Influence des défauts ponctuels sur les propriétés dosimétriques et sur l'aptitude au frittage de l'alumine alpha

Eric Papin

▶ **To cite this version:**

Eric Papin. Influence des défauts ponctuels sur les propriétés dosimétriques et sur l'aptitude au frittage de l'alumine alpha. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1997. Français. NNT : . tel-00779759

HAL Id: tel-00779759
https://theses.hal.science/tel-00779759

Submitted on 22 Jan 2013

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

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

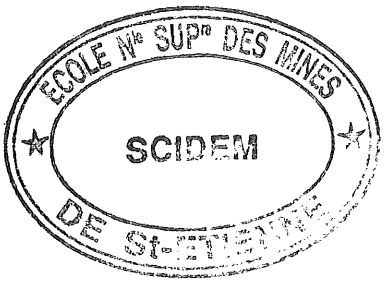
ECOLE NATIONALE SUPERIEURE
DES MINES DE SAINT-ETIENNE

N° d'ordre : 172 CD

THESE

Présentée par

Eric PAPIN



pour obtenir le grade de

DOCTEUR

**DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE
ET DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE**

(Spécialité : GENIE DES PROCEDES)

INFLUENCE DES DEFAUTS PONCTUELS SUR LES PROPRIETES DOSIMETRIQUES ET SUR L'APTITUDE AU FRITTAGE DE L'ALUMINE α

Soutenue à Saint-Etienne le 11 décembre 1997

COMPOSITION du JURY

Monsieur	**A.**	**NEGRO**	**Président**
Messieurs	**G.**	**FANTOZZI**	**Rapporteurs**
	D.	**TREHEUX**	
Messieurs	**P.**	**IACCONI**	**Examinateurs**
	B.	**GUILHOT**	
	P.	**GROSSEAU**	

Thèse préparée au centre "Sciences des Processus Industriels et Naturels - Centre de REcherche sur les Solides et leurs Applications"

B.R.I.S.E E.M.S.E
3 4200 00715246 1

Ce travail a été réalisé dans le centre de Sciences des Processus Industriels et Naturels de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne, en collaboration avec le Laboratoire de Physique Electronique du Solide de l'Université de Nice-Sophia Antipolis.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Messieurs B. GUILHOT, P. GROSSEAU et P. IACCONI pour m'avoir permis de réaliser, sous leur direction, ce travail de thèse.

Je suis très reconnaissant envers Messieurs G. FANTOZZI, de l'I.N.S.A. de Lyon, et D. TREHEUX, de l'Ecole Centrale de Lyon qui ont accepté d'être rapporteurs, ainsi qu'envers Monsieur A. NEGRO qui a présidé la soutenance.

Mes remerciements vont également à tous ceux qui, par leur aide, ont participé à ce travail.

Que les membres du personnel du Laboratoire de Physique Electronique du Solide trouvent ici le témoignage de ma sincère reconnaissance pour leur excellent accueil.

Je remercie très vivement l'ensemble du personnel du centre SPIN, ainsi que le laboratoire de Céramiques Spéciales pour m'avoir permis d'utiliser certains appareillages expérimentaux.

ECOLE Nle SUPe DES MINES
SCIDEM
DE St-ETIENNE

ECOLE N° SUP° DES MINES
SCIDEM
DE St-ETIENNE

SOMMAIRE

INTRODUCTION

CHAPITRE I : LES DEFAUTS PONCTUELS DANS L'ALUMINE α

I. STRUCTURES CRISTALLOGRAPHIQUES DE L'ALUMINE

I.1. Les alumines de transition I.1
I.2. L'alumine α ou corindon I.2

II. LES DEFAUTS PONCTUELS

II.1. Introduction générale sur les défauts ponctuels I.3
II.2. Les défauts ponctuels de l'alumine α I.4
II.3. Notations I.8
II.4. La diffusion atomique I.10

III. LA THERMOLUMINESCENCE

III.1. Principe I.12
III.2. Appareillage I.16
III.3. Applications dont la dosimétrie I.17

CHAPITRE II : SYNTHESE DES POUDRES D'ALUMINE α

I. LA DECOMPOSITION THERMIQUE DE L'ALUN D'AMMONIUM

I.1. Fabrication de l'alun d'ammonium II.1
I.2. Décomposition de l'alun d'ammonium en alumine II.3
I.3. Le four à atmosphère contrôlée II.4

II. LA TECHNIQUE DE DOPAGE : L'IMPREGNATION II.5

III. MISE AU POINT DU PROTOCOLE OPERATOIRE DE LA SYNTHESE DES POUDRES

III.1. Décomposition de l'alun en alumine α en un seul traitement thermique II.7
III.1.a. Caractérisation microstructurale II.7
III.1.b. La reproductibilité des poudres II.10
III.2. Décomposition de l'alun en deux traitements thermiques II.11
III.3. Conclusion II.15

CHAPITRE III : THERMOLUMINESCENCE ET PROPRIETES DOSIMETRIQUES DES POUDRES D'ALUMINE α

I. **LES ALUMINES NON DOPEES**

I.1. Résultats de thermoluminescence III.1
I.1.1. Influence de la température III.1
I.1.2. Influence de l'atmosphère III.5
I.1.3. Influence de la masse III.7
I.1.4. Influence de l'atmosphère de conditionnement des poudres III.9
I.1.5. Analyse spectrale III.9
I.2. Caractérisation des poudres III.12
I.2.1. Microstructure des poudres III.12
I.2.2. Analyse élémentaire III.14

II. **LES ALUMINES DOPEES** III.16

II.1. Influence du procédé de dopage III.17
II.2. Dopage au chrome III.18
II.3. Dopage au magnésium III.23
II.3.1. Influence sur la thermoluminescence III.23
II.3.2. Les défauts ponctuels créés : modèle quasi-chimique III.24
II.4. Dopage au thorium III.29
II.4.1. Influence sur la thermoluminescence III.29
II.4.2. Les défauts ponctuels créés : modèle quasi-chimique III.32
II.5. Dopage au fer III.35
II.6. Codopages III.38
II.6.1. Codopage Cr^{3+}-Th^{4+} III.38
II.6.1. Codopage Mg^{2+}-Th^{4+} III.39

III. **CORRELATION ENTRE LA THERMOLUMINESCENCE ET LES DEFAUTS PONCTUELS**

III.1. Etat des connaissances III.43
III.2. Pic de TL situé à -40°C (B) III.45
III.3. Pics de TL situés à 190°C (D') et 360°C (E') III.48
III.3.1. Processus de thermoluminescence III.48
III.3.2. Influence de la pression partielle d'oxygène III.52
III.3.3. Influence du dopage au thorium III.57
III.4. Discussion III.60
III.4.1. L'énergie d'activation des pics D' et E' III.60
III.4.2. Le profil du pic D' III.61

IV. **APPLICATION EN DOSIMETRIE**

IV.1. Choix de l'alumine III.68
IV.2. Réponse dosimétrique III.69
IV.3. Dosimétrie des neutrons III.71
IV.4. Conclusion III.74

CHAPITRE IV : APTITUDE AU FRITTAGE DES POUDRES D'ALUMINE α

I. LE FRITTAGE

I.1. La force motrice du frittage IV.1
I.2. Les différents stades du frittage IV.2
I.3. Les lois de retrait IV.3
I.4. L'analyse dilatométrique IV.6

II. INFLUENCE DE L'ATMOSPHERE DE PREPARATION DES POUDRES

II.1. Résultats de dilatometrie IV.8
II.2. Caractérisation des comprimés frittés IV.13
II.3. Caractérisation des poudres IV.17

III.INTERPRETATION

III.1. Etude bibliographique du frittage de l'alumine IV.18
III.1.1. Les coefficients de diffusion dans l'alumine IV.18
III.1.2. Influence du dopage IV.20
III.1.3. Influence de l'atmosphère IV.25
III.2. Interprétation de l'effet de l'atmosphère de synthèse IV.27

IV.INFLUENCE DU PROCEDE DE DOPAGE

IV.1. Frittage d'alumines dopées IV.31
IV.2. Influence de l'imprégnation IV.33
IV.2.1. Pressage et analyse dilatométrique IV.34
IV.2.2. Microstructure des poudres IV.35
IV.3. Conclusion IV.39

CONCLUSION

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

COMMUNICATIONS

Annexe 1 : Appareillage de fluorescence

INTRODUCTION

La dosimétrie de rayonnement ionisant (rayons X, γ, β, UV) est utilisée dans de nombreux secteurs. Le plus connu est celui de l'énergie nucléaire. Les mesures dosimétriques sont indispensables à des fins de surveillance, que ce soit du bon fonctionnement des installations ou de la protection des individus. Dans le domaine médical, les doses de rayonnement doivent être parfaitement connues en radiothérapie. La protection de l'environnement, actuellement en plein essor, nécessite d'établir la cartographie de la radioactivité naturelle et de surveiller l'ensemble du territoire en cas de contamination accidentelle. Enfin, divers secteurs de l'industrie utilisent des sources de rayonnement et doivent contrôler l'exposition des travailleurs.

Plusieurs caractéristiques sont recherchées lors du choix des dosimètres. La souplesse d'utilisation, la rapidité de mesure, la précision et le faible coût résument les besoins exprimés. La dosimétrie est rarement une fin en soi, elle accompagne le plus souvent une autre activité. D'une manière générale elle doit apporter le moins de contrainte possible. Elle doit perturber le moins possible le fonctionnement d'un site, ce qui passe par la réduction de l'encombrement des appareillages et la diminution des actions à accomplir.

Dans ce contexte, une technique appropriée, déjà utilisée, est la thermoluminescence (TL). Dans un cristal non conducteur, l'irradiation libère des charges négatives (électrons) et positives (trous d'électron). Ces charges peuvent être piégées par des défauts atomiques, qui localement ne sont pas électriquement neutres. Un apport d'énergie thermique peut libérer ces charges. La recombinaison de l'électron et du trou s'accompagne d'une émission lumineuse, c'est la thermoluminescence. La mesure d'une dose d'irradiation s'effectue donc en chauffant progressivement le cristal et en mesurant l'émission lumineuse émise. Les détecteurs thermoluminescents existent sous différentes formes, monocristaux, pastilles frittées ou poudre. Ce qui offre de nombreuses possibilités. Par exemple le LPES-CRESA (Laboratoire de Physique de la Matière Condensée - Centre de REcherche sur les Solides et leurs Applications), l'ETCA (Etablissement Technique de l'Armement), et le CEA (Commissariat à l'Energie Atomique) développent un projet de tissu dosimétrique. L'élément sensible, de la poudre d'alumine α, est étalé et fixé sur du coton. Ce qui permet, en cas d'irradiation accidentelle, de localiser les zones irradiées et de mesurer les doses reçues par un individu vêtu de ce tissu.

Ce mémoire concerne la poudre d'alumine α. Des problèmes de reproductibilité sont souvent rencontrés, la poudre utilisée jusqu'ici ne présente pas toujours les mêmes propriétés

dosimétriques d'un lot à l'autre. En outre les processus de thermoluminescence dans l'alumine sont mal connus. L'objectif de notre étude est donc d'acquérir une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu. Nous allons pour cela analyser les liens qui existent entre la thermoluminescence, les défauts cristallins et le procédé de fabrication des poudres d'alumine. La connaissance de ces relations doit permettre de mettre au point un procédé de synthèse d'alumines ayant de bonnes propriétés dosimétriques.

Les défauts qui interviennent sont des imperfections à l'échelle atomique, aussi appelées défauts ponctuels. D'une manière générale il s'agit de lacunes, d'atomes en position interstitielle ou d'impuretés. Ces défauts se manifestent aussi dans les mécanismes de diffusion de matière. Ainsi la vitesse de déplacement de matière qui a lieu au cours de la cuisson d'une pièce céramique dépend de leur présence. C'est pourquoi nous étudierons l'influence des défauts ponctuels, détectés par thermoluminescence, sur l'aptitude au frittage des poudres d'alumine.

La description des défauts ponctuels de l'alumine, ainsi que la présentation du principe de la thermoluminescence feront l'objet du premier chapitre. Les poudres sont issues de la décomposition thermique de l'alun d'ammonium. Cette voie débouche sur des alumines de haute pureté, condition imposée par la thermoluminescence comme nous le verrons. La mise au point du procédé, détaillée dans le deuxième chapitre, conduira à conserver uniquement l'étape finale de la transformation, la transition γ/α. Les poudres d'alumine α seront donc fabriquées par traitement thermique de l'alumine γ. Des impuretés seront également introduites intentionnellement par la technique d'imprégnation. On parlera alors de dopage.

La formation des défauts ponctuels dépend des conditions de synthèse. Dans le chapitre III, nous étudierons donc l'influence sur la thermoluminescence de la température et de l'atmosphère gazeuse lors du traitement thermique, nous analyserons également l'effet des dopants. Un modèle de mécanisme de thermoluminescence sera proposé, tenant compte du rôle des lacunes d'oxygène, des lacunes d'aluminium et de l'impureté Cr^{3+}. Les propriétés dosimétriques d'une alumine très sensible seront finalement présentées.

La partie de l'étude décrite précédemment montrera que les paramètres d'élaboration ont une grande influence sur la nature et la concentration des défauts contenus dans l'alumine. Dans le chapitre IV, nous analyserons donc leurs effets sur l'aptitude au frittage des poudres. Nous interpréterons les résultats en tenant compte de l'influence des défauts sur la diffusion des espèces.

CHAPITRE I

LES DEFAUTS PONCTUELS DANS L'ALUMINE α

I. STRUCTURES CRISTALLOGRAPHIQUES DE L'ALUMINE

I.1. Les alumines de transition

L'alumine est l'oxyde d'aluminium de formule chimique Al_2O_3. Elle est utilisée en très grande quantité pour des applications variées (traitement de l'eau, catalyse, réfractaires, charges, céramiques ...) et sous différentes formes cristallographiques : le corindon (phase α) et les phases de transition γ, δ, θ ...

Il existe différentes méthodes de préparation industrielles et de laboratoire. Citons par exemple :

- la déshydratation de matières premières telles que la boehmite AlOOH ou la bayerite $Al(OH)_3$ (procédé Bayer),
- l'oxydation de feuilles d'aluminium,
- la calcination de gels,
- la précipitation à partir de sels en solution.

La plus utilisée est le procédé Bayer. Le minerai de départ est la bauxite qui est attaquée sous pression, en milieu sodique et à chaud. Le refroidissement, avec l'aide d'un ensemencement, conduit à la précipitation d'un trihydroxyde d'alumine $Al(OH)_3$, qu'il suffit ensuite de calciner.

Tous ces procédés conduisent en premier lieu à la formation des alumines de transition [GIT70] couramment appelées alumine γ. Ce sont des formes métastables. Par traitement thermique au delà de 950-1000°C, ces phases donnent le corindon α par une transformation exothermique irréversible. La phase α est la seule forme stable.

Ces alumines métastables sont variées et assez mal connues sur le plan cristallographique. Leurs structures dépendent de la nature du matériau de départ. Elles peuvent être présentées comme des structures spinelles dans lesquelles le sous-réseau cationique n'est pas complètement rempli (réseau lacunaire). Elles se présentent toujours sous forme pulvérulente et la plupart du temps à grains très fins donc de grande surface spécifique. On ne peut pas fabriquer de monocristaux.

I.2. L'alumine α ou corindon

Sa structure peut être décrite comme un empilement hexagonal compact d'ions oxygène avec un sous-réseau d'ions aluminium en sites octaédriques (figure I.2). 1/3 de ces sites sont en fait vacants, c'est pourquoi ils sont légèrement distordus. L'ion Al^{3+} se trouve entouré de six ions O^{2-} et l'ion O^{2-} est entouré de quatre cations. Leurs rayons ioniques dans cette configuration sont respectivement 0.053 nm et 0.138 nm pour Al^{3+} et O^{2-}.

Quelques propriétés physiques :

Masse molaire	101,96 g/mol
Masse volumique	3.99 g/cm^3
Solubilité	insoluble dans l'eau, les acides et les bases jusqu'à 1000°C
Dureté	9 mohs
Point de fusion	2050°C

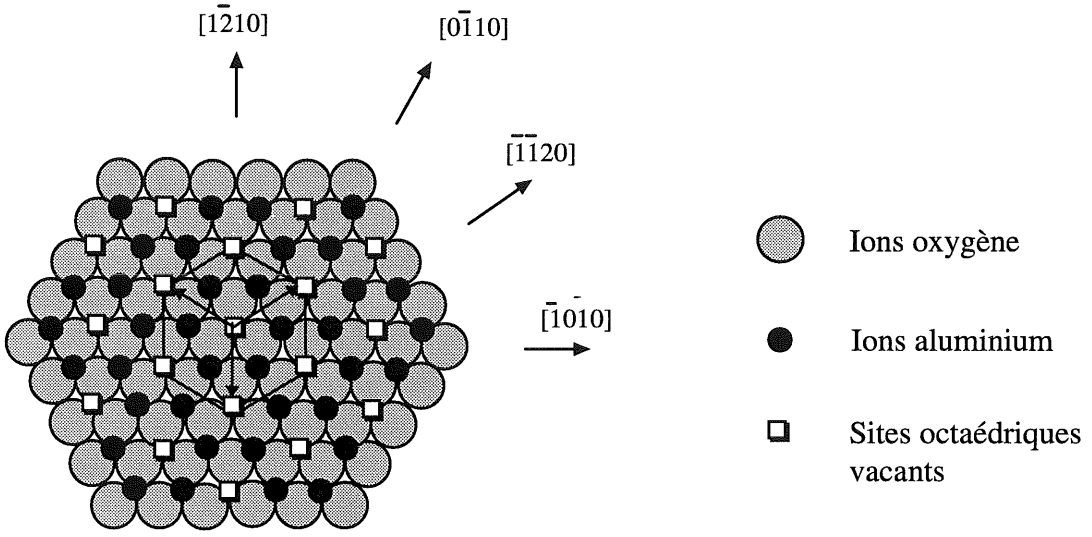


Figure I.2 : Empilement des ions aluminium et oxygène [DOR84].

