avec une dose de 1 MGy(SiO<sub>2</sub>).

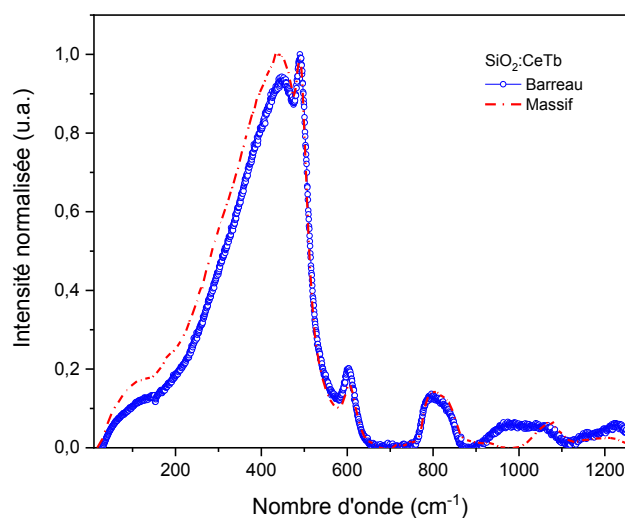
Concernant le verre codopé Ce/Tb, sous excitation à 225 nm et pour la position spectrale d'émission à 437 nm (**Figure 25.a**) correspondant à la transition  $^5D_3$ - $^7F_4$  de  $\text{Tb}^{3+}$ , la composante lente du déclin est de 0,96 ms, qui ne change donc pas de celle trouvée avant irradiation. Par contre, la composante rapide, de durée de vie 30  $\mu\text{s}$ , est un peu plus élevée que celle trouvée avant irradiation (26  $\mu\text{s}$ ), mais il est rappelé que cette valeur reste imprécise, étant donné le faible nombre de points de mesures.

Concernant l'émission à 544 nm, qui correspond à la transition  $^5D_4-^7F_5$  de  $Tb^{3+}$  dans cet échantillon codopé Ce/Tb et irradié (**Figure 25.b**), la composante lente du déclin présente une durée de vie de 1,7 ms qui ne change pas de celle trouvée avant irradiation. La composante rapide (1  $\mu s$ ) est estimée de manière trop incertaine pour être comparée à sa valeur avant irradiation (9  $\mu s$ ). Ainsi, que ce soit avec ou sans cérium, les durées de vies des ions actifs ne semblent pas influencées par l'irradiation. Cela signifie que l'environnement local de ces ions n'est pas altéré.

### III Comparaison entre les barreaux et les massifs de silice codopés Ce/Tb.

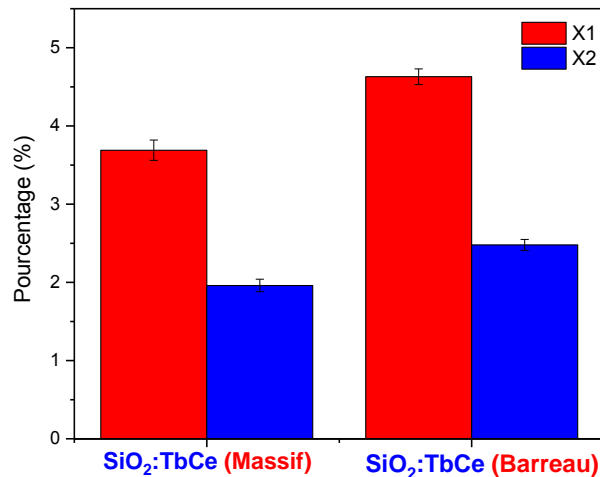
Notre objectif étant de réaliser des dosimètres sous forme de barreaux ou de fibres optiques, l'étape d'étirage du verre sera cruciale. Or, cette étape peut éventuellement provoquer des changements dans les spectres d'absorption, d'émission ou Raman, et dans les durées de vie d'émission. Les massifs ont été densifiés sous une atmosphère d'hélium à 1200°C, tandis que les barreaux ont subi un ramollissement dans un four à 2000°C. Par conséquent, les histoires thermiques d'un matériau massif et d'un barreau étiré sont nécessairement différentes et cela peut introduire des changements dans la matrice ou dans la répartition des dopants.

#### III.1-Spectroscopie Raman



**Figure 26** : Spectres Raman réduits comparés du massif et du barreau étiré codopé Ce/Tb.

La **Figure 26** présente les spectres Raman réduits d'un barreau de silice codopé Ce/Tb et du verre massif correspondant. La diminution de la bande entre 5 et 140  $cm^{-1}$  (pic de Boson) semble indiquer un certain effacement des domaines cohésifs à l'échelle nanométrique après étirage. Comme la bande principale située entre 140 et 470  $cm^{-1}$  diminue également, on peut dire qu'il y a moins de vibrations de réseau Si-O-Si dans le barreau. Cette diminution se fait au profit des cycles à 3 et à 4 tétraèdres de silice.



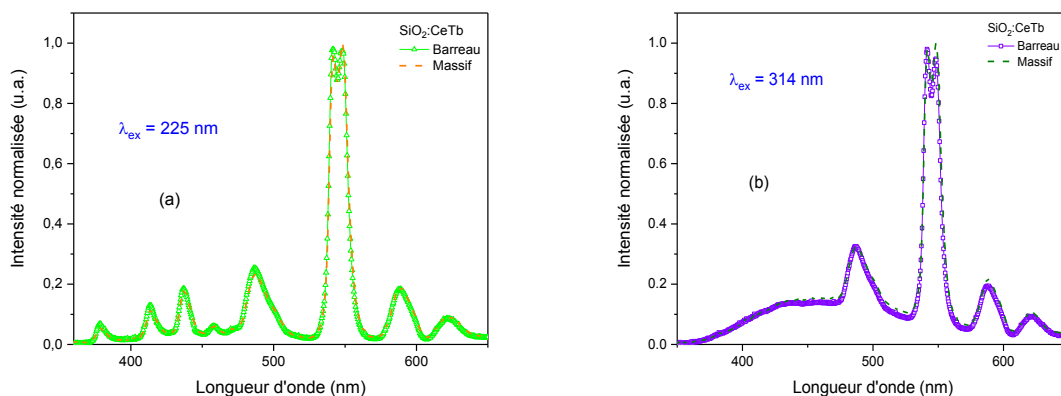
**Figure 27** : Comparaison des intensités normalisées des défauts D<sub>1</sub> et D<sub>2</sub>.

En effet, les intensités normalisées des défauts D<sub>1</sub> et D<sub>2</sub> dans le barreau sont plus importantes que celles des massifs, comme le montre la **Figure 27**. Cette variation peut être due à l'augmentation de la température fictive après étirage des barreaux [44][45]. En effet, l'étape d'étirage nécessite des températures de l'ordre de 2000 °C, donc très supérieures à la température de densification du xérogel (1200 °C).

Enfin, l'apparition d'une nouvelle bande située à 980 cm<sup>-1</sup> indique l'existence d'oxygènes non-pontants [34].

## III.2-Spectroscopie de photoluminescence

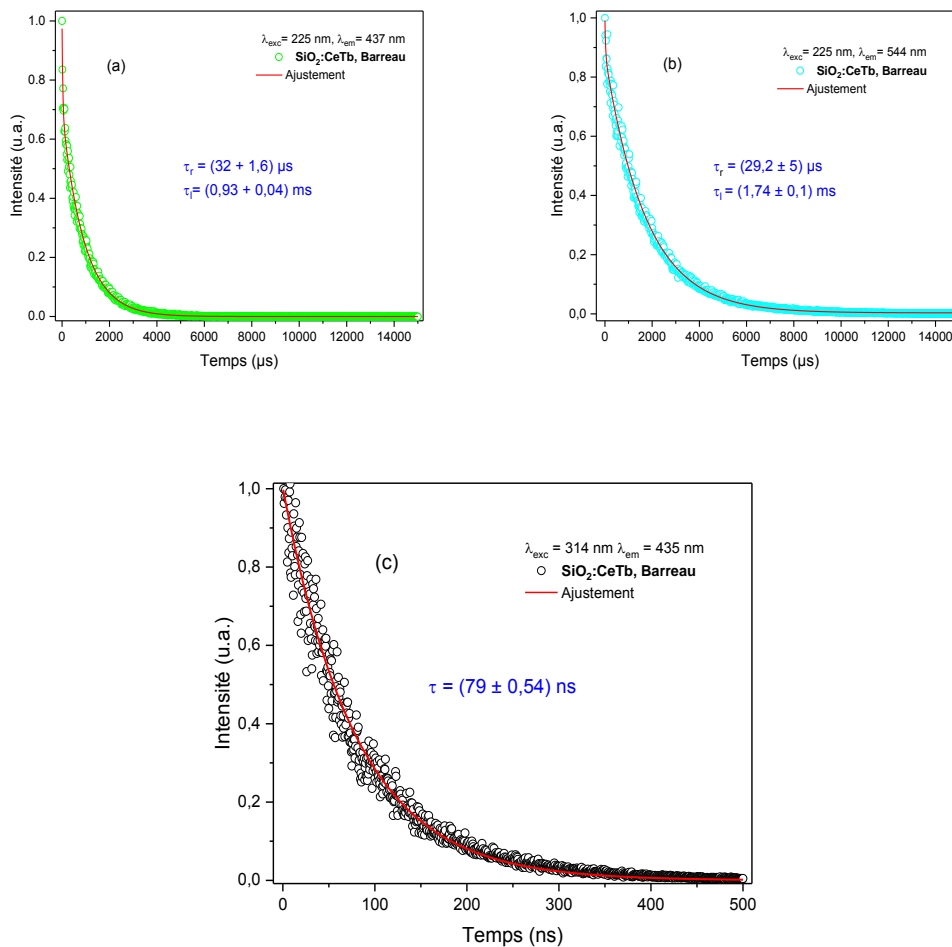
### III.2.a Spectres de photoluminescence



**Figure 28** : Spectres d'émissions d'un verre de silice codopé Ce/Tb et du barreau étiré correspondant sous excitation à (a)  $\lambda_{exc} = 225$  nm et (b)  $\lambda_{exc} = 314$  nm.

La **Figure 28.a** présente les spectres d'émission normalisés du verre de silice codopé Ce/Tb avant et après étirage. Sous excitation à 225 nm, les spectres présentent toujours le même profil typique d'émission des ions  $Tb^{3+}$ . Sous excitation à 314 nm, le spectre représenté en **Figure 28.b** a un profil similaire présentant les bandes d'émissions attribuées aux ions  $Ce^{3+}$  et aux ions  $Tb^{3+}$  (voir la section I.3.a). On constate qu'indépendamment de l'excitation, les spectres d'émissions normalisés ne sont pas affectés par l'étirage du verre en barreau. Par conséquent, bien que les histoires thermiques du matériau massif et du barreau étiré soient nécessairement différentes, avec un impact sur leur structure, cela ne semble pas impacter les propriétés de PL.

### III.2.b Déclin de photoluminescence



**Figure 29** : Cinétique de la PL du barreau étiré codopé Ce/Tb pour : (a)  $\lambda_{exc} = 225 \text{ nm}$  et  $\lambda_{em} = 544 \text{ nm}$ , (b)  $\lambda_{exc} = 225 \text{ nm}$  et  $\lambda_{em} = 437 \text{ nm}$ , (c)  $\lambda_{exc} = 314 \text{ nm}$  et  $\lambda_{em} = 435 \text{ nm}$ .

Les **Figures 29.a** et **29.b** présentent les décroissances de PL d'un barreau codopé Ce/Tb sous excitation par un laser pulsé à 225 nm pour les émissions à 437 et 544 nm respectivement. Après ajustement par des formes bi-exponentielles, la composante lente du déclin obtenue, est respectivement de 0,93 et 1,7 ms pour les transitions d'émission à partir des niveaux  $^5D_3$  et  $^5D_4$ . La composante rapide du déclin est respectivement de 32 et 30 μs pour les positions spectrales



d'émission à 437 et 544 nm. On rappelle que ces déclins rapides sont associés à plusieurs types de défauts de la silice.

Etant données la faible amplitude de la composante rapide et l'incertitude assez grande, les analyses comparatives seront, ici encore, limitées au temps de décroissance lent (**Tableau 3**). On observe que, pour l'émission bleue (437 nm) et l'émission verte (544 nm), les temps de décroissance lents ne sont pas impactés par l'étirage. Ce résultat confirme que les propriétés de PL liés aux ions  $Tb^{3+}$  ne sont pas influencées par l'étirage. Cette tendance peut être expliquée par une conservation de l'environnement local des ions  $Tb^{3+}$  après étirage.

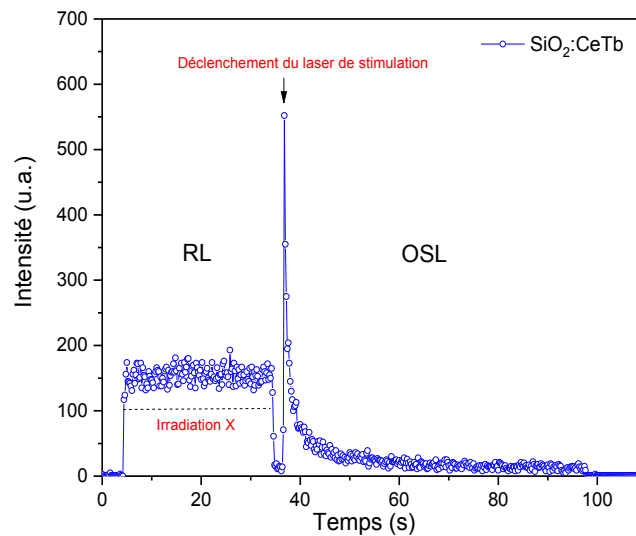
	Avant étirage (massif)		Après étirage (barreau)	
	$\tau_r(\mu s)$	$\tau_l(ms)$	$\tau_r(\mu s)$	$\tau_l(ms)$
$\lambda_{em}= 437 \text{ nm}$	26	$0,96 \pm 0,03$	32	$0,93 \pm 0,04$
$\lambda_{em}=544 \text{ nm}$	9	$1,76 \pm 0,03$	30	$1,74 \pm 0,02$

**Tableau 3** : Temps de décroissance rapide et lent pour le verre de silice codopé Ce/Tb avant et après étirage ( $\lambda_{exc}= 225 \text{ nm}$ ).

La **Figure 29.c** présente, pour le barreau codopé Ce/Tb, la décroissance de l'émission à 435 nm sous excitation à 314 nm (excitation de  $Ce^{3+}$ ). La durée de vie obtenue, de  $\tau = (79,3 \pm 0,6) \text{ ns}$ , est comparable à celle mesurée dans le massif  $\tau = (76,7 \pm 0,7) \text{ ns}$ . Cela atteste aussi que l'étirage ne modifie pas l'environnement local des ions  $Ce^{3+}$ .

#### IV Etude dosimétrique de barreaux de $SiO_2:CeTb$ sous rayons X

La **Figure 30** montre un exemple des signaux de RL et OSL obtenus d'un barreau codopé cérium et terbium ayant reçu une dose de 9,96 Gy X délivré à un débit constant de 332 mGy( $SiO_2$ )/s. Lorsque le matériau est irradié, le signal de RL est produit en continu et en temps réel. Après la fin de l'irradiation X, sous l'effet de la stimulation optique, le signal OSL est délivré, commençant à une valeur élevée et diminuant avec le temps, à la manière d'une décroissance exponentielle. Le taux de décroissance dépend à la fois du type de matériau et de l'intensité de la lumière stimulante. Lors de l'utilisation d'un dosimètre OSL, entre chaque mesure, tous les pièges doivent être vidés soit par stimulation optique jusqu'à ce que le signal d'OSL tende vers zéro, soit par traitement thermique [46].



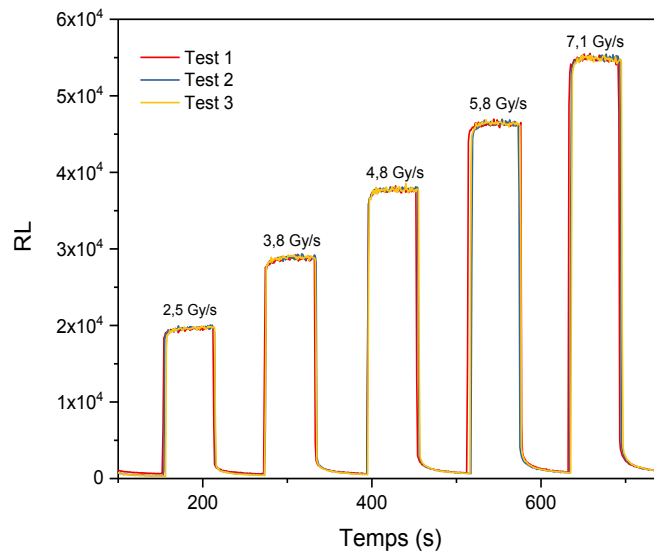
**Figure 30** : Protocole de mesure pour la RL et l'OSL. La RL est collectée pendant l'irradiation, tandis que l'OSL est acquise après l'irradiation et sous stimulation optique.

## IV.1-Radioluminescence

### IV.1.a Linéarité du signal de radioluminescence

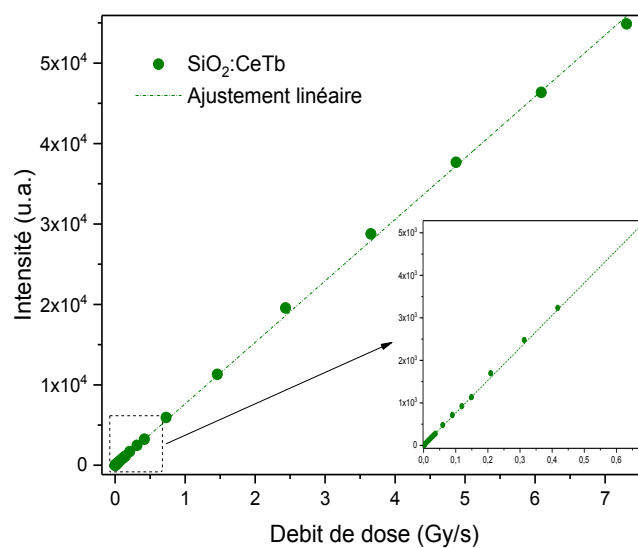
Ces mesures ont été réalisées sous rayons X et dans différentes gammes de débits de dose au sein de l'institut INPHYNI à l'université de Nice Sophia Antipolis.

La **Figure 31** montre la dynamique caractéristique de l'intensité du signal de RL collecté par le PMT sous différents débits de dose. Cette mesure a été répétée trois fois, montrant une reproductibilité élevée. Pour un débit de dose donné, lorsque l'irradiation X commence, le signal augmente pendant quelques millisecondes pour finalement tendre vers un plateau. Pendant l'irradiation, la réponse retardée du matériau est attribuée à des niveaux pièges peu profonds dans le gap de la matrice. En effet, lors de l'irradiation, il y a d'abord création des charges par ionisation. Puis ces charges relaxent vers les extrémités des bandes avant de se recombiner rapidement, ce qui provoque la production du signal RL. Ce processus est en compétition avec le piégeage des charges. Cependant, alors que les niveaux de piège se remplissent, la probabilité de piégeage décroît et moins de charges deviennent disponibles pour la recombinaison, donnant lieu à un équilibre qui se traduit par un plateau. Le niveau d'équilibre est d'autant plus élevé que le débit de dose augmente.



**Figure 31** : Signal de RL d'un barreau de silice codopé Ce/Tb sous rayons X pour différents débits de dose (SiO<sub>2</sub>).

La **Figure 32** présente le signal de RL mesuré par le PMT au niveau du plateau en fonction du débit de dose. On observe une très bonne linéarité ( $R^2 = 0,999$ ) de la réponse RL entre 13,3  $\mu\text{Gy}(\text{SiO}_2)/\text{s}$  et 7,3  $\text{Gy}(\text{SiO}_2)/\text{s}$ . Ce résultat est très intéressant car la reproductibilité est excellente et la plage de linéarité est plus large que celle rapportée avec certaines fibres de silice dopées cérium seul. Par exemple, pour un verre de SiO<sub>2</sub> dopé cérium, la dépendance linéaire de l'intensité RL sous rayons X a été trouvée entre 26 et 1187  $\text{mGy}(\text{SiO}_2)/\text{s}$  [47]. Dans une étude similaire, la linéarité du signal RL a été démontrée jusqu'à un débit de dose de 30Gy/s [21].

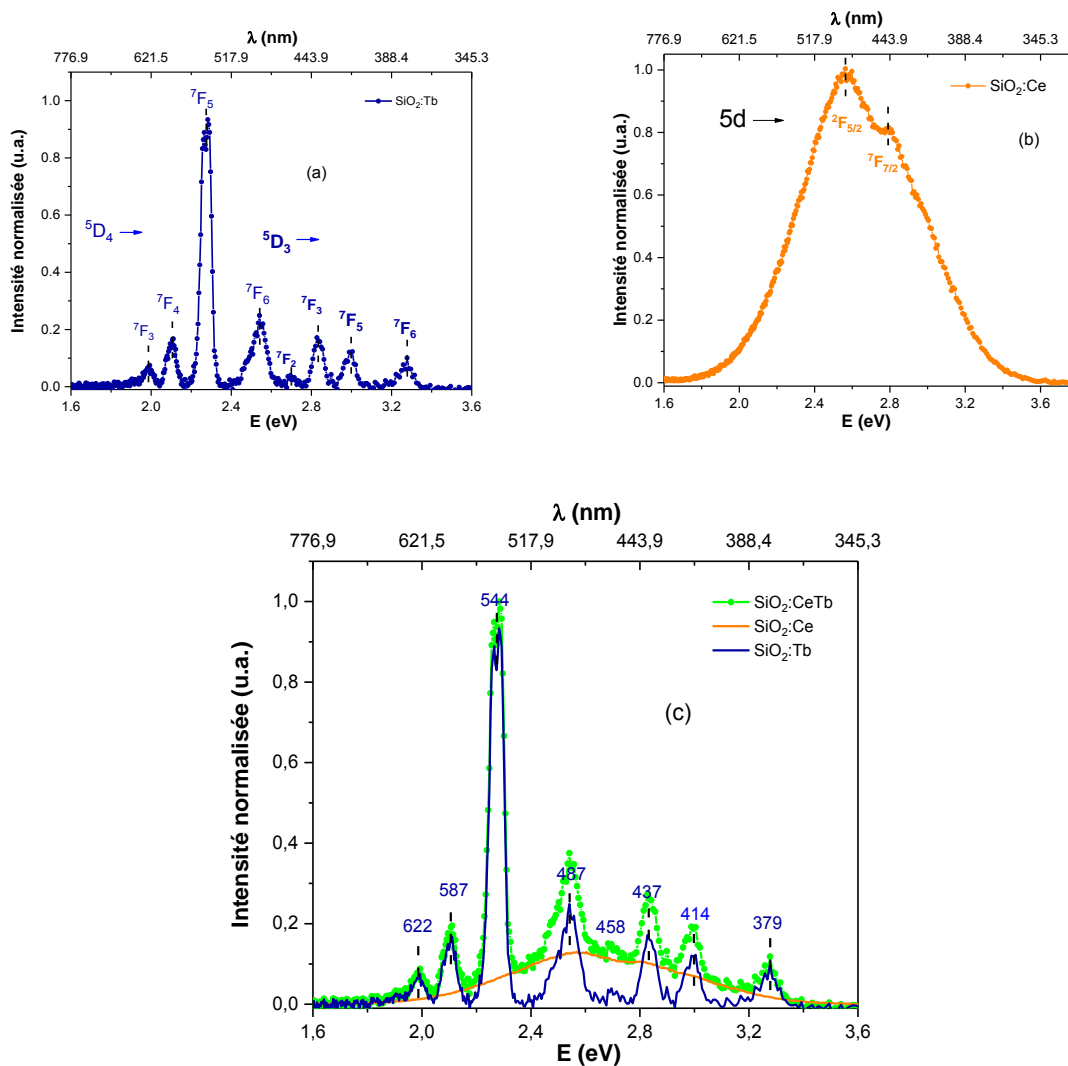


**Figure 32** : Signal de RL d'un barreau de silice codopé Ce/Tb, enregistré au niveau du plateau (voir Fig. 31) en fonction du débit de dose (SiO<sub>2</sub>).

### IV.1.b Spectres de radioluminescence

Pour aller plus loin et identifier l'origine du signal de RL, nous avons effectué une analyse spectrale de ce signal. Pour un débit de dose de 7,3 Gy(SiO<sub>2</sub>)/s, les spectres de RL des barreaux de silice dopés cérium seul, terbium seul et codopé Ce/Tb, sont présentés en **Figure 33**.

La **Figure 33.a** présente le spectre de radioluminescence du verre de silice dopé Tb. Le spectre présente un profil typique d'émission des ions Tb<sup>3+</sup> dans un verre à base de silice [19][48], tel que celui obtenu en PL (**Figure 23.a**) sous excitation à 225 nm. On en déduit qu'en RL comme en PL, même si les deux sources d'excitation sont différentes, on excite de la même façon les niveaux de Tb<sup>3+</sup>.

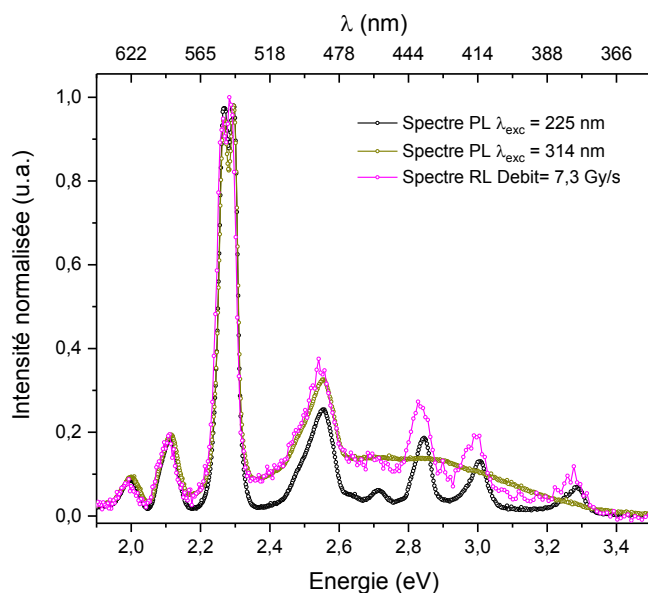


**Figure 33** : Spectres de RL d'un barreau de silice (a) dopé Tb, (b) dopé Ce et (c) codopé Ce/Tb pour un débit de dose de 7,3 Gy(SiO<sub>2</sub>)/s.

Il est connu que la désexcitation des ions Ce<sup>3+</sup> peut se faire vers deux niveaux fondamentaux à l'origine de l'émission autour de 450 nm [21]. Pour un débit de dose donné, la **Figure 33.b** montre un exemple de spectre de RL où on distingue deux pics centrés à 444 et 484 nm, lesquels

sont dus à la relaxation radiative depuis les états 5d vers les niveaux  $^2F_{7/2}$  et  $^2F_{5/2}$  des ions  $Ce^{3+}$  respectivement.

La **Figure 33.c** présente le spectre de radioluminescence du verre de silice codopé Ce/Tb. On vérifie que ce spectre correspond bien à la superposition du spectre de RL des ions  $Ce^{3+}$  et de celui des ions  $Tb^{3+}$ .



**Figure 34** : Spectres normalisés de RL ( $\dot{D} = 7,3$  Gy/s) et de PL ( $\lambda_{exc} = 225$  et  $314$  nm) d'un barreau de silice codopé Ce/Tb.

La **Figure 34** présente le spectre de radioluminescence sous rayon X (pour un débit de dose  $\dot{D} = 7,3$  Gy( $SiO_2$ )/s) et les spectres de photoluminescence pour le barreau codopé Ce/Tb sous excitation laser à 225 et 314 nm. Le spectre de RL, constitué de la superposition de l'émission des ions  $Ce^{3+}$  et  $Tb^{3+}$ , ressemble fortement au spectre de PL sous excitation à 314 nm, à ceci près qu'il laisse apparaître les transitions depuis les niveaux  $^5D_3$  et  $^5D_4$  des ions  $Tb^{3+}$ . Sous excitation à 314 nm, nous avons vu que le spectre de PL était privé de l'émission des niveaux  $^5D_3$  à cause d'un transfert probable depuis des défauts de la silice vers les niveaux  $^5D_4$  et aussi à cause d'une réabsorption du signal de faible longueur d'onde par les ions  $Ce^{3+}$  (voir I.3.d).

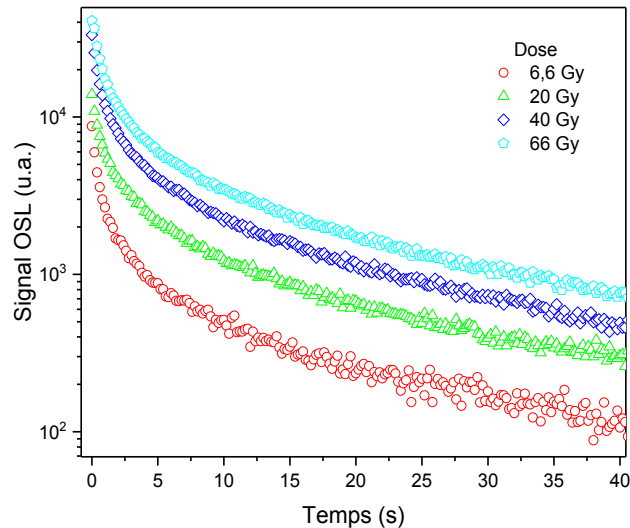
Sous rayonnement X, les ions  $Ce^{3+}$  et  $Tb^{3+}$  sont excités après une cascade de relaxations non-radiatives à travers des niveaux pièges peu profonds, ce qui permet de nourrir les niveaux  $^5D_3$  et  $^5D_4$  des ions  $Tb^{3+}$  et c'est pour cela que nous observons toutes les émissions.

## IV.2-Luminescence optiquement stimulée

### IV.2.a Linéarité du signal d'OSL

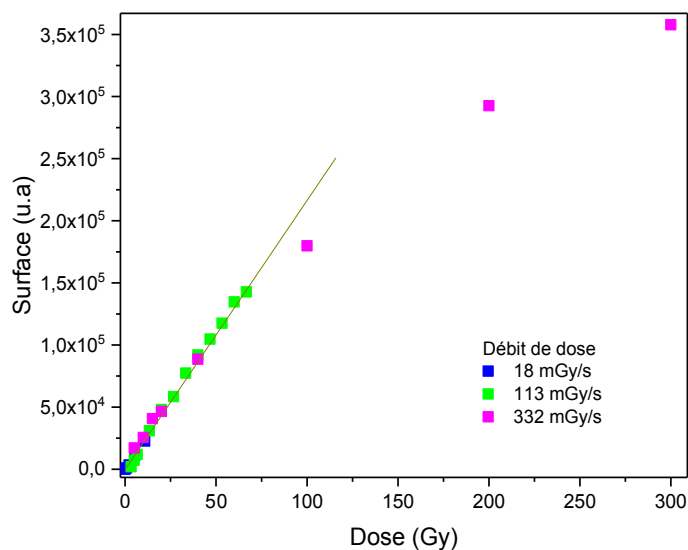
Lors de l'irradiation X, il y a création de paires électrons-trous. Une partie de ces charges est captée par des niveaux pièges plus ou moins profonds. Ces niveaux pièges peuvent être associés soit à des défauts de la silice, soit à des ions  $Ce^{4+}$ . Après l'irradiation, les électrons ou les trous stockés dans des pièges les plus profonds peuvent être excités vers la bande de conduction ou

vers la bande de valence, respectivement, sous l'effet d'une stimulation optique. Ces charges libérées se recombinent ensuite au niveau des centres émetteurs que sont  $Ce^{3+}$  et  $Tb^{3+}$ , en émettant un signal optique [49].



**Figure 35 :** Courbes de décroissance du signal OSL pour différentes doses de rayons X accumulées ( $\dot{D} = 113 \text{ mGy}(\text{SiO}_2)/\text{s}$ ).

Pour différentes doses de rayons X et une stimulation optique à 660 nm, les signaux instantanés d'OSL de l'échantillon codopé Ce/Tb ont été collectés à travers un filtre sélectif à 450 nm, 2 s après la fin de l'irradiation. En **Figure 35**, comme on s'y attend, on remarque que l'intensité du signal OSL est d'autant plus importante que le temps d'irradiation augmente, à cause de l'augmentation du nombre des électrons piégés.