II . LES DEFAUTS PONCTUELS

II.1 Introduction générale sur les défauts ponctuels

Un cristal parfait, c'est à dire un solide constitué d'un empilement parfaitement régulier d'atomes dans les trois dimensions, n'existe pas. Un cristal réel contient toujours des défauts.

Ils peuvent être de deux types :

- les défauts étendus :
  - ⇒ bidimensionnels : la surface et les joints de grains par exemple qui rompent l'empilement
  - ⇒ linéaires : les dislocations qui concernent une rangée de sites cristallographiques
- les défauts ponctuels : ils portent sur un seul site cristallographique.

Dans le cadre de cette étude, nous ne nous intéresserons qu'à la deuxième catégorie que nous allons détailler. Parmi les défauts ponctuels on distingue :

- Les défauts natifs :

* les *défauts électroniques* : électrons ou trous d'électron libres dans la bande de conduction
* les *défauts atomiques neutres ou ionisés* :
  - les lacunes : sites vacants normalement occupés par un atome
  - les atomes en position interstitielle

Ces deux types de défauts peuvent piéger un ou plusieurs électrons ou trous d'électron. Ils sont alors ionisés.

- Les défauts extrinsèques :

Présence d'*atomes étrangers* (impuretés ou dopants)

- soit en substitution d'un atome du réseau
- soit en insertion

De même ceux-ci peuvent s'ioniser.

II.2. Les défauts ponctuels de l'alumine α

Les défauts natifs les plus souvent cités dans le cas de l'alumine sont les lacunes d'oxygène, les lacunes d'aluminium et les ions aluminium en position interstitielle.

L'alumine peut être à la fois un solide de Schottky et de Frenkel. Le désordre de Schottky représente la création d'une lacune d'aluminium (notée $V_{Al}^{'''}$) : un ion quitte sa position normale pour se placer en position superficielle ou pour passer en phase gazeuse (figure II.2.a). Afin de conserver l'électroneutralité du cristal, trois lacunes d'oxygène (notées $V_O^{\circ\circ}$) se créent pour deux lacunes d'aluminium formées. D'où la présence simultanée de lacunes d'oxygène et de lacunes d'aluminium. Etant donné l'importance des échanges solide-gaz dans ce processus, l'environnement gazeux et notamment la pression partielle d'oxygène sont des paramètres déterminants.

Le désordre de Frenkel suppose que l'ion aluminium puisse passer en position interstitielle, le site laissé inoccupé devient une lacune d'aluminium, d'où la présence simultanée de lacunes d'aluminium et d'ions aluminium en position interstitielle (notés $Al_i^{\circ\circ\circ}$) (figure II.2.b).

Les équilibres de la formation de ces désordres s'écrivent :

Désordre de Schottky : $2V_{Al}^{'''} + 3V_O^{\circ\circ} = 0 \quad (K_S)$

Désordre de Frenkel : $Al_i^{\circ\circ\circ} + V_{Al}^{'''} = 0 \quad (K_F)$

Les conditions d'équilibre dans l'approximation des défauts très dilués s'écrivent :

$$K_S = [V_{Al}^{'''}]^2[V_O^{\circ\circ}]^3$$

$$K_F = [Al_i^{\circ\circ\circ}][V_{Al}^{'''}]$$

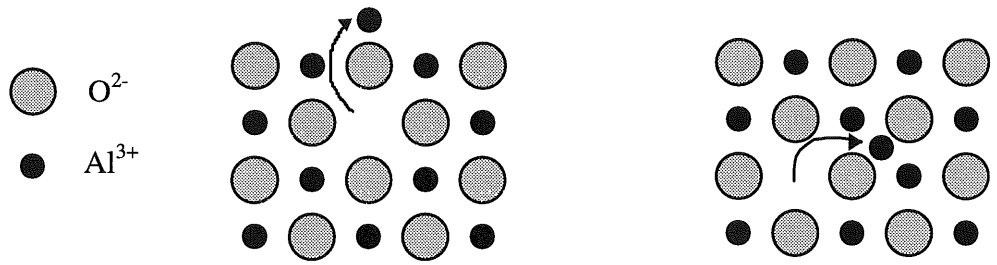


Figure II.2. *a. Défaut de Schottky* *b. Défaut de Frenkel*

Les autres défauts sont des impuretés. Dans l'alumine on peut rencontrer un grand nombre d'espèces étrangères. Leur influence sur ses propriétés est considérable. C'est pour cette raison que beaucoup de recherches sont menées afin d'élucider le rôle de chaque élément

et par suite d'améliorer les propriétés des matériaux par introduction d'éléments étrangers choisis judicieusement. On parle alors de dopage.

Le plus souvent il est admis que ces impuretés se placent en substitution de l'ion aluminium. Nous allons les classer en trois catégories suivant leur degré d'oxydation par rapport à Al^{3+}.

a. Les cations isovalents :

Ce sont par exemple les ions Cr^{3+}, Y^{3+} et Ga^{3+}. Ils ne créent pas de nouveaux défauts ponctuels du type lacune. Leur encombrement, différent de celui de Al^{3+}, induit par contre des distorsions de la maille cristallographique de l'alumine qui peuvent se traduire par la naissance de dislocations.

Le chrome est toujours présent, même dans les alumines dites ultra pures. Il se place en substitution de l'atome d'aluminium. Comme nous le verrons plus tard il joue un grand rôle dans tous les processus optiques. Le rubis, monocristal d'alumine dopé au chrome, en est le meilleur exemple.

b. Les cations bivalents :

Si un ion de charge 2+ remplace l'aluminium de charge 3+, il va manquer une charge positive pour assurer l'électroneutralité du cristal. Afin de compenser cette charge négative, de nouveaux défauts vont se créer :

- soit des lacunes d'oxygène $V_O^{\circ\circ}$ (chargée 2+ car perte d'un ion O^{2-})
- soit des ions aluminium en position interstitielle $Al_i^{\circ\circ\circ}$

Les équations de formation de ces défauts seront vues plus en détail dans le chapitre III lorsque nous interpréterons l'effet des dopages.

Ainsi le dopage par un cation bivalent ou la présence d'impuretés de même charge entraînent la formation de lacunes d'oxygène ou d'aluminium interstitiels. Ces éléments sont par exemple Mg^{2+} et Ca^{2+}. Le magnésium est très connu depuis qu'il est utilisé comme aide au frittage de l'alumine.

c. Les cations tétravalents :

Cette fois-ci la substitution de Al^{3+} par un ion de charge 4+ (Ti^{4+}, Si^{4+}, Zr^{4+}) entraîne un excès de charge positive. Par un raisonnement analogue au précédent, nous montrons que ce dopage va s'accompagner de la création :

- de lacunes d'aluminium V_{Al}''' (chargée 3- puisqu'il manque un ion Al^{3+})
- ou d'oxygène interstitiel O_i''

A notre connaissance, les recherches de Kröger *et al.* menées entre les années 75 et 85 sont les plus complètes sur ce sujet. Sa méthode est la suivante :
- deux propriétés très sensibles à la présence de défauts sont la conductivité ionique et électronique. Kröger *et al.* ont mesuré la conductivité électrique de monocristaux ou de solides polycristallins en fonction de la pression partielle d'oxygène, de la température, ou des impuretés.
- puis il a développé des modèles quasi-chimiques exprimant les concentrations en défauts ponctuels en fonction de ces paramètres, et qui expliqueraient les variations de conductivité électrique. De nombreuses références bibliographiques d'études sur l'absorption optique ou la RPE viennent appuyer les commentaires des auteurs.

Ainsi sont mis en évidence les défauts ponctuels prédominants en fonction de la pression partielle d'oxygène, de la température, et des dopants introduits.

Citons tout d'abord ses travaux sur des alumines α dopées au cobalt [DUT75A]. Aux faibles pressions partielles d'oxygène, Co^{3+} peut être réduit en Co^{2+}, ce qui a une influence sur la conductivité électrique. Un modèle pouvant expliquer ce comportement suppose que Co_{Al}' (un ion Co^{2+} substitué à un ion Al^{3+}), $V_O^{\circ\circ}$ et $Al_i^{\circ\circ\circ}$ sont des défauts prédominants, $Al_i^{\circ\circ\circ}$ étant le principal défaut par rapport à $V_O^{\circ\circ}$. A faible pression d'oxygène, la conductivité électrique est de nature ionique et serait donc due au déplacement des atomes d'aluminium en positions interstitielles ($Al_i^{\circ\circ\circ}$). La conductivité est de nature électronique à forte pression partielle d'oxygène et implique le mouvement des trous d'électron. Ce raisonnement s'applique aussi au fer, qui se réduit sous la forme Fe^{2+} [DUT75B].

La même étude sur l'alumine contenant du magnésium [MOH77A] débouche sur des conclusions légèrement différentes du fait que la valence du magnésium est fixe et égale à 2. Cette fois-ci le modèle supposant que $[V_O^{\circ\circ}]$ compense $[Mg_{Al}']$ n'a pas été écarté, contrairement au précédent cas. La conductivité s'expliquerait aussi bien par la prédominance de $V_O^{\circ\circ}$ ou $Al_i^{\circ\circ\circ}$. Les auteurs n'ont pas pu trancher. Les équations de formation de ces défauts s'écrivent :

$$2\,Al_{Al}^{x} + 3\,O_O^{x} + 6\,MgO = 6\,Mg_{Al}' + 2\,Al_i^{\circ\circ\circ} + 9\,O_O^{x}$$

$$2\,MgO = 2\,Mg_{Al}' + V_O^{\circ\circ} + 2\,O_O^{x}$$

La présence d'impuretés de charge 2+ influence donc la concentration des lacunes d'oxygène et des aluminium interstitiels.

L'alumine monocristalline dopée au titane [MOH77B] présente au contraire une conductivité ionique à forte pression partielle d'oxygène et électronique (due aux électrons) aux faibles pressions. Le titane se substitue aux ions aluminium et est tétravalent sous atmosphère oxydante mais peut devenir trivalent sous atmosphère réductrice. L'augmentation de la conductivité ionique avec la pression d'oxygène est donc supposée due à l'augmentation de la concentration en défaut Ti_{Al}° impliquant la formation de lacunes d'aluminium $V_{Al}^{'''}$ par compensation de charge. Les ions oxygène en positions interstitielles $O_i^{''}$ sont rarement considérés du fait de leur grande énergie de formation. L'équation de formation de ces défauts peut se formuler ainsi :

$$\frac{3}{2} O_{2\,(gaz)} \quad + \quad 3\,Ti_{Al}^{x} \quad \Leftrightarrow \quad 3\,Ti_{Al}^{\circ} \quad + \quad V_{Al}^{'''} \quad + \quad 3\,O_{O}^{x}$$

Après avoir ainsi caractérisé le comportement d'alumines dopées par des cations de type accepteur ou donneur d'électrons, Kröger *et al.* ont essayé de comprendre celui d'alumines non dopées [MOH79]. Ils se sont aperçus que leurs caractéristiques sont similaires et ont tenté d'expliquer le cas des non dopées par l'effet des impuretés présentes, même en faible quantité.

Deux remarques intéressantes peuvent être retenues :

- les auteurs déduisent de leurs travaux que même dans les alumines dites de haute pureté les concentrations en défauts sont régies par les impuretés. C'est à dire que l'atmosphère agit via les réactions d'oxydo-réduction des impuretés, et non par création directe de lacunes ou atomes en positions interstitielles (défauts intrinsèques). Ceci est sans doute dû à la très grande stabilité physico-chimique de l'alumine.
- le type de désordre prédominant (de Schottky ou de Frenkel) n'est pas clairement établi. Dans l'article [MOH78] le désordre de Schottky était supposé l'être alors que certains modèles utilisés dans d'autres articles prévoient $Al_i^{\circ\circ\circ}$ comme espèce dominante, d'où présence du désordre de Frenkel. Une revue des résultats [KRO83], comparés aux calculs d'enthalpie de formation des défauts dans l'alumine effectué par Catlow et al. [CAT81] amène même l'auteur à considérer l'existence de $O_i^{''}$ jusqu'alors négligée.

II.3. Notations

Les chimistes et les physiciens n'utilisent pas nécessairement les mêmes notations. Comme une grande partie de ce travail couple les connaissances des uns et des autres, il est nécessaire de présenter les deux nomenclatures utilisées pour la description des défauts (tableau II.3).

La notation des chimistes est celle de Kröger-Vink. Les physiciens parlent plutôt de centres colorés, terme explicite puisque les défauts ponctuels expliquent nombre de propriétés optiques, comme nous le verrons plus loin.

Remarques :

- Pour les centres colorés, aucune notation spécifique n'est imposée pour les ions en positions interstitielles. C'est pourquoi nous n'avons pas mentionné de centres correspondants.
- Les physiciens tiennent très souvent compte de l'environnement du défaut considéré. En effet une lacune d'aluminium située près d'un ion OH^- par exemple (en surface de l'alumine) n'aura pas les mêmes propriétés optiques ou de RPE que la même lacune située dans le cœur du réseau puisqu'il y a modification locale du champ cristallin par le voisinage d'un autre ion. Ce type de centre sera noté $V_{(OH)}$.

Nature du défaut	Notation de Kroger-Vink	Centre coloré Figure II.3
Lacune d'oxygène	$V_O^{\circ\circ}$	F^{2+}
Lacune d'oxygène ayant capté un électron	V_O°	F^{+}
Lacune d'oxygène ayant capté 2 électrons	V_o^{x}	F
Lacune d'aluminium	$V_{Al}^{'''}$	V^{3-}
Lacune d'aluminium ayant capté 1 trou d'électron ayant capté 2 trous d'électron ayant capté 3 trous d'électron	$V_{Al}^{''}$ $V_{Al}^{'}$ V_{Al}^{x}	V^{2-} V^{-} V
Atome d'oxygène en position interstitielle	$O_i^{''}$	
Atome d'aluminium en position interstitielle	$Al_i^{\circ\circ\circ}$	

Tableau II.3. : Notations des défauts ponctuels de l'alumine.

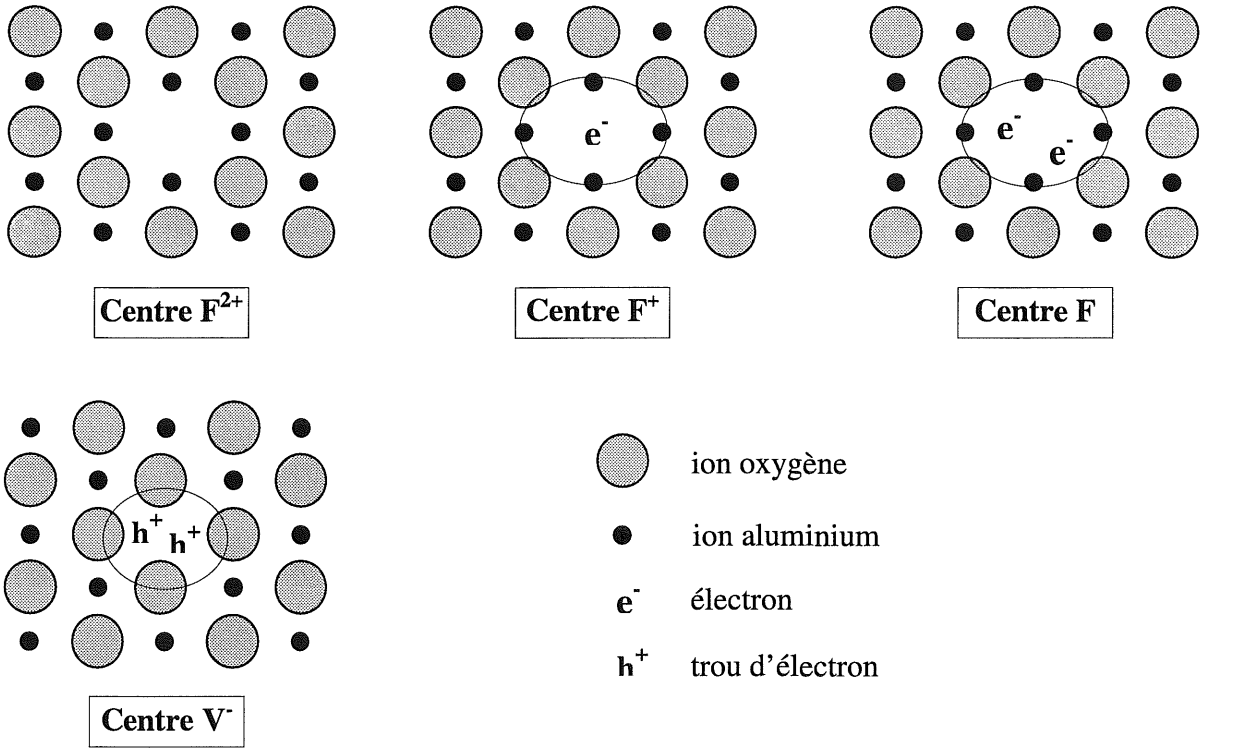


Figure II.3 : Les centres à électrons (F) et à trous d'électron (V).