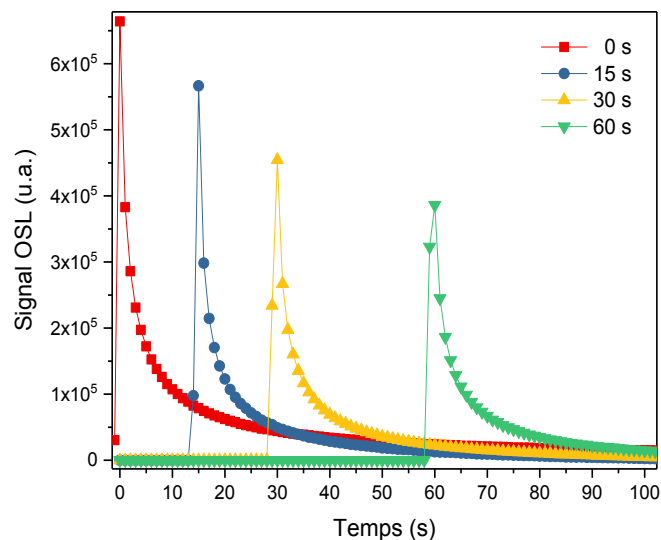
**Figure 36 :** Signal d'OSL intégré pour différents débits de dose ( $\text{SiO}_2$ ).

La **Figure 36** illustre le signal d'OSL intégré sur le temps en fonction de la dose accumulée, pour des doses comprises entre 0,8 et 300 Gy(SiO<sub>2</sub>). Pendant le déclenchement du laser, le signal d'OSL instantané a été intégré jusqu'à la stabilisation du signal après soustraction du bruit de fond. Ce signal OSL intégré reste proportionnel à la dose jusqu'à environ 66 Gy(SiO<sub>2</sub>), indépendamment du débit de dose. Dans la gamme entre 66 et 300 Gy(SiO<sub>2</sub>), le signal a un comportement non linéaire, mais la saturation n'est pas atteinte.

#### IV.2.b Fading du signal d'OSL

Un phénomène important pour la dosimétrie OSL est le *fading* (en français, « effacement »). Il s'agit du dépeuplement thermique des niveaux pièges à température ambiante, ce qui impacte évidemment les résultats de l'OSL. Autrement dit, les électrons piégés dans des niveaux peu profonds peuvent être libérés thermiquement pour se recombinaison ensuite avec les trous, et ce avant toute stimulation optique.

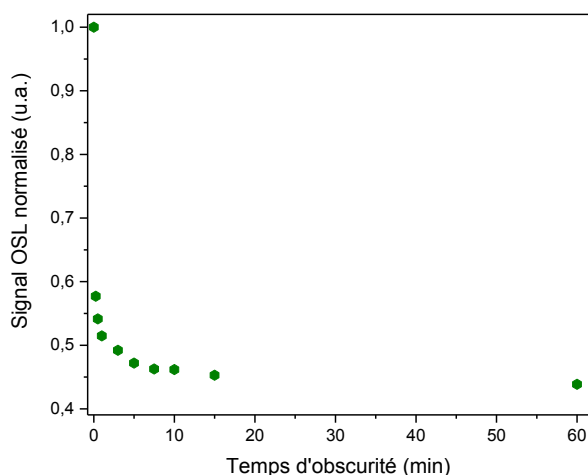
La **Figure 37** présente un exemple du signal OSL à température ambiante, pour une dose de 664 Gy(SiO<sub>2</sub>), en fonction du temps. On observe que le maximum de ce signal OSL diminue quand le délai entre la fin de l'irradiation et le début de la stimulation optique (temps d'obscurité) augmente.



**Figure 37 :** Signal d'OSL pour différents délais entre la fin de l'irradiation X et le début de la stimulation optique.

Nous avons étudié ce *fading* pour une dose donnée. Sur la **Figure 38** est représentée l'aire normalisée sous le signal OSL en fonction du temps d'obscurité. Après sept minutes, une perte de signal d'environ 55 % se produit. Ensuite, le signal décroît très lentement, ce qui veut dire que le dépeuplement thermique de la très grande majorité des niveaux pièges à température ambiante est terminé. On peut dire que ce résultat est en bon accord avec le *fading* d'un verre de silice dopé cérium, précédemment mesuré dans l'équipe [47]. En effet, le verre dopé cérium avait montré un *fading* de 53 % après six minutes. On peut donc en déduire que les positions

énergétiques des niveaux pièges peu profonds sont similaires dans le verre codopé CeTb et dans celui dopé au cérium seul.

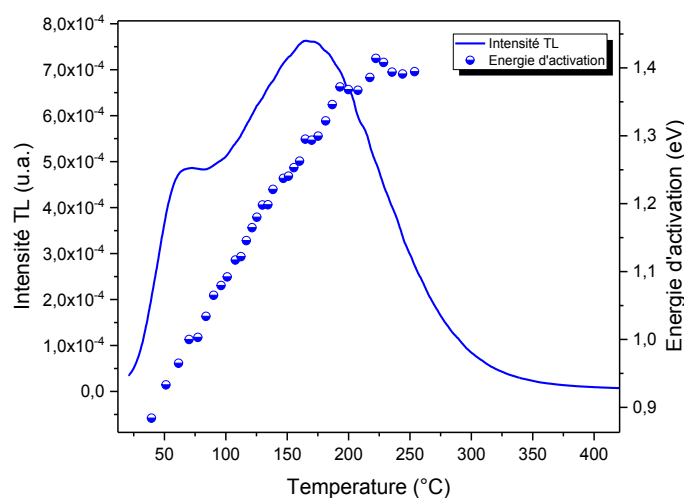


**Figure 38** : Signal d'OSL intégré en fonction de temps d'obscurité.

### IV.3-Thermoluminescence

#### IV.3.a Thermogramme et énergie d'activation

Pour les mesures de thermoluminescence, réalisées à InPhyNi, des irradiations X ont été effectuées à température ambiante dans l'air. Le faisceau de rayons X a été calibré à l'aide d'une chambre d'ionisation. Deux minutes après la fin de l'irradiation, l'échantillon est chauffé avec une vitesse constante de 1 K/s tandis que le signal de thermoluminescence est collecté par un photomultiplicateur entre la température ambiante et 275°C.

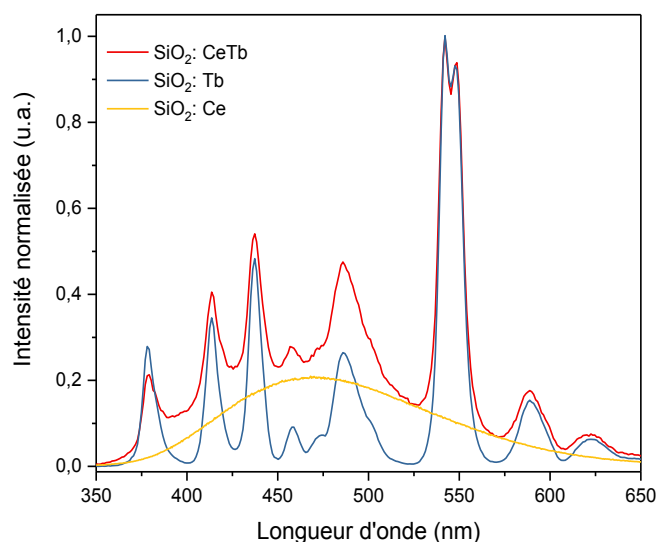


**Figure 39** : Thermogramme d'un barreau codopé Ce/Tb obtenu après irradiation X (100 Gy) et énergie d'activation de l'échantillon.



Le thermogramme d'un barreau de silice codopé Ce/Tb est présenté sur la **Figure 39**. On y voit deux larges bandes situées à 70°C et 170°C. En utilisant la méthode *Initial rise*, les énergies d'activation des porteurs ont été déterminées en fonction de la température. La distribution des niveaux pièges est continue entre 0,88 eV et 1,42 eV. Ce continuum de défauts est caractéristique d'une matrice amorphe. Cependant, on peut distinguer les principaux niveaux pièges qui participent à l'émission optique sous stimulation thermique et qui correspondent aux températures des maxima : ces pièges sont situés à 1 eV et 1,3 eV sous la bande de conduction. En utilisant la même méthode (*Initial rise*) pour un échantillon dopé Ce, des travaux antérieurs ont montré une distribution continue avec des niveaux pièges principaux situés à 1 eV et 1,35 eV sous la bande de conduction, correspondant aux maxima du thermogramme observés à 69°C et 197°C. Dans le cas du codopage, les principaux niveaux pièges qui participent à l'émission optique sont par conséquent positionnés à la même profondeur que dans les verres dopés cérium.

#### IV.3.b Spectres de thermoluminescence



**Figure 40** : Spectres de TL de barreaux de silice dopés Ce, Tb et codopé Ce/Tb après irradiation X (dose de 438 Gy(SiO<sub>2</sub>)).

Les spectres de TL pour les barreaux de silice dopés cérium seul, terbium seul et codopé Ce/Tb sont présentés en **Figure 40**. Pour le verre de silice dopé Tb, le spectre de TL présente un profil typique de l'émission des ions Tb<sup>3+</sup> dans un verre à base de silice. De même, pour le verre dopé cérium, le spectre de TL présente un profil typique de l'émission des ions Ce<sup>3+</sup> dans un verre à base de silice. Enfin, concernant le verre codopé Ce/Tb, le spectre de TL correspond bien à la superposition des émissions de luminescence des ions Ce<sup>3+</sup> et Tb<sup>3+</sup>. En comparant ces spectres de TL pour les trois échantillons avec les spectres d'émission sous excitation à 225 nm (**Figure 9**), à 314 nm (**Figure 10**) et le spectre de RL sous rayons X pour un débit de dose de 7,3 Gy(SiO<sub>2</sub>)/s (**Figure 33**), on remarque que tous sont similaires, avec les mêmes positions spectrales. Par contre, les intensités des pics ne sont pas les mêmes.

Pour essayer de comprendre la différence des intensités entre les spectres de PL, de RL et de TL, on a divisé l'intensité de la bande située à 439 nm (niveau d'énergie  $^5D_3$  de  $Tb^{3+}$ ) par celle de la bande à 544 nm (niveau d'énergie  $^5D_4$  de  $Tb^{3+}$ ). Pour le verre de silice codopé Ce/Tb, on a divisé l'intensité maximale de la bande située à 469 nm (niveau d'énergie  $5d$  du  $Ce^{3+}$ ) par celle de la bande à 544 nm (niveau d'énergie  $^5D_4$  du  $Tb^{3+}$ ). On a suivi la variation de ces rapports d'intensités sous les différents processus d'excitation dans le **Tableau 4**.

	Thermoluminescence	Radioluminescence	Photoluminescence
<b>SiO<sub>2</sub>:Tb</b> <b>I(<math>^5D_3</math>)/I(<math>^5D_4</math>)</b>	48% 438 Gy	17% 7,3 Gy/s	18% $\lambda_{exc} = 225 \text{ nm}$
<b>SiO<sub>2</sub>:CeTb</b> <b>I(<math>^5D_3</math>)/I(<math>^5D_4</math>)</b>	32% 438 Gy	17% 7,3 Gy/s	18% $\lambda_{exc} = 225 \text{ nm}$
<b>SiO<sub>2</sub>:CeTb</b> <b>I(5d)/I(<math>^5D_4</math>)</b>	21% 438 Gy	15% 7,3 Gy/s	16% $\lambda_{exc} = 314 \text{ nm}$

**Tableau 4** : Rapports des intensités pour les différents spectres de PL, RL et TL.

Les rapports d'intensités d'émission sous rayonnement X (RL) et sous rayonnement UV (PL) de ces échantillons sont presque les mêmes quel que soit l'échantillon et quelles que soit les bandes considérées. Malgré les différents processus d'excitation entre la RL et la PL, on constate donc que les niveaux d'énergie impliqués dans l'émission se remplissent de la même façon. Par contre, les rapports d'intensités d'émission sont plus importants sous stimulation thermique (TL) que sous rayonnement X et UV. Les mécanismes associés à la RL et à la TL sont similaires dans la mesure où les électrons sont nécessairement excités vers la bande de conduction de la silice. Cependant, dans le cas de la TL, il est possible que le chauffage de l'échantillon favorise les processus non-radiatifs (via des phonons), et ce particulièrement pour les niveaux  $^5D_4$ . Une autre hypothèse vient du *fading* qui intervient forcément lors des mesures de TL puisque la stimulation thermique n'est produite que plusieurs minutes après l'irradiation X tandis que les processus RL et PL sont instantanés. Dès lors, on ne peut pas exclure que ce phénomène de fading affecte davantage les niveaux  $^5D_4$  que les niveaux  $^5D_3$ .

## V-Conclusion

Des verres de silice dopés terbium seul et codopés par des ions terbium et cérium ont été caractérisés par spectrométrie d'absorption, de photoluminescence et Raman. Les spectres enregistrés ont démontré l'existence des ions  $Tb^{3+}$  et  $Ce^{3+}$  dans le verre codopé ainsi que l'existence de  $Tb^{3+}$  dans le verre dopé terbium seul.

A partir des résultats d'émission et des durées de vie, on a pu tracer un diagramme énergétique des transitions électroniques pour les ions  $Ce^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$  en y ajoutant certains défauts de la silice.

Avant et après irradiation, nous avons obtenu sensiblement les mêmes spectres Raman, d'absorption et de photoluminescence pour le verre codopé Ce/Tb. Pour le verre dopé Tb, au contraire, après irradiation X à 1 MGy( $SiO_2$ ), le spectre d'absorption est légèrement altéré, avec notamment l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption, assignée à une transition de l'ion  $Tb^{4+}$ . En PL, après 1 MGy( $SiO_2$ ), une nouvelle bande d'émission centrée à 650 nm est apparue, qui est associée à la formation des défauts de types NBOHC. Cette bande des défauts NBOHC est inexistante dans l'échantillon codopé après irradiation. Ceci signifie que le cérium joue un rôle très important dans la silice où il protège la matrice de la création de certains défauts sous irradiation.

Les mesures dosimétriques réalisées sous rayons X sur un barreau codopé Ce/Tb donnent des résultats prometteurs. Tout d'abord, la réponse de RL reste linéaire dans la gamme des débits de dose explorée, comprise entre 13,3  $\mu Gy/s$  et 7,3 Gy( $SiO_2$ )/s. Ce résultat est très intéressant car la reproductibilité est excellente et la plage de linéarité plus vaste que celle rapportée avec certaines fibres de silice dopées cérium seul. Le spectre de RL correspond bien à la superposition des spectres d'émission sous rayonnement X des ions  $Ce^{3+}$  et des ions  $Tb^{3+}$ . Le signal OSL intégré reste proportionnel à la dose jusqu'à 66 Gy environ, indépendamment du débit de dose. Au-delà de 66 Gy, nous obtenons un comportement non-linéaire du signal OSL, mais celui-ci reste exploitable au moins jusqu'à 300 Gy. D'autre part, nous avons montré qu'un *fading* se produit fortement pendant les sept premières minutes (perte de signal d'environ 55 %), après quoi le signal se stabilise. Il conviendra donc, lors de l'utilisation de ce matériau codopé Ce/Tb dans un dosimètre OSL, de prendre en compte ce phénomène de *fading*.

Par ailleurs, une comparaison des spectres de RL, de PL sous excitation UV et de TL met en évidence des niveaux d'énergie identiques dans les trois processus. Cependant, en PL sous excitation non-résonante, on observe l'effacement des bandes d'émissions  $^5D_3$  de  $Tb^{3+}$ , ce qui peut être expliqué par un transfert d'énergie depuis des défauts profonds de la silice et aussi, dans le cas du codopage, par l'absorption de  $Ce^{3+}$ . Cet effacement n'est jamais observé en RL ou en TL, donc lorsque le remplissage des niveaux de  $Tb^{3+}$  se fait à partir de défauts moins profonds.

Le thermogramme d'un verre de silice codopé Ce/Tb est caractérisé par deux larges bandes situées à 70°C et 170°C. Ces bandes correspondent aux principaux niveaux pièges qui participent à l'émission lumineuse sous stimulation thermique (ou optique) et qui sont situés à

1 eV et 1,3 eV sous la bande de conduction de la silice. Ces pièges sont plus ou moins identiques à ceux d'un verre dopé Ce seul.

---

*Références du chapitre 3*

---

- [1] F. Xiao, Y. N. Xue, Y. Y. Ma, and Q. Y. Zhang, “Ba<sub>2</sub>Ca(B<sub>3</sub>O<sub>6</sub>)<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>: A potential tunable blue–white–red phosphors for white light-emitting diodes,” *Physica B Condens. Matter*, vol. 405, no. 3, pp. 891–895, 2010.
- [2] C. Duan, Z. Zhang, S. Rösler, A. Delsing, “Preparation, characterization and photoluminescence properties of Tb<sup>3+</sup>-, Ce<sup>3+</sup>-, and Ce<sup>3+</sup>/Tb<sup>3+</sup>-activated RE<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>N<sub>6</sub>C (RE = Lu, Y, and Gd) phosphors,” *Chem. Mater.*, vol. 23, no. 7, pp. 1851–1861, 2011.
- [3] P. Urquhart, “Review of rare earth doped fibre lasers and amplifiers,” *IEE Proc. J*, vol. 135, no. 6, pp. 385–407, 1988.
- [4] J. Yongchao, H. Qiao, Y. Zheng, N. Guo, and H. You, “Synthesis and photoluminescence properties of Ce<sup>3+</sup>- and Eu<sup>2+</sup>-activated Ca<sub>7</sub>Mg(SiO<sub>4</sub>)<sub>4</sub> phosphors for solid state lighting,” *Phys. Chem. Chem. Phys*, vol. 14, no. 10, pp. 3537–3542, 2011.
- [5] R. Reisfeld, A. Patra, G. Panczer, and M. Gaft, “Spectroscopic properties of cerium in sol-gel glasses,” *Opt. Mater.*, vol. 13, no. 1, pp. 81–88, 1999.
- [6] Y. Yao, L. Liu, Y. Zhang, D. Chen, Y. Fang, and G. Zhao, “Optical properties of Ce<sup>3+</sup> doped fluorophosphates scintillation glasses,” *Opt. Mater.*, vol. 51, pp. 94–97, 2016.
- [7] S. D. Cheng, C. H. Kam, and S. Buddhudu, “Enhancement of green emission from Tb<sup>3+</sup>:GdOBr phosphors with Ce<sup>3+</sup> ion co-doping,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 36, no. 5–6, pp. 1131–1137, 2001.
- [8] Q. Chen, J. Ding, G. Yao, H. Lin, C. Li, and Y. Zhou, “Spectroscopic properties of Ce<sup>3+</sup>/Tb<sup>3+</sup> co-doped high silica scintillating glass,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 473, pp. 54–58, 2017.
- [9] Q. Li, X. Zhang, L. Jiang, S. Zhu, H. Tang, and W. Zhang, “Luminescence properties and energy transfer investigations of Ce<sup>3+</sup> singly doped and Ce<sup>3+</sup>/Tb<sup>3+</sup> codoped Na<sub>3</sub>LuSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> phosphors,” *Opt. Mater.*, vol. 88, pp. 313–319, 2019.
- [10] W. Lu, N. Guo, Y. Jia, Q. Zhao, W. Lv, M. Jiao, B. Shao, and H. You, “Tunable color of Ce<sup>3+</sup>/Tb<sup>3+</sup>/Mn<sup>2+</sup>-coactivated CaScAlSiO<sub>6</sub> via energy transfer: a single-component red/white-emitting phosphor,” *Inorg. Chem.*, vol. 52, no. 6, pp. 3007–3012, 2013.
- [11] H. El Hamzaoui, M. Bouazaoui, and B. Capoen, “Raman investigation of germanium- and phosphorus-doping effects on the structure of sol-gel silica-based optical fiber preforms,” *J. Mol. Struct.*, vol. 1099, pp. 77–82, 2015.
- [12] X. Palo and H. Road, “Vibrational dynamics in <sup>30</sup>Si-substituted vitreous SiO<sub>2</sub>,” *Phys. Rev. B*, vol. 27, no. 10, p. 6199, 1983.

- [13] M. Ivanda, W. Kiefer, and M. Ivanda, “Raman spectroscopy on SiO<sub>2</sub> glasses sintered from nanosized particles Raman spectroscopy on SiO<sub>2</sub> glasses sintered from nanosized particles,” *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 322, no. 1–3, pp. 46–52, 2003.
- [14] F. L. Galeener and G. Lucovsky, “Longitudinal optical vibrations in glasses: GeO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub>,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 37, no. 22, p. 1476, 1976.
- [15] G. S. Henderson, D. R. Neuville, B. Cochain, and L. Cormier, “The structure of GeO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> glasses and melts : a Raman spectroscopy study,” *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 355, no. 8, pp. 468–474, 2009.
- [16] J. Nedelec, M. Bouazaoui, and S. Turrell, “Raman spectroscopic investigations of Mn<sup>2+</sup> doping effects on the densification of acid-catalyzed silica xerogels,” *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 243, no. 2–3, pp. 209–219, 1999.
- [17] R. Shuker and R. W. Gammon, “Raman-Scattering Selection-Rule Breaking and the Density of States in Amorphous Materials,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 25, no. 4, pp. 222–225, 1970.
- [18] G. E. Walrafen, Y. C. Chu, and M. S. Hokmabadi, “Raman spectroscopic investigation of irreversibly compacted vitreous silica,” *Chem. Phys.*, vol. 92, no. 12, pp. 6987–7002, 1990.
- [19] W. Chewpraditkul, Y. Shen, D. Chen, A. Beitlerova, and M. Nikl, “Luminescence of Tb<sup>3+</sup>-doped high silica glass under UV and X-ray excitation,” *Opt. Mater.*, vol. 35, no. 3, pp. 426–430, 2013.
- [20] G. E. Malashkevich, G. I. Semkova, A. P. Stupak, and A. V. Sukhodolov, “Silica gel glasses with a high efficiency of luminescence sensitization in the Ce<sup>3+</sup>–Tb<sup>3+</sup> system,” *Phys. Solid State*, vol. 46, no. 8, pp. 1386–1392, 2004.
- [21] H. El Hamzaoui, B. Capoen, N. Al Helou, G. Bouwmans, Y. Ouerdane, A. Boukenter, S. Girard, C. Marcandella, O. Duhamel, G. Chadeyron, R. Mahiou, and M. Bouazaoui, “Cerium-activated sol-gel silica glasses for radiation dosimetry in harsh environment,” *Mater. Res. Express*, vol. 3, no. 4, p. 46201, 2016.
- [22] O. Humbach, H. Fabian, U. Grzesik, U. Haken, “Analysis of OH absorption bands in synthetic silica,” *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 203, pp. 19–26, 1996.
- [23] R. F. Wei, H. Zhang, F. Li, and G. Guo, “Blue-white-green tunable luminescence of Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> co-doped Sodium silicate glasses for white LEDs,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 95, no. 1, pp. 34–36, 2012.
- [24] Y. Zhang, G. Li, D. Geng, M. Shang, C. Peng, “Color-tunable emission and energy transfer in Ca<sub>3</sub>Gd<sub>7</sub>(PO<sub>4</sub>)(SiO<sub>4</sub>)<sub>5</sub>O<sub>2</sub>:Ce<sup>3+</sup>/Tb<sup>3+</sup>/Mn<sup>2+</sup> phosphors,” *Inorg. Chem.*, vol. 51, no. 21, pp. 11655–11664, 2012.
- [25] A. J. Silversmith, D. M. Boye, K. S. Brewer, and C. E. Gillespie, “<sup>5</sup>D<sub>3</sub>→<sup>7</sup>F<sub>J</sub> emission in terbium-doped sol-gel glasses,” *J. Lumin.*, vol. 121, no. 1, pp. 14–20, 2006.

- [26] C. S. Stan, N. Marcotte, M. S. Secula, and M. Popa, “Luminescent xerogels obtained through embedding Tb (III) and Eu (III) complexes in silica matrix,” *Opt. Mater.*, vol. 35, no. 9, pp. 1741–1747, 2013.
- [27] N. V Gaponenko, O. V Sergeev, V. E. Borisenko, J. C. Pivin, and P. Skeldon, “Terbium photoluminescence in polysiloxane films,” *J. Lumin.*, vol. 81, no. 3, pp. 191–193, 2001.
- [28] Nissrine Al Helou, “Etude de verres pour la dosimétrie fibrée de rayonnements ionisants,” *Univ. Lille, Fr.*, 2018.
- [29] H. Lin, G. Zhang, P. A. Tanner, and H. Liang, “VUV–Vis luminescent properties of BaCaBO<sub>3</sub>F doped with Ce<sup>3+</sup> and Tb<sup>3+</sup>,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 24, pp. 12769–12777, 2013.
- [30] C. Armellini, M. Ferrari, M. Montagna, G. Pucker, C. Bernard, and A. Monteil, “Terbium (III) doped silica-xerogels: effect of aluminium (III) co-doping,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 245, no. 1–3, pp. 115–121, 1999.
- [31] R. S. Brown, W. S. Brocklesby, W. L. Barnes, and J. E. Townsend, “Cooperative energy transfer in silica fibres doped with ytterbium and terbium,” *J. Lumin.*, vol. 63, no. 1–2, pp. 1–7, 1995.
- [32] Y. Sakurai, K. Nagasawa, H. Nishikawa, and Y. Ohki, “Point defects in high purity silica induced by high-dose gamma irradiation,” *J. Appl. Phys.*, vol. 75, no. 3, pp. 1372–1377, 1994.
- [33] N. Rakov, W. B. Lozano, E. L. Falcão-filho, R. B. Guimarães, G. S. Maciel, and C. B. de Araújo, “Three- and four-photon excited upconversion luminescence in terbium doped lutetium silicate powders by femtosecond laser irradiation,” *Opt. Mater. Express*, vol. 3, no. 11, pp. 413–419, 2013.
- [34] G. E. Walrafen, M. S. Hokmabadi, N. C. Holmes, W. J. Nellis, “Raman spectrum and structure of silica aerogel,” *J. Chem. Phys.*, vol. 82, no. 5, pp. 2472–2476, 1985.
- [35] H. Ebendorff-Heidepriem and D. Ehrt, “Formation and UV absorption of cerium, europium and terbium ions in different valencies in glasses,” *Opt. Mater.*, vol. 15, no. 1, pp. 7–25, 2000.
- [36] A. Vedda, M. Martini, M. Nikl, E. Mihokova, K. Nitsch, N. Solovieva, “Optical absorption and thermoluminescence of Tb<sup>3+</sup>-doped phosphate scintillating glasses,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 14, no. 32, p. 7417, 2002.
- [37] S. Munekuni, T Yamanaka, Y. Shimogaichi, R. Tohmon, Y. Ohki, K. Nagasawa, and Y. Hama, “Various types of nonbridging oxygen hole center in high-purity silica glass,” *J. Appl. Phys.*, vol. 68, no. 3, pp. 1212–1217, 1990.

- [38] Y. Sakurai, K. Nagasawa, H. Nishikawa, and Y. Ohki, “Characteristic red photoluminescence band in oxygen-deficient silica glass,” *J. Appl. Phys.*, vol. 86, no. 1, pp. 370–373, 1999.
- [39] R. K. Verma, K. Kumar, and S. B. Rai, “Inter-conversion of  $Tb^{3+}$  and  $Tb^{4+}$  states and its fluorescence properties in MO- $Al_2O_3:Tb$  (M=Mg, Ca, Sr, Ba ) phosphor materials,” *Solid State Sci.*, vol. 12, pp. 1146–1151, 2010.
- [40] K. E. Mattsson, “Photo darkening of rare earth doped silica,” *Opt. Express*, vol. 19, no. 21, pp. 9940–9946, 2011.
- [41] M. Engholm, P. Jelger, F. Laurell, and L. Norin, “Improved photodarkening resistivity in ytterbium-doped fiber lasers by cerium codoping,” *Opt. Lett.*, vol. 34, no. 8, pp. 1285–1287, 2009.
- [42] M. Vivona, “Radiation hardening of rare-earth doped fiber amplifiers,” *Univ. Jean Monnet Saint Etienne*.
- [43] L. Skuja, “Optically active oxygen-deficiency-related centers in amorphous silicon dioxide,” *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 239, no. 1–3, pp. 16–48, 1998.
- [44] A. Alessi, S. Girard, M. Cannas, S. Agnello, A. Boukenter, and Y. Ouerdane, “Influence of drawing conditions on the properties and radiation sensitivities of pure-silica-core optical fibers,” *J. Light. thechnology*, vol. 30, no. 11, pp. 1726–1732, 2012.
- [45] C. Martinet, V. Martinez, C. Coussa, B. Champagnon, and M. Tomozawa, “Radial distribution of the fictive temperature in pure silica optical fibers by micro-Raman spectroscopy,” *J. Appl. Phys.*, vol. 103, no. 8, p. 83506, 2008.
- [46] M.C. Azna, C. E. Andersen, L. Bøtter-Jensen, S. Å. J. Bäck, S. Mattsson, F. Kjær-Kristoffersen, and J. Medin, “Real-time optical-fibre luminescence dosimetry for radiotherapy : physical characteristics and applications in photon beams,” *Phys. Med. Biol.*, vol. 49, no. 9, pp. 1655–1669, 2004.
- [47] N. Al Helou, H. El Hamzaoui, B. Capoen, G. Bouwmans, A. Cassez, Y. Ouerdane, A. Boukenter, S. Girard, S. Member, G. Chadeyron, R. Mahiou, and M. Bouzaoui, “Radioluminescence and optically stimulated luminescence responses of a cerium-doped sol-gel silica glass under X-Ray beam irradiation,” *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, vol. 65, no. 8, pp. 1591–1597, 2018.
- [48] M. Fasoli, N. Chiodini, A. Lauria,, and A. Vedda, “Effect of deep traps on the optical properties of  $Tb^{3+}$  doped sol-gel silica,” *Phys. status solidi c*, vol. 4, no. 3, pp. 1056–1059, 2007.
- [49] J. C. Polf, E. G. Yukihara, M. S. Akselrod, and S. W. S. McKeever, “Real-time luminescence from  $Al_2O_3$  fiber dosimeters,” *Radiat. Meas.*, vol. 38, no. 2, pp. 227–240, 2004.



# Chapitre 4

## *Verres et fibres de silice codopés Ce/Cu*

### *Sommaire*

I Analyse spectroscopique des <b>massifs</b> de SiO <sub>2</sub> purs et codopés Ce/Cu	<b>107</b>
I.1 Avant irradiation X	107
I.1.1 Spectroscopie Raman	107
I.1.2 Spectroscopie d'absorption	109
I.1.3 Spectroscopie de photoluminescence	111
I.1.3.a Spectres de photoluminescence : décompositions des bandes	111
I.1.3.b Rendement quantique de photoluminescence	112
I.1.3.c Déclin de photoluminescence	113
I.1.3.d Diagramme d'énergie des ions Ce <sup>3+</sup> et Cu <sup>+</sup>	114
I.2 Après irradiation X à 1 MGy(SiO <sub>2</sub> )	115
I.2.1 Spectroscopie Raman	115
I.2.2 Spectroscopie d'absorption	116
I.2.3 Spectroscopie et déclin de photoluminescence	117
II- Analyse spectroscopique des <b>barreaux</b> de SiO <sub>2</sub> codopés Ce/Cu	<b>119</b>
II.1 Avant irradiation X	119
II.1.1 Spectroscopie d'absorption	119
II.1.2 Spectroscopie et déclin de photoluminescence	120
II.2 Après irradiation X à 50 kGy(SiO <sub>2</sub> ) et 1 MGy(SiO <sub>2</sub> )	122
II.2.1 Spectroscopie d'absorption	122
II.2.2 Spectroscopie de photoluminescence	123
III- Analyse spectroscopique des <b>fibres</b> de SiO <sub>2</sub> dopées Ce et codopées Ce/Cu	<b>124</b>
III.1 Fibre de silice dopée cérium	124
III.1.1 Spectroscopie Raman	124
III.1.2 Spectroscopie optique	125
III.2 Fibre de silice codopée cérium et cuivre (Photoluminescence)	127
III.2.1 Spectres de photoluminescence sous différentes excitations	127
III.2.2 Spectres d'excitation pour l'émission de Cu <sup>+</sup> et de Ce <sup>3+</sup>	128
III.2.3 Déclin de photoluminescence	129
IV Etude dosimétrique sous rayons X des barreaux et des fibres	<b>130</b>
IV.1 Mesures dosimétriques sous rayons X (LabHC) sur les barreaux de SiO <sub>2</sub> :CeCu	130
IV.1.1 Radioluminescence	130
IV.1.1.a Linéarité du signal de Radioluminescence	130
IV.1.1.b Spectres de radioluminescence	132

IV.1.2 Luminescence optiquement stimulée . . . . .	134
IV.1.2.a Linéarité du signal d'OSL : faibles et fortes doses. . . . .	134
IV.1.2.b Fading du signal d'OSL pour deux doses différentes. . . . .	135
IV.2 Mesures dosimétriques sous rayons X (InPhyNi) sur les barreaux de SiO <sub>2</sub> :Ce, SiO <sub>2</sub> :Cu et SiO <sub>2</sub> :CeCu . . . . .	137
IV.2.1 Radioluminescence. . . . .	138
IV.2.1.a Linéarité du signal de radioluminescence. . . . .	138
IV.2.1.b Spectres de radioluminescence. . . . .	140
IV.2.2 Luminescence optiquement stimulée . . . . .	142
IV.2.3 Thermoluminescence et énergies d'activation . . . . .	143
IV.3 Résultats préliminaires sur les fibres à cœur SiO <sub>2</sub> :Ce et SiO <sub>2</sub> :CeCu . . . . .	145
IV.3.1 Radioluminescence de la fibre à cœur SiO <sub>2</sub> :Ce . . . . .	146
IV.3.2 Radioluminescence de la fibre à cœur SiO <sub>2</sub> :CeCu . . . . .	147
V Conclusion	<b>149</b>
Références du chapitre 4	<b>151</b>

## Verres et fibres de silice codopés Ce/Cu

Les verres de silice dopés cérium (Ce) ou cuivre (Cu) constituent des candidats prometteurs pour la dosimétrie des rayonnements ionisants, ayant fait l'objet de travaux avec des configurations qui permettent la dosimétrie en temps réel et/ou à distance [1][2]. En effet, sous excitation UV ou sous rayonnement X, les verres dopés cérium ou cuivre présentent une large bande d'émission centrée dans le bleu et le vert, respectivement [3][4]. Comme l'activité optique des ions  $\text{Cu}^+$  et  $\text{Ce}^{3+}$  est importante, que la forme et la taille des verres de silice sont adaptables, de tels verres dopés Cu ou Ce ont été utilisés dans la fabrication de fibres scintillantes qui permettent d'effectuer la dosimétrie à distance. Les techniques optiques employées sont toujours la radioluminescence (RL) et la luminescence optiquement stimulée (OSL) [5][6][7].