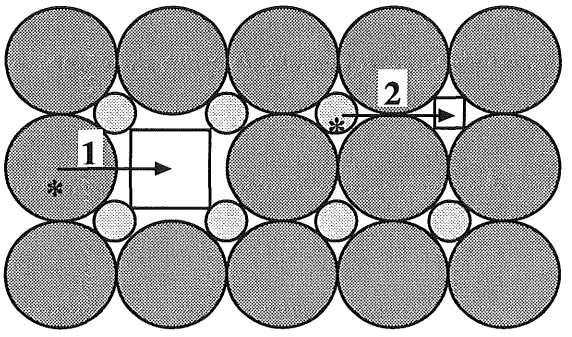
II.4 La diffusion atomique

Le terme diffusion désigne la migration des espèces chimiques. Les défauts ponctuels sont impliqués dans les mouvements atomiques donc dans les mécanismes de la diffusion dans les solides. C'est ce qui justifie notre intérêt pour l'étude du frittage, puisque la densification de matière s'accomplit dans le cas de l'alumine par diffusion des espèces aluminium et oxygène.

Les mécanismes atomiques de la diffusion dans un cristal s'appuient sur l'intervention des défauts ponctuels. La figure II.4 les illustre dans le cas d'un composé binaire :

1 et 2 *mécanisme lacunaire*

Les atomes passent d'une position à l'autre par « saut de lacune ». C'est le mécanisme le plus fréquent.

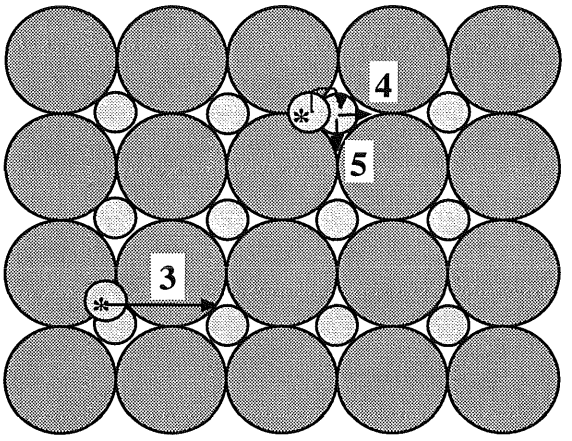


3 *mécanisme interstitiel direct*

Les atomes passent d'une position interstitielle à l'autre.

4 et 5 *mécanismes interstitiels indirects*

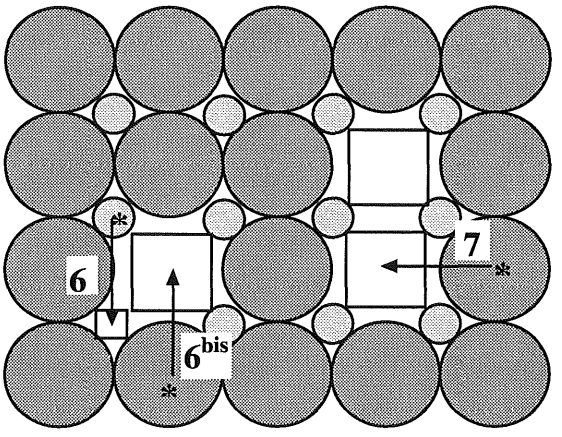
Un atome en position interstitielle chasse un atome du même type de son site.



6 *mécanisme lacunaire assisté par une lacune de l'autre sous-réseau*

7 *mécanisme lacunaire assisté par une lacune du même réseau*

Mécanismes analogues aux 1 et 2 mais facilités par la présence d'autres lacunes.



8 *échange direct*

9 *échange cyclique*

Mécanismes moins probables

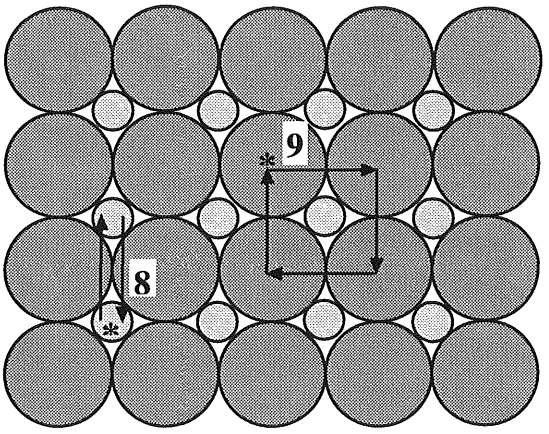


Figure II.4 : Mécanismes de diffusion dans un composé binaire ([BER93], [PHI85]). Les atomes traceur dont on étudie le mouvement sont marqués d'une étoile, les sauts atomiques sont représentés par des flèches.

III. LA THERMOLUMINESCENCE

La connaissance des défauts ponctuels est déterminante pour la compréhension de nombreux phénomènes. La plupart des propriétés physiques, chimiques, optiques, électroniques, magnétiques... en dépendent. Or la caractérisation de ces défauts est très délicate puisque nous ne disposons pas de techniques d'observation directe. Des études ont été menées sur les oxydes par suivi de la conductivité électrique, par des méthodes optiques ou par RPE (Résonance Paramagnétique Electronique). La thermoluminescence, comme nous allons le voir dans cette partie, est également une technique qui peut apporter des informations sur la nature et la concentration des défauts présents dans un solide isolant ou semi-conducteur.

III.1 Principe

Le schéma des bandes classique prévoit, dans le cas d'un isolant ou d'un semi-conducteur, une bande de valence, une bande de conduction et une bande interdite. La bande de valence regroupe les niveaux d'énergie que peuvent prendre les électrons autour d'un atome dans un solide. Lorsque ceux-ci sont excités, si l'énergie apportée est suffisante ils peuvent passer dans la bande de conduction et circuler dans le cristal jusqu'à ce qu'ils reviennent à un état stable. Dans le même temps les trous d'électron (lacunes d'électron) ainsi formés dans la bande de valence vont se comporter comme des charges positives. La bande interdite est une zone énergétique où il ne peut pas y avoir d'électrons.

En fait ceci n'est vrai que dans un cristal parfait. Dans un cristal réel, les défauts ponctuels perturbent la symétrie cristalline et créent localement des niveaux d'énergie possibles dans la bande interdite. Ils peuvent ainsi retenir des électrons ou des trous d'électron dans ces niveaux d'énergie. Suivant la position de ces niveaux on distingue deux types de pièges (figure III.1.a):

* *les pièges à électron* ou centres accepteurs : c'est le cas des défauts apportant des niveaux d'énergie permis près de la bande de conduction,
* *les pièges à trou d'électron* ou centres donneurs : c'est le cas des défauts apportant des niveaux d'énergie permis près de la bande de valence.

En plus de ces centres de piégeage existent les centres dits de *recombinaison* ou d'émission. Ce sont des défauts qui cette fois-ci apportent des niveaux d'énergie situés

généralement dans le milieu de la bande interdite. Ils sont le lieu de la recombinaison électron-trou qui s'accompagne d'une émission radiative dans le visible ou le proche visible. Ils sont appelés centres colorés.

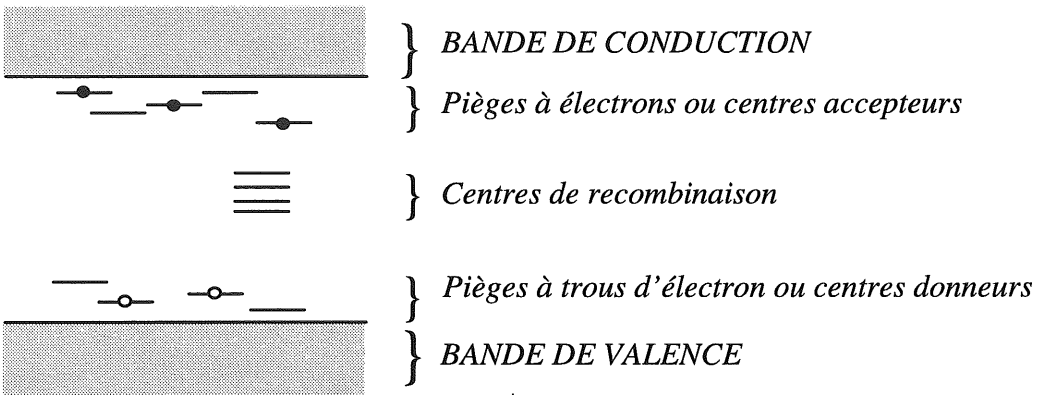


Figure III.1.a : Niveaux d'énergie des différents centres.

La thermoluminescence s'appuie sur la présence de ces trois types de défauts. Comme le montre la figure III.1.b, cette technique s'opère en deux étapes :

a. Première étape, **le solide est irradié**. Lors de l'irradiation X, UV ou γ, une paire électron - trou est créée. Par absorption d'une partie de l'énergie apportée, des électrons sont excités, passent dans la bande de conduction et à la rencontre d'un défaut se font piéger dans des niveaux d'énergie de la bande interdite proches de la bande de conduction. Les trous d'électron se comportent de la même façon avec les pièges à trous, en passant par la bande de valence.
b. Deuxième étape : **le solide est chauffé**. Cette stimulation thermique réexcite les charges piégées qui passent de nouveau dans la bande de conduction (dans la bande de valence pour les trous) jusqu'à la rencontre d'un centre de recombinaison. L'émission lumineuse émise lors de la recombinaison est mesurée.

Au cours du chauffage, tous les pièges ne se vident pas en même temps. Pour un piège à électron, la différence d'énergie entre la bande de conduction et le niveau piège est appelée profondeur de piège. Plus le piège est profond (loin de la bande de conduction), plus l'énergie thermique à apporter pour stimuler l'électron piégé est grande. L'élévation progressive de la température entraîne le vidage des pièges les uns après les autres, à commencer par les moins profonds. C'est ainsi que l'on détecte des pics d'intensité lumineuse en fonction de la température.

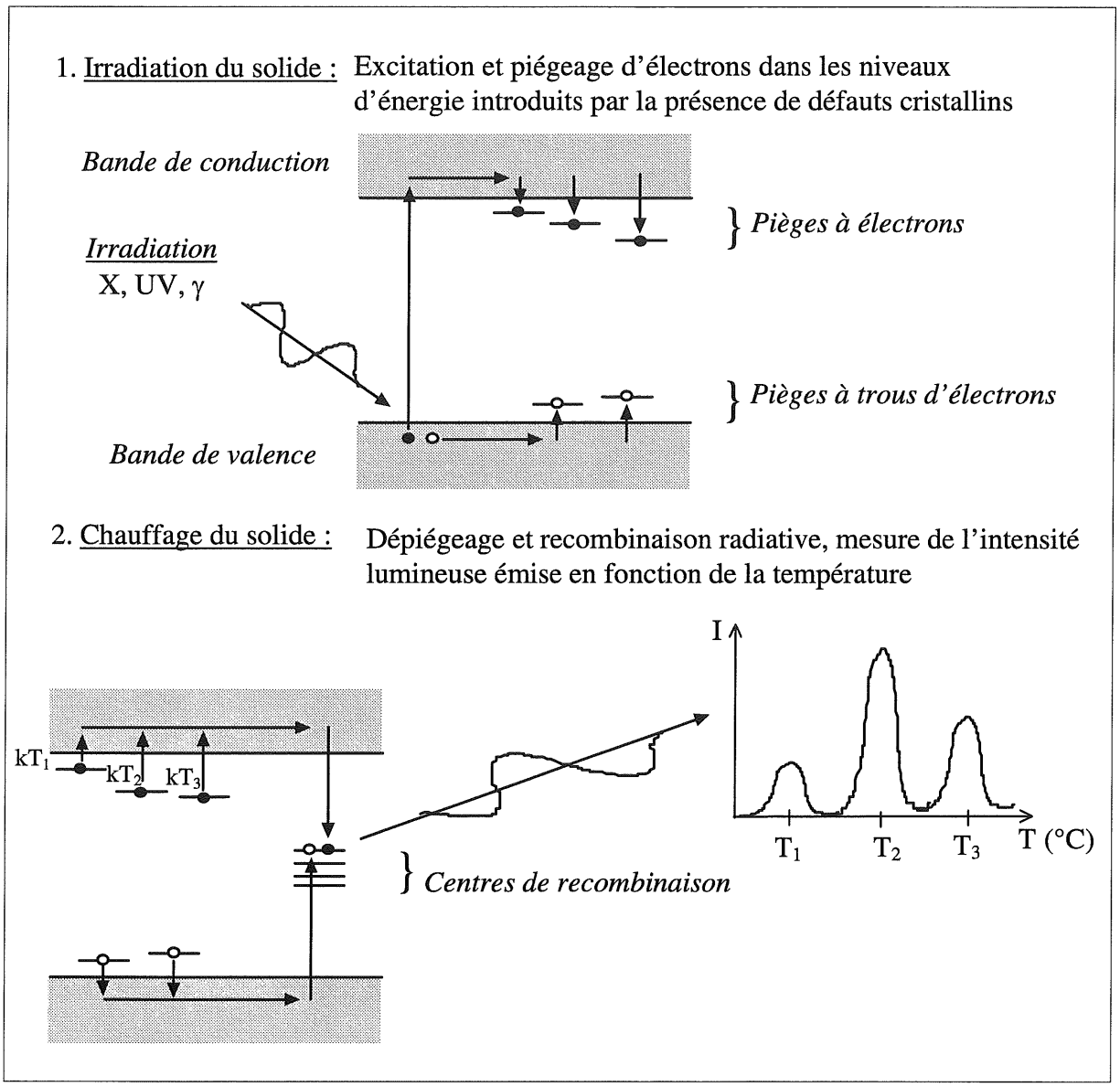


Figure III.1.b : Principe de la thermoluminescence

Une courbe de TL est donc composée d'un ou plusieurs pics de luminescence en fonction de la température. Plusieurs informations peuvent en être déduites [KEE85] :

- la température Ti du ième pic est liée à la profondeur du piège. A chaque pic correspond donc un et un seul type de défaut piège. L'énergie d'activation dépend de la nature du défaut (lacune, interstitiel, impureté...). Malheureusement il est très complexe de calculer de façon théorique cette caractéristique pour chaque défaut, et nous verrons tout au long de ce rapport qu'il est très difficile de savoir quel défaut joue le rôle de piège pour un pic.

- la <u>forme des pics</u> permet de déterminer l'ordre de cinétique et le facteur de fréquence de la cinétique de vidage des pièges. A la température T, la vitesse de vidage des pièges dépend de la densité de niveaux pièges occupés n et de la barrière de potentiel E de ces pièges. D'une manière générale, elle s'exprime :

  - $dn/dt = p\, n^{\alpha} \exp(-E/k_B T)$ (ce qui est proportionnel à l'intensité)

  où α est l'ordre de cinétique, k_B est la constante de Boltzmann

  p est noté s dans le cas particulier où $\alpha=1$, s est appelé facteur de fréquence.

  L'ordre de cinétique dépend de la probabilité de repiégeage. Cette dernière est liée au rapport de concentration entre les défauts pièges et les centres de recombinaison.

- le <u>spectre d'émission</u> (la couleur) renseigne sur la nature du centre de recombinaison. Il est à noter que plusieurs bandes d'émission peuvent être détectées pour un même pic. Ce qui veut dire que différents centres de recombinaison peuvent émettre en même temps. Et le même centre de recombinaison peut intervenir dans plusieurs pics, contrairement aux centres de piégeage. Trois centres émetteurs sont connus dans l'alumine :

  - les centres F qui émettent autour de 420 nm,
  - les centres F^+ qui émettent autour de 310 nm,
  - le chrome qui émet une raie double intense à 692.2 nm et 693.6 nm, plus des émissions satellites.

- l'<u>intensité</u> qui est liée au rendement radiatif η et à la concentration en défauts. η est le rapport entre la probabilité de recombinaison radiative divisée par la somme des probabilités de recombinaison radiative et non radiative. Le processus de recombinaison n'est pas forcément radiatif, la libération d'énergie peut s'effectuer sous la forme de phonons, ce qui n'est pas détecté en thermoluminescence. L'intensité est également liée à la concentration des défauts. Plus ceux-ci sont nombreux, plus la probabilité de piéger des électrons ou trous est grande. Comme nous venons de le voir, un pic fait intervenir un défaut qui joue le rôle de piège et au moins un autre défaut qui joue le rôle de centre de recombinaison. Quand nous observerons des variations de l'intensité d'un pic (en fonction du mode d'élaboration de l'alumine par exemple) une question se posera à nous sans cesse : quelle est la concentration qui a varié ? celle du défaut piège, celle du défaut émetteur ou les deux ? Ce point est crucial puisque nous verrons qu'il est souvent très

difficile de répondre à cette question, et que c'est ce qui limite l'utilisation de la TL en tant que technique de caractérisation.

De plus d'autres paramètres (taille de grains, impuretés) ont une influence sur l'intensité de TL. Ceci sera présenté en détail dans le chapitre III.

III.2. Appareillage : figure III.2

L'échantillon est placé sur le support chauffant constitué d'un bobinage de fil de platine. Le régulateur de température, assure un chauffage linéaire à la vitesse de 1°C par seconde, de 20 à 500°C. L'intensité lumineuse émise par l'échantillon est mesurée par un photomultiplicateur EMI 6094S, dont la gamme de longueur d'onde s'étend de 280 à 650 nm.

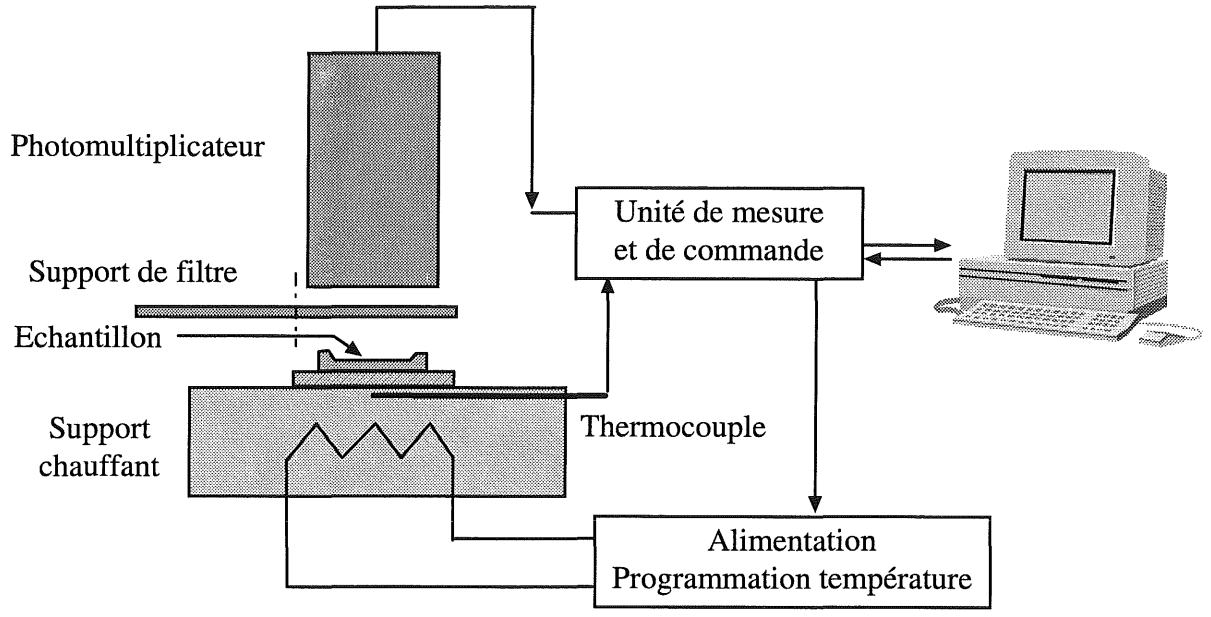


Figure III.2. : Appareillage de thermoluminescence

Mode opératoire :

- *Préparation de l'échantillon :*

La poudre est dispersée dans l'acétone. Quelques gouttes sont déposées sur une coupelle métallique. Après évaporation du solvant on obtient un dépôt d'environ 3 mg de poudre. La coupelle est ensuite posée sur le porte-échantillon.

- *Vidage des pièges :*

Avant d'irradier le produit, il est nécessaire de vider les niveaux pièges. En effet pour des raisons propres à l'histoire du matériau (exposition au rayonnement naturel, contraintes subies lors de la fabrication...) des électrons ou des trous d'électron peuvent déjà occuper les niveaux pièges. Il faut donc chauffer une première fois l'échantillon, au moins jusqu'à la température maximale de mesure de la TL.

- *Irradiation :*

Une fois l'échantillon refroidi à la température ambiante, il est irradié à l'aide d'une source de rayons X Siemens (anticathode en cuivre) utilisée dans les conditions suivantes : 10 mA, 45 kV. Cette source délivre une dose de 0.15 Gy/s, soit 18 Gy pour deux minutes (temps d'irradiation utilisé sauf mention contraire).

- *Acquisition de la thermoluminescence :*

La mesure de l'intensité lumineuse émise au cours du chauffage démarre trois minutes après l'irradiation, c'est à dire lorsqu'il n'y a plus de phosphorescence appréciable. La phosphorescence est un phénomène analogue à la thermoluminescence, mais qui est thermostimulé par l'agitation thermique ambiante. Il s'agit en fait de la luminescence des pièges situés suffisamment près de la bande de conduction pour être instables à la température ambiante.

III.3. Applications de la thermoluminescence

Plusieurs applications peuvent être rattachées à la TL. Parmi celles indiquées dans la liste ci-dessous, nous développerons en particulier l'utilisation en dosimétrie des rayonnements ionisants qui est à l'origine de ce travail de recherche.

a. Etude des matériaux :

- propriétés optiques des solides minéraux, organiques, cristallisés, vitreux...
- physique des états excités dans les solides,
- mise en évidence de changements de structure cristalline,

- vieillissement des matériaux
- contrôle du degré de pureté des matériaux.

b. Datation et authentification :

- datation absolue en archéologie, géologie, océanographie.
- authentification des oeuvres d'art céramiques anciennes par datation.

L'intensité de TL est proportionnelle à la dose d'irradiation reçue. L'âge d'un échantillon sera donc donné par la dose totale absorbée (mesurée par TL), divisée par la dose annuelle reçue. Cette dernière est déduite de la concentration en radioéléments de l'échantillon.

c. Géologie et pétrochimie :

- étude des roches et minéraux, volcanologie.

d. dosimétrie des rayonnements ionisants (X, UV, γ, β) :

Cette application est de loin la principale et est certainement le moteur des recherches sur la TL. La radioprotection, l'environnement, la médecine (radiothérapie) sont les domaines utilisateurs.
Le principe est assez simple. Plus la dose d'irradiation reçue par un solide est grande, plus nombreux sont les électrons (ou trous) excités et piégés ; par suite, lors de la stimulation thermique, plus l'émission lumineuse émise est intense. Ce qui signifie que l'intensité des pics de TL est une fonction de la dose absorbée par le solide.

En fait, le nombre de défauts susceptibles de piéger des électrons (ou des trous) n'est pas infini. Lorsque ceux-ci sont remplis, il n'est plus possible d'augmenter l'émission de TL. Donc à partir d'une certaine dose le signal sature. En outre, le signal de TL commence à être mesurable à partir d'un seuil de dose. Ces deux caractéristiques propres au dosimètre utilisé détermineront la gamme de dose mesurable (figure III.3.a).

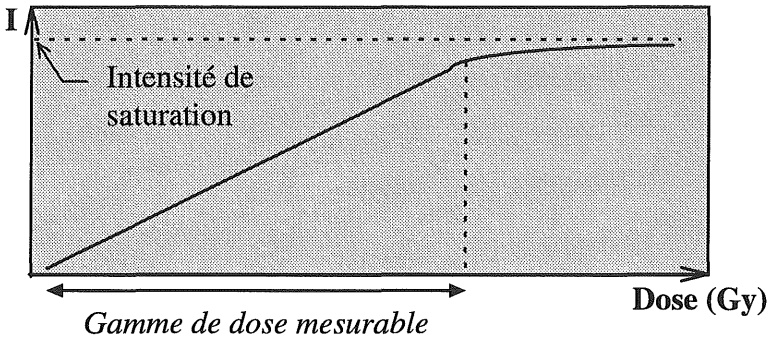


Figure III.3.a : Intensité de thermoluminescence en fonction de la dose d'irradiation.

Les critères de choix d'un bon dosimètre sont :

* une bonne **sensibilité** : grande concentration de pièges à électron (ou trou d'électron) et bon rendement d'émission lumineuse lors du processus de recombinaison, autrement dit forte TL.
* bonne **stabilité** de l'information : la mesure de TL est rarement réalisée dans la minute qui suit l'irradiation. Il faut donc que l'information soit conservée entre temps, c'est à dire que les électrons ne soient pas dépiégés. On utilisera pour cela des pics situés à suffisamment haute température, entre 180 et 300°C environ. Ceux-ci sont stables (pièges assez profonds) même en cas de fluctuations de la température ambiante.

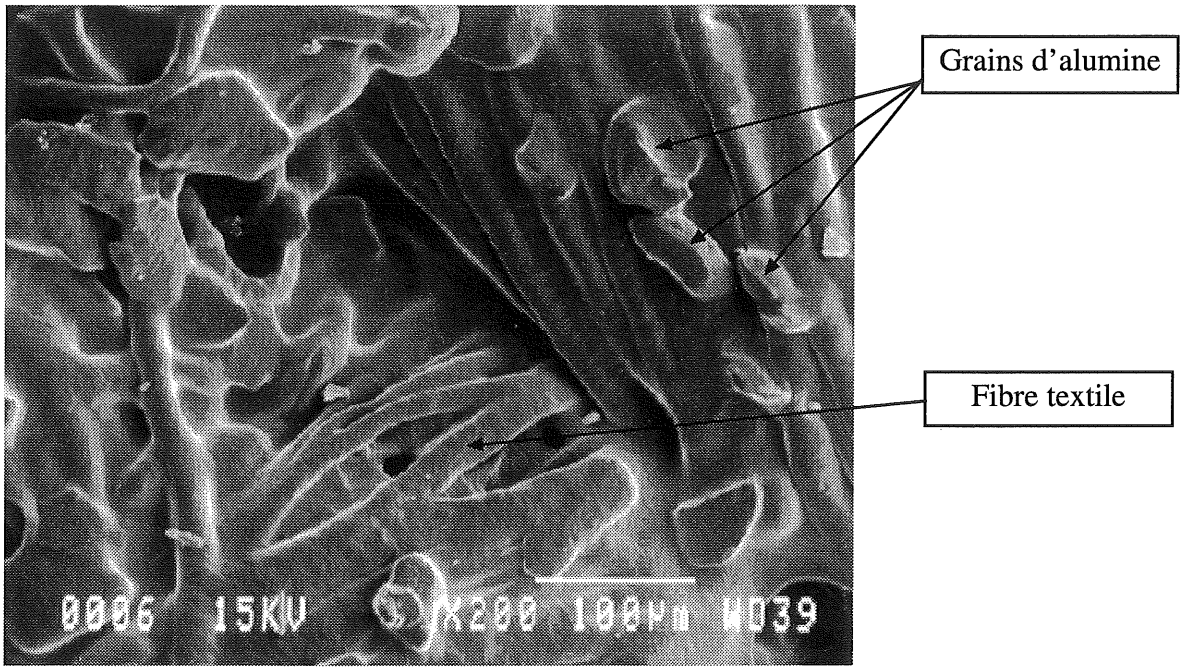
  Evidemment pour des mesures en milieu chaud, près de réacteurs nucléaires par exemple, il faudra choisir des matériaux possédant un pic de TL situé environ 200°C au dessus de la température d'utilisation.
* un spectre d'émission situé dans la gamme de mesure du photomultiplicateur. Notons qu'à partir de 400°C environ, le rayonnement infrarouge des éléments métalliques de l'appareil de mesure (et de l'échantillon), risque d'interférer avec le signal de TL. Une émission située entre 250 et 550 nm est donc préférable.
* inertie chimique, stabilité en température, à l'humidité, à la lumière et aux UV.
* faible dépendance de l'énergie des photons incidents. L'intensité d'un pic doit dépendre uniquement de la dose d'irradiation et non de l'énergie du rayonnement.

Un choix relativement limité de matériaux remplissent tous ces critères. Les plus utilisés sont LiF, $Li_2B_4O_7$:Mn, $CaSO_4$:Dy, CaF_2 :Dy et Al_2O_3 ([KEE95], [MAH89].

Le fluorure de lithium est très utilisé en radiothérapie car il se comporte presque comme le tissu humain, c'est à dire qu'il a les mêmes propriétés d'absorption en fonction de l'énergie de l'irradiation. La dose mesurée par un dosimètre en LiF posé sur le corps humain est donc pratiquement celle réellement absorbée par le corps.
Le sulfate de calcium dopé au dysprosium est très sensible et permet de mesurer de très faibles doses (à partir du μGy). Il est notamment utilisé dans la mesure de radioactivité naturelle.
L'alumine est restée dans l'ombre pendant de nombreuses années, jusqu'à un récent regain d'intérêt du à sa sensibilisation au rayonnement par dopage [AKS90].

Elle a été en outre choisie dans un projet de tissu dosimétrique (blouse ou autres vêtements de travail) permettant de déterminer et de localiser la dose absorbée par un individu en cas d'accident. Cette étude est menée en collaboration avec le LPES-CRESA de l'Université de Nice-Sophia Antipolis, l'ITF (Centre de recherches textiles) de Mulhouse, le CEA et l'ETCA [ALE89].
La poudre d'alumine α est incrustée à la surface du textile (figure III.3.b). En cas d'accident, on prélève des morceaux de tissu que l'on soumet à la mesure de TL. L'alumine α a été choisi pour son faible coût et ses propriétés physiques : chimiquement inerte, non toxique, pic de TL stable et faible sensibilité à la lumière.

L'objectif de cette thèse est d'essayer de comprendre les mécanismes de TL mis en jeu dans l'alumine α et de tenter d'améliorer sa sensibilité au rayonnement ionisant. Il existe actuellement deux types d'alumines dosimétriques : soit très sensible (Al_2O_3:C de nom commercial TLD800), soit moins sensible (Desmarquest ou autre). Il faut donc deux types de dosimètres pour mesurer des doses sur une grande dynamique. Aucune alumine ne couvre la gamme intermédiaire.



<u>Image III.3.b :</u> Image prise au microscope électronique à balayage d'un tissu aluminé.

CHAPITRE II

SYNTHESE DES POUDRES D'ALUMINE

La thermoluminescence est un phénomène physique sensible à la présence de très faibles concentrations en défauts. L'effet d'une impureté peut être visible pour des teneurs comprises entre 1 et 500 ppm environ. Certes toutes les impuretés n'interviennent pas dans les mécanismes de TL. Mais d'une manière générale, plus les éléments étrangers sont nombreux et variés, plus il est probable d'observer des pics de TL. Au delà d'un certain taux, les émissions luminescentes interfèrent entre elles et le signal est inexploitable en dosimétrie. De plus, certaines impuretés, le fer est un exemple, sont néfastes en trop forte concentration car elles peuvent absorber une partie du rayonnement émis, et donc atténuer voire éliminer le signal de TL. Il est donc très important de choisir un procédé de fabrication d'alumines très pures. C'est pourquoi nous avons opté pour la décomposition thermique d'alun d'ammonium, par ailleurs déjà étudié au laboratoire [MAU94].

Pour contrôler les propriétés thermoluminescentes de l'alumine, il est nécessaire d'agir sur la nature et la concentration des défauts qu'elle contient. Ce qui dépend d'une part de l'environnement (conditions de pression et température) dans lequel elle se trouve. L'alumine étant extrêmement stable à la température ambiante, nous pouvons négliger ce paramètre. L'état des défauts dépend d'autre part de l'histoire du matériau, c'est à dire de son procédé de fabrication.

Dans ce chapitre, nous décrirons le procédé de fabrication des poudres d'alumine et la technique de dopage par imprégnation. Enfin, la mise au point du protocole opératoire afin d'obtenir des poudres reproductibles fera l'objet de la dernière partie.

I. LA DECOMPOSITION THERMIQUE DE L'ALUN D'AMMONIUM

I.1. Fabrication de l'alun d'ammonium

L'alun d'ammonium est un sulfate double d'aluminium et d'ammonium de formule $NH_4Al(SO_4)_2 .12H_2O$. Suivant le matériau de base utilisé pour la synthèse des monocristaux d'alun d'ammonium, il existe deux méthodes :

(A) - à partir de l'hydrate d'alumine Bayer $Al(OH)_3$,

(B) - à partir des deux sulfates $Al_2(SO_4)_3$ et $(NH_4)_2SO_4$.

Dans les deux cas il s'agit de précipiter l'alun d'ammonium hydraté en solution aqueuse. Nous utiliserons dans un premier temps les monocristaux d'alun type (A) (anciennement

commercialisés par la société Criceram). Par la suite la majorité de ce travail a été réalisé à partir d'alumine γ commercialisée par la société Baikowski Chimie (France) qui utilise la méthode B.

Un schéma décrivant le procédé de fabrication de l'alun Criceram est présenté figure I.1. L'hydrate d'alumine Bayer est dissous à chaud dans un excès d'acide sulfurique, neutralisé à l'ammoniac sous forme $NH_4Al(SO_4)_2 .12H_2O$ et cristallisé par refroidissement en présence de germes d'alun. Les monocristaux résultants sont réguliers et de taille moyenne variant entre 1 et 3 mm. Des cycles de lavage et de filtration successifs lors de la cristallisation permettent de diminuer le taux d'impuretés de l'alun d'ammonium. On peut ainsi aboutir, après calcination, à des alumines présentant un taux de pureté compris entre 99.98 % et 99.999 %. Le tableau I.1 compare les impuretés de l'hydrate Bayer et de l'alun.

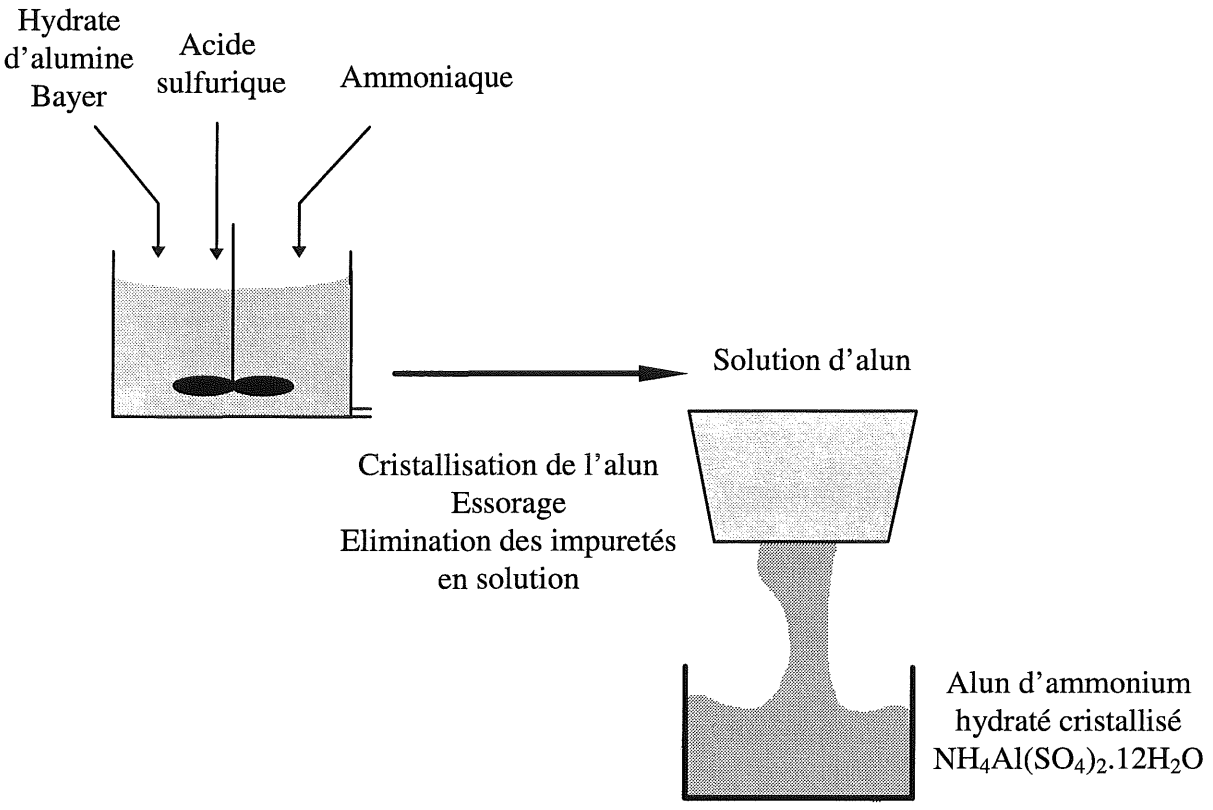


Figure I.1 : Fabrication de l'alun d'ammonium (procédé Criceram).