L'ion  $\text{Cu}^+$  est particulièrement intéressant comme dopant dans la silice préparée par voie sol-gel car il présente un fort rendement quantique d'émission dans la région visible si le xérogel est densifié sous atmosphère neutre [8]. Malheureusement, après une exposition X à une dose de 50 kGy( $\text{SiO}_2$ ), un verre de silice dopé cuivre fait apparaître un effet de photo-noircissement. Or, même si le matériau reste sensible aux rayons X après noircissement, ce phénomène peut gêner la récupération du signal par la fibre [4]. Cet effet est dû à la formation de centres colorés radio-induits, tels que les défauts de type HC1, présentant des bandes d'absorption dans le domaine visible [9].

Un verre activé par du cérium est, quant à lui, plus résistant aux rayonnements ionisants par rapport à un verre de silice dopé Cu [3]. Ceci est en accord avec des études antérieures qui ont démontré l'efficacité du dopage Ce pour réduire la coloration due à la formation de défauts radio-induits dans des verres silicate [10][11][12]. Par ailleurs, nous avons montré l'effet bénéfique du cérium sur les matrices dopées Tb dans le chapitre précédent. Ainsi, pour bénéficier des performances scintillatrices de la silice dopée Cu sans l'inconvénient du noircissement, un codopage cuivre-cérium peut être une solution. De plus, la présence de deux types de centres luminescents émettant à des longueurs d'ondes différentes devrait étendre la gamme spectrale de luminescence et éventuellement l'adapter à la bande passante des détecteurs.

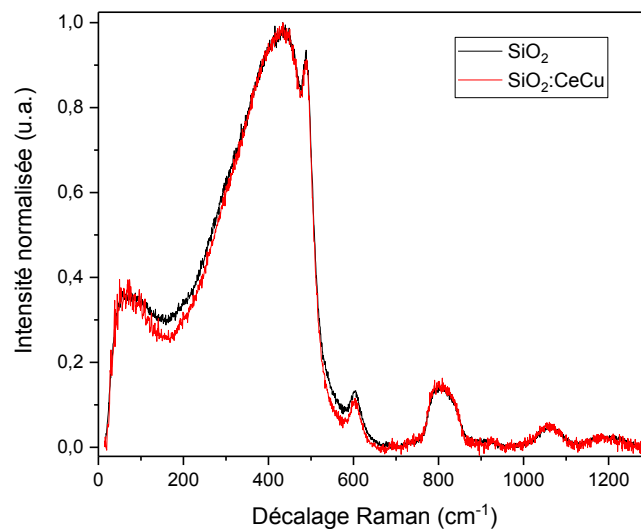
Ainsi, dans ce travail, des verres de silice (massifs, barreaux et fibres) codopés Cu/Ce ont été préparés en utilisant la technique sol-gel pour évaluer leurs propriétés optiques (absorption, photoluminescence) et la réponse de RL, d'OSL et de TL sous exposition aux rayons X.

## *I Analyse spectroscopique des massifs de SiO<sub>2</sub> purs et codopés Ce/Cu*

Dans cette partie, on compare les propriétés optiques et structurales des verres de silice pure avec celles du verre codopé au cuivre et au cérium avant et après irradiation 1 MGy(SiO<sub>2</sub>). Un parallèle sera fait également avec les travaux antérieurs de l'équipe sur les verres dopés Cu ou Ce. Les méthodes d'analyses spectroscopiques de ces matériaux sont toujours la spectrométrie Raman, la photoluminescence (PL, durée de vie, rendement quantique d'émission) et l'absorption.

### I.1 Avant irradiation X

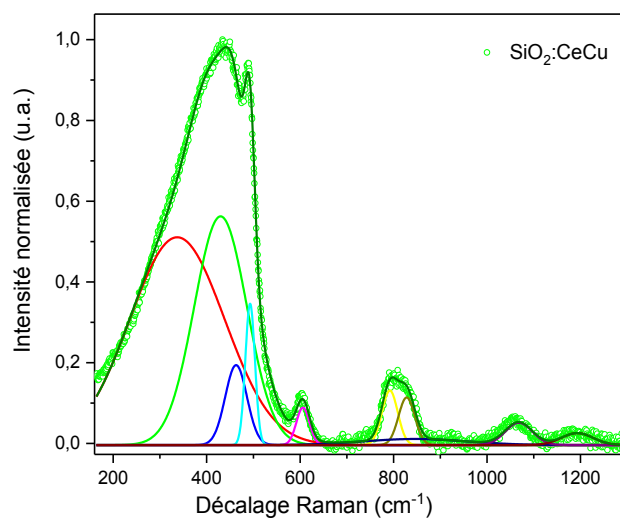
#### I.1.1 Spectroscopie Raman



**Figure 1 :** Spectres Raman d'un verre de silice non-dopé et d'un autre codopé Ce/Cu.

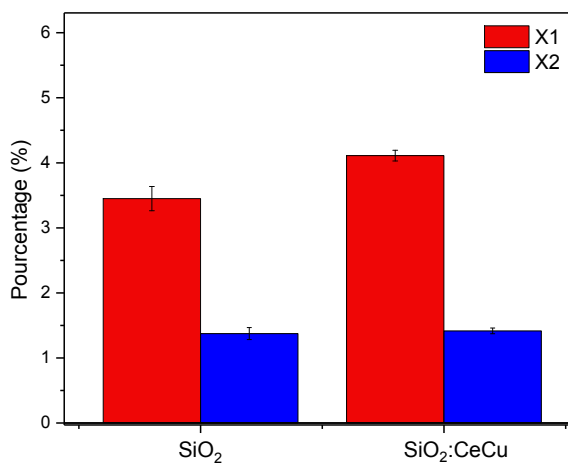
La **Figure 1** présente les spectres Raman d'un verre de silice pur et d'un verre codopé cuivre et cérium. Comme évoqué dans le chapitre 3, notre spectre Raman du verre de silice pure est similaire à ceux obtenus dans des études précédentes [13][14]. Par comparaison, le spectre du verre codopé présente de petites variations dans la zone des basses fréquences (pic de boson) et dans la zone connue sous le nom de « modes de défaut D<sub>1</sub> et D<sub>2</sub> ». On observe un creusement vers 165 cm<sup>-1</sup> que l'on peut expliquer par le rétrécissement d'une distribution : soit celle des tailles de domaines cohésifs (boson plus étroit), soit celle des angles Si-O-Si dans la structure de la silice.

Afin d'analyser les bandes de défauts D<sub>1</sub> et D<sub>2</sub>, les spectres ont été divisés par la contribution thermique  $n(\omega) + 1$ . Ensuite, la partie qui correspond aux basses fréquences (pic de boson) a été extraite et le reste du spectre Raman réduit a été décomposé en dix bandes gaussiennes (Voir **Figure 2**), dans la gamme 164-1300 cm<sup>-1</sup>, autour des mêmes fréquences que dans le chapitre 3.



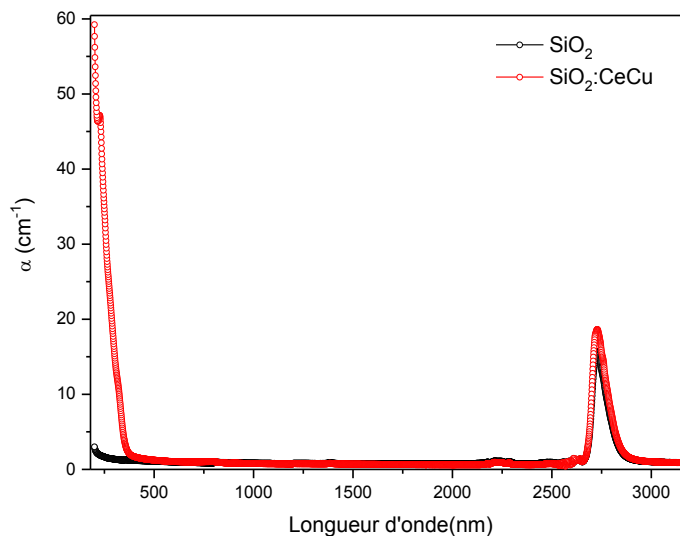
**Figure 2 :** Décomposition du spectre Raman réduit d'un verre de silice codopé Ce/Cu.

La **Figure 3** représente les aires relatives des bandes de défauts D<sub>1</sub> et D<sub>2</sub> dans le verre de silice pur et dans le verre codopé, calculées en utilisant le protocole détaillé dans le **chapitre 3**. Cette analyse montre que l'aire de la bande du défaut D<sub>2</sub> reste quasi identique pour les deux échantillons, tandis que l'aire relative de la bande du défaut D<sub>1</sub> a augmenté légèrement entre l'échantillon non dopé et le verre codopé Ce/Cu, ce qui semble montrer une légère augmentation des structures annulaires à quatre tétraèdres SiO<sub>4</sub> et donc une densification moins avancée de la silice.



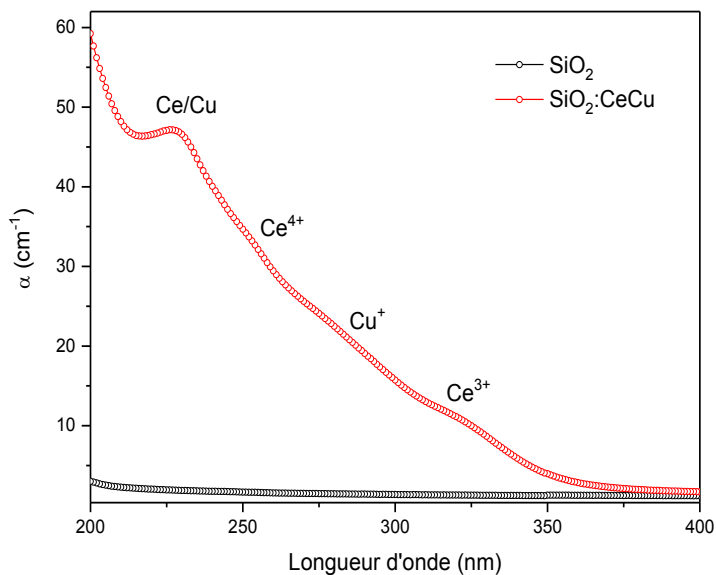
**Figure 3 :** Comparaison des aires normalisées des défauts D<sub>1</sub> et D<sub>2</sub>.

## I.1.2 Spectroscopie d'absorption



**Figure 4 :** Spectres d'absorption d'un verre de silice pur et d'un verre codopé Ce/Cu.

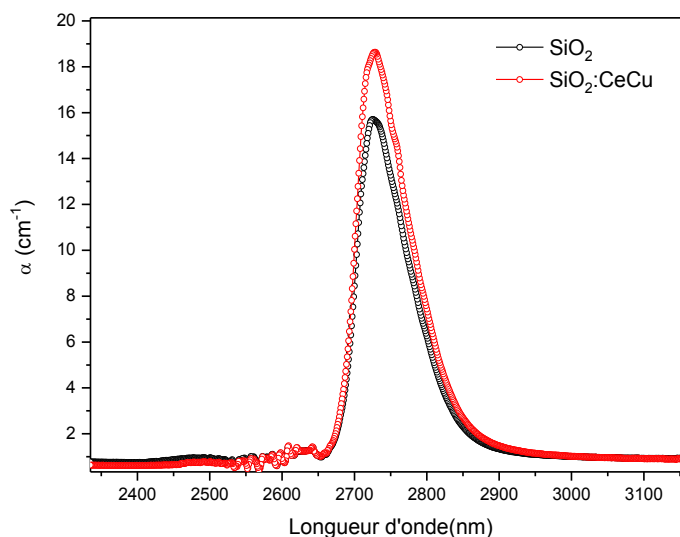
La **Figure 4** montre le spectre d'absorption du verre de silice non dopé et du verre de silice codopé cuivre et cérium, dans la gamme 200-3000 nm. L'échantillon  $\text{SiO}_2$  non dopé est transparent dans le domaine ultraviolet et visible. Par contre, le verre codopé présente une bande assez large dans le domaine ultraviolet entre 200 et 375 nm.



**Figure 5 :** Zoom sur la partie UV des spectres d'absorption. Identification des bandes associées aux ions  $\text{Cu}^+$  et  $\text{Ce}^{3+}$ .

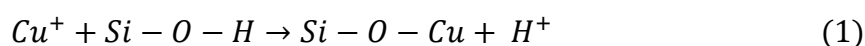
La **Figure 5** détaille la partie UV du spectre d'absorption du verre codopé Cu/Ce, où l'on devine 4 bandes aux alentours de 227 nm, 260 nm, 296 nm et 322 nm.

Le pic assez net autour de 227 nm n'a jamais été observé, ni dans des verres dopés Cu, ni dans ceux dopés Ce. Il doit donc être attribué à un effet du codopage Ce/Cu. Autrement dit, un tel défaut de la silice pourrait être associé à la rupture de certaines liaisons Si-O-Si lors de l'introduction concomitante des ions  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  et  $\text{Ce}^{4+}$ . La présence d'une bande d'absorption similaire a été rapportée dans le cas des verres en silice codopés Yb/Al [15]. Le léger épaulement vers 296 nm est attribué à la bande du cuivre monovalent  $\text{Cu}^+$  qui est due aux transitions  $3d^{10} \rightarrow 3d^9 4s$  [16]. L'épaulement vers 260 nm est dû à un transfert de charge des ligands  $\text{O}^{2-}$  vers la couche 4f des ions  $\text{Ce}^{4+}$ . Dans certains oxydes, il a été prouvé que la présence d'ions  $\text{O}^{2-}$  est à l'origine d'un transfert de charge vers les ions  $\text{Ce}^{4+}$  [17]. Dans les verres de silice très riches en oxygène, des ions  $\text{O}^{2-}$  et  $\text{O}^-$  peuvent être créés par le dopage et donnent lieu à ce transfert de charge. La bande observable à 322 nm est, quant à elle, attribuée à la transition 4f-5d des ions  $\text{Ce}^{3+}$  [18] [19].



**Figure 6 :** Zoom sur la partie infrarouge des spectres d'absorption

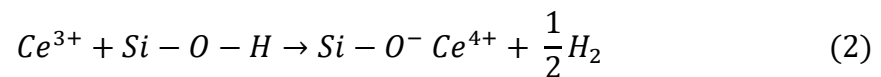
La **Figure 6** présente les spectres d'absorption dans le domaine IR pour le verre non dopé et le verre codopé. Les deux échantillons présentent une bande d'absorption relativement large centrée à 2725 nm, laquelle est attribuée aux liaisons Si-OH. La concentration de ces groupements OH, évaluée par le protocole détaillé dans le **chapitre 3**, passe de 680 ppm à 807 ppm avec le codopage. Cela est dû à la présence du cérium car il a été montré par ailleurs que la présence du cuivre dans le verre de silice fait diminuer la concentration des groupements – OH [9] *via* une réaction du type :



Dans une autre étude sur des gels dopés dans le sol, synthétisés avec du TMOS, il a été montré que la durée de densification de quelques gels dopés, c'est-à-dire la durée de recuit nécessaire

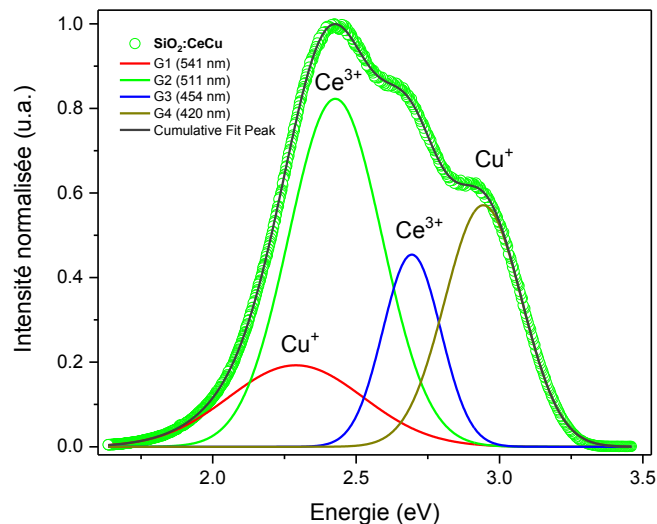
pour obtenir une structure vitreuse, est diminuée par dopage au cuivre tandis qu'elle est augmentée par le dopage au cérium [20]. Ainsi, le ralentissement de la densification dû à la présence du cérium peut expliquer une plus forte concentration en groupements OH dans le verre codopé. Cependant, on note une contradiction avec l'effet du cérium dans le cas de l'échantillon codopé Ce/Tb où la concentration en OH diminue.

Dans le cas du codopage Ce/Tb, il est alors possible que la concentration en ions  $Ce^{4+}$  soit augmentée par réaction des ions  $Ce^{3+}$  avec les groupements  $-OH$ , selon l'équation suivante :



### I.1.3 Spectroscopie de photoluminescence

#### I.1.3.a Spectres de photoluminescence : décompositions des bandes



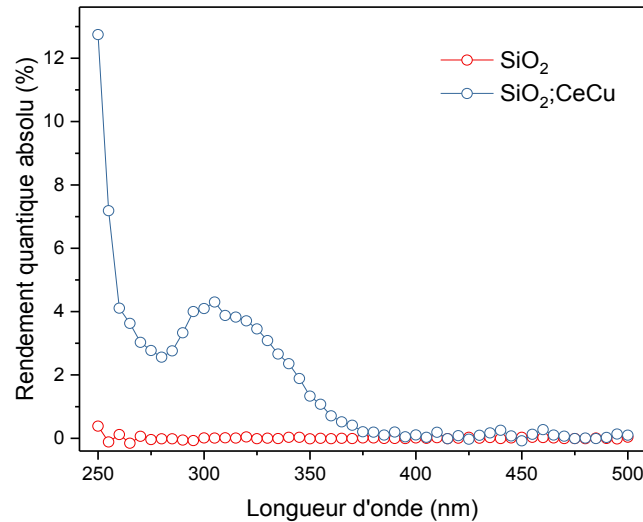
**Figure 7 :** Spectre d'émission du verre de silice codopé Ce/Cu sous excitation à 325 nm, décomposé en quatre gaussiennes.

Le spectre de PL de  $SiO_2$  codopé Cu/Ce, enregistré sous excitation à 325 nm, est représenté en **Figure 7**. Il peut être divisé en quatre composantes gaussiennes centrées respectivement sur 420 (2,95 eV), 454 (2,73 eV), 511 (2,43 eV) et 541 nm (2,29 eV). D'après les travaux précédents de notre équipe, on peut attribuer les bandes de PL centrées à 454 et 511 nm à la transition  $5d-4f$  autorisée des ions  $Ce^{3+}$  [18]. Le pic centré autour de 420 nm peut être attribué soit aux ions  $Cu^+$  dans un environnement à symétrie cubique, soit aux défauts de types ODC(II), ou encore à une combinaison des deux. Dans les échantillons dopés Cu seul, cette bande apparaît seulement pour les faibles concentrations en ions  $Cu^+$  [9]. La bande centrée autour de 541 nm est attribuée à l'émission de  $Cu^+$  dans une symétrie octaédrique distordue.



Etant donné que l'excitation à 325 nm est résonnante avec le niveau d'absorption de  $Ce^{3+}$ , cet ion est excité directement. Au contraire, pour la même excitation,  $Cu^+$  est excité d'une manière indirecte *via* les niveaux de  $Ce^{3+}$ .

### 1.1.3.b Rendement quantique de photoluminescence

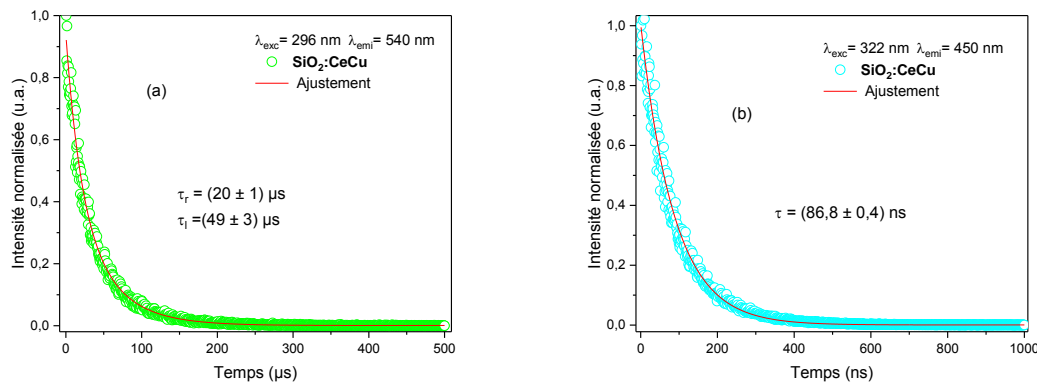


**Figure 8** : Spectres d'excitation du rendement quantique absolu de PL des échantillons SiO<sub>2</sub> et SiO<sub>2</sub>:CeCu.

Les rendements quantiques absolus de l'émission (PL-QY), représentés en **Figure 8** en fonction de la longueur d'onde d'excitation, ont été calculés par intégration spectrale du signal de PL. Ces rendements sont de 0,3 et 13 % sous excitation à 250 nm, pour des échantillons SiO<sub>2</sub> et SiO<sub>2</sub>:CeCu respectivement. Par ailleurs dans l'échantillon codopé, on mesure un maximum local de 4 % sous excitation à 305 nm. Cette bande large asymétrique correspond bien à l'absorption de  $Cu^+$  (300 nm) et de  $Ce^{3+}$  (325 nm). D'après les études précédentes, les PL-QY maximaux d'un verre dopé au cérium seul et d'un verre dopé au cuivre seul sont respectivement de 33% pour une excitation à 334 nm et de 40 % pour une excitation à 296 nm. On constate donc malheureusement une diminution du PL-QY dans le verre de silice codopé par rapport aux dopages à un seul ion. Cette diminution peut être due à l'absorption induite par des défauts non luminescents ou faiblement luminescents (STE, NBOHC ou ODC) [21] associés au codopage. Néanmoins, si les valeurs de PL-QY restent faibles dans le proche UV, on constate qu'elles augmentent très rapidement pour les excitations inférieures à 250 nm. Or, il faut garder à l'esprit que les valeurs d'efficacité sous RX nous restent inaccessibles (pas mesurables) et que l'on peut avoir une meilleure idée de l'efficacité de la radioluminescence en examinant les longueurs d'onde les plus courtes dans le spectre de la **Figure 8**, ce qui, en l'occurrence, nous laisse de l'espoir.

### 1.1.3.c Déclin de photoluminescence

Pour confirmer que la partie bleue du spectre d'émission correspond à l'émission des ions  $\text{Ce}^{3+}$ , tandis que la partie verte correspond à l'émission des ions  $\text{Cu}^+$ , des mesures de déclin de la PL ont été réalisées sous excitation UV.



**Figure 9 :** Cinétique de la PL pour le verre de silice codopé Ce/Cu avec (a)  $\lambda_{\text{exc}} = 296$  nm et  $\lambda_{\text{em}} = 540$  nm ou (b)  $\lambda_{\text{exc}} = 322$  nm et  $\lambda_{\text{em}} = 450$  nm.

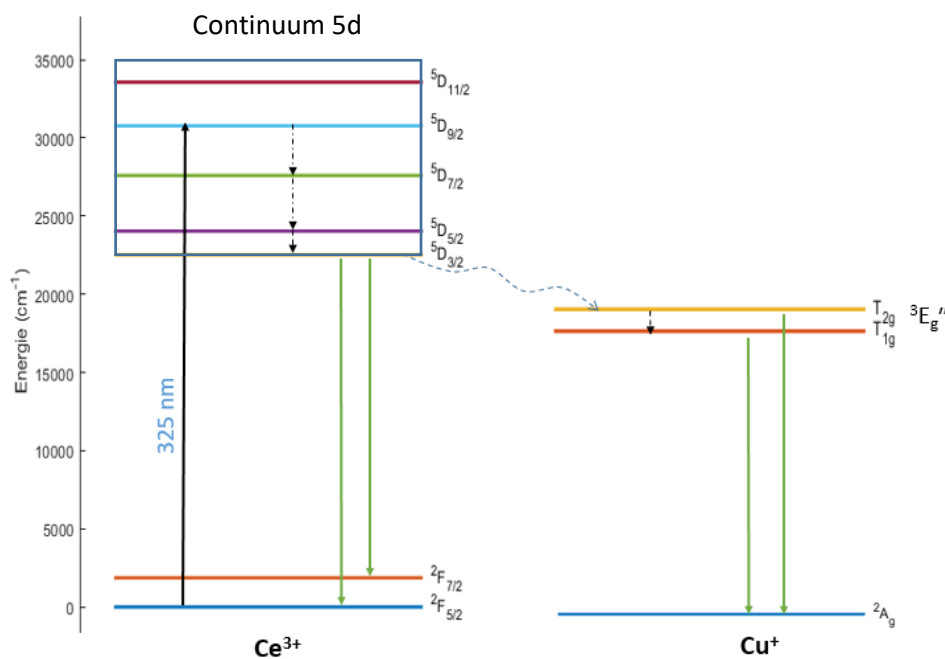
La **Figure 9** montre les courbes de décroissance de la PL de l'échantillon codopé, enregistrées à 540 nm et 450 nm sous excitations à 296 nm et 322 nm, respectivement. Le signal à 540 nm (**Figure 9.a**) a un comportement bi-exponentiel avec une composante rapide et une composante lente, caractérisées par des temps de décroissance  $\tau_r = (20 \pm 1) \mu\text{s}$  et  $\tau_l = (49 \pm 3) \mu\text{s}$ , respectivement. Les valeurs obtenues sont caractéristiques des ions  $\text{Cu}^+$ , typiques des processus impliquant trois niveaux, comme cela a été rapporté dans le cas de verres de silice dopés Cu seul [9][22]. Par ailleurs, à 450 nm (**Figure 9.b**), le déclin de la PL montre un comportement mono-exponentiel, caractérisé par un temps de décroissance  $\tau = (86,8 \pm 0,4) \text{ ns}$ . Cette valeur en nanosecondes est cohérente avec les durées de vie rapportées pour l'émission d'ions  $\text{Ce}^{3+}$  dispersés dans d'autres verres à base de silice [23][24][25].

Pour vérifier l'hypothèse d'un transfert d'énergie entre le cérium et le cuivre, le **Tableau 1** présente les durées de vie obtenues dans cette étude ainsi que lors des études antérieures, menées dans l'équipe sur des verres dopés Ce ou Cu seul. Sous la même excitation  $\lambda_{\text{exc}} = 280$  nm, on remarque que la durée de vie de l'émission de  $\text{Ce}^{3+}$  ( $\lambda_{\text{em}} = 420$  nm) est légèrement plus petite dans l'échantillon codopé que dans l'échantillon dopé cérium seul. Par contre, sous excitation à 296 nm, les durées de vie de l'émission de  $\text{Cu}^+$  ( $\lambda_{\text{em}} = 540$  nm) sont plus grandes dans l'échantillon codopé que dans l'échantillon dopé cuivre seul. Cela semble donc indiquer qu'il y a un transfert d'énergie de  $\text{Ce}^{3+}$  vers  $\text{Cu}^+$  dans le verre codopé Ce/Cu. Aussi l'émission verte est-elle alimentée par le cérium, au détriment de l'émission bleue, ce qui, comme nous le verrons, est un point positif pour la discrimination du rayonnement Cerenkov en RL.

Durée de vie	Etudes précédentes		Les résultats de cette étude
Echantillon	SiO <sub>2</sub> :Cu	SiO <sub>2</sub> :Ce	SiO <sub>2</sub> :CuCe
$\lambda_{exc}= 280 \text{ nm}$ $\lambda_{emi}= 420 \text{ nm}$	----	$\tau = 86 \text{ ns}$	$\tau = 74 \text{ ns}$
$\lambda_{exc}= 296 \text{ nm}$ $\lambda_{emi}= 540 \text{ nm}$	$\tau_r = 5 \mu\text{s}$ $\tau_1 = (34.3 \pm 0.1) \mu\text{s}$	----	$\tau_r = 20 \mu\text{s}$ $\tau_1 = (49 \pm 3) \mu\text{s}$

**Tableau 1** : Temps de décroissance de verre de silice dopés au cuivre, au cérium et codopé Ce/Cu.

*1.1.3.d Diagramme d'énergie des ions Ce<sup>3+</sup> et Cu<sup>+</sup>*



**Figure 10** : Schéma des niveaux énergétiques des ions Ce<sup>3+</sup> et Cu<sup>+</sup>.

Le diagramme des niveaux d'énergie correspondant aux ions Ce<sup>3+</sup> et Cu<sup>+</sup>, ainsi que les transitions d'émission optique autorisées, sont affichés sur la **Figure 10**.

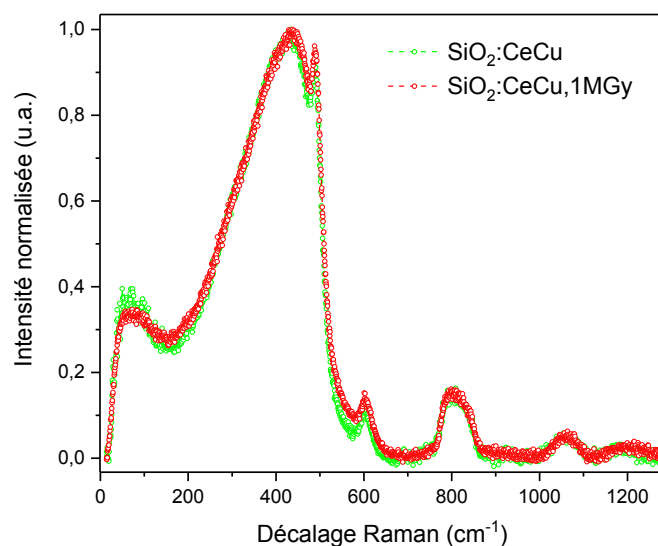
La lumière laser à 325 nm est d'abord absorbée par les ions Ce<sup>3+</sup> (Voir **Figure 5**). Puis, les électrons relaxent de manière non-radiative vers les niveaux excités les plus bas de l'état 5d. Enfin, ils retombent dans les niveaux fondamentaux <sup>2</sup>F<sub>7/2</sub> et <sup>2</sup>F<sub>5/2</sub> par processus radiatif, en émettant des photons bleus (Voir **Figure 7**).

Par contre, l'excitation à 325 nm n'est pas résonante avec les états énergétiques de Cu<sup>+</sup>. Ainsi, une partie des électrons excités sur les niveaux 5d de Ce<sup>3+</sup> peuvent transférer leur énergie aux niveaux T<sub>2g</sub> et T<sub>1g</sub> des ions Cu<sup>+</sup> dont ils sont énergétiquement proches. Cette hypothèse a été vérifiée par l'évolution de la durée de vie de PL. Il y a ensuite recombinaison vers le niveau fondamental <sup>2</sup>A<sub>g</sub> par processus radiatif, avec émission de photons verts (Voir **Figure 7**). Il convient cependant de préciser que cette voie d'excitation de Cu<sup>+</sup> n'est sûrement pas la seule

car l'absorption de cet ion est large. Une excitation des ions  $\text{Cu}^+$  à 325 nm a d'ailleurs été démontrée dans les travaux antérieurs de l'équipe sur verres dopés Cu [11].

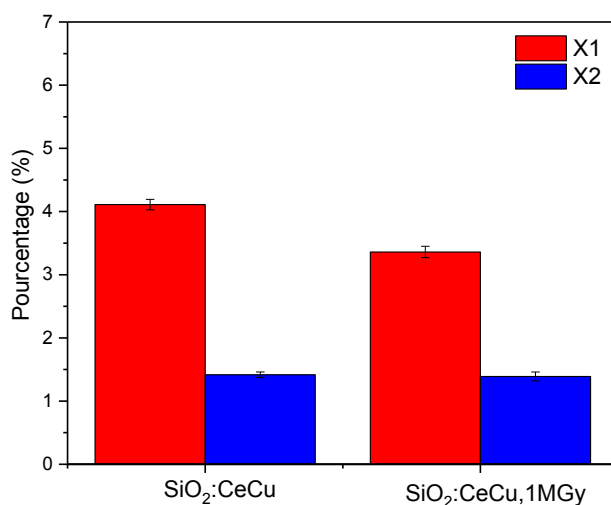
## I.2 Après irradiation X à 1 MGy( $\text{SiO}_2$ )

### I.2.1 Spectroscopie Raman



**Figure 11** : Spectres Raman d'un verre de silice codopé Cu/Ce avant et après irradiation X à 1 MGy( $\text{SiO}_2$ ).

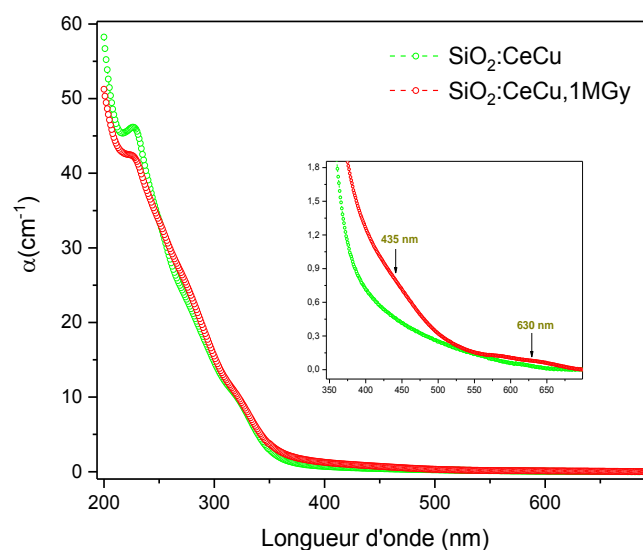
L'influence des irradiations X sur le spectre Raman de l'échantillon de silice codopé Cu/Ce est représentée en **Figure 11**. On remarque dans cette figure qu'il n'y a pas de changement majeur au niveau du spectre Raman après 1 MGy d'irradiation.



**Figure 12** : Comparaison des aires normalisées des défauts  $D_1$  et  $D_2$ .

La **Figure 12** représente les aires relatives des bandes de défauts D<sub>1</sub> et D<sub>2</sub> dans les verres de silice codopés avant et après irradiation. Ces aires ont été calculées en utilisant le protocole détaillé dans le **chapitre 3**. Cette analyse montre que l'aire relative de la bande du défaut D<sub>1</sub> a diminué légèrement dans le verre codopé Ce/Cu après irradiation, ce qui semble montrer que les irradiations ionisantes aient cassé quelques liaisons des anneaux à quatre tétraèdres de silice dans la structure. L'aire de la bande du défaut D<sub>2</sub> reste, par contre, quasi identique après irradiation. En comparant avec les résultats obtenus sur l'échantillon codopé CeTb, c'est surtout le cuivre qui a un effet de stabilisation des D<sub>2</sub> puisque dans le verre codopé CeTb on observe un effet inverse (Stabilisation du défaut D<sub>1</sub> et modification du défaut D<sub>2</sub> sous rayons X).

## I.2.2 Spectroscopie d'absorption



**Figure 13** : Spectre d'absorption d'un verre de silice codopé Cu/Ce avant et après l'irradiation X. L'insert montre un agrandissement de la zone d'intérêt dans le visible.

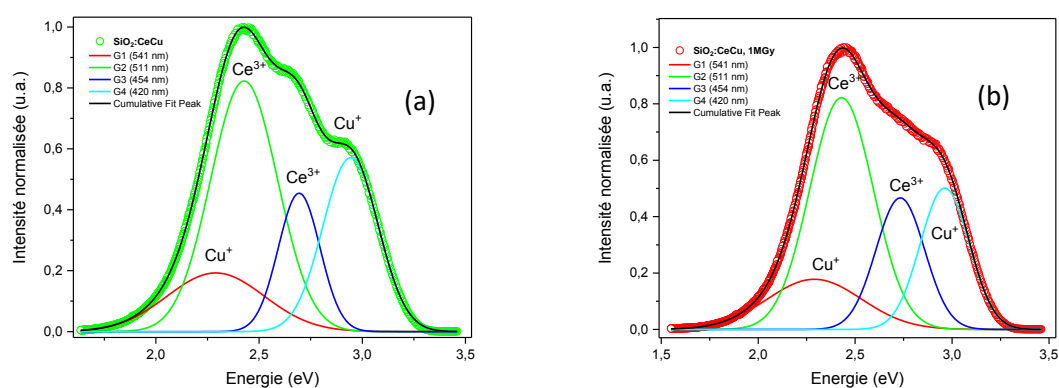
La **Figure 13** présente le spectre d'absorption avant et après irradiation X pour le verre codopé Ce/Cu. Le coefficient d'absorption du pic à 225 nm, attribué à un défaut inconnu lié au codopage Ce/Cu, décroît sensiblement après irradiation. Cela peut être dû à une modification du défaut correspondant après irradiation. Par contre, une légère augmentation de la bande à 265 nm, attribuée aux ions Ce<sup>4+</sup> est constatée, comme déjà observé dans un échantillon de silice dopé Ce seul.

De plus, après exposition du verre codopé à 1MGy X, deux bandes d'absorption centrées à 435 nm et 630 nm apparaissent, lesquelles sont attribuées aux défauts HC<sub>1</sub> et HC<sub>2</sub> de la silice, comme il a été montré dans le cas des verres silicates [26]. La création de ces deux défauts est liée à la présence des ions Cu<sup>+</sup> qui semblent avoir le même rôle que les Na<sup>+</sup> dans les verres sodocalciques [27] [28]. Dans un verre dopé cuivre seul (irradié à 1 MGy X), l'apparition de ces deux types de défauts HC<sub>1</sub> et HC<sub>2</sub> avait été montrée, mais avec un coefficient d'absorption

de l'ordre  $2,5 \text{ cm}^{-1}$  et  $0,75 \text{ cm}^{-1}$ , respectivement. D'ailleurs, le verre dopé au cuivre seul avait noirci visuellement après l'exposition à  $1 \text{ MGy X}$  [11].

Après une telle irradiation, le verre codopé cérium et cuivre reste, quant à lui, transparent dans le visible grâce aux niveaux d'absorption des défauts  $\text{HC}_1$  et  $\text{HC}_2$  qui restent tout-à-fait modérés (de l'ordre de  $0,9 \text{ cm}^{-1}$  et  $0,2 \text{ cm}^{-1}$  respectivement). Un des objectifs du codopage était de bénéficier d'une luminescence efficace tout en réduisant la formation de centres colorés radio-induits dans des verres de silice. Nous confirmons ainsi que la présence de cérium limite les coefficients d'absorption des défauts  $\text{HC}_1$  et  $\text{HC}_2$ .

### I.2.3 Spectroscopie et déclin de photoluminescence



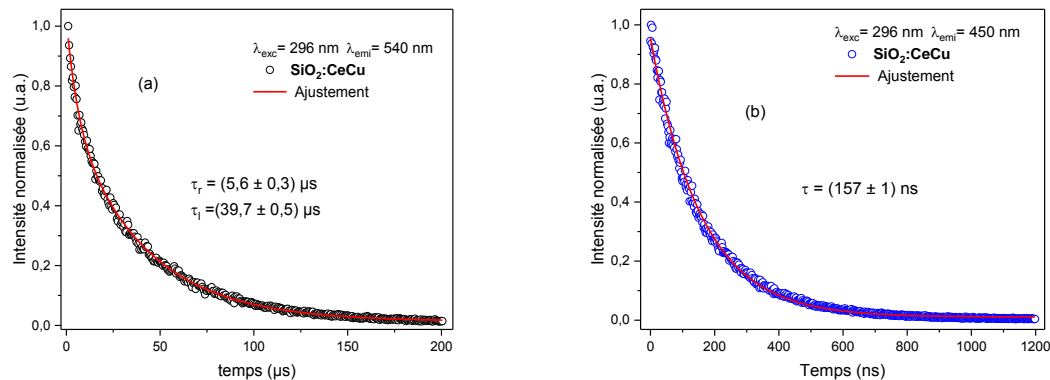
**Figure 14 :** Spectres d'émission d'un verre de silice codopé Ce/Cu sous excitation à  $325 \text{ nm}$  (a) avant et (b) après l'irradiation X, décomposé en quatre gaussiennes.

La **Figure 14** présente les spectres de photoluminescence pour le verre de silice codopé cérium et cuivre, avant et après irradiation X, sous excitation à  $325 \text{ nm}$ . Après irradiation, le spectre de PL présente toujours les quatre bandes principales centrées à  $420 \text{ nm}$  ( $2,95 \text{ eV}$ ),  $454 \text{ nm}$  ( $2,73 \text{ eV}$ ),  $511 \text{ nm}$  ( $2,43 \text{ eV}$ ) et  $541 \text{ nm}$  ( $2,29 \text{ eV}$ ). On trouve une légère modification d'intensité et de largeur à mi-hauteur pour les bandes de positions spectrales  $420 \text{ nm}$  et  $454 \text{ nm}$ , lesquelles sont attribuées aux ions  $\text{Cu}^+$  et  $\text{Ce}^{3+}$ , respectivement. Dans le **Tableau 2**, nous avons présenté l'aire des bandes pour les différentes positions spectrales, avant et après irradiation. Après irradiation, on trouve que l'aire de la bande centrée à  $420 \text{ nm}$  a légèrement diminué. Ceci peut être lié à une absorption partielle de cette émission par les défauts  $\text{HC}_1$ . En effet, les  $\text{HC}_1$  présentent, dans le verre de silice, une bande d'absorption principale à  $2,85 \text{ eV}$ . L'aire de la bande d'émission centrée à  $454 \text{ nm}$  ( $2,7 \text{ eV}$ ), attribuée aux  $\text{Ce}^{3+}$ , a légèrement augmenté. Les surfaces des bandes centrées à  $511$  et  $541 \text{ nm}$  restent identiques avant et après irradiation car elles sont moins impactées par l'absorption des défauts  $\text{HC}_1$ .

$\lambda_{exc} \text{ (nm)} = 325 \text{ nm}$ Avant irradiation			Attribution	$\lambda_{exc} \text{ (nm)} = 325 \text{ nm}$ Après irradiation		
$\lambda_{em} \text{ (nm)}$	$\Delta\lambda \text{ (nm)}$	Aire (%)		$\lambda_{em} \text{ (nm)}$	$\Delta\lambda \text{ (nm)}$	Aire (%)
420	32,8	$19,2 \pm 0,1$	$\text{Cu}^+$	420	35,5	$15,8 \pm 0,4$
454	34,1	$11,5 \pm 0,2$	$\text{Ce}^{3+}$	454	34,4	$14,7 \pm 0,6$
511	78,5	$33,5 \pm 0,2$	$\text{Ce}^{3+}$	511	77,4	$33,7 \pm 0,4$
541	122,8	$11,3 \pm 0,4$	$\text{Cu}^+$	541	126,9	$10,8 \pm 0,2$

**Tableau 2:** Caractéristiques des quatre composantes gaussiennes du spectre de PL, avant et après irradiation.

Après irradiation à 1 MGy X d'un verre de silice dopé cuivre seul, l'équipe avait montré l'apparition d'une bande de PL intense à 648 nm, attribuée aux défauts NBOHC (Non Bridging Oxygen Hole Center). Par contre, dans un verre de silice dopé au cérium seul, l'émission des NBOHC n'apparaît pas après 1 MGy d'irradiation X. Nous montrons donc que le verre codopé Ce/Cu est également protégé de l'apparition des défauts NBOHC, grâce au cérium qui durcit la matrice vis à vis des rayonnements ionisants.



**Figure 15 :** Cinétique de la PL pour un verre de silice codopé Ce/Cu après irradiation 1 MGy X, sous excitation à  $\lambda_{exc} = 296 \text{ nm}$  et aux longueurs d'onde d'émission (a)  $\lambda_{em} = 540 \text{ nm}$  et (b)  $\lambda_{em} = 450 \text{ nm}$ .

La **Figure 15** montre les courbes de déclin de la PL de l'échantillon codopé irradié à 1 MGy X, enregistrées à 540 nm et 450 nm lors de l'excitation à 296 nm. Les durées de vie issues des ajustements numériques sont regroupées dans le **Tableau 3** avec les valeurs obtenues avant irradiation, celles de l'échantillon dopé Cu seul et de l'échantillon dopé Ce seul. Le signal à 540 nm (**Figure 15.a**) a un comportement bi-exponentiel avec des temps caractéristiques à l'échelle de la  $\mu\text{s}$ , ce qui est caractéristique des ions  $\text{Cu}^+$ . A 450 nm (**Figure 15.b**), le déclin de la PL montre un comportement mono-exponentiel, caractérisé par un temps de décroissance dans la gamme des nanosecondes, caractéristique de l'émission d'ions  $\text{Ce}^{3+}$ . Ce temps de déclin est nettement plus grand après irradiation, ce qui peut être lié à un transfert d'énergie entre les

ions  $Ce^{4+}$  et  $Ce^{3+}$  [29]. En effet, nous rappelons avoir observé, après irradiation X, une légère augmentation de coefficient d'absorption des ions  $Ce^{4+}$ . Au contraire, les temps de déclin associés à  $Cu^{+}$ , dans la gamme des microsecondes, sont plus petits après irradiation. En fait, ces durées de vie sont de nouveau similaires à celles trouvées dans le verre de silice dopé cuivre seul avant irradiation [9]. Or, nous avons expliqué l'augmentation de ces temps caractéristiques entre l'échantillon dopé Cu seul et l'échantillon codopé par un transfert d'énergie de  $Ce^{3+}$  vers  $Cu^{+}$ . Après irradiation, cette diminution peut donc être liée à l'inhibition du transfert d'énergie de  $Ce^{3+}$  vers  $Cu^{+}$ . Cela est cohérent avec l'augmentation de l'aire de la bande d'émission de  $Ce^{3+}$  (454 nm).

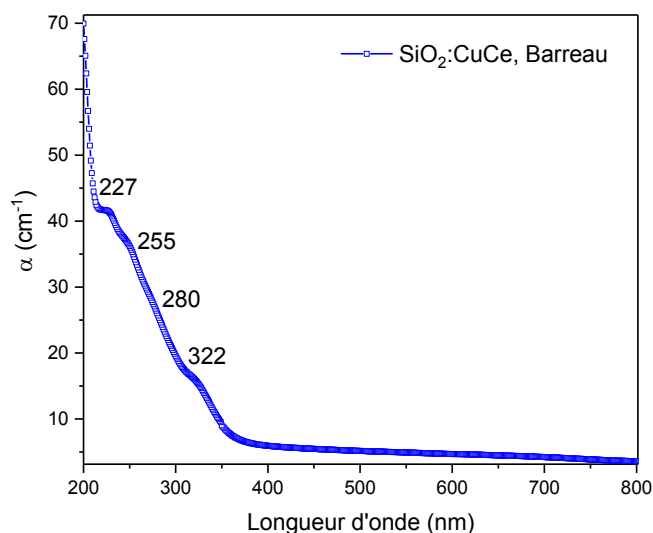
	Avant irradiation	Après irradiation
$\lambda_{exc} = 296 \text{ nm}$ $\lambda_{emi} = 450 \text{ nm}$	$\tau = (86,8 \pm 0,4) \text{ ns}$	$\tau = (157 \pm 0,1) \text{ ns}$
$\lambda_{exc} = 296 \text{ nm}$ $\lambda_{emi} = 540 \text{ nm}$	$\tau_r = (20 \pm 1) \mu\text{s}$ $\tau_l = (49 \pm 3) \mu\text{s}$	$\tau_r = 5,6 \pm 0,3 \mu\text{s}$ $\tau_l = (34,3 \pm 0,1) \mu\text{s}$

**Tableau 3** : Temps de décroissance dans le verre codopé au Ce/Cu avant et après irradiation.

## II Analyse spectroscopique des barreaux de $SiO_2$ codopés Ce/Cu avant et après irradiation.

### II.1 Avant irradiation X

#### II.1.1 Spectroscopie d'absorption

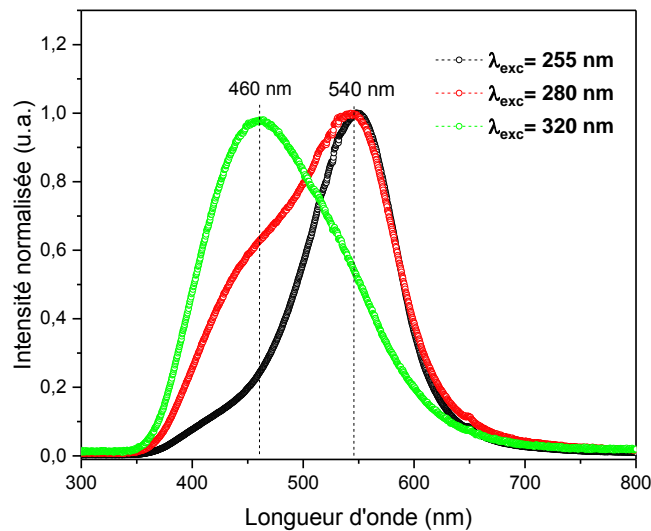


**Figure 16** : Spectre d'absorption d'un barreau étiré de silice codopé Cu/Ce.



La **Figure 16** montre le spectre d'absorption optique du barreau de silice codopé Cu/Ce, présentant une large bande constituée de quatre bandes d'absorption principales autour de 227, 255, 280 et 322 nm. Comme on l'a mentionné dans la section **I.1.2**, la bande centrée autour de 280-296 nm est due aux ions  $\text{Cu}^+$  monovalents, tandis que les deux bandes centrées à 255-260 nm et 322-325 nm sont attribuées aux ions  $\text{Ce}^{4+}$  et aux ions  $\text{Ce}^{3+}$ , respectivement. Quant au petit pic autour de 227 nm, il est attribué à un effet du codopage Ce/Cu.

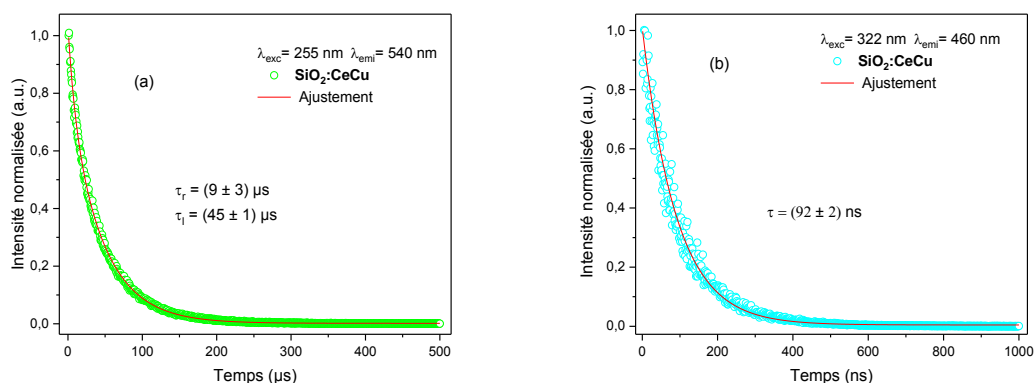
## II.1.2 Spectroscopie et déclin de photoluminescence



**Figure 17** : Spectres de PL d'un barreau étiré de silice codopé Cu/Ce sous excitation laser à 255, 280 et 320 nm.

Les spectres de PL normalisés du barreau de silice codopé Cu/Ce, sous différentes excitations laser, sont présentés sur la **Figure 17**. Les longueurs d'onde d'excitation correspondent à peu près aux trois bandes d'absorption identifiées sur la **Figure 16** et associées aux ions cérium ou cuivre. On peut voir que les spectres obtenus présentent de larges bandes constituées de deux pics individuels centrés respectivement sur 460 nm et 540 nm. Les intensités relatives de ces deux bandes dépendent fortement de la longueur d'onde d'excitation. Par exemple, sous excitation à 320 nm, l'intensité d'émission autour de 460 nm est plus élevée que celle autour de 540 nm. Au contraire, lorsque l'échantillon est excité à 280 nm, l'intensité du signal autour de 540 nm devient plus élevée, cependant du même ordre de grandeur que celle autour de 460 nm. Enfin, la luminescence verte devient écrasante sous une excitation à 255 nm. Les bandes de luminescence autour de 460 nm et 540 nm sont attribuées, selon la littérature [3] [22][30][24], aux ions  $\text{Ce}^{3+}$  et  $\text{Cu}^+$ , respectivement. Par conséquent, le maximum de la bande de luminescence peut être adapté en choisissant l'excitation : les ions  $\text{Ce}^{3+}$  seuls, un mélange d'ions  $\text{Ce}^{3+}$  et  $\text{Cu}^+$ , ou les ions  $\text{Cu}^+$  seuls peuvent être préférentiellement excités à 320 nm, 280 nm ou 255 nm, respectivement.

Pour confirmer que la partie bleue du spectre d'émission correspond à l'émission des ions  $Ce^{3+}$  tandis que la partie verte correspond à l'émission des ions  $Cu^+$ , des mesures de déclin de la PL ont été réalisées sous une excitation par un laser pulsé à 255 nm, puis à 322 nm, où l'on excite les ions  $Cu^+$  et  $Ce^{3+}$ , respectivement.



**Figure 18** : Cinétique de la PL d'un barreau de silice codopé Ce/Cu à différentes longueurs d'onde d'émission : (a) 540 nm sous excitation à 255 nm (b) 460 nm sous excitation à 322 nm.

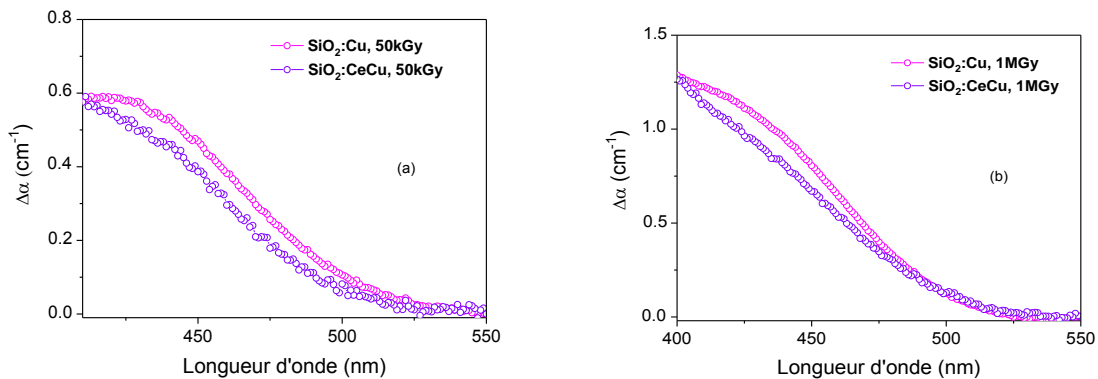
La **Figure 18** montre les courbes de déclin de la PL de l'échantillon codopé, enregistrées à 540 nm et 460 nm après excitations à 255 nm et 322 nm, respectivement. Le signal à 540 nm (**Figure 18.a**) a un comportement bi-exponentiel avec une composante rapide et une composante lente, caractérisé par des temps de décroissance  $\tau_r = (9 \pm 3) \mu s$  et  $\tau_l = (45 \pm 1) \mu s$ , respectivement. Les valeurs obtenues sont caractéristiques des ions  $Cu^+$  [9][22]. La cinétique de la PL à 460 nm (**Figure 18.b**) montre, quant à elle, un comportement mono-exponentiel, caractérisé par un temps de décroissance  $\tau = (92 \pm 2) ns$  qui est cohérent avec ceux rapportés pour l'émission d'ions  $Ce^{3+}$  [23][24][25]. Les ordres de grandeurs des durées de vie sont les mêmes entre les massifs et les barreaux (**Tableau 4**). Cependant, on note une faible augmentation de la durée de vie de l'émission de  $Ce^{3+}$  ( $\lambda_{emi} = 450 nm$ ) qui peut être expliquée par une modification de l'environnement local des ions après étirage à haute température. Concernant les durées de vie de l'émission de  $Cu^+$ , on observe une légère diminution du temps court mais à 255 nm, ces ions  $Cu^+$  ne sont pas directement excités.

<b>SiO<sub>2</sub>:CeCu</b>	<b>Massif</b>	<b>Barreau</b>
	$\lambda_{exc} = 322 nm$	$\lambda_{exc} = 322 nm$
<b><math>\lambda_{emi} = 450 nm</math></b>	$\tau = (86,8 \pm 0,4) ns$	$\tau = (92 \pm 2) ns$
	$\lambda_{exc} = 296 nm$	$\lambda_{exc} = 255 nm$
<b><math>\lambda_{emi} = 540 nm</math></b>	$\tau_r = (20 \pm 1) \mu s$ $\tau_l = (49 \pm 3) \mu s$	$\tau_r = (9 \pm 3) \mu s$ $\tau_l = (45 \pm 1) \mu s$

**Tableau 4** : Comparaison entre les temps de décroissance du massif et du barreau de silice codopé au Ce/Cu.

## II.2 Après irradiation à 50 kGy et 1 MGy

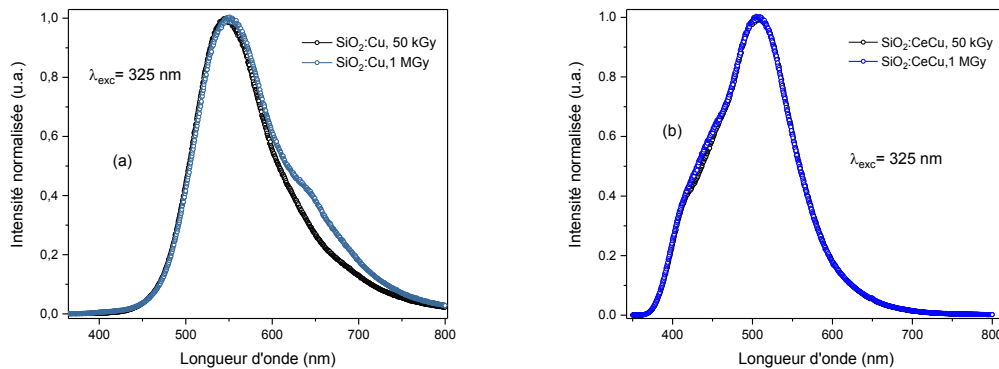
### II.2.1 Spectroscopie d'absorption



**Figure 19 :** Spectres comparés de l'absorption induite d'un barreau dopé Cu et d'un barreau codopé Cu/Ce après exposition au rayonnement X avec une dose de (a) 50 kGy( $\text{SiO}_2$ ) et (b) 1 MGy( $\text{SiO}_2$ ).

Dans une étude précédente portant sur des verres massifs préparés par voie sol-gel et dopés au cuivre [9], une absorption induite par les rayonnements ionisants autour de 435 nm avait été attribuée à des trous piégés sur des oxygènes non-pontants, de type  $\text{HC}_1$  [9]. Or, dans l'échantillon codopé Cu/Ce, la présence d'ions  $\text{Ce}^{3+}$  pourrait empêcher la création de ces défauts du fait de leur capacité à piéger les trous [31]. Aussi avons-nous comparé l'effet de l'irradiation X sur l'absorption optique d'un barreau étiré codopé Cu/Ce et sur celle d'un barreau dopé Cu, après une irradiation X à des doses de 50 kGy ( $\text{SiO}_2$ ) et de 1 MGy ( $\text{SiO}_2$ ). Tous les échantillons ont été fabriqués en utilisant la même technique dans des conditions similaires. La **Figure 19** montre les spectres d'absorption optique induite correspondants dans la zone spectrale caractéristique des défauts  $\text{HC}_1$ . Chaque spectre a été calculé comme la différence entre les spectres de l'échantillon avant et après l'exposition aux rayons X. Dans tous les cas, l'apparition d'une large bande centrée autour de 435 nm est confirmée après exposition aux rayons X. Le niveau d'absorption de cette bande est logiquement plus élevé à 1 MGy qu'à 50 kGy, mais il n'y a pas proportionnalité entre  $\Delta\alpha$  et la dose. Cependant, pour les deux doses d'irradiation, le niveau d'absorption est légèrement plus faible dans le cas de l'échantillon codopé. Ce résultat confirme que la présence d'ions  $\text{Ce}^{3+}$  dans le verre codopé atténue la formation des centres colorés  $\text{HC}_1$  en piégeant les trous libérés sous irradiation X.

## II.2.2 Spectroscopie de photoluminescence



**Figure 20** : Spectres d'émission optique sous excitation à 325 nm après irradiation X à 50 kGy( $\text{SiO}_2$ ) et 1 MGy( $\text{SiO}_2$ ) (a) d'un barreau dopé Cu et (b) d'un barreau codopé Cu/Ce.

D'après les études antérieures, sur des verres de silice dopés au cuivre, nous avons mentionné une émission autour de 650 nm, induite par les rayonnements ionisants dans la gamme spectrale attribuée aux défauts NBOHC [32]. La **Figure 20** montre les spectres d'émission optique sous excitation à 325 nm après irradiation X à 50 kGy( $\text{SiO}_2$ ) et 1 MGy( $\text{SiO}_2$ ) de barreaux de silice dopés Cu et codopés Cu/Ce dans le visible.

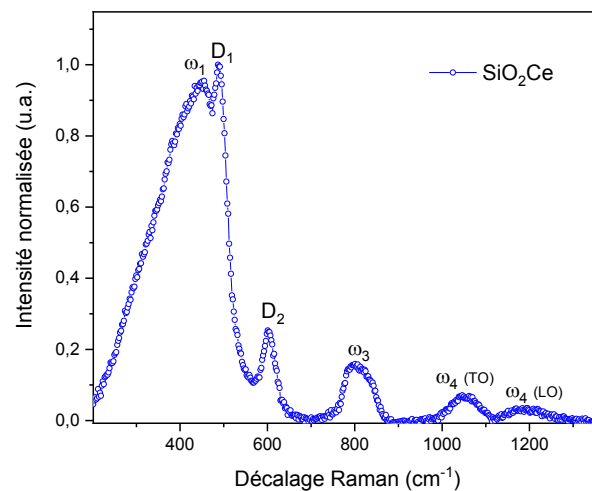
Après irradiation X à 50 kGy( $\text{SiO}_2$ ), la PL du barreau dopé cuivre présente une large bande centrée à 540 nm, attribuée aux ions  $\text{Cu}^+$ , tandis que celle du barreau codopé est constituée de deux bandes principales pouvant être distinguées autour de 460 ( $\text{Ce}^{3+}$ ) et 540 nm ( $\text{Cu}^+$ ). Il n'y a donc pas d'effet de l'irradiation à cette dose, quel que soit le dopage.

Par contre, après exposition à 1 MGy( $\text{SiO}_2$ ), la PL de l'échantillon dopé au cuivre montre l'émergence d'une large bande centrée autour de 645 nm, attribuable aux centres de défauts NBOHC. Cela n'est pas le cas de l'échantillon codopé dont les spectres de PL restent immuables. Ce résultat démontre encore une fois que la présence d'ions  $\text{Ce}^{3+}$  dans le verre codopé interdit la formation des centres de défauts NBOHC en piégeant les trous libérés sous irradiation X, comme nous l'avons observé sur les échantillons codopés Ce/Tb.