Impuretés	Ca	Cr	Fe	Mg	Mn	Na	Si	Ti
Hydrate Bayer	50	3	120	3	2	1000	60	10
Alun d'ammonium	10	1	15	3	1	100	30	5

Tableau I.1 : Teneur en ppm des impuretés de l'hydrate Bayer et de l'alun d'ammonium Criceram.

I.2. Décomposition de l'alun d'ammonium en alumine

L'étude de cette décomposition a fait l'objet d'une thèse effectuée au laboratoire par F. Mauss [MAU94]. Les étapes de la décomposition et la nature des produits intermédiaires dépendent fortement des conditions de préparation ; un paramètre s'avère notamment important pendant la déshydratation : la pression au dessus de l'échantillon. Sous air statique, on peut distinguer quatre étapes principales (figure I.2) :

* *Jusqu'à 300°C : déshydratation de l'alun hydraté*

$$\underset{\text{cristallisé}}{NH_4Al(SO_4)_2,12H_2O} \xrightarrow[\text{départ de } H_2O]{} \underset{\text{cristallisé ou amorphe suivant les condition de T et P}}{NH_4Al(SO_4)_2}$$

* *Vers 510°C : décomposition de l'alun anhydre en sulfate d'aluminium*

$$NH_4Al(SO_4)_2 \xrightarrow[\text{départ de } H_2O,\ NH_3,\ SO_x \text{ gazeux}]{} Al_2(SO_4)_3$$

* *Vers 880°C : désulfatation*

$$Al_2(SO_4)_3 \xrightarrow[\text{départ de } SO_x \text{ gazeux}]{} Al_2O_3\ \gamma$$

* *Vers 1260°C : transition $\gamma \rightarrow \alpha$*

$$Al_2O_3\ \gamma \longrightarrow Al_2O_3\ \alpha$$

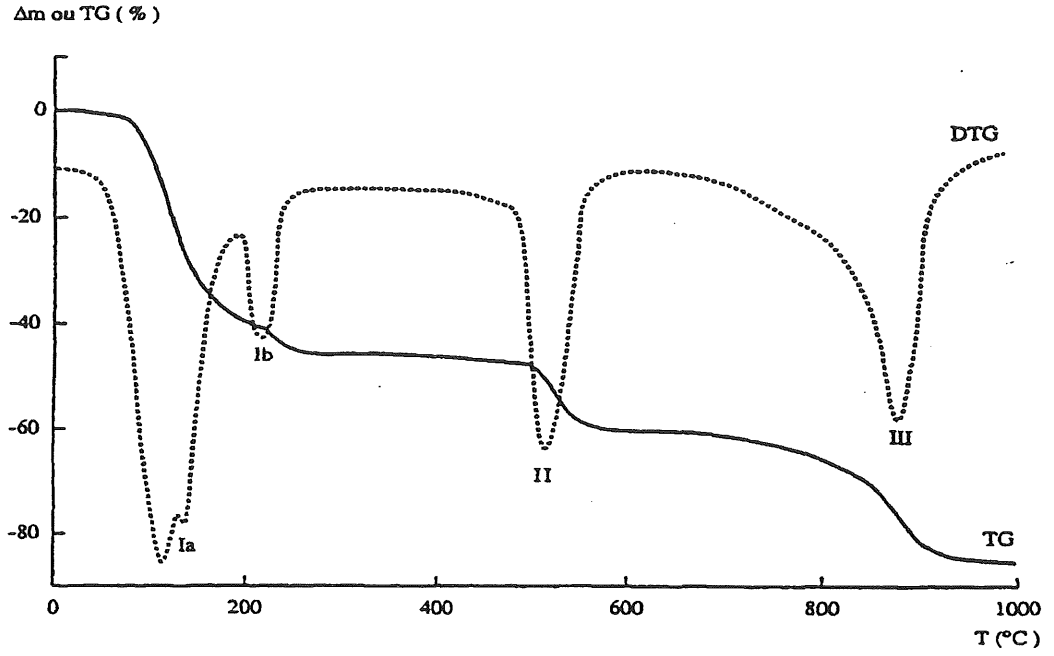
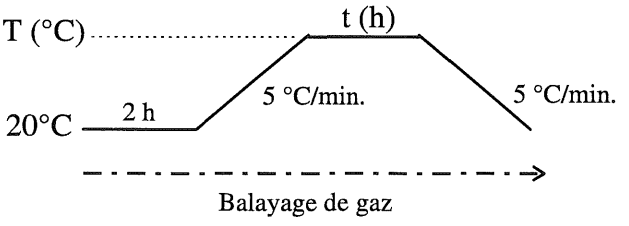


Figure I.2 : Analyse thermogravimétrique de la décomposition d'alun d'ammonium sous air statique (d'après F. Mauss [MAU94]).

I.3. Four à atmosphère contrôlée Figure I.3

Les traitements thermiques sont réalisés dans un four électrique à tube horizontal, sous balayage de gaz. Le produit de départ est déposé dans un creuset plat, en alumine, et introduit au centre du four à température ambiante. Avant introduction du gaz, un vide primaire est établi à l'aide d'une pompe à palette afin de purger le système. Puis un balayage de gaz de deux heures est effectué avant le démarrage du cycle de traitement thermique afin d'assurer un bon renouvellement de l'atmosphère. Les gaz utilisés sont l'oxygène, l'azote et l'argon contenant 2% ou 5% d'hydrogène.

Cycle thermique :



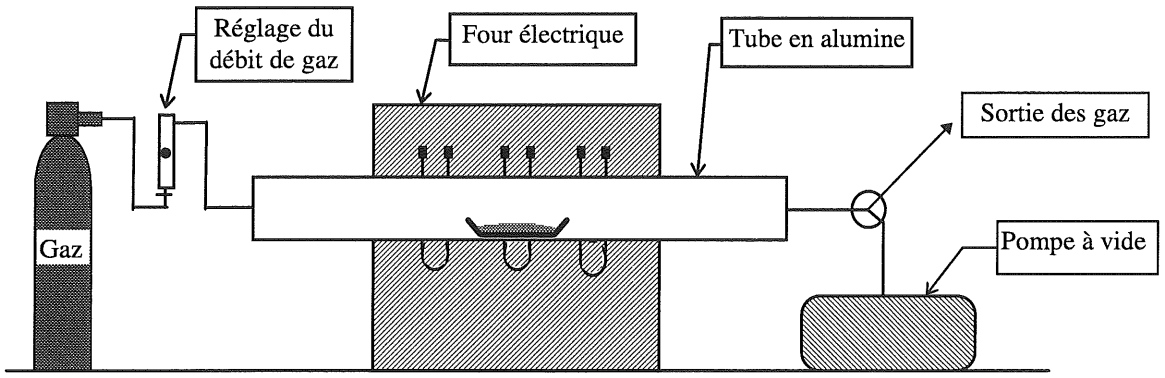


Figure I.3 : Description du four à atmosphère contrôlée

II. LA TECHNIQUE DE DOPAGE : L'IMPREGNATION

Le dopage est effectué par la méthode dite d'imprégnation. Cette méthode s'appuie sur le fait que l'alumine γ possède une grande surface spécifique (110 m^2/g). Il sera donc aisé de fixer les cations dopants en surface puis de les faire diffuser. Elle comporte trois étapes : la mise en solution du nitrate du cation dopant, l'imprégnation de l'alumine γ par cette solution puis l'élimination des nitrates (figure II).

Remarque :

Dans toute cette étude les concentrations seront exprimées en fractions cationiques :

$$c = \frac{\text{nombre de cations étrangers ajoutés}}{\text{nombre total de cations}}$$

concentration en % = c x100

concentration en ppm = c $x10^6$

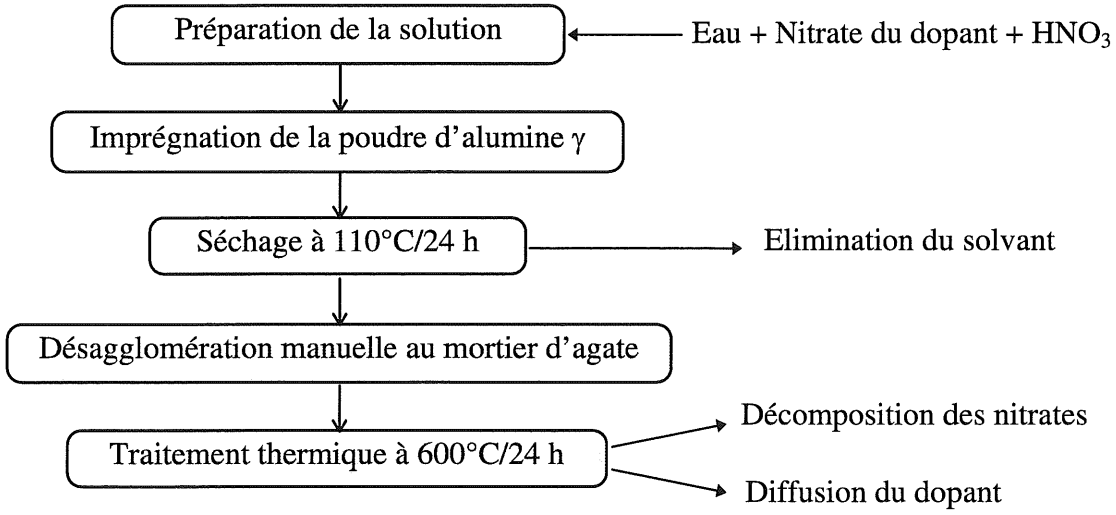


Figure II : Procédure de dopage

a. Préparation de la solution :

Les sels utilisés sont des nitrates. Ils ont l'avantage de se manipuler assez facilement et des éléments de degré d'oxydation 2, 3 et 4 existent sous cette forme. Ceux-ci sont dissous dans l'eau. Au préalable nous avons déterminé le volume de rétention de notre alumine γ, c'est à dire le volume d'eau qu'elle peut absorber dans sa microporosité. Ce volume est de 1.4 ml/g. La concentration de la solution à préparer est donc fixée par ce volume de rétention.

Enfin, pour s'affranchir de l'effet de l'anion (groupement NO_3^- introduit par le sel) nous rajoutons de l'acide nitrique de manière à ce que la concentration en NO_3^- soit toujours la même dans les solutions. Le rapport du nombre total d'anions NO_3^- sur le nombre total de cations a été fixé égal à 12%, ce qui correspond à un dopage maximal de 3% de cation de charge 4+, et de 6% de cation de charge 2+.

b. Imprégnation :

La solution est versée goutte à goutte sur la poudre d'alumine γ contenue dans un cristallisoir en verre. L'agitation manuelle à l'aide d'une spatule assure l'homogénéisation. Le volume versé correspond au volume de rétention de la poudre à doper.

c. Elimination des nitrates :

L'eau est éliminée par séchage à 110°C pendant 24 heures dans une étuve. Les granulés obtenus sont désagglomérés au mortier puis calcinés à 600°C pendant 24 heures pour décomposer les nitrates et assurer la diffusion du dopant dans le réseau de l'alumine γ.

Nous avons vérifié par analyse en DSC couplée à un analyseur de gaz par spectrométrie IR qu'à 600°C les nitrates se sont bien décomposés. Nous obtenons finalement une poudre d'alumine γ dopée qu'il suffit de traiter dans le four à atmosphère contrôlée décrit précédemment pour la transformer en alumine α.

Le choix du sel porteur du cation que l'on veut introduire est délicat. La difficulté est de trouver des cations de valence II, III et IV sous la même forme. Les nitrates remplissent ce critère mais pour un nombre très limité de cations tétravalents. Ce qui nous a amené à choisir

le thorium comme représentant de la charge 4+. Les cations de charge 2+ et 3+ sont pour la plupart disponibles sous la forme de nitrate.

III. MISE AU POINT DU PROTOCOLE OPERATOIRE DE LA SYNTHESE DES POUDRES

III.1. Décomposition de l'alun en alumine α en un seul traitement thermique

Des monocristaux d'alun d'ammonium sont déposés dans un creuset en alumine et chauffés à la vitesse de 5°C par minute, jusqu'à la température T qui est maintenue durant deux heures. Plusieurs poudres sont synthétisées sous différents gaz : oxygène pur, azote pur ou argon contenant 2% d'hydrogène, et à différentes températures variant de 1100°C à 1500°C.

Le produit final (en sortie du four après refroidissement) est de l'alumine qui se présente sous forme de « meringue », nom donné par les industriels à cause de son aspect. Avant d'être décomposé, l'alun fond dans son eau et se trouve dans un état fluide visqueux. L'obtention de la meringue est due au dégagement des gaz issus de la décomposition pendant la solidification [MAU94]. Il suffit de désagglomérer cette meringue au mortier pour obtenir la poudre.

III.1.a. Caractérisation microstructurale :

1) Structure cristallographique : Diffractométrie des rayons X

La structure cristallographique des poudres préparées à 1400°C est celle de la phase α quelle que soit l'atmosphère de calcination. L'indexation des pics de diffraction correspond à la fiche JCPDS numéro 42-1468.

L'évolution structurale a été suivie par dosage de la teneur en phase α par rapport aux phases de transition que nous appellerons alumines γ par abus de langage. L'aire des pics de diffraction peut servir à déterminer la quantité de phase α dans le mélange [DAU89]. Il est difficile de comparer les pics de la phase α avec ceux des alumines de transition, car ces dernières diffractent très mal de par la faible dimension des domaines cohérents de diffraction, les pics sont peu visibles. On utilise donc un étalon interne : la zircone.

La méthode consiste à :

- tracer une courbe étalon : on prépare différents mélanges de poudre d'alumine α et d'alumine γ de rapport massique connu avec 25% en masse de zircone. Le mélange a été réalisé dans l'acétone, sous agitation, en chauffant jusqu'à évaporation totale du solvant. Puis on reporte sur un graphe le rapport d'aire du pic 113 du corindon (2θ=43.362°) et du pic -111 (2θ=28.174) de ZrO_2, en fonction de la teneur en alumine α. On obtient une droite (figure III.1.a).
- ensuite on prépare un mélange de l'alumine à analyser avec 25% de ZrO_2. La mesure du même rapport d'aire permet de déterminer la teneur en phase α d'après la droite étalon.

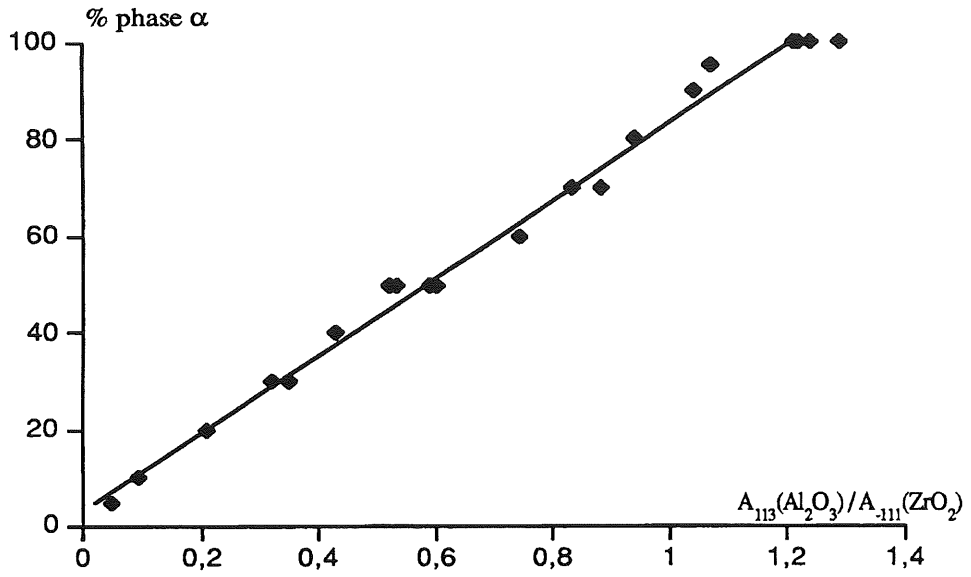


Figure III.1.a : Droite d'étalonnage permettant de calculer la quantité de phase α contenue dans l'alumine.

Compte tenu des erreurs de mesure et du manque d'homogénéité des mélanges, on évalue l'incertitude de mesure à environ 10% sur la teneur. De plus, au delà de 95% de phase α, cette méthode n'est plus fiable.