### III Analyse spectroscopique des fibres de SiO<sub>2</sub> dopées Ce et codopées Ce/Cu.

#### III.1 Fibre de silice dopée cérium

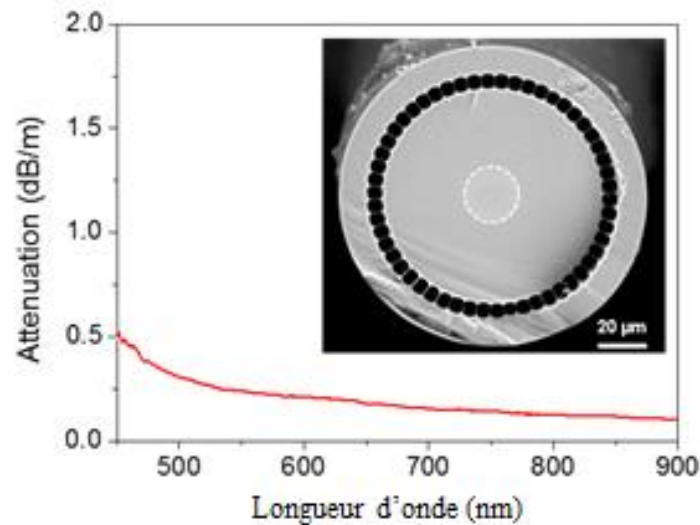
##### III.1.1 Spectroscopie Raman



**Figure 21** : Spectre Raman réduit d'une fibre optique en silice dopée Ce à structure *air-clad*.

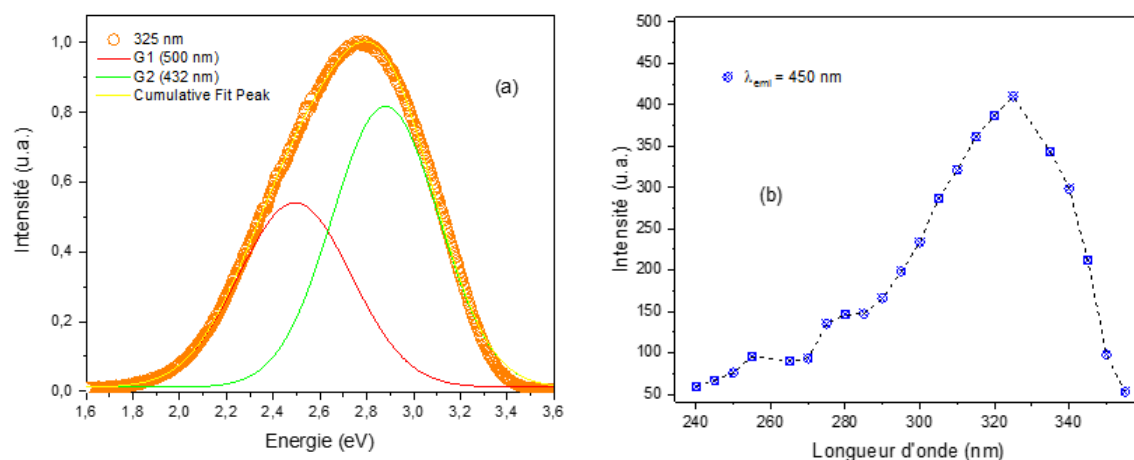
La **Figure 21** présente le spectre micro-Raman réduit de la fibre optique à structure *air-clad* dopée au cérium, enregistré sur le cœur de silice sol-gel dopée. Il présente toutes les bandes bien connues du verre SiO<sub>2</sub> [13], déjà présentées dans le chapitre précédent. De plus, indépendamment de la position spatiale de l'analyse dans la zone du cœur dopée, les spectres Raman enregistrés sont similaires. Cela indique qu'aucune variation structurale importante n'existe entre les massifs, les barreaux et les fibres dopées [3]. Par conséquent, le faible niveau de dopage en cérium (environ 300 ppm) n'a pas d'impact sur la structure de la matrice hôte de silice, de même que les étapes successives d'étirage à 2000°C.

### III.1.2 Spectroscopie optique



**Figure 22 :** Spectre d'atténuation d'une fibre optique *air-clad* dopée cérium. Insert : image MEB en coupe transversale de cette fibre (la zone dopée sol-gel a été schématisée par un cercle en pointillés blancs).

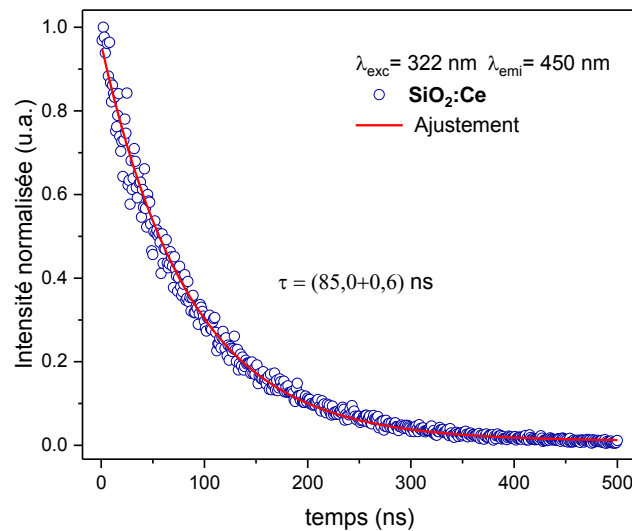
Les pertes optiques de fond ont été mesurées par la méthode de *Cut-Back* en utilisant une source supercontinuum et un analyseur de spectre optique (OSA) pour enregistrer le spectre de sortie. La fibre dopée Ce présente un niveau d'atténuation d'environ 0,4 dB/m à 470 nm (**Figure 22**), longueur d'onde du maximum de la bande d'émission RL des ions  $\text{Ce}^{3+}$  dans le verre de silice hôte [3]. On voit une augmentation progressive des pertes depuis l'IR jusqu'au visible qui s'accroît en dessous de 500 nm. Bien que l'OSA utilisé n'ait pas permis des mesures d'atténuation pour les longueurs d'onde inférieures à 450 nm, ce comportement pourrait être lié à la présence de la bande d'absorption caractéristique des ions  $\text{Ce}^{3+}$  dans le domaine UV autour de 320 nm [18].



**Figure 23 :** (a) Spectre de PL d'une fibre optique *air-clad* dopée au cérium sous une excitation laser à 325 nm et (b) Spectre d'excitation à une longueur d'onde de détection de 450 nm de la même fibre.

Le spectre de PL de la fibre optique *air-clad* dopée cérium, sous excitation laser à 325 nm, présente une large bande centrée autour de 2,76 eV (450 nm) et d'une largeur à mi-hauteur (FWHM) d'environ 0,8 eV (133 nm) (**Figure 23.a**). Cette bande est attribuée, selon la littérature [18], à la transition optique autorisée  $5d \rightarrow 4f$  des ions  $Ce^{3+}$  et peut être décomposée en deux gaussiennes (G1 et G2), avec des positions en énergie à 2,49 et 2,88 eV, respectivement. Ces deux valeurs sont attribuées à la division du niveau fondamental de  $Ce^{3+}$  en deux sous niveaux par interaction spin-orbite [33]. Sur la **Figure 23.b** est représenté le spectre d'excitation correspondant, qui consiste en une large bande centrée à environ 325 nm, ce qui correspond bien à l'absorption des ions  $Ce^{3+}$  [18].

Pour confirmer que cette PL bleue correspond à l'émission par les ions  $Ce^{3+}$ , nous avons effectué des mesures cinétiques de la PL sous excitation UV.

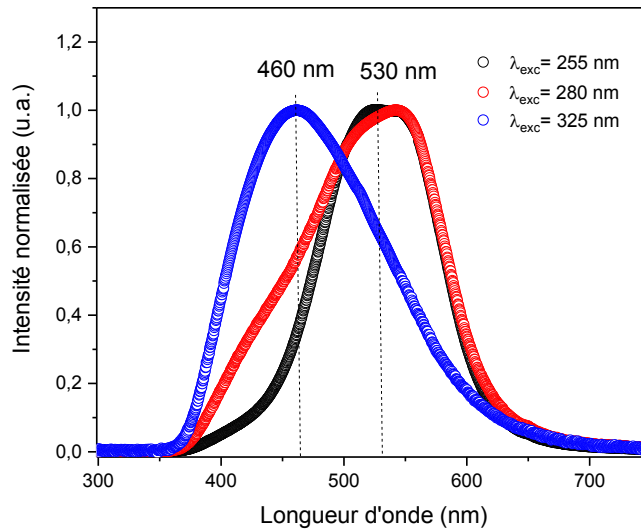


**Figure 24** : Courbe de décroissance de la PL de la fibre dopée Ce, enregistrée à 450 nm et sous excitation à 322 nm

La **Figure 24** montre la courbe de décroissance du signal enregistré à 450 nm lors de l'excitation à 322 nm. Celle-ci montre un comportement mono-exponentiel caractérisé par un temps de décroissance d'environ  $\tau = 85$  ns. Cette durée de vie, dans la gamme des nanosecondes, est cohérente avec celles rapportées pour l'émission d'ions  $Ce^{3+}$  dispersés dans d'autres verres à base de silice [23][24][25] et avec celles mesurées précédemment dans le présent travail sur les échantillons de silice codopés Ce/Tb et Cu/Ce. Tous ces résultats confirment la présence des ions  $Ce^{3+}$  actifs à l'intérieur du cœur de notre fibre optique *air-clad*.

## III.2 Fibre de silice codopée cérium et cuivre (Photoluminescence)

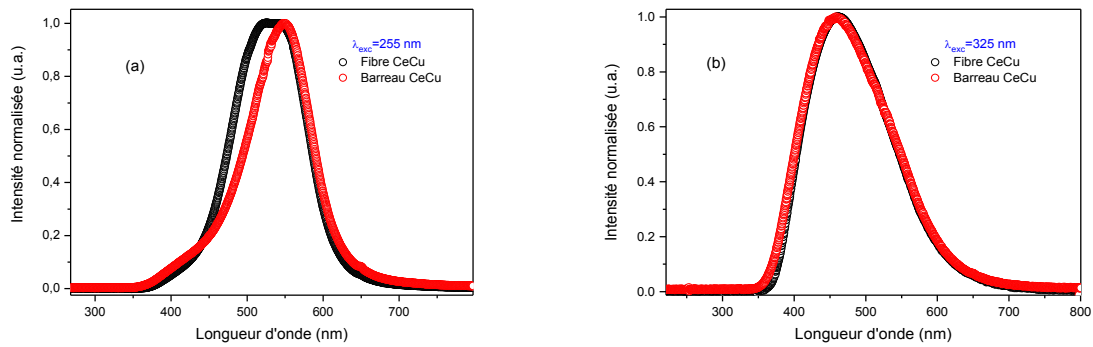
### III.2.1 Spectres de photoluminescence sous différentes excitations



**Figure 25** : Spectres de PL normalisés de la fibre codopée Cu/Ce sous excitation laser à 255, 280 et 325 nm.

Les spectres de PL normalisés de la fibre *air-clad* codopée Cu/Ce, sous différentes excitations laser, sont présentés sur la **Figure 25**. Les longueurs d'onde d'excitation correspondent à peu près aux trois niveaux d'absorption identifiés sur le barreau codopé (voir **Figure 16**) et associés aux ions cérium ou cuivre. Les spectres obtenus sur fibre sont très comparables à ceux enregistrés sur le barreau codopé Cu/Ce correspondant. Les intensités relatives de ces bandes dépendent fortement de la longueur d'onde d'excitation. Sous excitation à 325 nm, l'intensité d'émission autour de 460 nm est plus élevée parce qu'on excite directement le cérium. Au contraire, lorsqu'on excite l'échantillon à 280 nm, l'intensité du signal autour de 530 nm devient plus élevée parce que le cuivre est excité directement. Enfin, la luminescence verte devient écrasante sous une excitation de 255 nm. Par conséquent, le maximum de la bande de luminescence peut être adapté en choisissant l'excitation: les ions  $\text{Ce}^{3+}$  seuls, un mélange d'ions  $\text{Ce}^{3+}$  et  $\text{Cu}^+$ , ou les ions  $\text{Cu}^+$  seuls peuvent être préférentiellement excités à 325 nm, 280 nm ou 255 nm, respectivement.

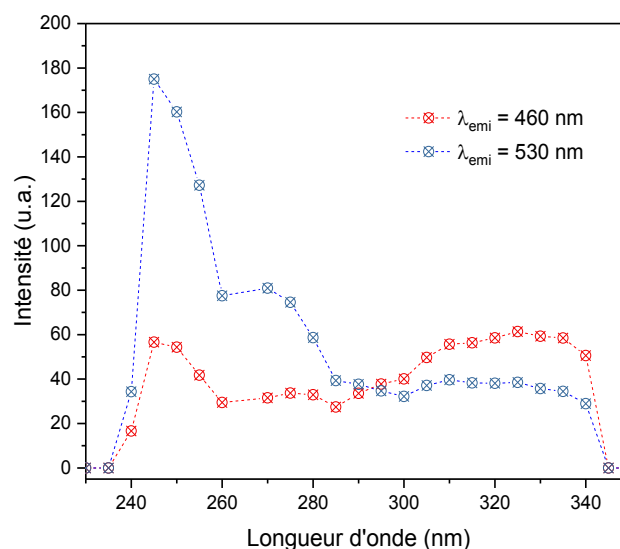




**Figure 26 :** Spectres de PL normalisés de la fibre et du barreau codopé Cu/Ce sous excitation laser à 255 nm (a) et 325 nm (b).

Pour mieux comparer les spectres d'émission du barreau codopé et de la fibre correspondante, ceux-ci ont été représentés sous deux excitations différentes en **Figure 26**. Sous excitation à 255 nm, la fibre présente une émission centrée à 530 nm, plus large que celle du barreau, pour lequel la bande est centrée à 540 nm. Cela peut être dû à la génération d'autres défauts dans la silice induits par le fibrage, lesquels émettent autour de 530 nm dans la fibre [34]. La nature exacte de ces défauts est encore sujette à débat, mais l'émission à 530 nm a été observée dans différents verres à base de silice [35][36]. Par contre, de tels défauts ne sont pas excités à 325 nm puisque sous cette excitation, les spectres d'émission du barreau codopé et de la fibre, représentés en **Figure 26.b**, sont strictement identiques.

### III.2.2 Spectres d'excitation pour l'émission de $\text{Cu}^+$ et de $\text{Ce}^{3+}$

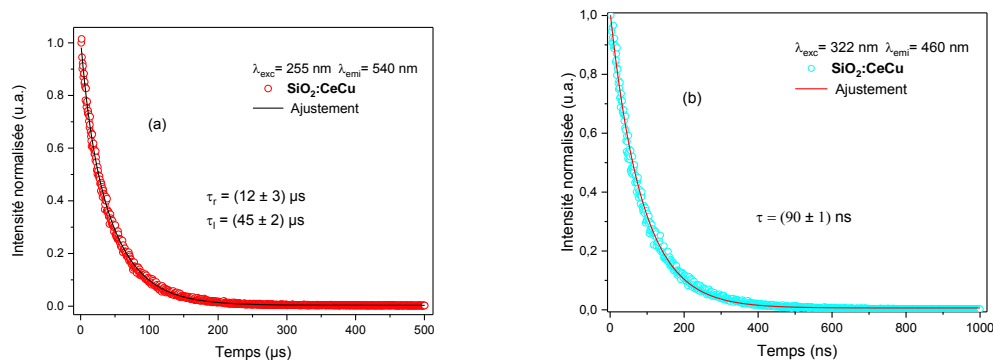


**Figure 27 :** Spectres d'excitation aux deux longueurs d'onde de détection 460 et 530 nm de la fibre optique *air-clad* codopée cérium et cuivre.

Sur la **Figure 27** est présenté le spectre d'excitation pour la longueur d'onde d'émission à 460 nm, correspondant à l'émission de  $\text{Ce}^{3+}$ . Celle-ci consiste en une large bande centrée à environ 325 nm, attribuée aux ions  $\text{Ce}^{3+}$ . On remarque aussi la présence d'une large bande vers 255 nm, pour cette longueur d'onde d'émission à 460 nm. Cette bande, qui peut être attribuée aux ions  $\text{Ce}^{4+}$ , suggère un transfert d'énergie des ions  $\text{Ce}^{4+}$  vers les ions  $\text{Ce}^{3+}$ . Pour la longueur d'onde d'émission à 530 nm, cette bande attribuée aux ions  $\text{Ce}^{4+}$ , centrée ici à environ 250 nm, est encore plus intense et elle surpasse la bande d'excitation naturelle des ions  $\text{Cu}^+$ , mettant en évidence un transfert d'énergie entre  $\text{Ce}^{4+}$  et  $\text{Cu}^+$ .

Pour confirmer les attributions des bandes de PL et vérifier le transfert, des mesures cinétiques ont été réalisées sous excitations UV.

### III.2.3 Déclin de photoluminescence



**Figure 28** : Cinétique de la PL sur la fibre optique *air-clad* codopée Ce/Cu à différentes longueurs d'onde d'émission : (a) 540 nm sous excitation à 255 nm (b) 460 nm sous excitation à 322 nm.

La **Figure 28** montre les courbes de déclin de la PL de la fibre codopée, enregistrées à 540 nm et 460 nm après excitation à 255 nm ( $\text{Ce}^{4+}$ ) et 322 nm ( $\text{Ce}^{3+}$ ), respectivement. Le signal à 540 nm (**Figure 28.a**) a un comportement bi-exponentiel avec une composante rapide et une composante lente, caractérisées par des temps de décroissance  $\tau_r = (12 \pm 3) \mu\text{s}$  et  $\tau_l = (45 \pm 2) \mu\text{s}$ , respectivement. Les valeurs obtenues sont caractéristiques des ions  $\text{Cu}^+$ . La PL à 460 nm (**Figure 28.b**) montre, quant à elle, un comportement mono-exponentiel, caractérisé par un temps de décroissance  $\tau = (90 \pm 1) \text{ns}$ , cette fois cohérent avec ceux rapportés pour l'émission d'ions  $\text{Ce}^{3+}$ . On trouve les mêmes ordres de grandeur des durées de vie pour les émissions de  $\text{Ce}^{3+}$  et de  $\text{Cu}^+$  dans les trois échantillons codopés : massifs, barreaux et fibres (Voir **Tableau 5**), avec toutefois quelques modifications entre massifs et barreaux étirés. Aux incertitudes près, les durées de vie restent inchangées entre les fibres et les barreaux. Une légère diminution du temps court  $\tau_r$  de l'émission de  $\text{Cu}^+$  à 540 nm est observée entre massif et barreau/fibre, mais celle-ci peut être attribuée à l'excitation différente. En effet, à 255 nm, ces ions  $\text{Cu}^+$  ne sont pas directement excités, comme à 296 nm dans le cas des massifs. Concernant la durée de vie d'émission à 450 nm ( $\text{Ce}^{3+}$ ), une modification de l'environnement local des ions après étirage à haute température peut être responsable de son augmentation relative entre massif et barreau/fibre.

SiO <sub>2</sub> :CeCu	Massif	Barreau	Fibre
	$\lambda_{exc} = 322 \text{ nm}$	$\lambda_{exc} = 322 \text{ nm}$	$\lambda_{exc} = 322 \text{ nm}$
$\lambda_{emi} = 450 \text{ nm}$	$\tau = (86,8 \pm 0,4) \text{ ns}$	$\tau = (92 \pm 2) \text{ ns}$	$\tau = (90 \pm 1) \text{ ns}$
	$\lambda_{exc} = 296 \text{ nm}$	$\lambda_{exc} = 255 \text{ nm}$	$\lambda_{exc} = 255 \text{ nm}$
$\lambda_{emi} = 540 \text{ nm}$	$\tau_r = (20 \pm 1) \mu\text{s}$ $\tau_l = (49 \pm 3) \mu\text{s}$	$\tau_r = (9 \pm 3) \mu\text{s}$ $\tau_l = (45 \pm 1) \mu\text{s}$	$\tau_r = (12 \pm 3) \mu\text{s}$ $\tau_l = (45 \pm 2) \mu\text{s}$

**Tableau 5** : Comparaison entre les temps de décroissance du massif, du barreau et de la fibre de silice codopé au Ce/Cu.

#### *IV Etude dosimétrique sous rayons X des barreaux et des fibres*

Dans cette section, nous présentons les mesures dosimétriques réalisées sur des barreaux de silice dopés Ce ou Cu et sur un barreau codopé Ce/Cu. Nous avons également travaillé avec une fibre dopée Ce seul et une autre codopée Ce/Cu.

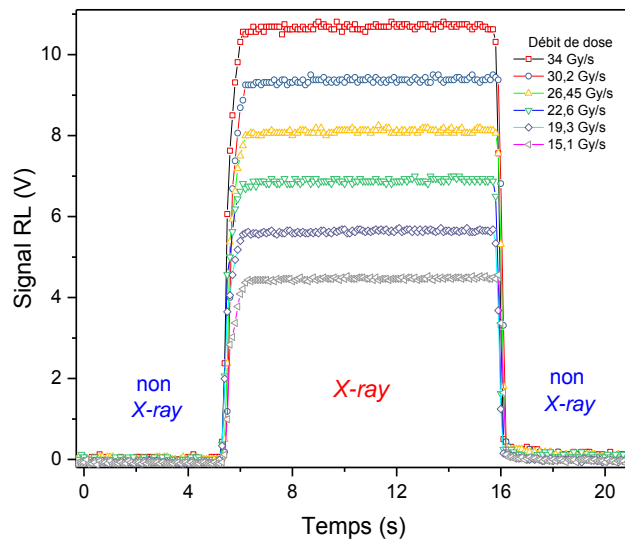
#### IV.1 Mesures dosimétriques sous rayons X (LabHC) sur les barreaux de SiO<sub>2</sub>:CeCu

Des mesures dosimétriques ont été réalisées à Saint-Etienne avec l'irradiateur MOPERIX présenté et détaillé dans le **chapitre 2**.

##### **IV.1.1 Radioluminescence**

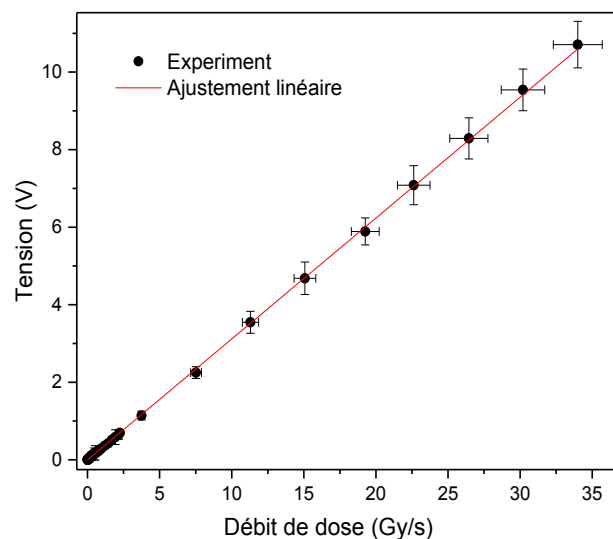
###### *IV.1.1.a Linéarité du signal de radioluminescence*

La **Figure 29** présente le signal de RL d'un barreau de silice codopé Ce/Cu, collecté pour différents débits de doses. Lorsque l'irradiation X commence, le signal de RL augmente pendant moins d'une seconde pour finalement tendre vers un plateau. Cette dynamique, expliquée dans le chapitre 3, fait intervenir des niveaux pièges dans les processus d'excitation/recombinaison des porteurs.



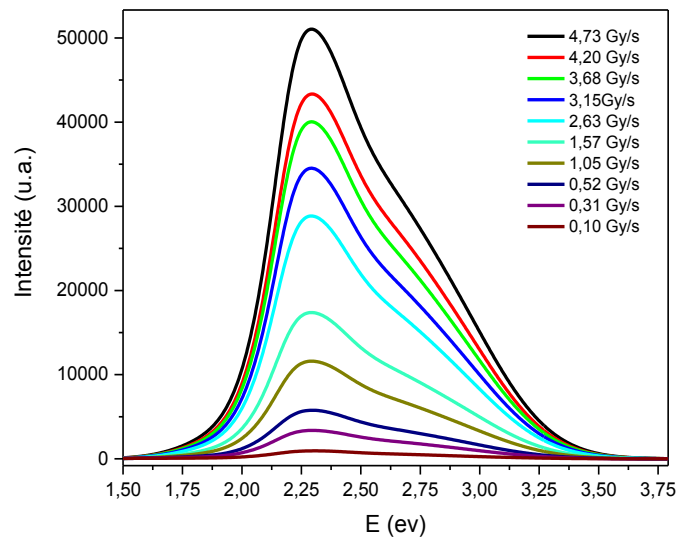
**Figure 29** : Réponses RL du barreau codopé Ce/Cu pour différents débits de dose de rayons X.

La **Figure 30** illustre le signal de plateau en fonction du débit de dose. Le verre de silice codopé Ce/Cu montre un comportement linéaire dans une gamme de débits de dose allant de 1,125 mGy(SiO<sub>2</sub>)/s jusqu'au moins 34 Gy(SiO<sub>2</sub>)/s. Notons que cette limite haute est causée par la limitation de l'installation d'irradiation. Aussi la réponse est-elle probablement linéaire dans une gamme qui dépasse celle obtenue avec des verres de silice simplement dopés en Cu ou en Ce, lesquels présentaient une réponse linéaire jusqu'à 30 Gy(SiO<sub>2</sub>)/s [18][6].



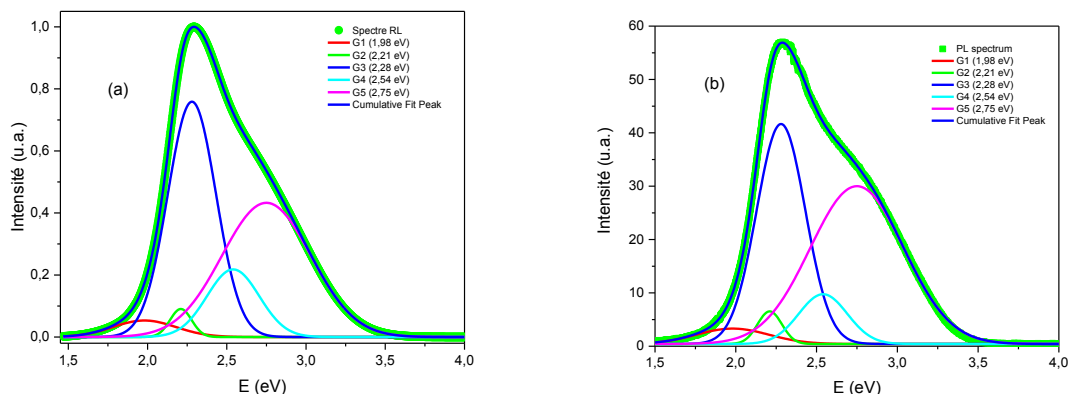
**Figure 30** : Signal de plateau de la RL du barreau codopé Ce/Cu en fonction du débit de dose de rayons X.

IV.1.1.b Spectres de radioluminescence



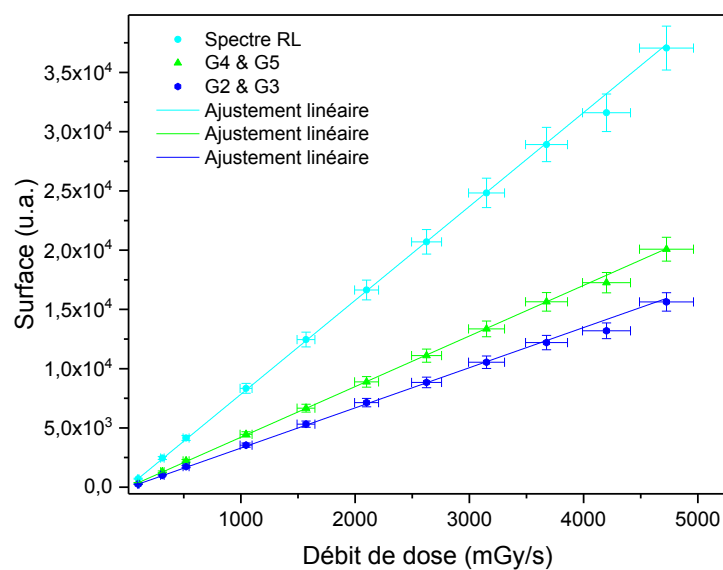
**Figure 31** : Spectres de RL du barreau codopé Ce/Cu, soudé à une fibre de transport, obtenus à différents débits de dose de rayons X.

La **Figure 31** montre les spectres de RL du verre codopé Ce/Cu sous irradiations X, pour différents débits de dose, collectés par un mini-spectromètre fibré Hamamatsu. Ces spectres présentent de larges bandes d'émission dans le domaine visible, où deux bandes principales peuvent être distinguées autour de 2,76 eV (450 nm) et 2,3 eV (540 nm), correspondant à l'émission par les ions  $Ce^{3+}$  et  $Cu^+$ , respectivement. De plus, l'aire de la bande de RL augmente avec le débit de dose, alors que sa forme reste similaire. Cette forme dissymétrique, très similaire au spectre de PL sous excitation à 280 nm, est bien ajustée par cinq bandes gaussiennes (**Figure 32**).



**Figure 32** : Décomposition en bandes gaussiennes (a) du spectre de RL d'un barreau codopé Ce/Cu obtenu sous rayonnement X (4,7 Gy(SiO<sub>2</sub>)/s) et (b) du spectre de PL (sous excitation à 280 nm).

La **Figure 32** présente la décomposition des spectres d'émission sous rayonnement X pour un débit de dose de 4,7 Gy(SiO<sub>2</sub>)/s et sous excitation à 280 nm. Ces spectres d'émissions sont bien ajustés par cinq bandes gaussiennes centrées à 2,21 eV (561 nm), 2,28 eV (543 nm), 2,54 eV (488 nm), 2,75 eV (451 nm) et 1,98 eV (626 nm). Les deux bandes centrées à 561 nm et à 543 nm sont attribuées aux émissions d'ions cuivre monovalents (Cu<sup>+</sup>), dues à la désexcitation depuis les niveaux triplets <sup>3</sup>Eg" en environnement octaédrique distordu [4][22]. Les bandes à 488 nm et à 451 nm sont attribuées à la transition dipolaire électrique 5d–4f autorisée de Ce<sup>3+</sup> en raison de la division du niveau fondamental 4f en deux sous-niveaux par interaction spin-orbite [3][33]. La dernière bande, à 626 nm, peut être associée à des défauts NBOHC de la silice [32][37]. De tels défauts NBOHC pourraient être générés pendant le processus d'étirage du barreau [38][39].

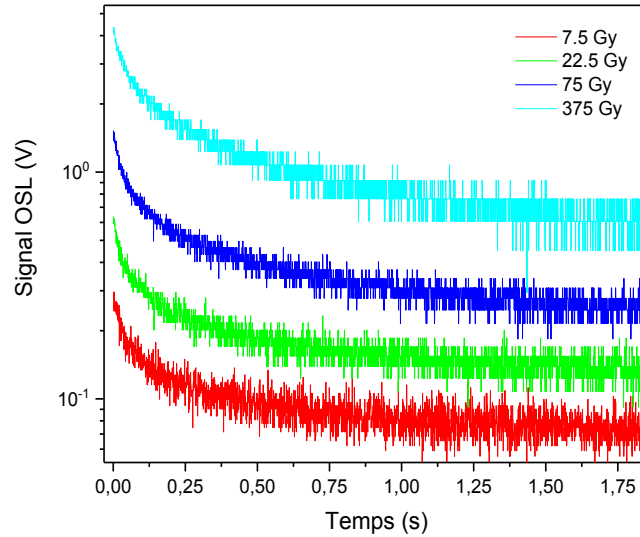


**Figure 33** : Intensité intégrée des spectres de RL et intensité intégrée des sous-bandes gaussiennes liées aux ions Cu<sup>+</sup> et Ce<sup>3+</sup> en fonction du débit de dose pour le barreau codopé Ce/Cu soudé à la fibre de transport

La **Figure 33** montre la dépendance de l'intensité intégrée du spectre de RL et des intensités intégrées des sous-bandes gaussiennes liées aux ions Cu<sup>+</sup> et Ce<sup>3+</sup> (déterminées à partir de la **Figure 32**), en fonction du débit de dose. Indépendamment de l'ion actif considéré, la réponse RL montre un comportement linéaire dans la gamme de débits de dose étudiée, de 102 mGy(SiO<sub>2</sub>)/s jusqu'à au moins 4,7 Gy(SiO<sub>2</sub>)/s. Ainsi, on voit que la réponse RL de l'échantillon codopé CuCe est une simple superposition des réponses individuelles de Cu<sup>+</sup> et Ce<sup>3+</sup> qui sont toutes les deux linéaires dans cette gamme de débits de dose, comme cela avait déjà été mis en évidence dans nos études antérieures [3, 6, 34].