Les résultats obtenus pour des poudres préparées sous balayage d'oxygène, par traitement thermique de deux heures, sont reportés sur la figure III.1.b. On constate que la transition est rapide, elle débute vers 1100°C et est déjà réalisée à 80% à 1150°C. A 1250°C la phase α est presque entièrement formée, si une faible quantité de phase γ subsiste au delà de 1300°C, elle n'est de toute façon pas détectable par cette technique.

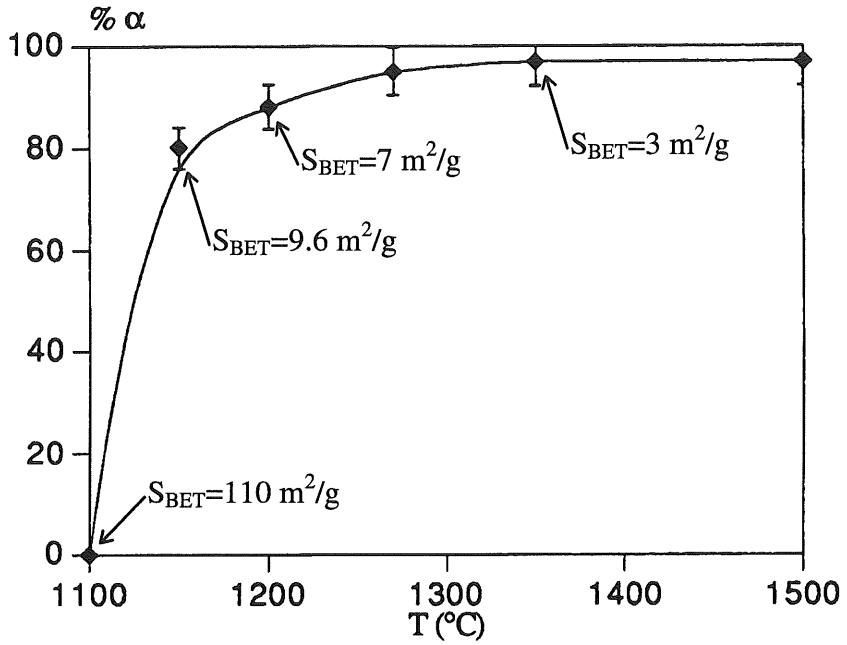


Figure III.1.b : Transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ en fonction de la température de traitement thermique (durée du traitement de deux heures).

2) morphologie de la poudre :

La mesure de la surface spécifique par la méthode BET confirme l'évolution structurale (figure III.1.b). La diminution de cette surface est liée à la disparition de la phase de transition. Il y a transformation de l'alumine γ de surface spécifique de 110 m^2/g en alumine α dont la surface est inférieure à 3 m^2/g lorsqu'elle est bien cristallisée.

L'alumine α préparée à 1450°C a été analysée au microscope électronique à balayage. Nous observons (image III.1) des agrégats de particules très fines, de tailles inférieures au micron. Ces agrégats sont des morceaux de parois très durs de la structure alvéolaire des dites « meringues ». Leur distribution granulométrique est très étendue, de 10 à 400 µm environ, et dépend du broyage de la meringue. Les particules formant les agrégats sont liées chimiquement par formation de ponts (préfrittage).

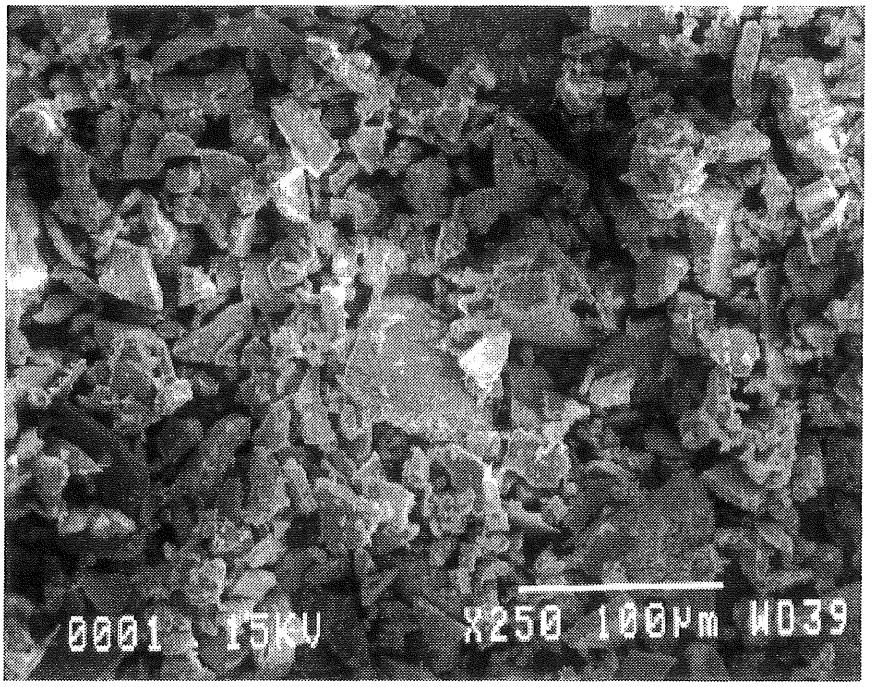


Image III.1 : Observation au microscope électronique à balayage d'une poudre préparée à 1450°C/2h sous balayage d'oxygène.

III.1.b. La reproductibilité des poudres :

Toutes les poudres préparées ont été analysées en TL. Seules celles préparées sous balayage d'oxygène sont sensibles aux UV et aux rayons X. Malheureusement ces résultats sont inexploitables car non reproductibles. Deux poudres préparées a priori dans les mêmes conditions ne donnent pas les mêmes réponses en TL.

En fait ces problèmes se sont révélés au bout de deux mois d'utilisation du four. Malgré les conditions apparemment identiques de traitement thermique, il ne nous a pas été possible de retrouver les premiers résultats obtenus. Il semble donc qu'un ou plusieurs paramètres ne sont pas maîtrisés. Nous avons fait varier chacun d'entre eux indépendamment des autres afin de voir leur effet :

- débit de gaz
- qualité du gaz (fourni par L'Air Liquide)
- température de palier
- forme de creuset
- quantité d'alun de départ

Aucun de ces essais n'a apporté d'indices sur les causes de non reproductibilité. La résolution de ce problème est d'autant plus délicate qu'aucune différence n'a pu être mise en évidence sur les poudres par les méthodes classiques d'analyse texturale et structurale.

La perte de masse totale lors de la décomposition de l'alun d'ammonium est très importante : 89% de la masse initiale. Dans le four il se dégage de nombreux gaz : H_2O, NH_3, SO_x. D'abord à l'état gazeux, ils se condensent sur les parois froides en sortie du four. Il se forme notamment du sulfate d'ammonium. Ces gaz sont très corrosifs. Les vapeurs acides attaquent les brides métalliques situées aux extrémités du tube qui servent de connexion avec le circuit d'arrivée et de sortie des gaz. Celles-ci sont refroidies par circulation d'eau, si bien qu'après chaque cycle thermique, on retrouve à cet endroit un liquide vert très foncé, probablement issu de la condensation des vapeurs. Nous avons donc supposé que la pollution du tube en alumine du four était la cause de non reproductibilité. Si on chauffe un tube pollué, les agents polluants peuvent retourner en phase vapeur à haute température et ainsi modifier les pressions partielles en O_2, H_2O, NH_3, SO_2 ... En conséquence, on ne contrôle plus l'atmosphère gazeuse lors de la préparation des poudres, la formation des défauts n'est plus maîtrisée et les propriétés de TL ne sont pas reproductibles.

Un nettoyage du tube à l'eau et à l'éthanol suivi d'un dégazage n'a pas suffit. La pollution est irrémédiable. Nous avons donc du adopter une nouvelle solution.

III.2. Décomposition de l'alun en deux traitements thermiques

Cette autre méthode d'élaboration de l'alumine α à partir d'alun a été employée afin de remédier aux problèmes de reproductibilité. L'idée de base est de pouvoir nettoyer le four après chaque calcination. Un tube en alumine est trop rugueux et poreux pour que cette opération puisse être effectuée correctement. Nous avons donc équipé un autre four d'un tube en quartz démontable, ce qui favorise son nettoyage.

Comme le quartz ne doit pas être chauffé au-delà de 1100°C, l'alun est d'abord décomposé en alumine γ à 1000°C. La phase α est obtenue par un deuxième traitement thermique dans le four à tube en alumine que l'on ne risque plus de polluer puisque tous les gaz impliqués dans le processus de pollution se sont dégagés lors du premier traitement thermique (courbe ATG figure I.2).

En prélevant différentes parties de la meringue d'alumine ainsi fabriquée, nous nous sommes aperçus que celles-ci n'étaient pas homogènes (figure III.2.a). Le pic situé vers 360°C dépend de la zone prélevée. La couche superficielle B est bien plus sensible que les extrémités. La TL de la partie intérieure est quasiment nulle.

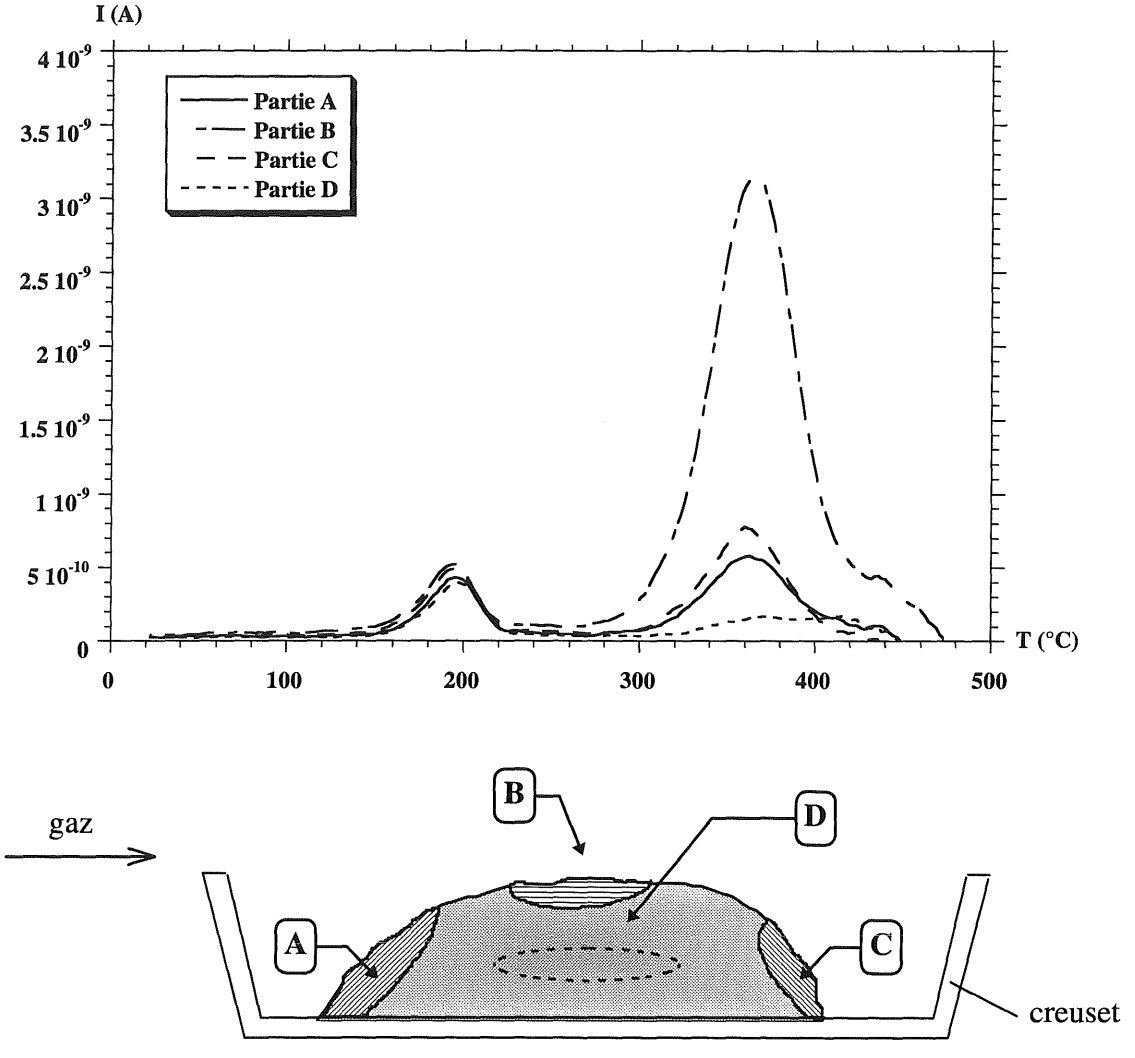


Figure III.2.a : Courbes de thermoluminescence de quatre parties d'une meringue d'alumine synthétisée sous balayage d'oxygène à 1350°C/2h.

Par la suite les meringues d'alumine γ sont désagglomérées manuellement au mortier d'agate avant le deuxième traitement thermique. Nous avons étudié l'influence de la masse d'alun de départ. Trois cas ont ainsi été mis en évidence en fonction de la masse d'alun (figure III.2.b) :

- masse supérieure à 2 g : l'intensité du pic situé vers 360°C est faible,

- masse inférieure à 1 g : l'intensité du même pic semble atteindre un maximum,
- masse comprise entre 1 et 2 g : l'intensité fluctue entre les deux cas précédents (non représenté sur la figure III.2.b).

L'observation visuelle des produits contenus dans le creuset (de taille constante) apporte une indication intéressante. En deça de 1 g d'alun, le lit de cristaux est constitué, avant traitement thermique, d'une monocouche. Les cristaux d'alun se sont décomposés indépendamment les uns des autres au terme du premier traitement thermique. Si nous déposons plus de 2 g dans le creuset, plusieurs couches de cristaux se superposent, ce qui se traduit par la formation d'une meringue. Entre ces deux cas limites, les cristaux sont plus ou moins en contact suivant l'étalement du lit, et une partie seulement du produit final se présente sous l'aspect de meringue. La proportion "meringuée" dans ce cas est variable. Ce qui est corrélé avec la fluctuation du pic de TL à 360°C.

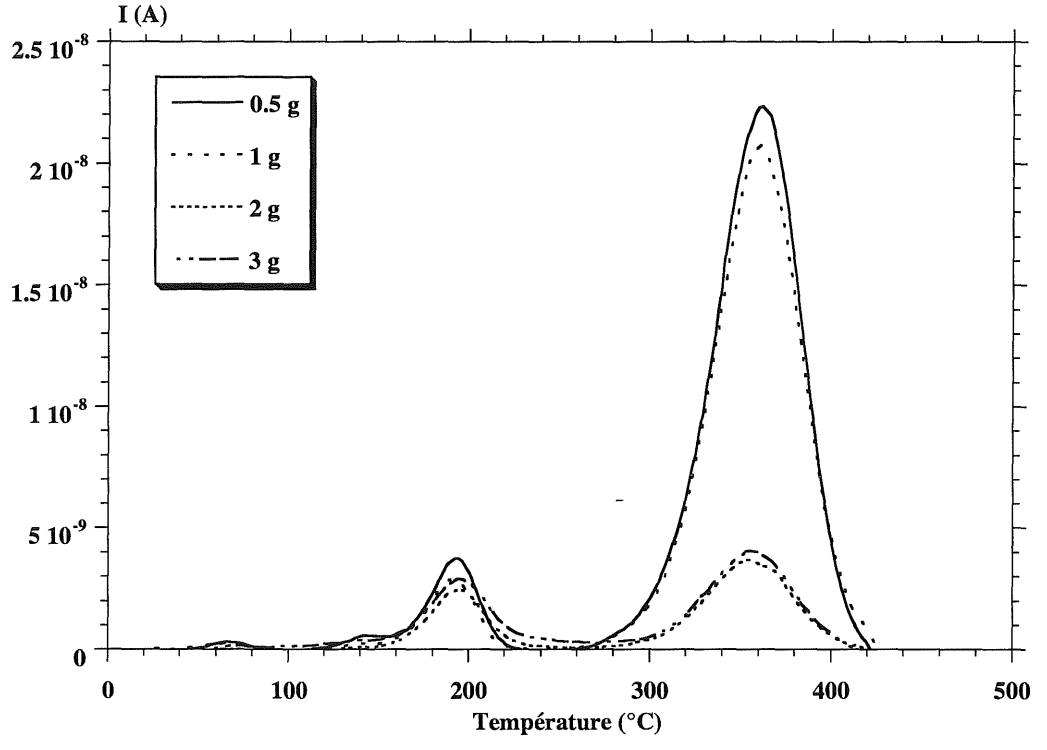


Figure III.2.b. : Courbes de thermoluminescence de poudres d'alumine synthétisées à 1450°C/2h sous balayage d'oxygène. Influence de la masse d'alun.

L'hétérogénéité des meringues et l'influence de l'épaisseur du lit de cristaux d'alun ont d'après nous les mêmes origines physico-chimiques. Deux explications sont possibles :

↳ le contact alumine-gaz :

la meringue est formée à la suite de l'étape de déshydratation, donc probablement dès 200°C environ. La suite du processus va dépendre de la perméabilité de la surface de la meringue, si elle est insuffisante pour permettre au gaz de pénétrer au cœur et de réagir avec l'alumine, seule la partie en surface du creuset est active. Les résultats précités vont bien dans ce sens. La surface de la meringue est effectivement plus thermoluminescente, et pour de faibles quantités d'alun, le rapport entre la surface active et le volume est bien plus important, d'où l'intensification de la thermoluminescence.