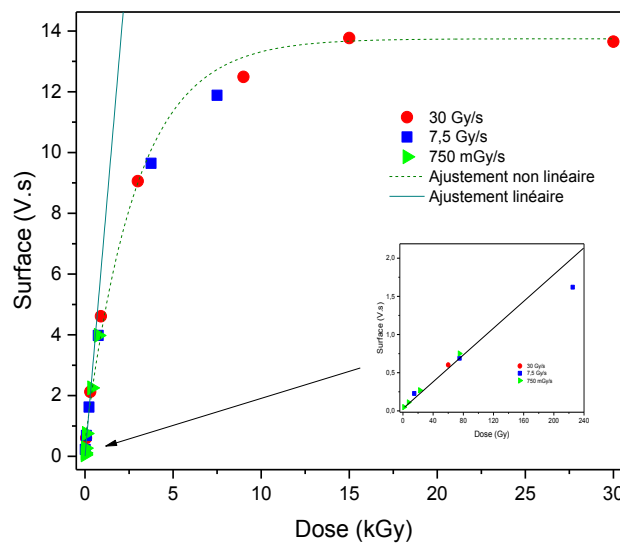
## IV.1.2 Luminescence optiquement stimulée

### IV.1.2.a Linéarité du signal d'OSL : faibles et fortes doses



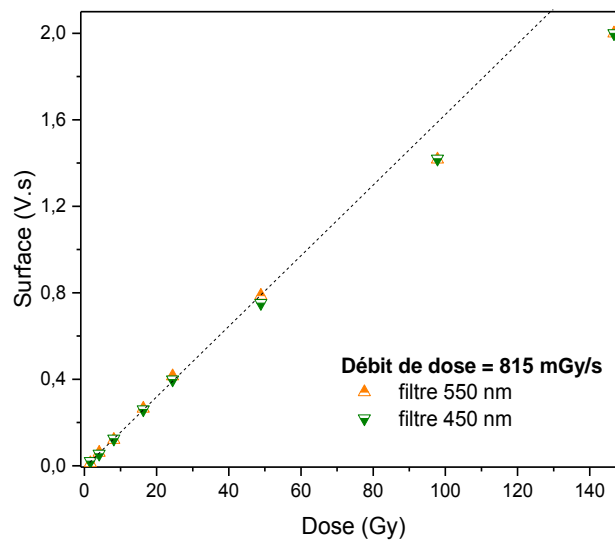
**Figure 34:** Courbes de décroissance du signal d'OSL pour différents temps d'exposition aux rayons X à un débit de dose de 750 mGy(SiO<sub>2</sub>)/s.

La **Figure 34** présente les courbes de décroissance OSL de l'échantillon codopé Ce/Cu sous stimulation laser à 660 nm. Pour chaque dose, l'irradiation X, avec un débit de dose de 750 mGy(SiO<sub>2</sub>)/s, est appliquée pendant une certaine durée d'exposition. Le signal OSL, collecté à travers deux filtres sélectifs à (450 ± 40) nm avant le PMT, est ensuite enregistré dès la stimulation optique, soit 2 s après exposition.



**Figure 35 :** Evolution du signal OSL intégré en fonction de la dose

La **Figure 35** représente le signal OSL intégré en fonction de la dose de rayons X accumulée, pour des doses comprises entre 1,5 Gy et 30 kGy(SiO<sub>2</sub>). Pendant le déclenchement du laser, le signal d’OSL instantané a été intégré jusqu’à la stabilisation du signal après avoir soustrait le bruit de fond. Ce signal OSL intégré reste proportionnel à la dose jusqu’à environ 100 Gy. Ensuite, le comportement devient non linéaire et le signal OSL sature à partir de 15 kGy. On en déduit qu’il n’y a pas, dans le matériau, suffisamment de niveaux pièges à remplir pour générer le signal OSL aux doses supérieures à 15 kGy.



**Figure 36** : Evolution du signal intégré avec les différents filtres optiques.

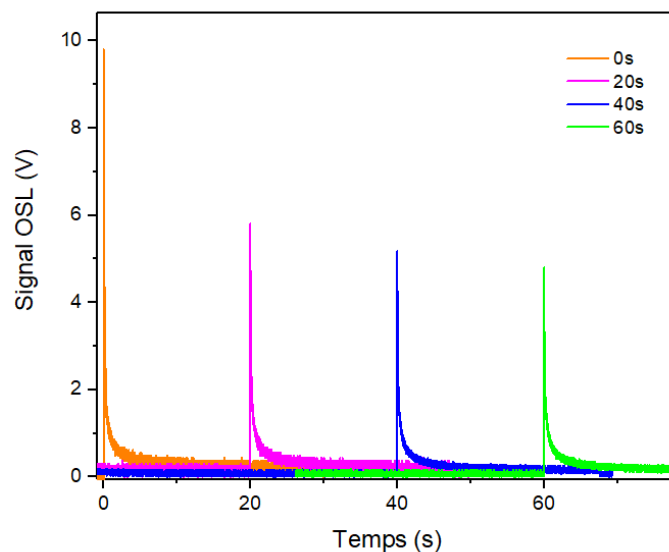
Afin de préciser l’étendue du domaine de linéarité, de nouvelles mesures ont été prises à faibles doses, avec un débit de dose de 815 mGy(SiO<sub>2</sub>)/s. La **Figure 36** illustre le signal OSL intégré pour des doses comprises entre 1,6 et 150 Gy (SiO<sub>2</sub>). Ces signaux ont été collectés à travers deux jeux de filtres sélectifs différents : l’un à (450 ± 40) nm pour sélectionner seulement le signal émis par les ions Ce<sup>3+</sup>, l’autre à (540 ± 40) nm pour sélectionner le signal émis par les ions Cu<sup>+</sup>. On en déduit que le signal OSL intégré est relativement indépendant de l’ion considéré (donc de la longueur d’onde) et son domaine de linéarité s’étend jusqu’à 50 Gy(SiO<sub>2</sub>). Il est à noter que, selon les études antérieures de l’équipe, le verre dopé Cu seul et le verre dopé Ce seul présentaient une linéarité de l’OSL jusqu’à 200 Gy [4] et 500 Gy [3], respectivement. Par conséquent, le codage Cu/Ce ne semble pas propice à l’extension du domaine de linéarité de l’OSL. C’est également ce qui a été constaté avec le codage Ce/Tb dans le **chapitre 3**. Les niveaux de défauts qui interviennent dans les processus OSL seraient donc moins nombreux dans les matériaux codés, conduisant à une saturation précoce du signal.

#### *IV.1.2.b Fading du signal d’OSL pour deux doses différentes*

Le *fading* est la diminution spontanée de l’intensité des signaux d’OSL due au dépeuplement thermique des niveaux pièges à température ambiante. La **Figure 37** présente un exemple des signaux OSL à différents délais après l’irradiation pour une dose de 181 Gy(SiO<sub>2</sub>). On observe

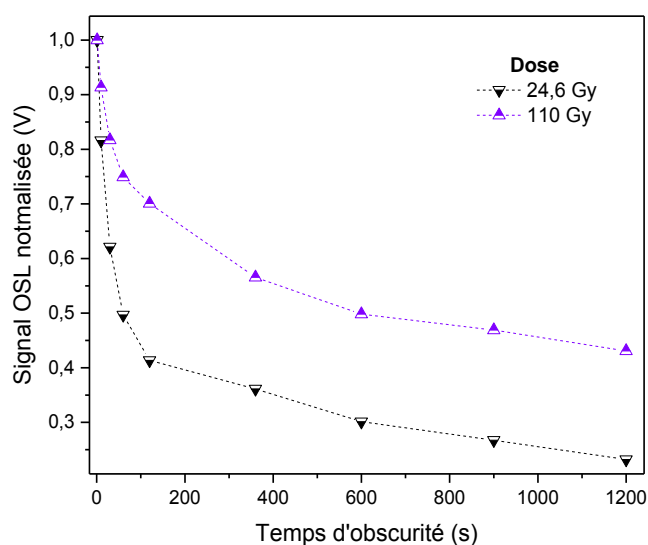


bien que le niveau de signal OSL diminue quand le délai entre la fin de l'irradiation et le début de la stimulation optique (temps d'obscurité) augmente.



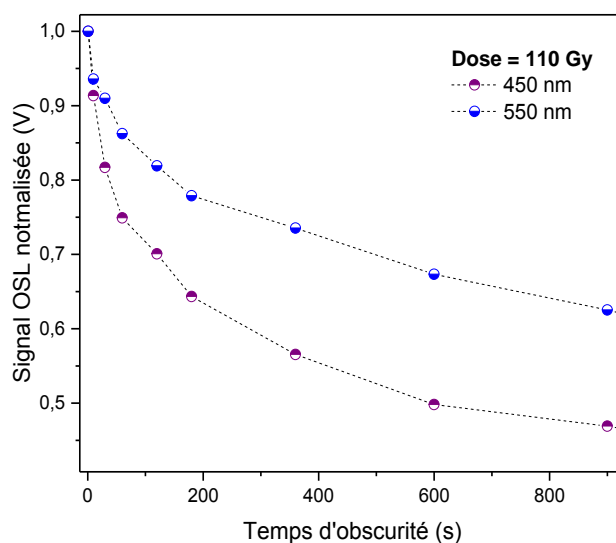
**Figure 37** : Signaux OSL d'un barreau codopé CuCe pour différents délais entre la fin de l'irradiation X (6,03 Gy/s pendant 30 s) et le début de la stimulation optique.

Nous nous intéressons au comportement du *fading* pour deux doses différentes. La première dose correspond à la zone linéaire tandis que la deuxième est choisie hors linéarité (voir **Figure 36**). On a d'abord irradié l'échantillon codopé Ce/Cu pendant 20 s avec un débit de dose de 1,23 Gy(SiO<sub>2</sub>)/s, ce qui correspond à une dose de 24,6 Gy (donc dans la zone de linéarité). Dans la seconde expérience, le barreau a été irradié pendant 90 s avec le même débit de dose, ce qui correspond à une dose de 110 Gy (hors de la zone de linéarité). Dans chacune des expériences, le signal OSL a été intégré dans le temps puis reporté en fonction des différents temps d'obscurité.



**Figure 38**: Réponse du signal OSL enregistré à travers le filtre à 450 nm puis intégré, pour les doses cumulées de 24,6 et 110 Gy, et représenté en fonction du temps d'obscurité.

La **Figure 38** présente le *fading* du signal OSL intégré qui a été collectés à travers deux filtres sélectifs à  $(450 \pm 40)$  nm avant le PMT, pour les deux différentes doses. Après 6 minutes, une perte de signal d'environ 43 et 63% se produit pour une dose de 110 et 24,6 Gy, respectivement. Ensuite, les signaux continuent à diminuer légèrement, ce qui n'était pas le cas avec un verre dopé Ce seul où le signal OSL se stabilisait après 400 s à l'obscurité [34]. Il apparaît dans la **Figure 38**, que la réponse du signal OSL intégré émis par les ions  $\text{Ce}^{3+}$  est d'autant plus stable que la dose est élevée. Cela signifie qu'à forte dose, les porteurs sont piégés sur des niveaux plus profonds qu'à faibles doses. Ces niveaux transitoires peuvent être créés par l'irradiation elle-même.



**Figure 39:** *Fading* du signal OSL intégré pour les différents filtres sélectifs.

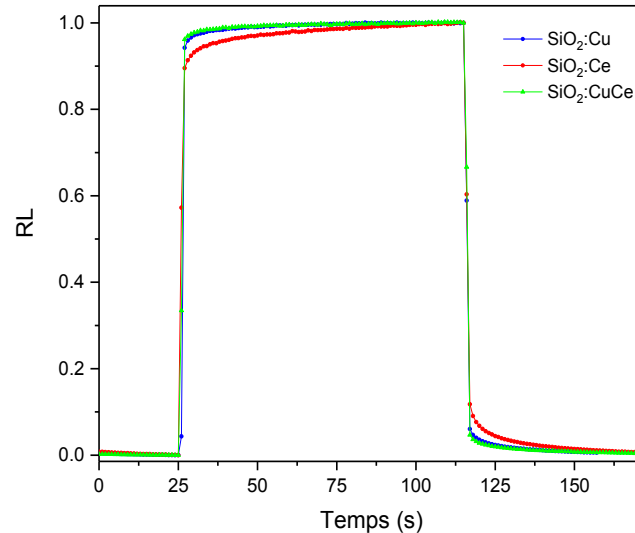
La **Figure 39** montre le signal OSL intégré, collecté à travers deux filtres sélectifs centrés soit à 450 nm, soit à 540 nm, pour sélectionner la réponse soit de  $\text{Ce}^{3+}$ , soit de  $\text{Cu}^+$ , respectivement. Après 6 minutes et pour une dose de 110 Gy, le signal associé à  $\text{Cu}^+$  enregistre une perte d'environ 26 % seulement, contre 43% dans le cas du signal associé à  $\text{Ce}^{3+}$ . Ainsi, la réponse OSL des ions  $\text{Cu}^+$  est plus stable que celle des ions  $\text{Ce}^{3+}$ . Cela peut être expliqué par une proximité spatiale plus forte entre les ions  $\text{Ce}^{3+}$  et les défauts les moins profonds, tandis que les ions  $\text{Cu}^+$  seraient plus proches des défauts profonds à l'origine de l'OSL.

#### IV.2 Mesures dosimétriques sous rayons X (InPhyNi) sur les barreaux de $\text{SiO}_2:\text{Ce}$ , $\text{SiO}_2:\text{Cu}$ et $\text{SiO}_2:\text{CeCu}$

Un montage de mesure dosimétrique amélioré a été réalisé avec l'équipe de l'institut InPhyNi à l'université de Nice. Ce montage, plus simple, plus compact et plus sensible que le précédent, a été présenté et détaillé dans le **chapitre 2**. Il permet notamment des mesures d'OSL sur barreau avec une seule fibre de déport.

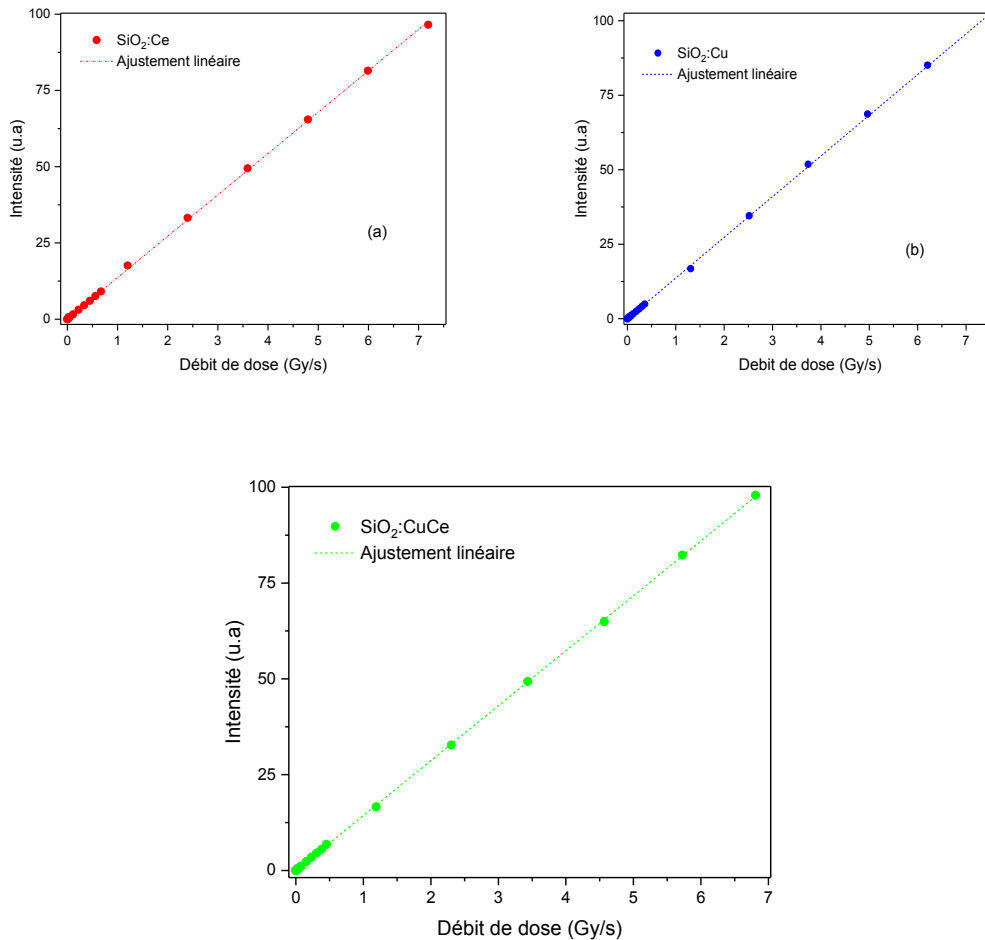
## IV.2.1 Radioluminescence

### IV.2.1.a Linéarité du signal de radioluminescence



**Figure 40** : Réponses RL normalisées des barreaux dopés Cu, Ce et Ce/Cu pour un débit de dose de 35 mGy(SiO<sub>2</sub>)/s.

La **Figure 40** montre la dynamique caractéristique du signal de RL collecté par le PMT pour les différents échantillons. Cette mesure a été répétée plusieurs fois avec une reproductibilité élevée. Pour un débit de dose donné de 35 mGy/s, lorsque l'irradiation X commence, le signal augmente rapidement pendant quelques  $\mu$ s pour finalement tendre vers un plateau. Cependant, le signal de RL du barreau dopé Ce prend plus de temps pour se stabiliser au niveau du plateau que le signal du barreau dopé Cu et celui du barreau codopé Ce/Cu. De même, lorsque l'irradiation s'arrête, le signal du verre dopé Ce<sup>3+</sup> nécessite plus de temps pour s'annuler. Ce retard est dû au remplissage et au vidage des niveaux piégés peu profond dans le verre dopé Ce<sup>3+</sup>. Que ces pièges soient remplis et vidés plus rapidement dans le verre dopé Cu et dans celui codopé Ce/Cu montre qu'ils sont moins nombreux au voisinage des ions Cu<sup>+</sup>, ce qui corrobore nos résultats sur le *fading* de l'OSL sélectionné spectralement. Ainsi, le cuivre rend le signal de RL plus stable dans le verre codopé.



**Figure 41** : Signal de plateau de la RL des barreaux dopés (a) Cu, (b) Ce et (c) Ce/Cu, en fonction du débit de dose X.

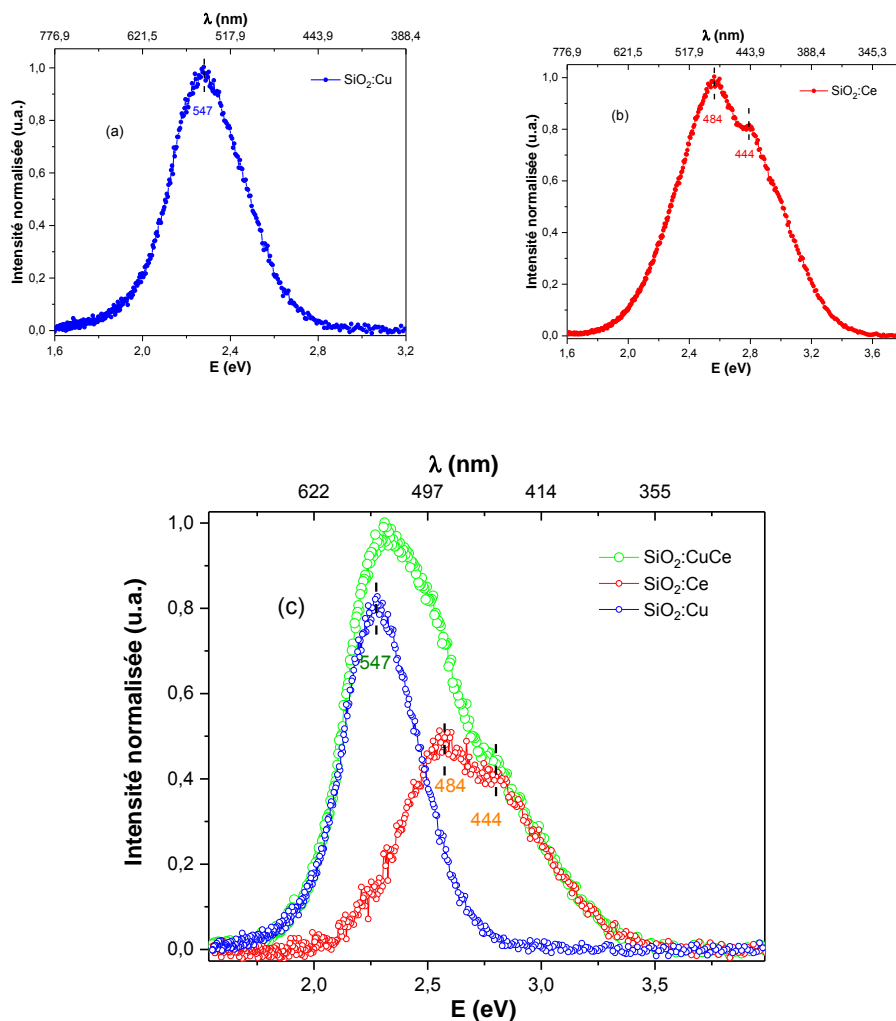
La **Figure 41** montre les signaux de RL mesurés par le PMT au niveau du plateau en fonction du débit de dose. Les trois échantillons présentent une excellente linéarité de la réponse de RL entre  $13,3 \mu\text{Gy/s}$  et  $7,3 \text{ Gy}(\text{SiO}_2)/\text{s}$ . Ce résultat est très intéressant car très reproductible et la plage de linéarité est plus vaste que celle rapportée avec certains verres ou certaines fibres de silice dopées cérium ou cuivre. En particulier, la limite basse ( $13,3 \mu\text{Gy/s}$ ) constitue un des objectifs du projet SURFIN. Par exemple, pour un verre de  $\text{SiO}_2$  dopé cérium, la dépendance linéaire de l'intensité de RL sous rayon X a été trouvée entre 26 et  $1187 \text{ mGy/s}$  [3]. Par ailleurs, Vedda *et al* ont montré une réponse linéaire en fonction de débit de dose sous photons X pour une fibre de  $\text{SiO}_2$  dopée cérium, mais les mesures commencent à  $40 \text{ mGy/s}$  seulement [2]. Concernant le verre sol-gel dopé cuivre, celui-ci a montré une dépendance linéaire jusqu'à  $30 \text{ Gy/s}$  [6], mais la limite basse de détection avec ce matériau était initialement de  $256 \mu\text{Gy/s}$  [4]. A notre connaissance, il n'existe aucune autre étude de la RL de verres ou de fibres dopées Cu en fonction du débit de dose.

Ainsi, la première configuration du montage, utilisée à Saint-Etienne, nous a permis de montrer la linéarité de la RL pour les forts débits de dose ( $30 \text{ Gy}(\text{SiO}_2)/\text{s}$ ), tandis que la deuxième

configuration, réalisée à Nice, nous a permis une détection aux plus faibles débits de dose (13,3  $\mu\text{Gy}(\text{SiO}_2)/\text{s}$ ).

#### IV.2.1.b Spectres de radioluminescence

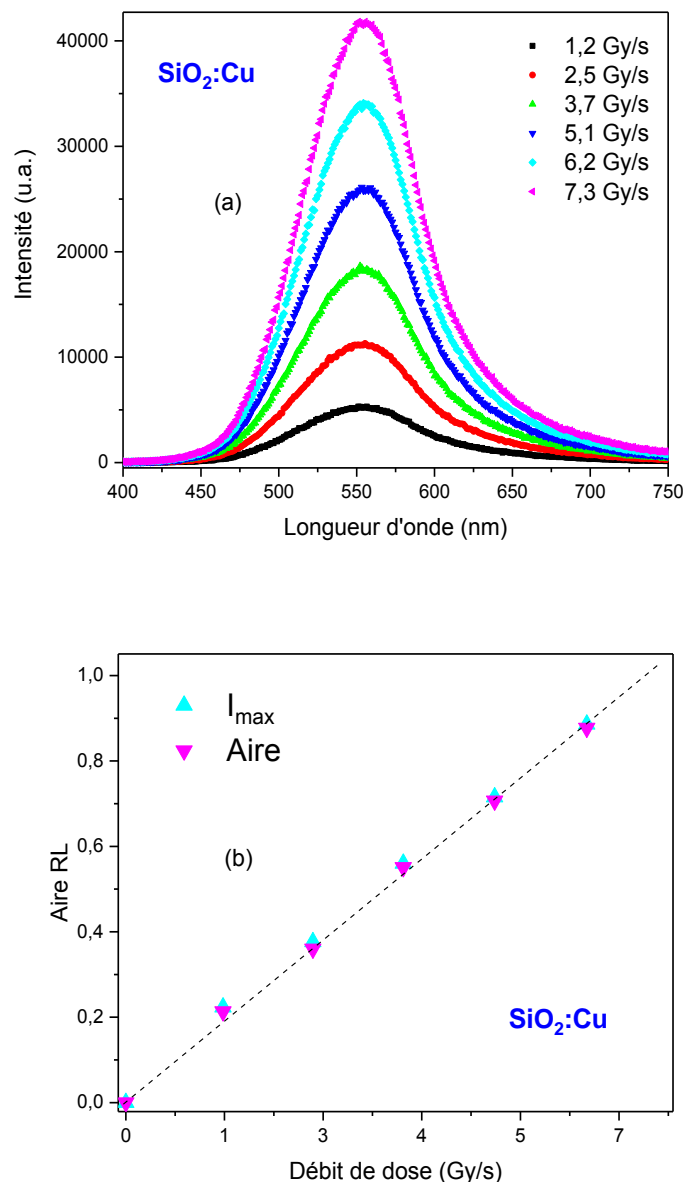
Une analyse spectrale du signal de RL, réalisée pour un débit de dose de 7,3  $\text{Gy}(\text{SiO}_2)/\text{s}$  et pour les différents échantillons, est présentée sur la **Figure 42**.



**Figure 42** : Spectres de RL d'un barreau de silice (a) dopé Cu, (b) dopé Ce et (c) codopé Ce/Cu pour un débit de dose de 7,3  $\text{Gy}(\text{SiO}_2)/\text{s}$ .

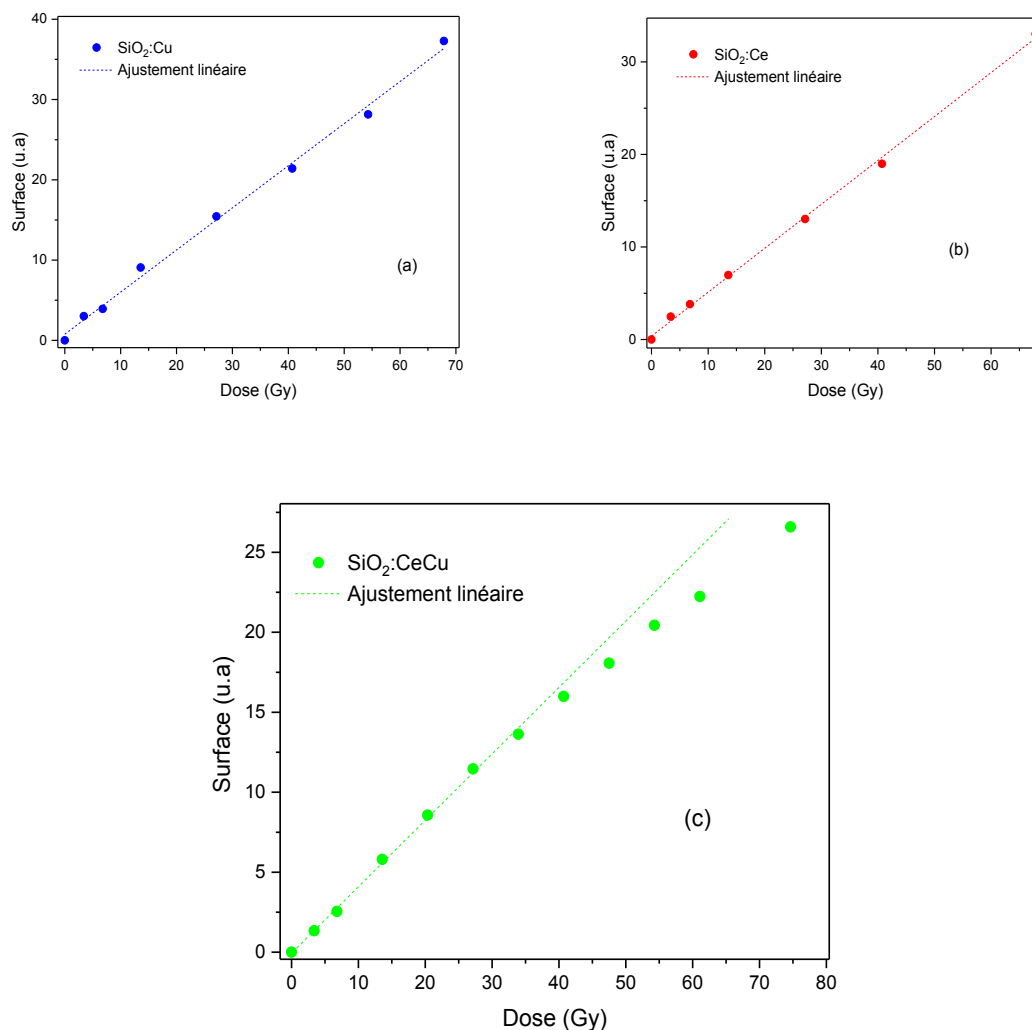
La **Figure 42.a** présente le spectre de RL normalisé du verre de silice dopé Cu, qui a un profil typique de l'émission des ions  $\text{Cu}^+$  dans un verre à base de silice [4]. Il est connu que la désexcitation des ions  $\text{Ce}^{3+}$  peut se faire vers deux niveaux fondamentaux à l'origine de l'émission autour de 450 nm [18]. Aussi, sur la **Figure 42.b**, le spectre de RL présente deux pics centrés à 444 et 484 nm, dus à la présence des ions  $\text{Ce}^{3+}$ . Enfin, le spectre de RL normalisé du verre de silice codopé Ce/Cu est présenté en **Figure 42.c**. On voit que ce spectre correspond bien à la superposition des spectres de RL des ions  $\text{Ce}^{3+}$  et des ions  $\text{Cu}^+$ .

Pour différents débits de dose de rayons X, les spectres de RL du barreau dopé Cu sont présentés en **Figure 43.a**, où la bande centrée à 550 nm est attribuée aux émissions des ions de cuivre monovalents ( $\text{Cu}^+$ ), dues à la désexcitation depuis les niveaux triplets  $^3\text{Eg}''$  en environnement octaédrique distordu [4]. L'aire et le maximum de la bande RL augmentent avec le débit de dose, alors que sa forme reste similaire. La **Figure 43.b** montre la dépendance de l'intensité de RL intégrée et du maximum des bandes centrées à 550 nm en fonction du débit de dose. Les deux grandeurs, normalisées pour comparaison, ont un comportement linéaire dans la gamme de débits de dose étudiée, soit de 1,2 Gy/s jusqu'au moins 7,3 Gy( $\text{SiO}_2$ )/s.



**Figure 43 :** (a) Spectres de RL du barreau dopé Cu soudé à une fibre de transport, obtenus à différents débits de dose de rayons X, (b) Evolution de l'intensité intégrée spectralement et du maximum en fonction du débit de dose pour le barreau dopé Cu.

## IV.2.2 Luminescence optiquement stimulée



**Figure 44 :** Evolution du signal OSL intégré à faible dose.

A faible dose, la **Figure 44** montre l'évolution des signaux OSL intégrés pour des doses comprises entre 3,3 et 74 Gy(SiO<sub>2</sub>), avec un débit de dose de 113 mGy(SiO<sub>2</sub>)/s. Pour le verre dopé Ce et le verre codopé, ces signaux ont été collectés à travers les deux filtres sélectifs à  $(450 \pm 40)$  nm pour sélectionner seulement le signal émis par les ions Ce<sup>3+</sup>. Pour le verre dopé Cu, le signal a été collecté à travers les deux filtres à  $(540 \pm 40)$  nm pour sélectionner le signal émis par les ions Cu<sup>+</sup>. Il est remarquable que le signal OSL du verre codopé n'est linéaire que jusqu'à 33 Gy, tandis que les deux matériaux dopés Ce ou Cu seul présentent une linéarité en OSL jusqu'au moins une dose de 66 Gy. Par conséquent, avec les deux montages différents et des conditions légèrement différentes d'irradiation X, on trouve que le codopage est de nature à restreindre la gamme de linéarité en OSL (Voir **Figures 36** et **44**).