↳ le gradient de pression de vapeur d'eau :

La formation de meringue est très liée à l'étape de déshydratation. L'importance de cette étape avait déjà été clairement mise en évidence par l'étude de F. Mauss sur la décomposition thermique de l'alun d'ammonium [MAU94]. Pendant cette étape, près de 50% de la masse initiale se dégage sous forme de vapeur d'eau. Des pressions de vapeur d'eau importantes sont donc rapidement atteintes autour des grains d'alun, et des gradients de pression vont apparaître entre le fond du lit de poudre où la vapeur d'eau va être évacuée lentement et la surface où elle est au contraire balayée par le gaz. Or nous savons d'après le travail de F. Mauss que l'alun anhydre passe par des états amorphes et cristallisés différents par leurs compositions et par leurs structures cristallographiques suivant les conditions de pression. La décomposition de l'alun peut donc suivre un chemin différent suivant la pression de vapeur d'eau à l'interface réactionnelle, débouchant sur des alumines contenant différentes concentrations en défauts. Ceci peut également expliquer l'évolution du signal de TL à l'intérieur de la meringue (hétérogénéité de la meringue) ainsi que dans le lit de poudre (influence de la masse de départ). Notons que cela ne concerne pas le pic situé à 200°C qui lui est invariable.

Afin de contrôler la reproductibilité des poudres, plusieurs alumines ont été préparées sous balayage d'oxygène à 1350°C et 1450°C. Les masses d'alun de départ sont constantes. L'analyse en thermoluminescence a confirmé que ce procédé conduit à des résultats reproductibles dans la mesure où les variations détectées entre deux poudres (à température de traitement thermique identique) se situent dans l'erreur d'incertitude admise.

Deux erreurs d'incertitude ont été estimées :

- à partir d'un même lot de poudre, cinq dépôts dans des coupelles ont été préparées et analysées en TL. Les écarts sont de ±5 % autour de la valeur moyenne de l'intensité des pics.

  Ces variations peuvent provenir d'un manque d'homogénéité de la poudre, chaque coupelle contient seulement 3 mg de poudre, ce qui réduit considérablement l'échelle d'homogénéité exigée, même sur un lot de 1 gramme. D'autre part les dépôts ne sont pas rigoureusement identiques. L'étalement et la masse de la poudre peuvent varier légèrement. Toutes les courbes présentées dans cette étude sont divisées par la masse, donc rapportées à 1 mg. Cependant, même dans ce cas, deux échantillons de masses différentes ne sont pas nécessairement comparables (recouvrement du support par la poudre, épaisseur du lit de poudre comparée à la pénétration des radiations...).
- entre deux lots de poudre, une erreur de 10% est mesurée entre les deux valeurs moyennes.

Même si ces incertitudes paraissent importantes, elles sont courantes en TL. Cette technique étant sensible aux moindres variations de concentration à l'échelle du ppm, il est impossible à l'heure actuelle d'assurer une très bonne reproductibilité.

III.3. Conclusion

Un procédé de fabrication de poudres d'alumine a été mis au point. Il consiste en deux traitements thermiques, l'un à 1000°C dans un tube en quartz où l'alun d'ammonium est décomposé en alumine γ sous forme de meringue, l'autre à des températures supérieures à 1250°C dans un tube en alumine où l'alumine γ est transformée en alumine α. Dans ces conditions la reproductibilité a pu être vérifiée.

Nous avons dosé par diffraction des rayons X et mesure de surface spécifique la teneur en phase γ restante, en fonction de la température. Ce facteur est très important puisque l'alumine γ n'est pas thermoluminescente. Ses particules trop fines (20-100 nm) n'absorbent pas le rayonnement. Les domaines cohérents sont sans doute petits et le rayonnement est diffusé. Le processus de TL est quasi inexistant. Nous avons donc intérêt à éliminer cette phase.

Des essais préliminaires ont également mis en évidence l'importance de la masse de poudre synthétisée. Ce paramètre sera contrôlé pendant toute l'étude afin que les résultats soient comparables.

La TL des poudres fabriquées sous différentes atmosphères et à différentes températures a mis en évidence l'effet de ces deux paramètres. Ces résultats seront présentés dans le chapitre suivant.

Malheureusement la quantité de poudre préparée ainsi est très faible. Si nous nous plaçons dans les conditions favorables à une intensification de la TL, nous ne pouvons pas traiter plus de 1 g d'alun à la fois. Or un gramme d'alun produit seulement 0.1 g d'alumine. Ce qui suffit pour l'analyse par thermoluminescence mais pas pour caractériser les poudres. Nous le verrons par la suite, les résultats de TL sont très complexes à interpréter et des caractérisations complémentaires sont absolument nécessaires. De plus, l'étude du dopage nécessite de bien plus grandes quantités.

Nous avons donc du adopter une nouvelle stratégie. L'étape limitante est la première partie du procédé : le traitement thermique de décomposition. La perte de masse est très forte, donc les quantités de poudre trop petites avec notre installation. Les dégagements gazeux sont très polluants, les réactions chimiques nombreuses et complexes. Nous avons tout intérêt à contourner cette étape. Nous nous sommes donc procurés un lot d'alumine γ (nom de référence CR140) commercialisé par la société Baikowski Chimie. Les avantages de cette poudre sont :

- qu'elle est fabriquée par la voie alun, nous nous attendons donc à retrouver les résultats préliminaires sans avoir à reformuler l'idée de base de notre étude.
- qu'une grande quantité homogène est disponible.

Ainsi nous nous affranchissons des problèmes causés par la décomposition thermique de l'alun. La synthèse des poudres se fait par un traitement thermique à des températures supérieures à 1250°C dans le tube en alumine de l'alumine γ pure ou dopée par imprégnation. Les paramètres sont toujours les mêmes : atmosphère gazeuse, température et dopants.

CHAPITRE III

THERMOLUMINESCENCE ET PROPRIETES DOSIMETRIQUES DES POUDRES D'ALUMINE α

I. LES ALUMINES NON DOPEES

I.1. Résultats de thermoluminescence

I.1.1. Influence de la température :

Un lot d'alumine γ a été préparé par une série de traitements thermiques d'un gramme d'alun d'ammonium sous balayage d'oxygène à 1000°C, avec un palier d'une heure avant refroidissement. Une série de poudres d'alumine α a ensuite été synthétisée par traitement thermique de l'alumine γ à différentes températures comprises entre 1200 et 1500°C (palier d'une heure), sous balayage d'oxygène et sous balayage d'argon contenant 2% d'hydrogène.

Nous observons clairement que l'effet de la température est le même quelle que soit l'atmosphère (figures I.1.a, I.1.a' et I.1.b). ***L'intensité de tous les pics de TL augmente avec la température de synthèse***. Sauf pour le pic situé vers 70°C qui de toute façon reste très faible en intensité.

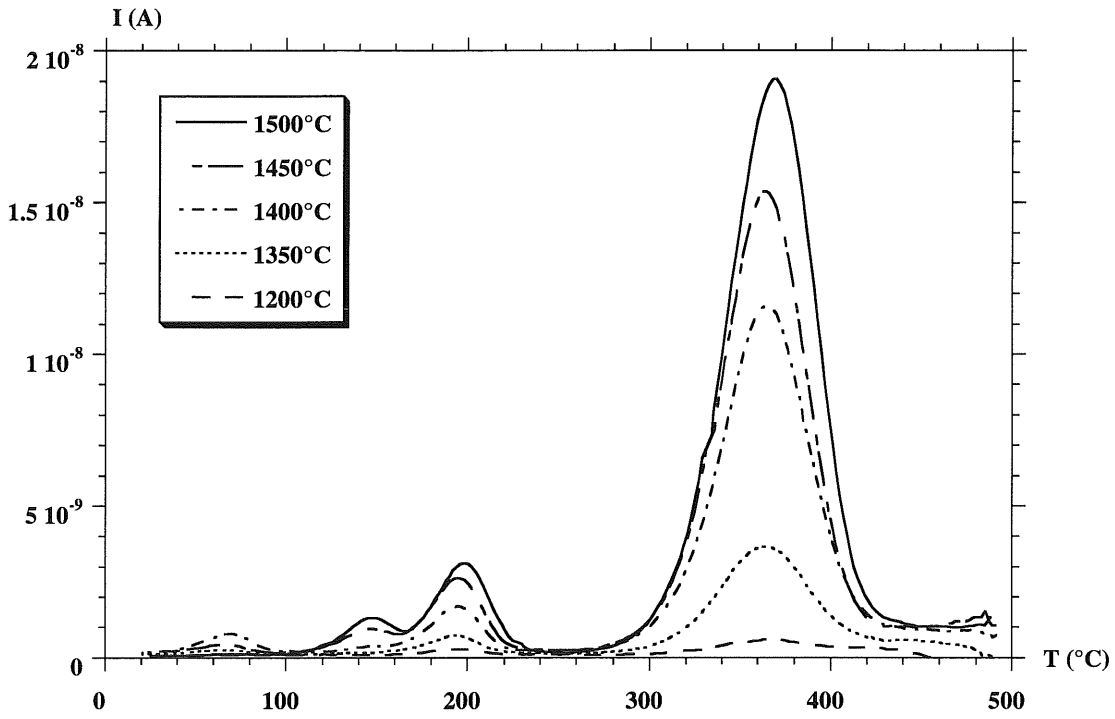


Figure I.1.a : Courbes de thermoluminescence de poudres d'alumine α synthétisées sous balayage d'oxygène. Influence du cycle thermique.

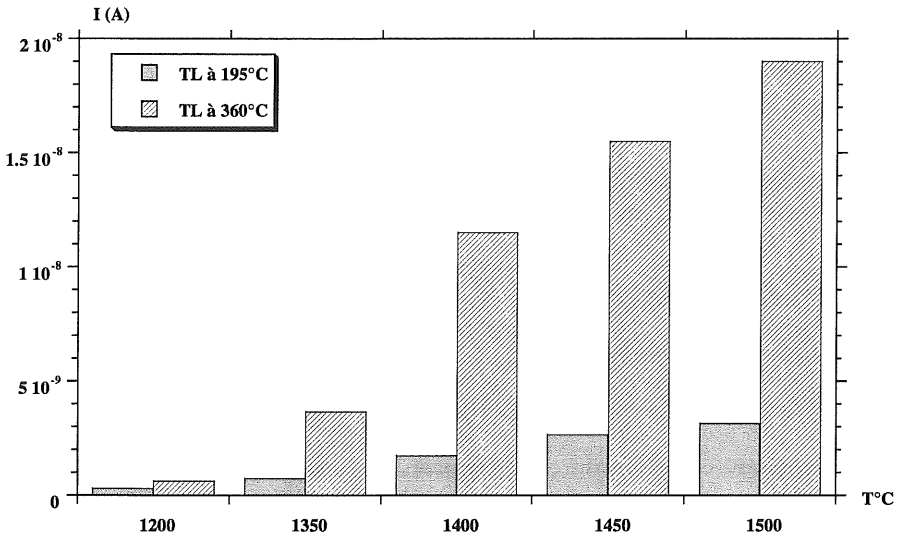


Figure I.1.a' : Evolution de l'intensité des pics situés à 195°C et 360°C en fonction de la température de traitement des poudres préparées sous balayage d'oxygène.

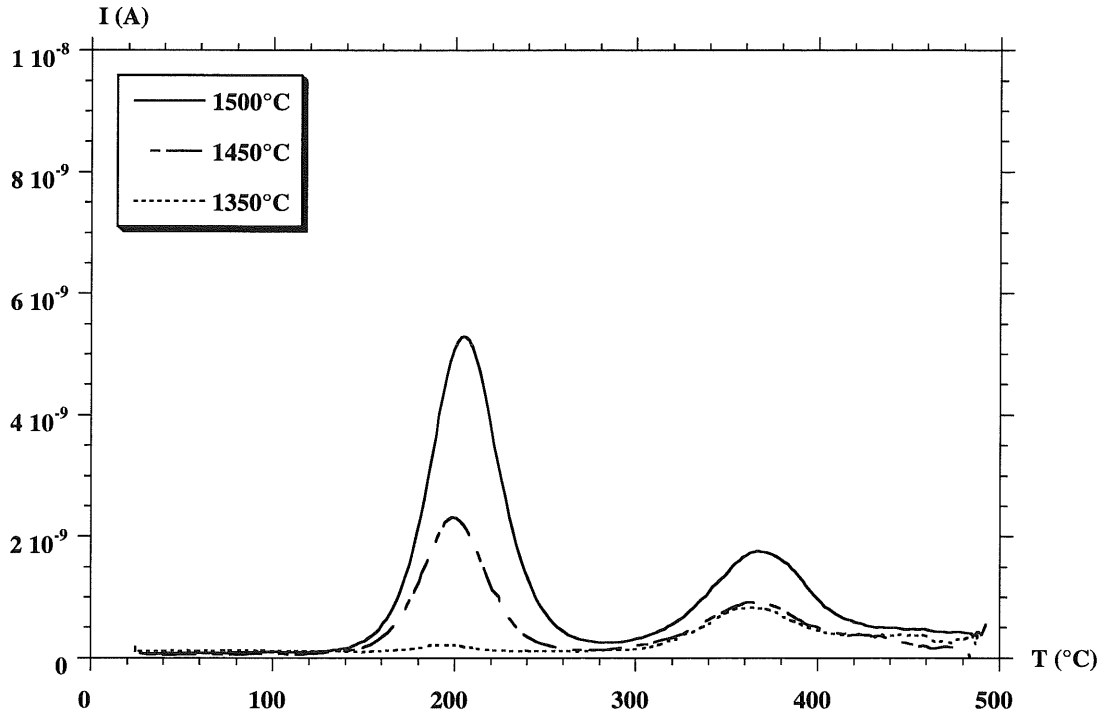


Figure I.1.b : Courbes de thermoluminescence de poudres d'alumine α synthétisées sous balayage d'argon hydrogéné (2%H_2). Influence du cycle thermique.

L'évolution en fonction de la température peut s'expliquer de différentes manières :

- par la diminution du *taux d'alumine γ* donc l'augmentation du taux d'alumine α. Cette raison est peu probable car à 1300°C la transition est quasiment complète alors que la TL est encore faible.

- l'accroissement de la *taille des cristallites*, accompagné d'un meilleur état de *cristallisation*. Nous avons observé expérimentalement que les pics de diffraction des rayons X s'affinent avec l'augmentation de la température de synthèse. Ce qui est dû au grossissement des cristallites. Les propriétés d'interaction rayonnement-matière dépendent de ce phénomène. L'élimination de contraintes résiduelles, de dislocations, de défauts d'empilement et le grossissement des grains qui s'opèrent au cours de la cristallisation, diminuent la diffusion du rayonnement, améliorent les propriétés d'absorption-émission et par conséquent la thermoluminescence.

- les *défauts ponctuels* : la concentration en défauts évolue au cours du traitement thermique. Deux phénomènes s'opposent, d'une part la cristallisation et la croissance des cristallites dont nous avons parlé précédemment sont souvent décrites comme consommatrices de défauts. D'autre part, les échanges entre l'oxyde et le gaz environnant, générateurs de lacunes d'aluminium sous atmosphère oxydante par exemple, ne sont efficaces qu'à haute température, lorsque l'agitation et la diffusion des atomes est suffisamment rapide.

Ces trois phénomènes ne sont pas indépendants. La difficulté de les caractériser complique d'autant plus l'interprétation des résultats. La mesure de la taille des cristallites est par exemple très délicate. Seul le microscope électronique en transmission atteint la résolution suffisante, mais son emploi est source d'erreur, notamment à cause de l'échantillonnage. La proportion de poudre observée est infiniment faible. De toute façon des mesures systématiques ne sont pas envisageables.

Il est toutefois possible d'avancer une hypothèse. La première raison citée a déjà été éliminée (diminution du taux d'alumine γ). Cela revient donc à comparer l'effet de la taille des cristallites à la concentration en défauts ponctuels. Un fait est établi, tous les pics de TL augmentent avec la température, qu'elle que soit l'atmosphère gazeuse. Il est donc probable que l'intensification des pics de TL soit liée au moins en partie à l'accroissement des

cristallites. Le mécanisme d'absorption-émission du rayonnement est le même pour tous les pics, il est donc logique qu'une amélioration du rendement optique par croissance des grains s'applique à tous les pics. Nous ne pouvons cependant pas exclure l'effet des défauts ponctuels, l'élévation de la température augmente la mobilité des atomes et donc facilite la création des défauts. Il se peut que les concentrations de tous les défauts impliqués dans les pics observés augmentent avec la température (sauf ceux du pic situé vers 70°C). Une observation expérimentale confirme que nous ne pouvons pas écarter l'effet de la mobilité des ions. Une poudre préparée sous oxygène à 1450°C/2h a été divisée en deux parties. Une partie a été recuite sous oxygène à 1400°C/1h et l'autre partie sous argon hydrogéné à 1400°C/1h. La taille des grains n'évolue pas pendant le recuit, étant donné qu'il est réalisé à plus basse température que la synthèse. Pourtant l'intensité des pics de TL varie (figure I.1.a"). A taille de grains fixée, cette variation d'intensité ne peut s'expliquer que par l'évolution des concentrations en défauts.