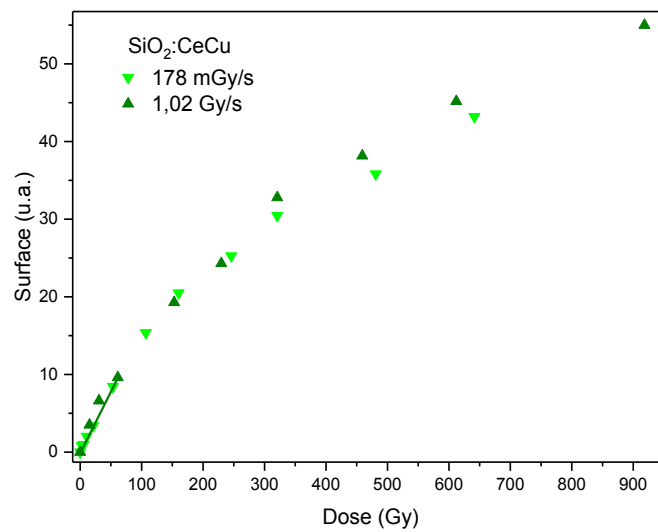


Figure 45 : Evolution du signal OSL intégré à forte dose pour le barreau codopé.

Pour le verre codopé Cu/Ce, la **Figure 45** présente le signal OSL intégré en fonction de la dose de rayons X accumulé, pour des valeurs de doses comprises entre 2,6 Gy et 930 Gy (SiO<sub>2</sub>). Ainsi, on remarque que, même si la linéarité de la réponse d’OSL s’arrête à 33 Gy(SiO<sub>2</sub>), cette réponse reste exploitable jusqu’à 930 Gy(SiO<sub>2</sub>) car elle ne sature pas.

### IV.2.3 Thermoluminescence et énergie d’activation

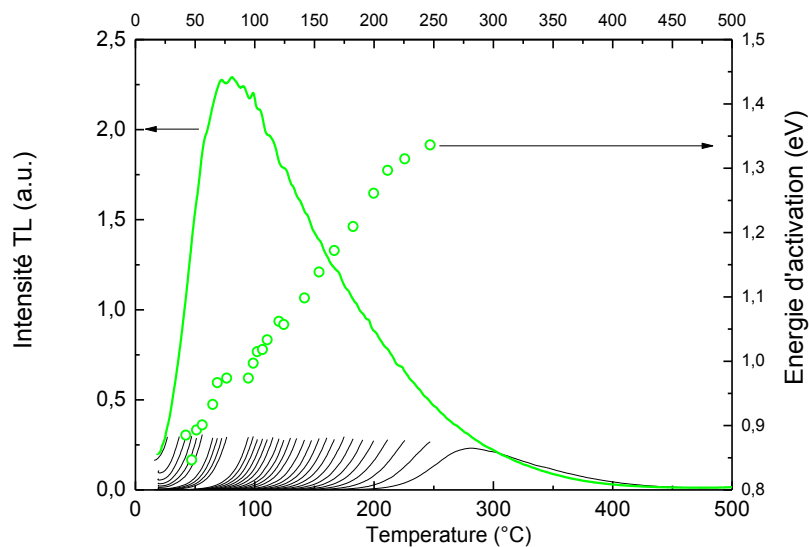


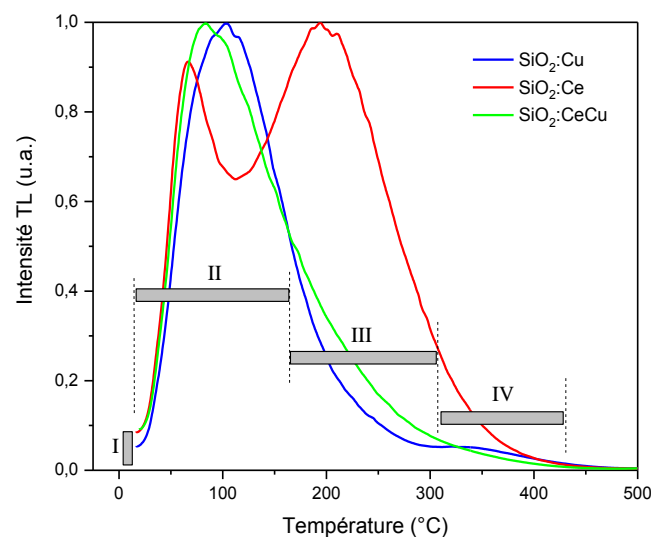
Figure 46 : Thermogramme d’un barreau codopé Ce/Cu obtenu après irradiation X (100 Gy) et énergies d’activation des défauts.

Après irradiation sous rayons X à la température ambiante, le thermogramme d’un verre de silice codopé Ce/Cu, présenté en **Figure 46**, est constituée d’une large bande dont le maximum



est situé à 80°C. A l'aide de la méthode *Initial Rise*, décrite au chapitre II, les profondeurs des niveaux pièges à l'origine du signal de TL dans ce verre ont été calculées. La distribution des niveaux pièges s'étend ainsi entre 0,85 et 1,36 eV. Il s'agit évidemment d'un continuum de niveaux, mais le niveau piège qui participe principalement à l'émission optique sous stimulation thermique est situé à 0,97 eV, correspondant au pic à 80°C.

Enregistrées dans les mêmes conditions d'irradiation et de lecture, les courbes TL des trois barreaux (dopé Cu seul, dopé Ce seul et codopé Cu/Ce) sont présentées sur la **Figure 47**. Les intensités des signaux sont sensiblement identiques et les courbes ont été normalisées. Selon la température de lecture, les thermogrammes peuvent être grossièrement subdivisés en quatre zones, consistant chacune en un chevauchement de plusieurs pièges. La phosphorescence, ou zone I, correspond à la libération de porteurs depuis les pièges peu profonds, à température proche de l'ambiante. Nous notons que l'intensité de cette phosphorescence est légèrement inférieure dans le cas du barreau dopé Cu. La zone II correspond à un pic omniprésent dans la silice [40][41] tandis que les zones III et IV sont induites par les dopants. Les zones I et II jouent un rôle important dans la stabilité et le stockage des informations sur la dose absorbée. Elles rendent donc compte de la qualité du dosimètre en termes de *fading* thermique. L'origine des pièges qui interviennent dans les processus de la TL et de l'OSL demeure inconnue, même si on peut dire que l'ensemble composé des pièges très peu profonds (correspondant à la zone I ou phosphorescence) et moyennement profonds (zone II) sont probablement inhérents aux défauts dans la matrice de silice, tels que les centres déficitaires en oxygène. Les pics des zones III et IV pourraient être induits respectivement par les dopants cérium (zone III) et cuivre (zone IV).



**Figure 47** : Thermogramme des trois échantillons obtenus après irradiation X.

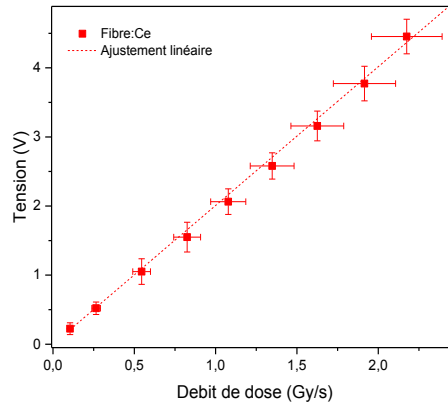
Les mesures sur verres dopés en cérium et en cuivre ont été réalisées à InPhyNi en 2017. Le thermogramme relatif à l'échantillon dopé cuivre est caractérisé par un pic principal à 87°C et son énergie d'activation est d'environ 0,95 eV. Le thermogramme relatif à l'échantillon dopé cérium, quant à lui, est caractérisé par la présence de deux pics principaux à environ 69°C et

197°C qui situent les niveaux pièges à 1 eV et 1,35 eV sous la bande de conduction. Ainsi, dans le cas de l'échantillon codopé Cu/Ce, le principal niveau piège qui participe à l'émission optique sous stimulation thermique, situé à une profondeur de 0,97 eV, est très proche de celui obtenu dans l'échantillon dopé Cu seul [42]. Par contre, le *fading* thermique (phosphorescence de la zone I) est plus important dans l'échantillon codopé, principalement à cause du cérium. La comparaison du comportement des signaux RL entre les verres dopés Cu ou Cu/Ce et le verre dopé Ce seul (**Figure 40**) avait d'ailleurs permis de conclure que les défauts les moins profonds étaient plutôt situés au voisinage des centres émetteurs Ce<sup>3+</sup>. On a montré également que le *fading* du signal OSL de l'échantillon codopé était plus défavorable lorsqu'on sélectionnait l'émission de Ce<sup>3+</sup> (**Figure 39**).

### IV.3 Résultats préliminaires sur les fibres à cœur SiO<sub>2</sub>:Ce et SiO<sub>2</sub>:CeCu

Des fibres à structure *air-clad*, l'une dopée Ce et l'autre codopée Ce/Cu, ont été fabriquées au sein de la plateforme FiberTech Lille. Les fibres sont constituées d'un cœur de silice de diamètre 94 µm avec une zone centrale dopée cérium (ou codopée Ce/Cu) d'environ 22 µm pour minimiser la réabsorption du signal émis par le cœur dopé (codopé). Ce cœur est entouré par des trous d'air (voir **Figure 22**). Le choix de cette fibre avec une grande ouverture numérique d'environ 0,6 permet de collecter le maximum de signal émis par le cœur dopé. Les propriétés dosimétriques de la RL de ces fibres ont été testées à Saint-Etienne sous rayons X à différents débits de dose. Le schéma du montage utilisé a été présenté et détaillé dans le chapitre 2. Contrairement au montage fibré utilisé pour étudier les morceaux de barreaux, dans le présent montage, la fibre sert à la fois de matériau actif et de guide du signal RL. En premier lieu, nous avons irradié une longueur de 20 cm de la fibre dopée en configuration rectiligne : malheureusement, aucun signal n'a pu être enregistré, même avec un débit de dose aussi élevé que 30 Gy/s. Cela est naturellement à interpréter par le faible volume effectif de la zone dopée irradiée. Afin de sortir un signal du bruit de fond, 2 m de longueur de cette fibre ont été enroulés selon un cercle d'environ 16 cm de diamètre et placés dans l'irradiateur X de façon à assurer une irradiation uniforme de toute la partie enroulée de la fibre (voir chapitre 2). Le signal de RL généré par les rayons X est alors guidé à travers tout le reste de la fibre vers le photomultiplicateur.

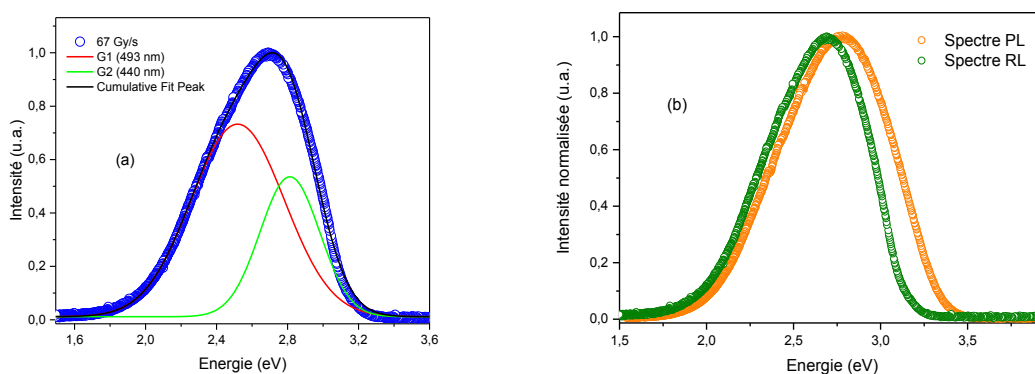
### IV.3.1 Radioluminescence de la fibre à cœur SiO<sub>2</sub>:Ce



**Figure 48 :** Signal de plateau de la RL de la fibre *air-clad* dopée Ce en fonction du débit de dose de rayons X (SiO<sub>2</sub>).

L'évolution du signal moyen de la RL, en régime permanent, en fonction du débit de dose est présentée en **Figure 48**. La dépendance en débit de dose du signal de RL est clairement linéaire de 52 mGy(SiO<sub>2</sub>)/s jusqu'au moins 2,2 Gy(SiO<sub>2</sub>)/s. Il faut noter que la longueur de 2 mètres a été choisie arbitrairement pour se donner davantage de chances d'obtenir un signal propre, mais il devrait être possible d'exposer un morceau de fibre beaucoup plus court aux rayonnements ionisants pour les débits de dose les plus élevés. De plus, une optimisation supplémentaire de cette géométrie de la fibre *air-clad*, visant à augmenter le volume de la zone dopée, est en cours, ce qui pourrait convenir à des mesures de débit de dose plus faibles avec une longueur de fibre réduite.

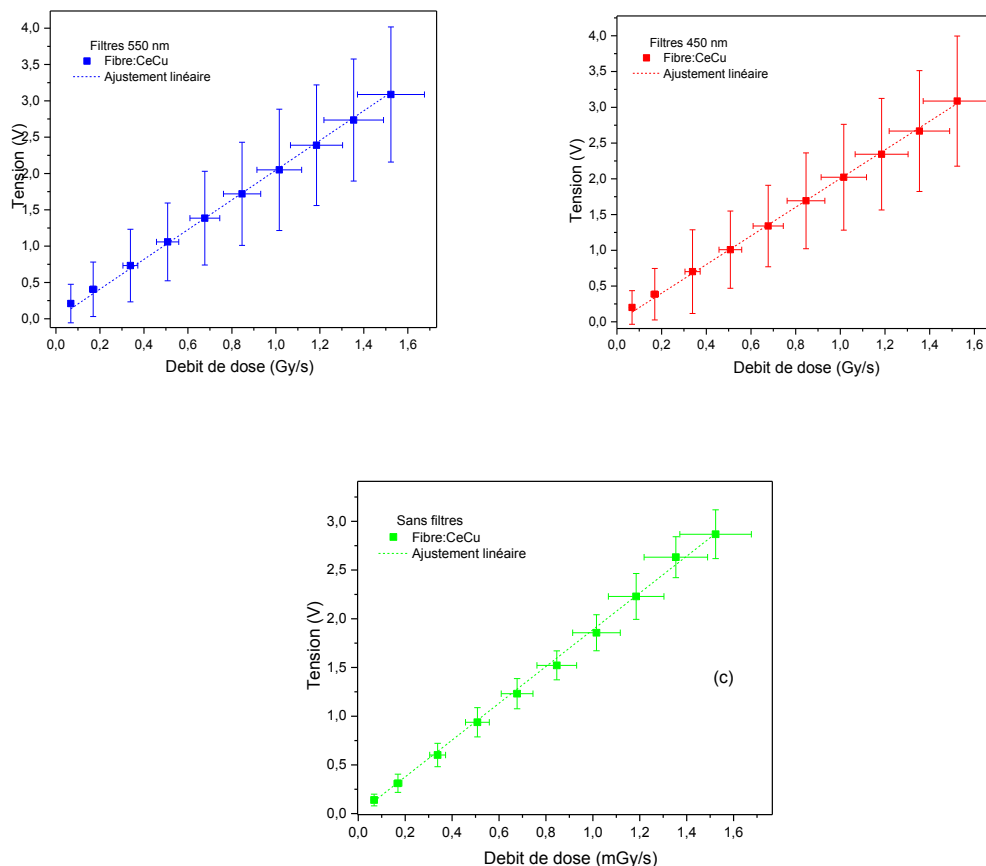
Comme pour les mesures de PL, le spectre de RL a été enregistré en connectant la fibre au même mini-spectromètre UV/VIS (C10082CA Hamamatsu).



**Figure 49 :** (a) Spectre de RL de la fibre *air-clad* dopée Ce dans la gamme UV-visible, pour un débit de dose de 67 Gy(SiO<sub>2</sub>)/s et (b) comparaison des spectres de RL et de PL.

La **Figure 49.a** présente un spectre de RL typique de la fibre *air-clad* dopée cérium, lequel est constitué d'une bande d'émission principale centrée autour de 460 nm, avec une largeur d'environ 130 nm. De plus, aucun signal de fond continu dû aux effets parasites n'a été observé [43]. Ces effets parasites sont généralement caractérisés par des signaux variant lentement en fonction de la longueur d'onde. La forte ressemblance des spectres de RL et de PL (voir **Figure 23.a**) montre que le processus de RL associe les mêmes niveaux d'énergie que le phénomène PL : dans les deux cas, la transition finale se produit de l'état  $5d$  aux états fondamentaux divisés  $4f$  ( $^2F_{5/2}$ ) et  $4f$  ( $^2F_{7/2}$ ) des ions  $Ce^{3+}$  [3]. Cette bande peut être décomposée en deux composantes gaussiennes (G1 et G2), avec des positions en énergie à 2,51 et 2,82 eV, respectivement. La différence entre les bandes de PL et de RL que l'on peut constater sur la **Figure 49.b**, notamment sur les différentes positions en énergie des maxima, pourrait être liée aux différentes configurations expérimentales. En effet, dans le cas de la RL, le signal est propagé sur une longueur suffisamment grande de la fibre pour engendrer une réabsorption du signal émis du côté des hautes énergies (Voir **Figure 22**). Pour la PL, cet effet est très faible car la propagation se fait sur quelques centimètres.

### IV.3.2 Radioluminescence de la fibre à cœur $SiO_2:CeCu$



**Figure 50 :** Signaux de plateau de la RL de la fibre codopée Ce/Cu, enregistrés à travers différents filtres sélectifs, en fonction du débit de dose X ( $SiO_2$ ).

Pour les mesures de RL sur la fibre codopée Ce/Cu, celle-ci a été irradiée sur une longueur de 1,5 m bobiné sur un anneau de diamètre 16 cm. En **Figure 50** sont présentés les signaux au niveau du plateau en fonction du débit de dose, avec ou sans les différents filtres sélectifs. Les signaux de RL ont été mesurés 3 fois pour chaque débit de dose. Indépendamment de l'ion actif sélectionné par les filtres, un comportement linéaire du signal est enregistré dans la plage de débit de dose étudiée, soit de 67 mGy(SiO<sub>2</sub>)/s jusqu'au moins 1,5 Gy(SiO<sub>2</sub>)/s. Pour déterminer les limites du domaine de linéarité, il faudrait augmenter la gamme de débit de dose. Or, cela est impossible car la configuration bobinée de la fibre nous interdit de la rapprocher de la source d'irradiation. Tout d'abord, il faut donc une optimisation supplémentaire de la géométrie de la fibre *air-clad*, en augmentant le volume de la zone dopée sol-gel, de manière à être en mesure d'obtenir un signal sur un tronçon court.

## V-Conclusion

Un verre de silice codopé Cu/Ce a été préparé en utilisant la technique sol-gel. L'échantillon codopé présente les bandes caractéristiques d'absorption et de luminescence associées aux ions  $\text{Cu}^+$  et  $\text{Ce}^{3+}$  dans une matrice de silice. D'autres bandes d'absorption ont pu être attribuées à des défauts de la silice et à  $\text{Ce}^{4+}$ . L'ensemble des résultats d'absorption et de PL a permis d'établir un diagramme énergétique des transitions électroniques pour les ions  $\text{Ce}^{3+}$  et  $\text{Cu}^+$ . Le rendement quantique absolu de l'émission du verre massif codopé, de l'ordre de 4% pour une excitation vers 325 nm, peut paraître décevant au regard de ce qui avait été obtenu dans des échantillons dopés Cu ou Ce seul (respectivement 40% et 33% d'après les études précédentes). Néanmoins, comme ce rendement augmente à nouveau dans l'UV plus lointain, la luminescence sous RX, celle qui nous intéresse pour les applications de dosimétrie, restera largement exploitable.

*Notre objectif étant de réaliser des dosimètres sous forme de barreaux ou de fibres optiques, il était important de comparer les propriétés spectroscopiques de verres codopés Cu/Ce sous ces différentes formes.* Or, les histoires thermiques d'un matériau massif et d'un barreau étiré, a fortiori d'une fibre, sont nécessairement différentes, ce qui peut introduire des changements dans la matrice ou dans la répartition des dopants. Notre étude a permis de montrer qu'il n'existe presque aucun changement dans les spectres d'absorption, d'émission ou Raman, entre les massifs, les barreaux et les fibres optiques.

La présence du cérium dans la matrice codopée limite la création de défauts après irradiation. Par exemple, après irradiation à 50 kGy( $\text{SiO}_2$ ) et 1 MGy( $\text{SiO}_2$ ) des barreaux dopés Cu ou codopés Ce/Cu, certains défauts ponctuels apparaissent dans les spectres d'absorption. Cette absorption optique a été attribuée à des trous piégés sur des oxygènes non-pontants, dans des défauts de type  $\text{HC}_1$ . Cependant, pour les deux doses d'irradiation, le niveau des bandes d'absorption correspondant à ces défauts est plus faible dans le cas de l'échantillon codopé. Ce résultat démontre que la présence du cérium dans le verre codopé atténue la formation de centres colorés en piégeant les trous libérés sous irradiation X. D'autre part, la PL des échantillons dopés au cuivre sous excitation à 325 nm faisait apparaître une large bande centrée autour de 645 nm après exposition à 1 MGy( $\text{SiO}_2$ ). Cette bande est attribuée aux centres de défauts de la silice NBOHC. Or, dans le cas de l'échantillon codopé, la bande de PL associée à ces défauts NBOHC n'apparaît pas du tout. Ce résultat démontre donc que la présence du cérium dans le verre codopé interdit la formation de centres NBOHC.

Dans le domaine visible, l'activité RL de ce matériau a été étudiée dans différentes gammes de débits de dose de rayons X. Un barreau scintillant codopé Cu/Ce a été soudé à deux fibres optiques de transport. Nous avons ainsi démontré que le signal de RL d'un barreau codopé Cu/Ce présente une réponse linéaire en fonction du débit de dose entre 1,125 mGy( $\text{SiO}_2$ )/s et au moins 34 Gy( $\text{SiO}_2$ )/s. De plus, l'intensité intégrée de la RL, qu'elle soit totale ou calculée sur les bandes gaussiennes liées aux ions  $\text{Cu}^+$  et  $\text{Ce}^{3+}$ , dépend linéairement du débit de dose dans la gamme étudiée entre 102 mGy( $\text{SiO}_2$ )/s et au moins 4,7 Gy( $\text{SiO}_2$ )/s. Le signal OSL intégré, quant à lui, reste proportionnel à la dose jusqu'à 50 Gy et exploitable jusqu'à 10 kGy. Dans le verre codopé, le signal OSL émis par les ions  $\text{Ce}^{3+}$  est d'autant plus stable que la dose est élevée, indiquant que

les niveaux pièges qui entrent en jeu sont partiellement créés par l'irradiation elle-même. On constate aussi que, pour une dose donnée, le *fading* de l'OSL est moins fort pour l'émission par les ions  $\text{Cu}^+$  que pour l'émission par les ions  $\text{Ce}^{3+}$ . Cela indique une répartition des niveaux différenciée, les défauts les moins profonds étant proches du cérium.

Les premières mesures dosimétriques, réalisées à Saint-Etienne, nous ont permis d'accéder à de forts débits de dose ( $30 \text{ Gy}(\text{SiO}_2)/\text{s}$ ), tandis que la deuxième configuration expérimentale, réalisée à Nice, nous a permis d'étudier la dépendance de la RL aux très faibles débits de dose ( $13,3 \mu\text{Gy}(\text{SiO}_2)/\text{s}$ ). La campagne de mesures à Nice avait aussi pour objectif de comparer directement les caractéristiques dosimétriques de barreaux à dopage unique (Cu ou Ce) avec celles d'un barreau codopé. Ainsi, les mesures effectuées sur des barreaux de silice dopés Ce ou Cu et sur un barreau codopé Ce/Cu montrent toutes une réponse de RL linéaire dans la gamme de débits de dose comprise entre  $13,3 \mu\text{Gy}/\text{s}$  et  $7,3 \text{ Gy}(\text{SiO}_2)/\text{s}$ . Ce résultat est très intéressant car la reproductibilité est excellente et la plage de linéarité plus vaste que celle rapportée avec certaines fibres de silice dopées cérium seul. Le spectre de RL correspond bien à la superposition des spectres d'émission sous rayonnement X des ions  $\text{Ce}^{3+}$  et des ions  $\text{Cu}^+$ . Le signal OSL intégré reste proportionnel à la dose jusqu'à  $33 \text{ Gy}(\text{SiO}_2)$  pour le codopage, tandis que les deux matériaux dopés Ce ou Cu seul présentent une linéarité en OSL jusqu'à au moins  $66 \text{ Gy}(\text{SiO}_2)$ . Par conséquent, le codopage n'est pas favorable à l'utilisation du matériau pour les mesures d'OSL.

Dans l'étude en TL des barreaux dopés, le thermogramme associé à un échantillon codopé Ce/Cu est caractérisé par la présence d'un pic principal à environ  $80^\circ\text{C}$ . Ce pic permet de positionner le niveau piège qui participe à l'émission lumineuse sous stimulation thermique (ou optique) à  $0,97 \text{ eV}$  sous la bande de conduction de la silice, ce qui est très proche de l'énergie d'activation relative à l'échantillon dopé cuivre seul.

Enfin, deux fibres optiques de structure *air-clad* avec cœur dopé Ce ou Ce/Cu ont été fabriquées et étudiées sous RX. Ces fibres servent à la fois de matériau actif et de guide du signal RL. Nous avons montré que le signal de RL d'un tel composant présente un comportement linéaire en fonction du débit de dose dans un domaine allant de  $52 \text{ mGy}/\text{s}$  jusqu'au moins  $1,5 \text{ Gy}(\text{SiO}_2)/\text{s}$ . En outre, le processus de RL implique les mêmes niveaux d'énergie des ions  $\text{Ce}^{3+}$  que le phénomène de PL.

Ces résultats préliminaires indiquent que ces fibres optiques dopées présentent un potentiel intéressant pour les applications de dosimétrie des rayonnements ionisants. En outre, la grande flexibilité de conception d'une telle géométrie de fibre *air-clad* peut être adaptée pour utiliser d'autres matériaux scintillateurs efficaces à base de verre de silice.

---

*Références du chapitre 4*

---

- [1] B. Justus, P. Falkenstein, A. Huston, M. C. Plazas, H. Ning, and R. W. Miller, “Gated fiber-optic-coupled detector for in vivo real-time radiation dosimetry,” *Appl. Opt.*, vol. 43, no. 8, pp. 1663–1668, 2004.
- [2] A. Vedda, N. Chiodini, D. Martino, M. Fasoli, S. Keffer, A. Lauria, M. Martini, F. Moretti, G. Spinolo, M. Nikl, and N. Solovieva, “Ce<sup>3+</sup>-doped fibers for remote radiation dosimetry,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 85, no. 26, pp. 6356–6358, 2004.
- [3] N. Al Helou, H. El Hamzaoui, B. Capoen, G. Bouwmans, A. Cassez, Y. Ouerdane, A. Boukenter, S. Girard, S. Member, 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 Trans. Nucl. Sci.*, vol. 65, no. 8, pp. 1591–1597, 2018.
- [4] 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 low-dose and low-dose rate X-ray exposures,” *OSA Contin.*, vol. 2, no. 3, pp. 563–571, 2019.
- [5] A. L. Huston, B. L. Justus, P. L. Falkenstein, R. W. Miller, H. Ning, and R. Altemus, “Optically stimulated luminescent glass optical fibre dosimetry,” *Radiat. Prot. Dosimetry*, vol. 101, no. 1–4, pp. 23–26, 2002.
- [6] B. Capoen, H. El Hamzaoui, M. Bouazaoui, Y. Ouerdane, A. Boukenter, S. Girard, C. Marcandella, and O. Duhamel, “Sol-gel derived copper-doped silica glass as a sensitive material for X-ray beam dosimetry,” *Opt. Mater.*, vol. 51, no. 1, pp. 104–109, 2016.
- [7] N. Chiodini, A. Vedda, M. Fasoli, F. Moretti, A. Lauria, M.C. Cantone, I. Veronese, G. Tosi, M. Brambilla, B. Cannillo, and E. Mones, “Ce doped SiO<sub>2</sub> optical fibers for remote radiation sensing and measurement,” *Int. Soc. Opt. Photonics*, vol. 7316, no. 3, p. 731616, 2009.
- [8] H. El Hamzaoui, L. Courthéoux, V. N. Nguyen, E. Berrier, A. Favre, L. Bigot, M. Bouazaoui, and B. Capoen, “From porous silica xerogels to bulk optical glasses : The control of densification,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 121, no. 1–2, pp. 83–88, 2010.
- [9] N. Al Helou, H. El Hamzaoui, B. Capoen, Y. Ouerdane, A. Boukenter, S. Girard, and M. Bouazaoui, “Effects of ionizing radiations on the optical properties of ionic copper-activated sol-gel silica glasses,” *Opt. Mater.*, vol. 75, pp. 116–121, 2018.
- [10] J. S. Stroud, “Color-center kinetics in cerium-containing glass,” *J. Chem. Phys.*, vol. 43, no. 7, pp. 2442–2450, 1965.
- [11] J. S. Stroud, “Color centers in a cerium-containing silicate glass,” *J. Chem. Phys.*, vol. 37, no. 4, pp. 836–841, 1962.



- [12] S. Girard, M. Vivona, A. Laurent, B. Cadier, C. Marcandella, T. Robin, E. Pinsard, B. A., and Y. Ouerdane, “Radiation hardening techniques for Er/Yb doped optical fibers and amplifiers for space application,” *Opt. Express*, vol. 20, no. 8, pp. 8457–8465, 2012.
- [13] H. El Hamzaoui, M. Bouazaoui, and B. Capoen, “Raman investigation of germanium- and phosphorus-doping effects on the structure of sol-gel silica-based optical fiber preforms,” *J. Mol. Struct.*, vol. 1099, pp. 77–82, 2015.
- [14] F. L. Galeener and A. E. Geissberger, “Vibrational dynamics in  $^{30}\text{Si}$ -substituted vitreous  $\text{SiO}_2$ ,” *Phys. Rev. B*, vol. 27, no. 10, pp. 6199–6204, 1983.
- [15] H. Gebavi, D. Milanese, S. Taccheo, D. Mechin, A. Monteville, F. S. Freyria, B. Bonelli, and T. Robin, “Photodarkening of infrared irradiated  $\text{Yb}^{3+}$ -doped alumino-silicate glasses: effect on UV absorption bands and fluorescence spectra,” *Fibers*, vol. 1, no. 3, pp. 101–109, 2013.
- [16] R. Debnath and S. K. Das, “Site-dependent luminescence of  $\text{Cu}^+$  ions in silica glass,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 155, no. 1, pp. 52–58, 1989.
- [17] L. Van Pieteron, S. Soverna, and A. Meijerink, “On the nature of the luminescence of  $\text{Sr}_2\text{CeO}_4$ ,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 147, no. 12, pp. 4688–4691, 2000.
- [18] H. El Hamzaoui, B. Capoen, N. Al Helou, G. Bouwmans, Y. Ouerdane, A. Boukenter, S. Girard, C. Marcandella, O. Duhamel, G. Chadeyron, and R. Mahiou, “Cerium-activated sol-gel silica glasses for radiation dosimetry in harsh environment,” *Mater. Res. Express*, vol. 3, no. 4, p. 46201, 2016.
- [19] A. Paul, M. Mulholland, and M. S. Zaman, “Ultraviolet absorption of cerium (III) and cerium (IV) in some simple glasses,” *J. Mater. Sci.*, vol. 11, no. 11, pp. 2082–2086, 1976.
- [20] Elise Berrier, “Élaboration par voie sol-gel et étude structurale de verres de silice destinés à la fabrication de fibres microstructurées,” *Thèse de doctorat, Univ. Lille, Fr.*, 2005.
- [21] G. Sylvain, J. Kuhnenn, A. Gusarov, B. Brichard, M. V. Uffelen, Y. Ouerdane, A. Boukenter, and C. Marcandella, “Radiation effects on silica-based optical fibers: Recent advances and future challenges,” *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, vol. 60, no. 3, pp. 2015–2036, 2013.
- [22] E. Borsella, A. Dal Vecchio, M. A. Garcia, and C. Sada, “Copper doping of silicate glasses by the ion-exchange technique : A photoluminescence spectroscopy study,” *Appl. Phys.*, vol. 91, no. 1, pp. 90–98, 2002.
- [23] Y. Ishii, K. Arai, H. Namikawa, M. Tanaka, A. Negishi, and T. Handa, “Preparation of Cerium-Activated Silica Glasses : Phosphorus and aluminum codoping effects on absorption and fluorescence properties,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 11, no. 2, pp. 72–77, 1987.

- [24] W. Chewpraditkul, Y. Shen, D. Chen, B. Yu, P. Prusa, M. Nikl, A. Beitlerova, and C. Wanarak, “Luminescence and scintillation of Ce<sup>3+</sup>-doped high silica glass,” *Opt. Mater.*, vol. 34, no. 11, pp. 1762–1766, 2012.
- [25] G. Okada, S. Kasap, and T. Yanagida, “Optically- and thermally-stimulated luminescences of Ce-doped SiO<sub>2</sub> glasses prepared by spark plasma sintering,” *Opt. Mater.*, vol. 61, pp. 15–20, 2016.
- [26] J. H. Mackey, H. L. Smith, and A. Halperin, “Optical studies in X-irradiated high purity sodium silicate glasses,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 27, no. 11–12, pp. 1759–1772, 1966.
- [27] J. Sheng, K. Kadono, Y. Utagawa, and T. Yazawa, “X-ray irradiation on the soda-lime container glass,” *Appl. Radiat. Isot.*, vol. 56, no. 4, pp. 621–626, 2002.
- [28] J. W. H. Schreurs, “Study of some trapped hole centers in X-irradiated alkali silicate glasses,” *J. Chem. Phys.*, vol. 47, no. 2, pp. 818–83, 1967.
- [29] M. Jia, J. Wen, W. Luo, Y. Dong, F. Pang, and Z. Chen, “Improved scintillating properties in Ce:YAG derived silica fiber with the reduction from Ce<sup>4+</sup> to Ce<sup>3+</sup> ions,” *J. Lumin.*, vol. 221, p. 117063, 2020.
- [30] M. A. Garc, E. Borsella, S. E. Paje, J. Llopis, M. A. Villegas, and R. Polloni, “Luminescence time decay from Cu<sup>+</sup> ions in sol–gel silica coatings,” *J. Lumin.*, vol. 93, pp. 253–259, 2001.
- [31] S. Jetschke, S. Unger, A. Schwuchow, M. Leich, and M. Jäger, “Role of Ce in Yb/Al laser fibers: prevention of photodarkening and thermal effects,” *Opt. Express*, vol. 24, no. 12, pp. 13009–13022, 2016.
- [32] S. Munekuni, T. Yamanaka, Y. Shimogaichi, R. Tohmon, Y. Ohki, K. Nagasawa, and Y. Hama, “Various types of nonbridging oxygen hole center in high-purity silica glass,” *J. Appl. Phys.*, vol. 68, no. 3, pp. 1212–1217, 1990.
- [33] M. Fasoli, A. Vedda, A. Lauria, F. Moretti, E. Rizzelli, N. Chiodini, F. Meinardi, and M. Nikl, “Effect of reducing sintering atmosphere on Ce-doped sol–gel silica glasses,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 355, no. 18–21, pp. 1140–1144, 2009.
- [34] Nissrine Al Helou, “Etude de verres pour la dosimétrie fibrée de rayonnements ionisants,” Thèse de doctorat, *Univ. Lille, Fr.*, 2018.
- [35] Y. Sakurai and K. Nagasawa, “Correlation between the green photoluminescence band and the peroxy radical in  $\gamma$ -irradiated silica glass,” *J. Appl. Phys.*, vol. 88, no. 1, pp. 168–171, 2000.
- [36] 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.*, p. 379041, 2013.

- [37] Y. Sakurai, K. Nagasawa, H. Nishikawa, and Y. Ohki, "Characteristic red photoluminescence band in oxygen-deficient silica glass," *J. Appl. Phys.*, vol. 86, no. 1, pp. 370–373, 1999.
- [38] Y. Hibino and H. Hanafusa, "Defect structure and formation mechanism of drawing-induced absorption at 630 nm in silica optical fibers," *J. Appl. Phys.*, vol. 60, no. 5, pp. 1797–1801, 1986.
- [39] E. J. Friebele, G. H. Sigel, and D. L. Griscom, "Drawing-induced defect centers in a fused silica core fiber," *Appl. Phys.*, vol. 28, no. 9, pp. 516–518, 1976.
- [40] S.W.S. McKeever, "Thermoluminescence in quartz and silica," *Radiat. Prot. Dosim.*, vol. 8, no. 1, pp. 81–98, 1984.
- [41] Y. Mebrouk, F. Mady, J. B. Duchez, and M. Benabdesselam, "Colour centres involved in radiation-induced losses of erbium-doped aluminosilicate optical fibres," *10<sup>th</sup> Int. Symp. SiO<sub>2</sub>*, 2016.
- [42] M. Benabdesselam, F. Mady, A. Guttilla, W. Blanc, H. El Hamzaoui, M. Bouazaoui, N. Al Helou, J. Bahout, G. Bouwmans, and B. Capoen, "Investigation of TSL properties of potential fibered-OSL dosimeter materials," *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, pp. 1–6, 2020.
- [43] N. Chiodini, A. Vedda, and I. Veronese, "Rare-earth-doped silica optical fibre sensors for dosimetry in medical and technical applications," *Adv. Opt.*, pp. 9, 2014.

---

*Conclusion générale et perspectives*

---

Des études spectroscopiques et dosimétriques ont pu être réalisées sur les verres de silice codopés Ce/Cu ou Ce/Tb, avec les différents partenaires du projet SURFIN.

*Un premier objectif était de démontrer que la présence des ions cérium joue un rôle très important dans la silice où il protège la matrice et atténue la création de certains défauts sous irradiation.*

- Pour le verre dopé Tb, après irradiation X à 1 MGy(SiO<sub>2</sub>), le spectre d'absorption est légèrement altéré, avec notamment l'apparition d'une nouvelle bande d'absorption, assignée à une transition de l'ion Tb<sup>4+</sup>. Par contre, avant et après irradiation, nous avons obtenu sensiblement les mêmes spectres d'absorption pour le verre codopé Ce/Tb.
- Après irradiation 1 MGy(SiO<sub>2</sub>) X, une nouvelle bande d'émission centrée à 650 nm est apparue dans le spectre de PL des verres de silice dopé au terbium et au cuivre seul. Celle-ci est associée à la formation des défauts de types NBOHC. Or, cette bande de défauts NBOHC est inexistante dans les échantillons codopés Ce/Tb et Ce/Cu après irradiation.
- Après irradiation à 50 kGy (SiO<sub>2</sub>) et 1 MGy (SiO<sub>2</sub>) sous RX des barreaux dopés Cu ou codopés Ce/Cu, certains défauts ponctuels apparaissent dans les spectres d'absorption. Cette absorption optique a été attribuée à des trous piégés sur des oxygènes non pontants, de type HC<sub>1</sub>. Cependant, pour les deux doses d'irradiation, le niveau des bandes d'absorption correspondant à ces défauts est plus faible dans le cas de l'échantillon codopé Ce/Cu. Ce résultat suggère que la présence du cérium dans le verre codopé atténue la formation de centres colorés en piégeant les trous libérés sous irradiation X.

*Notre deuxième objectif étant de réaliser des dosimètres sous forme de barreaux ou de fibres optiques, il était important de comparer les propriétés spectroscopiques de verres codopés sous ces différentes formes.*

- L'étirage à 2000°C d'un matériau massif en un barreau et *a fortiori* en fibre optique est de nature à provoquer des changements structuraux dans la matrice et dans la répartition des dopants au sein de celle-ci. Nos résultats ont permis de montrer, sur les échantillons codopés Ce/Tb ou Ce/Cu, qu'il n'existe presque aucun changement dans les spectres d'émission et les durées de vie entre les massifs et les barreaux.

*Notre troisième objectif étant de réaliser des mesures de débits de dose et de dose à distance, des barreaux codopés Ce/Tb ou Ce/Cu ont été soudés à une ou deux fibres de transport pour les mesures de la RL et de l'OSL sous irradiation X. Aussi, nous nous sommes attachés à déterminer le domaine de linéarité des signaux RL et OSL pour les deux types de codopage.*

## *Conclusion générale et perspectives*

- Concernant les verres de silice codopés Ce/Tb, les mesures dosimétriques réalisées sous rayons X à Nice ont permis d'évaluer la linéarité du signal RL dans la gamme de débits de dose comprise entre 13,3  $\mu\text{Gy/s}$  et 7,3  $\text{Gy}(\text{SiO}_2)/\text{s}$  avec une excellente reproductibilité des mesures. Il a été démontré que ce matériau a une réponse OSL reproductible qui reste proportionnelle à la dose jusqu'à 66  $\text{Gy}(\text{SiO}_2)$ .
- Les verres codopés Ce/Cu ont été étudiés à Nice pour les faibles débits de dose et à Saint-Etienne pour les forts débits de dose. En effet, le signal de RL d'un barreau codopé Cu/Ce présente une réponse linéaire dans la gamme 0,0011 - 34  $\text{Gy}(\text{SiO}_2)/\text{s}$  à Saint-Etienne et entre 13,3  $\mu\text{Gy/s}$  et 7,3  $\text{Gy}(\text{SiO}_2)/\text{s}$  à Nice. Le signal OSL se caractérise également par une réponse linéaire en fonction de la dose jusqu'à 50 Gy à Saint-Etienne et 33 Gy à Nice.

*Notre dernier objectif était l'étude sous rayonnement de fibres optiques à cœur dopé, servant à la fois de matériau radiosensible et de guide pour le signal RL.*

- Deux fibres optiques de structure *air-clad* avec cœur dopé Ce ou Ce/Cu ont été étudiées sous rayonnement X à Saint-Etienne. Ces fibres ont démontré une dépendance linéaire en fonction du débit de dose dans la gamme 52-1523  $\text{mGy}(\text{SiO}_2)/\text{s}$ .

Perspectives : de nombreux travaux restent évidemment à réaliser afin de parvenir à une bonne maîtrise des propriétés dosimétriques de nos matériaux, qu'ils soient sous forme de barreaux ou de fibres *air-clad*.

- Pour une meilleure compréhension des phénomènes de transfert d'énergie dans les barreaux et massifs codopés Ce/Tb, une étude plus approfondie du déclin de PL des défauts dans les échantillons dopés Tb, Ce et Ce/Tb s'avère nécessaire.
- Une variation systématique des concentrations relatives et absolues des dopants dans les systèmes codopés (Cu/Ce ou Ce/Tb) serait de nature à optimiser les performances futures des composants fibrés en terme de sensibilité au rayonnement, mais cela représente une étude à part entière.
- Pour réaliser des mesures de débit de dose plus faibles avec une longueur de fibre réduite, une optimisation supplémentaire de cette géométrie de la fibre *air-clad* est requise, en augmentant notamment le volume de la zone dopée.
- Les mesures d'OSL sur de telles fibres *air-clad*, nécessiteront des adaptations technologiques importantes afin de localiser et de déterminer la dose absorbée par la fibre. Un des enjeux du projet SURFIN sera de montrer la faisabilité d'une telle mesure distribuée le long d'une fibre radiosensible.
- Un modèle et les simulations numériques qui l'accompagnent devraient être développés pour meilleure description du comportement de la radioluminescence et des processus qui en sont responsables.
- Les verres de silice dopés terbium et codopés cérium/terbium doivent être étirés et placés au cœur de fibres *air-clad*, avec lesquelles des tests de sensibilité aux faibles débits de dose et aux faibles doses devront être menés.

---

*Facteur de conversion*


---

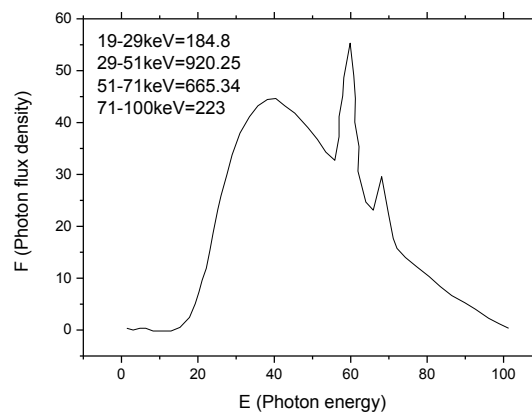
### A-Calcul du facteur de conversion au LabHC

Les matériaux étudiés sont des barreaux de silice dopée par une espèce active luminescente. On négligera l'effet du dopant (faible concentration) sur le calcul de dose.

Le dosimètre de référence effectue une mesure dans l'air mais le résultat affiché correspond à une mesure dans l'eau. Le facteur de conversion pour un faisceau X mono-énergétique serait

$$\text{donc } F_c = \frac{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{mat}}{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{eau}}$$

La machine Moperix possède un tube émetteur avec une anode en tungstène qui, sous une tension d'accélération de 100 kV, délivre un spectre de  $\frac{d\phi}{dE}$  entre 10 et 100 keV.



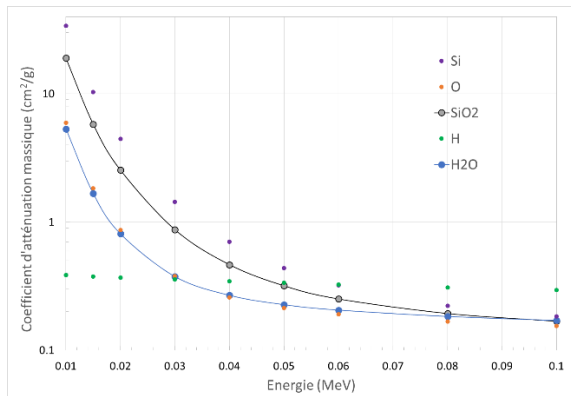
**Figure 1.** Bandes d'émission principales du tube de la machine Moperix.

Ce spectre est composé d'une large bande due à la décélération des électrons dans la cible (rayonnement Bremsstrahlung) et de radiations caractéristiques du tungstène.

Une estimation du coefficient d'atténuation massique d'un composé donné peut être obtenue [1] par simple additivité des coefficients de chacune de ses composantes pondérées par leurs fractions massiques respectives  $w_i$  :

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right) = \sum_i w_i \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i$$

Ces coefficients sont donnés dans les tables du NIST pour la plupart des éléments chimiques [2]. On trouve ainsi les coefficients de l'eau et de la silice dans la gamme d'énergie qui nous intéresse.



$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{SiO_2} = \frac{28}{60} \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{Si} + \frac{32}{60} \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_O$$

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{H_2O} = \frac{2}{18} \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_H + \frac{16}{18} \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_O$$

**Figure 2.** Coefficient d'atténuation massique des différents éléments de la silice et de l'eau.

La méthode consiste à interpoler le spectre de la densité énergétique de fluence  $\frac{d\phi}{dE}$  de l'irradiateur pour le multiplier par l'énergie  $E$ .

Ayant également interpolé la courbe du coefficient  $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)$ , on multiplie ses valeurs par le résultat précédent. Il reste ensuite à calculer l'intégrale  $\int \frac{d\phi}{dE} \cdot E \cdot \left(\frac{\mu}{\rho}\right) dE$ .

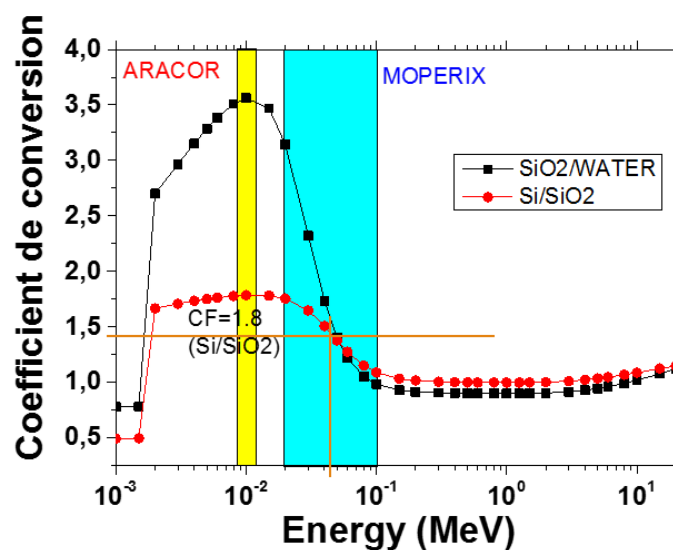
Ce travail doit être fait pour  $SiO_2$  et  $H_2O$ , le facteur de conversion moyen étant égal au rapport des 2 intégrales.

Cette méthode donne un  $F_C = 1,65$ .

Ce n'est cependant pas la méthode utilisée au LabHC.

Le facteur de conversion mono-énergétique est tout d'abord calculé en fonction de l'énergie,

comme le rapport simple  $F_c(E) = \frac{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{mat}(E)}{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{eau}(E)}$



**Figure 3.** Coefficient de conversion en fonction de l'énergie des photons.

Ensuite, on peut supposer 2 méthodes de calcul :

- 1) Une moyenne pondérée par la densité de fluence est ensuite calculée :

$$\langle F_c \rangle = \frac{\int F_c(E) \frac{d\phi}{dE} dE}{\int \frac{d\phi}{dE} dE}$$

Cette méthode a donné  $F_c = 1,62$ .

- 2) Une moyenne pondérée par la densité de fluence en énergie est calculée :

$$\langle F_c \rangle = \frac{\int F_c(E) \cdot E \cdot \frac{d\phi}{dE} dE}{\int E \cdot \frac{d\phi}{dE} dE}$$

Cette méthode a donné  $F_c = 1,46$ .

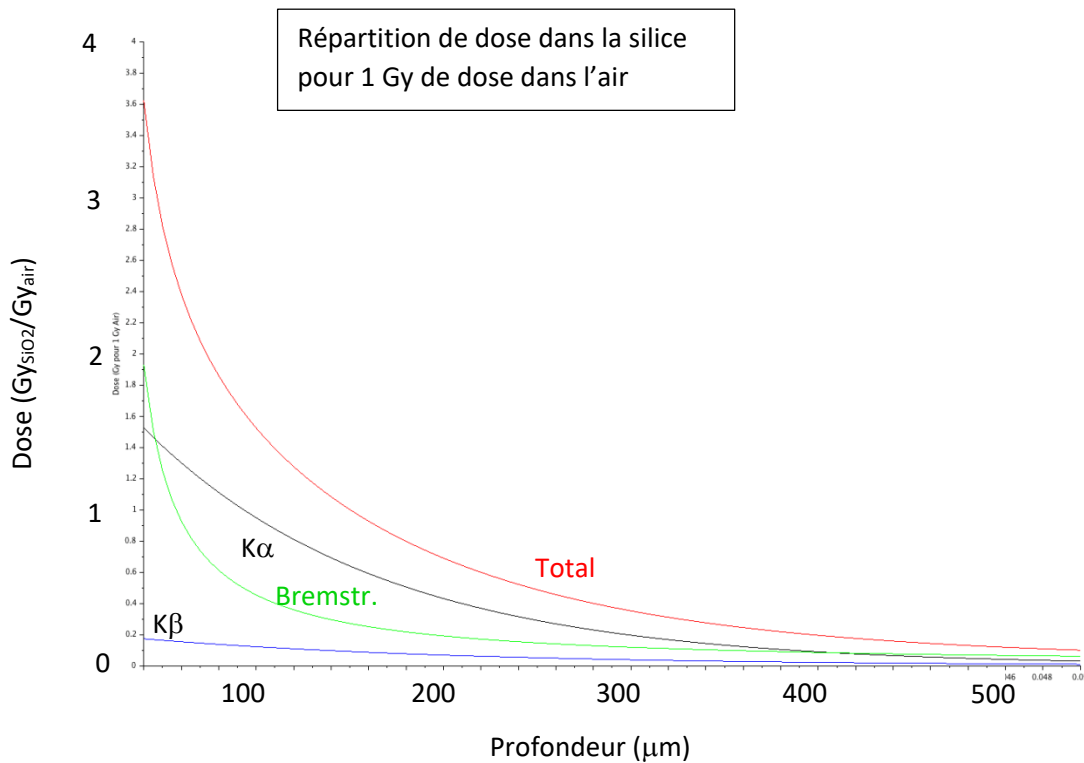
Notons que le calcul de moyenne se fait dans 4 zones d'énergie différentes (19-29 keV ; 29-51 keV ; 51-71 keV ; 71-100 keV). Un coefficient  $F_c$  moyen est calculé pour chaque zone, puis le coefficient final  $F_c = 2,5$  semble être le fruit d'une combinaison (inconnue) de ces 4 valeurs.

### **C-Calcul du facteur de conversion à InPhyNi**

L'irradiateur utilisé à Nice est basé sur une cible en Cu et une tension d'accélération de 30 kV. Cela donne un fond d'émission continue (Bremsstrahlung) d'énergie moyenne 8-9 keV, accompagné de 2 pics principaux d'émission  $K\alpha$  (8,04 keV) et  $K\beta$  (8,9 keV). De ce fait, l'approximation d'un profil de dose constant en profondeur dans le matériau n'est plus valide du tout.

Le coefficient moyen passe donc par une simulation numérique et une intégration sur l'épaisseur de l'échantillon. Le modèle tient compte d'une dose initialement égale au Kerma dans l'air (puisque l'équilibre est rapidement atteint dans l'air), qui change brutalement à l'interface air-silice puis diminue sur l'épaisseur de l'échantillon, celui-ci étant considéré comme une lame à faces parallèles. Le graphe suivant montre une estimation de la répartition de dose dans un tel échantillon d'épaisseur 500 microns en tenant compte des différentes contributions.





**Figure 4.** Coefficient de conversion silice/air des différents échantillons. (Source : F. Mady/InPhyNi)

La moyenne de l'ordonnée de ce graphe sur l'épaisseur donne ainsi un coefficient de conversion moyen  $F_c = 0,664$ . On comprend ainsi que, quand le verre devient plus épais que 0,5 mm, le profil de dose ne s'étend pas plus en profondeur mais on moyenne quand même sur une épaisseur plus grande... Donc la dose moyenne diminue, mathématiquement.

Dans tous les cas, la profondeur d'équilibre est négligée, ce qui est certainement plus réaliste dans le cas des photons de faible énergie.

Sur le graphe, on remarque que le facteur de conversion près de l'interface est légèrement supérieur à 3,6 (pour une épaisseur nulle), ce qui est supérieur au facteur 2,5 donné par UJM et ce qui semble normal pour une conversion air/silice. Cependant, le profil en profondeur n'étant pas homogène ici, il faut bien moyenner sur l'épaisseur pour être rigoureux. C'est comme cela qu'on arrive à une valeur moyenne finalement bien plus petite que 2,5... Malgré le handicap d'un rayonnement moins pénétrant, le calcul réalisé à Nice semble plus rigoureux et plus précis que celui réalisé à St Etienne, d'autant que la profondeur d'équilibre électronique est réellement négligeable devant les épaisseurs de silice considérées dans le cas des faibles énergies.

Pour résumer, dans les 2 cas, on part d'une situation d'équilibre électronique dans l'air, justifiée par la distance entre le tube RX et l'échantillon. Ensuite, il y a un saut de dose (discontinuité) à l'interface air-silice qui est en bonne approximation donné par le rapport des coefficients

d'atténuation massiques en énergie  $F_c = \frac{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{mat}}{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_{eau}}$  (en négligeant l'épaisseur de remise à

l'équilibre électronique dans la silice). L'épaisseur d'équilibre, de quelques  $\mu\text{m}$  aux énergies de l'ordre du keV, peut être négligée en bonne approximation, sauf peut-être pour les fibres optiques de cœurs microniques.

- LabHC : avec une énergie moyenne de 45 keV, le libre parcours moyen des photons dans la silice est d'environ 1,13 cm, soit 23 fois le diamètre d'un barreau de 500  $\mu\text{m}$ . On peut donc raisonnablement faire l'approximation d'une pénétration homogène de l'échantillon. Le facteur 2,5 est donc rigoureusement correct après l'entrée dans la silice et à peu près correct dans la profondeur d'un échantillon de 500  $\mu\text{m}$ .
- InPhyNi : avec une énergie moyenne de 8,5 keV, on a vu que la dose diminuait drastiquement sur l'épaisseur de l'échantillon. Il est donc nécessaire de calculer numériquement la répartition du dépôt de dose et le facteur de conversion annoncé sera une moyenne sur cette épaisseur. Malheureusement, même si cette moyenne reste beaucoup plus fiable que la valeur de dose en surface, le modèle ne tient pas compte de la géométrie réelle de l'échantillon (barreau cylindrique). C'est probablement la raison pour laquelle les mesures réalisées à Nice sont initialement données en fonction du Kerma dans l'air plutôt qu'en fonction de la dose. Mais le coefficient moyen 0,664 pourra être utilisé afin de comparer les mesures effectuées sur les deux irradiateurs.

[1] <https://physics.nist.gov/PhysRefData/XrayMassCoef/chap2.html>

[2] <https://physics.nist.gov/PhysRefData/XrayMassCoef/tab3.html>

---

*Liste des Publications et Communications*

---

**Publications**

M. Benabdesselam, F. Mady, A. Guttilla, W. Blanc, H. El Hamzaoui, M. Bouazaoui, N. Al Helou, **J. Bahout**, G. Bouwmans, and B. Capoen. "Investigation of thermoluminescence properties of potential fibered-OSL dosimeter materials." *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2020.  
DOI: [10.1109/TNS.2020.2971152](https://doi.org/10.1109/TNS.2020.2971152)

**J. Bahout**, Y. Ouerdane, H. El Hamzaoui, G. Bouwmans, M. Bouazaoui, A. Cassez, K. Baudelle, R. Habert, A. Morana, A. Boukenter, S. Girard, and B. Capoen, "Remote measurements of X-rays dose rate using a Cerium-doped air-clad optical fiber," *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 2020.  
DOI: [10.1109/TNS.2020.2972043](https://doi.org/10.1109/TNS.2020.2972043)

**J. Bahout**, Y. Ouerdane, H. El Hamzaoui, G. Bouwmans, M. Bouazaoui, A. Cassez, K. Baudelle, R. Habert, A. Morana, A. Boukenter, S. Girard and B. Capoen, "Cu/Ce-co-Doped Silica Glass as Radioluminescent Material for Ionizing Radiation Dosimetry," *Materials*, vol. 13, n°. 11, p. 2611, 2020.  
DOI: [10.3390/ma13112611](https://doi.org/10.3390/ma13112611)

**Conférences**

**J. Bahout**, Y. Ouerdane, H. El Hamzaoui, G. Bouwmans, M. Bouazaoui, A. Cassez, K. Baudelle, R. Habert, A. Morana, A. Boukenter, S. Girard, and B. Capoen, "Remote Measurements of X-rays Dose Rate using a Cerium-doped Air-clad Optical Fiber" *Conférence RADECS 2019*, September 16-20<sup>th</sup>, Montpellier, France.

M. Benabdesselam, F. Mady, A. Guttilla, W. Blanc, H. El Hamzaoui, M. Bouazaoui, N. Al Helou, **J. Bahout**, G. Bouwmans, and B. Capoen "Investigation of TSL properties of potential fibered-OSL dosimeter materials" *Conférence RADECS 2019*, September 16-20<sup>th</sup>, Montpellier, France.

**J. Bahout**, Y. Ouerdane, H. El Hamzaoui, G. Bouwmans, M. Bouazaoui, A. Cassez, K. Baudelle, R. Habert, A. Morana, A. Boukenter, and S. Girard, "Mesure fibrée de la Radioluminescence et de l'OSL d'un verre de Silice Sol-gel Codopé Cu<sup>+</sup>/Ce<sup>3+</sup> sous Irradiation X" *Conférence FMR 2018*, December 3-4<sup>th</sup>, Saint Etienne, France.

H. El Hamzaoui, B. Capoen, N. Al Helou, **J. Bahout**, G. Bouwmans, Y. Ouerdane, A. Boukenter, S. Girard, C. Marcandella, D. Olivier, and G. Chadeyron, "Doped sol-gel silica glasses for radiation dosimetry in harsh environment" *Conférence InterPhotonic 2018*, October 8-12<sup>th</sup>, Antalya, Turkey.

N. Al Helou, **J. Bahout**, H. El Hamzaoui, B. Capoen, G. Bouwmans, G. Chadeyron, R. Mahiou, Y. Ouerdane, A. Boukenter, S. Girard, and C. Marcandella, "Sol-gel silica glasses for radiation dosimetry" *Conférence ICOM 2018*, August 27-31<sup>st</sup>, Igalo, Montenegro.

---

## *Fibres optiques dédiées à la détection de rayonnements ionisants : vers une dosimétrie aux extrêmes*

---

### Résumé

Depuis quelques dizaines d'années, la surveillance des rayonnements ionisants est particulièrement importante dans des endroits difficiles d'accès, voire dangereux, surtout en environnement sévère. La dosimétrie par fibre optique constitue une solution de choix lorsqu'une bonne résolution spatiale est recherchée, comme en radiothérapie, ou lorsque des mesures à distance dans des géométries complexes s'avèrent indispensables, comme dans le domaine nucléaire. Les matériaux qui constituent les fibres optiques ou les sondes à leur extrémité sont d'une importance cruciale car ils doivent assurer à la fois la sensibilité des composants et leur résistance vis-à-vis du rayonnement à forte dose. Lors de ce travail sur des verres de silice élaborés par voie sol-gel, une stratégie de codopage par des ions actifs (couple  $Ce^{3+}/Tb^{3+}$  ou  $Ce^{3+}/Cu^{+}$ ) a été adoptée. La présence des ions cérium permet en effet de protéger la matrice, atténuant la création de certains défauts sous irradiation X. De plus, la présence, au sein de la matrice, de deux types de centres luminescents émettant à des longueurs d'ondes différentes permet d'étendre la gamme spectrale de luminescence. Ces verres ont été tout d'abord caractérisés par différentes techniques spectroscopiques (Raman, absorption, photoluminescence, thermoluminescence) avant et après irradiations sous 1 MGy. Puis, des barreaux capillaires vitreux ont été étirés et soudés à une ou deux fibres de transport pour réaliser des mesures de radioluminescence (RL) et de luminescence optiquement stimulée (OSL) à distance sous rayons X. Concernant les barreaux codopés Cu/Ce, le signal de RL présente une réponse linéaire en fonction du débit de dose dans la gamme 13  $\mu Gy/s$  - 34 Gy/s, soit sur 6 décades, ce qui est inédit en dosimétrie. La linéarité de l'OSL en fonction de la dose, quant à elle, a été démontrée jusqu'à 33 Gy. Les verres codopés Ce/Tb ont montré une sensibilité similaire aux barreaux dopés Cu/Ce, en RL comme en OSL. Enfin, les premières mesures de RL sur des fibres optiques à cœurs sol-gel dopés Ce ou Cu/Ce ont ouvert la voie à leur utilisation dans des systèmes de dosimétrie à distance en environnement sévère.

**Mots clés :** Luminescence optiquement stimulée (OSL), Radioluminescence (RL), Fibre optique, Codopage, Dosimétrie, Verres de silice sol-gel.

---

*Optical fibers dedicated to the detection of ionizing radiation: towards extreme dosimetry*

---

**Abstract**

For several decades now, monitoring of ionizing radiation has been particularly important in places that are difficult to access or even dangerous, especially in harsh environments. Optical fiber dosimetry is the choice solution when a high space resolution is sought, like in radiotherapy, or when remote measurements in complex geometries are mandatory, like in the nuclear domain. The materials constituting optical fibers or the probes at their tip are of crucial importance since they have to provide the radiosensitivity of the devices together with their radiation resistance at high dose level. During this work on silica glasses prepared by sol-gel route, a codoping strategy with active ions (couple  $Ce^{3+}/Tb^{3+}$  or  $Ce^{3+}/Cu^{+}$ ) has been adopted. *Indeed*, the presence of cerium ions allows protecting the matrix by lowering point defects creation under X irradiation. Moreover, codoping the silica matrix with two types of luminescent centers, emitting at different wavelengths, makes it possible to extend the luminescence spectral range. These glasses have been firstly characterized by various spectroscopic techniques (Raman, absorption, photoluminescence, thermoluminescence) before and after irradiation under 1 MGy. Then, capillary vitreous rods have been drawn and spliced to one or two transport fibers, in order to perform remote radioluminescence (RL) and optically stimulated luminescence (OSL) measurements under X-rays. Concerning the Ce/Cu codoped glassy rods, the RL signal had a linear response against the dose rate in the range 13  $\mu Gy/s$  - 34 Gy/s, namely on 6 decades, which is still unseen in dosimetry. The linearity of OSL versus dose has been demonstrated up to 33 Gy. The Ce/Tb codoped glasses showed sensitivity similar to the Cu/Ce-doped rods, in RL as well as in OSL. Finally, our first RL measurements with Ce- or Cu/Ce-doped sol-gel core optical fibers have paved the way to their use in remote dosimetry systems in harsh environment.

**Mots clés :** Optically stimulated luminescence (OSL), Radioluminescence (RL), Optical fiber, Codoping, Dosimetry, Sol-gel silica glass.