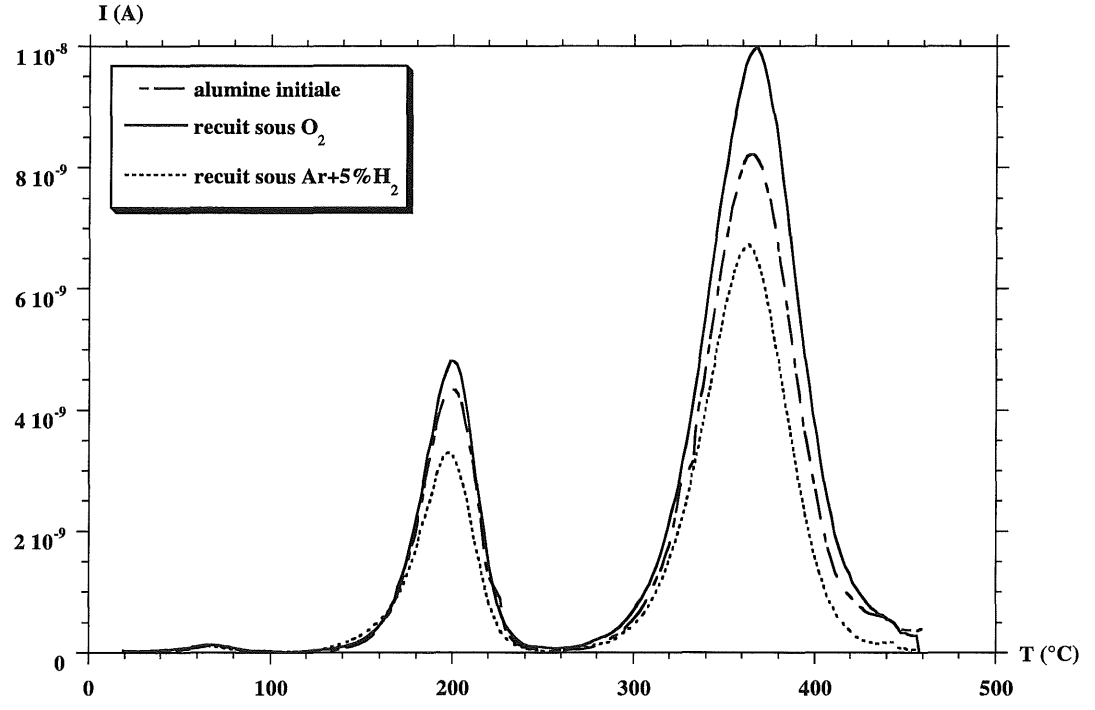


Figure I.1.a" : Influence de l'atmosphère d'un recuit à 1400°C/1h sur une poudre préparée à 1450°C/2h sous oxygène.

I.1.2. Influence de l'atmosphère :

La comparaison des figures I.1.a et I.1.b montre également l'effet prépondérant de l'atmosphère. La thermoluminescence des poudres préparées sous oxygène est composée de quatre pics situés autour de 65, 145, 195 et 360°C. Le pic le plus intense est de loin celui situé à haute température.

Dans le cas des traitements sous atmosphère réductrice nous n'observons que deux pics. Les deux premiers ont disparu, le troisième a quasiment la même intensité mais n'a pas la même allure, il semble dissymétrique, s'étalant vers les hautes températures ; le dernier est très faible, même pour la poudre préparée à 1500°C.

Des poudres ont également été traitées à 1450°C pendant deux heures sous oxygène à partir d'alumines γ préparées sous différentes atmosphères (O_2, N_2, Ar+2%H_2, Vide) afin d'étudier l'effet de l'atmosphère pendant la décomposition de l'alun. Seul le pic à 360°C varie, il est moins intense si l'atmosphère est réductrice ou neutre. Ce qui confirme l'effet oxydant sur ce pic. Le cas le plus marquant est celui de la décomposition sous vide primaire qui modifie l'allure des courbes. La température des pics est conservée mais les rapports d'intensité sont très différents des cas précédents. F. Mauss [MAU94] avait déjà montré que la pression jouait un rôle déterminant lors de la déshydratation de l'alun. ***Il est remarquable de constater qu'un paramètre agissant au début d'un cycle de transformation où l'alumine n'est même pas encore formée, a une influence sur les défauts présents dans le produit final.***

Pour les raisons invoquées dans la partie III du chapitre 2, nous avons du abandonner le procédé qui utilisait l'alun comme composé de départ. Les résultats présentés dans la suite de ce travail ont été obtenus par synthèse des poudres à partir de l'alumine γ (CR140).

Nous avons vérifié que les résultats sur l'influence de la température et de l'atmosphère restent valables. La figure I.1.c représente les courbes de thermoluminescence de poudres synthétisées par traitement thermique de 0.1 g d'alumine γ sous balayage de différents gaz à 1450°C (palier de 2 heures). Deux différences sont à noter par rapport à la voie alun :

- le pic situé vers 145°C est absent,
- l'intensité du pic situé vers 195°C est plus faible quand l'atmosphère est réductrice, ce qui n'est pas le cas, au contraire, lorsque l'on utilise l'alun d'ammonium comme produit de départ.

Les teneurs de certaines impuretés ne sont sans doute pas rigoureusement les mêmes suivant que le produit de départ est l'alun d'ammonium ou l'alumine γ; or l'état des défauts en dépend, ce qui explique les différences observées en thermoluminescence.

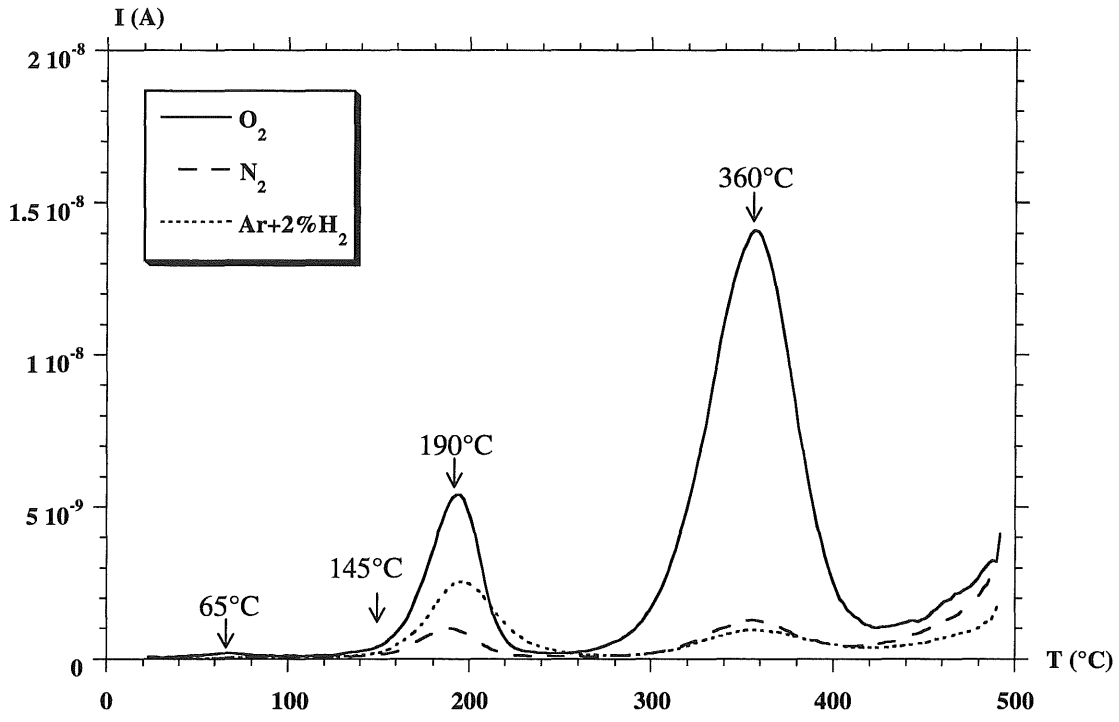


Figure I.1.c : Courbes de thermoluminescence de poudres d'alumine synthétisées à 1450°C/2h. Influence de l'atmosphère gazeuse.

L'interprétation de l'influence de l'atmosphère est très délicate. Elle sera traitée dans la partie III de ce chapitre.

Les courbes de TL présentées jusqu'ici sont réalisées après irradiation à la température ambiante. L'excitation du solide peut également être réalisée à la température de l'azote liquide, de manière à avoir de nouvelles informations sur les défauts par l'analyse à basse température. L'échantillon est dans ce cas refroidi à -190°C puis irradié à l'aide d'une source de rayons X. Le principe est ensuite le même qu'en thermoluminescence après irradiation à la température ambiante. La vitesse de chauffage est 0.5°C/s.

Ainsi la figure I.1.d illustre l'effet de l'atmosphère sur la TL « basse température ». ***Le pic principal situé vers -40°C augmente avec le caractère réducteur de l'atmosphère de synthèse***. Ce pic a déjà été étudié, une interprétation a été donnée par Kortov *et al.* [KOR85]

que nous détaillerons dans la partie III.2 de ce chapitre. Kortov a montré que ce pic est lié à la présence de lacunes d'oxygène. Nos résultats montrent clairement que ***l'atmosphère réductrice favorise la création de lacunes d'oxygène***. Nous pouvons également remarquer que plus l'atmosphère de synthèse est réductrice, plus la température de ce pic diminue. Ce comportement sera expliqué dans le paragraphe III.2.

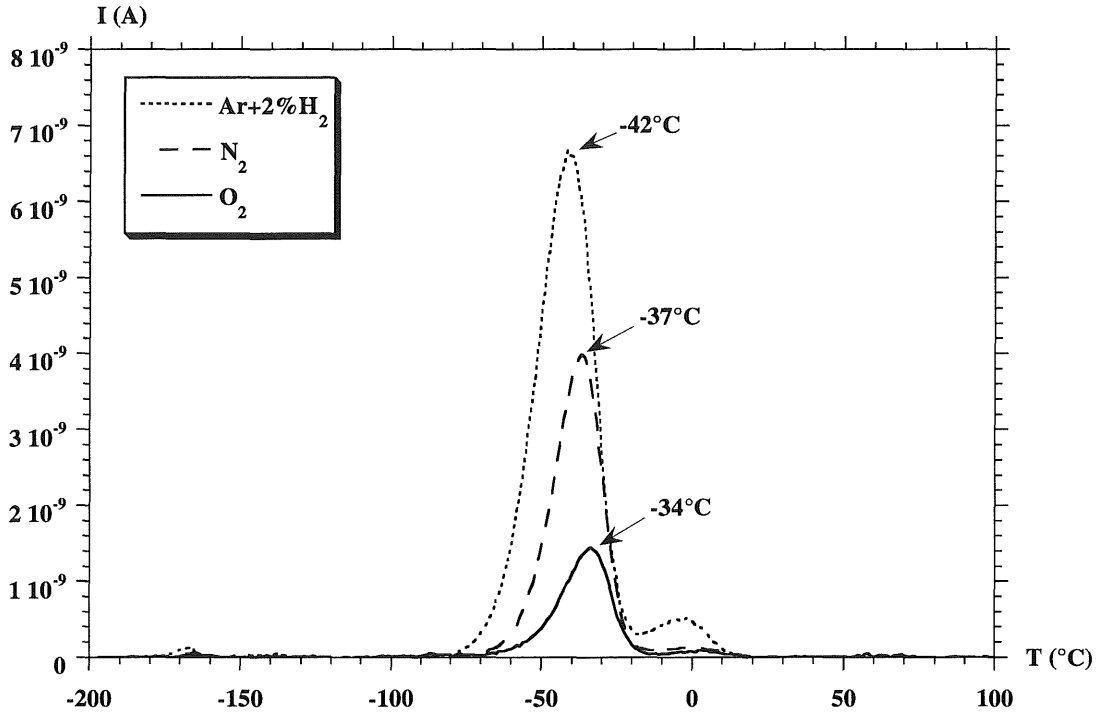


Figure I.1.d : Courbes de thermoluminescence basse température de poudres d'alumine préparées à 1450°C/2h. Influence de l'atmosphère.

Notation des pics :

Afin de faciliter la lecture, nous allons repérer tous ces pics de TL par des lettres. L'ordre alphabétique suit les températures croissantes. Ces notations, utilisées par le LPES-CRESA [IAC93], désignent les pics couramment observés sur l'alumine, ils sont situés vers : -180°C (A), -40°C (B), -5°C (B'), 65°C (C), 145°C (D), 195°C (D'), 270°C (E) et 360°C(E').

I.1.3. Influence de la masse d'alumine γ :

Un paramètre important est ressorti de l'étude de la synthèse des poudres par la voie alun : la masse d'alun dans le creuset. Malgré l'absence de produit de décomposition dans

notre nouveau procédé, il s'est avéré de même indispensable de contrôler la masse d'alumine γ traitée (figure I.1.e). Nous constatons cette fois encore que plus nous réduisons cette masse, plus l'alumine est thermoluminescente.

Une explication similaire peut être avancée. La masse d'alumine introduite dans le creuset est en fait représentative de l'épaisseur du lit de poudre traité. Etant donné la configuration du four (tube horizontal), il est à craindre que le contact solide-gaz soit de faible efficacité, contrairement à ce qu'il se passe dans un réacteur en lit fluidisé par exemple. Si le gaz de balayage ne pénètre pas en profondeur dans le lit de poudre, seule la couche superficielle va réellement réagir. Une étude a déjà mis en évidence ce phénomène [PER94]. Le traitement d'une faible quantité où toute la poudre peut être en contact direct avec le gaz de balayage constitue donc la condition optimale. Au contraire, si le lit de poudre est épais, un gradient de pression du gaz réactif s'établira et la proportion de poudre thermoluminescente sera faible. Un gramme d'alumine γ forme approximativement un lit de 15 mm d'épaisseur dans les creusets utilisés.

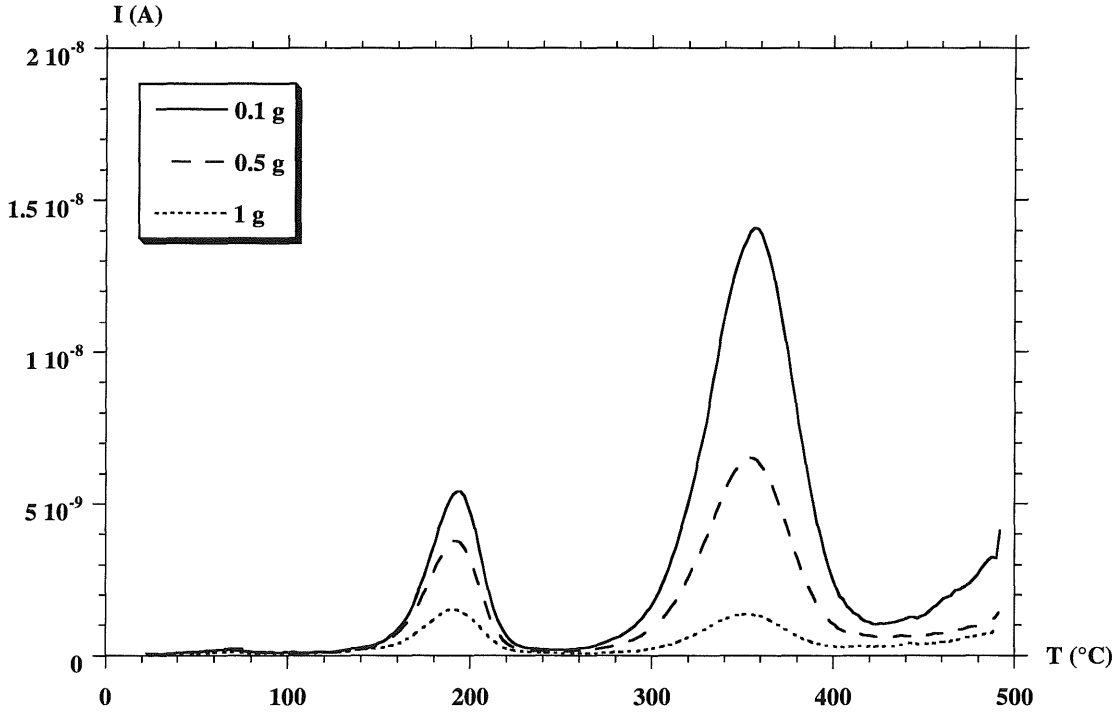


Figure I.1.e : Courbes de TL de poudres d'alumine préparées sous O_2 à 1450°C/2h. Influence de la masse de poudre préparée.

I.1.4. Influence de l'atmosphère de conditionnement des poudres d'alumine α :

Il est important de s'assurer que le produit fabriqué est stable, que ce soit dans le but de l'utiliser en dosimétrie ou de le caractériser. Un vieillissement prématuré condamnerait notre procédé. Des expériences ont porté sur un lot de poudre préparé sous oxygène à 1450°C/2h. Trois dépôts dans des coupelles (support d'analyse de TL) ont été analysés en TL. Un dernier chauffage à 500°C a permis de vérifier que tous les pièges étaient vidés. Puis ces dépôts ont été conservés pendant quatre mois dans différentes conditions :

- une coupelle est restée à l'air ambiant,
- une est placée sous vide primaire dans un dessiccateur contenant du silica gel, afin d'assurer une atmosphère exempte de vapeur d'eau,
- une est placée dans un dessiccateur contenant de l'eau, saturant l'atmosphère en vapeur d'eau.

Dès leur remise à l'air, ces échantillons ont été irradiés sous rayonnement X dans les conditions habituelles et analysés en TL. Dans tous les cas les propriétés thermoluminescentes sont rigoureusement identiques avant et après conservation. Ces expériences seront plus tard confirmées sur des alumines dopées. Aucun signe d'évolution n'a été noté au bout de quatre mois. ***Les poudres sont stables à la température ambiante, même en présence de vapeur d'eau.***

I.1.5. Analyse spectrale :

L'intensité lumineuse émise par l'échantillon est mesurée par un photomultiplicateur dont la gamme de mesure s'étend approximativement de 250 à 650 nm. Les courbes de TL représentent donc la sommation du signal sur toutes les longueurs d'onde. Nous l'avons mentionné au chapitre I, il peut être très utile de connaître la longueur d'onde d'émission qui dépend du centre de recombinaison.

Deux techniques ont été utilisées au LPES-CRESA. La première consiste à insérer des filtres optiques entre l'échantillon et le photomultiplicateur de l'appareillage de TL. Un système manuel de rotation des filtres permet de mesurer la TL à huit longueurs d'onde. La répétition de cette opération avec une trentaine de filtres (soit quatre mesures de TL avec huit filtres chacune) permet de tracer l'intensité lumineuse en fonction de la longueur d'onde pour chaque pic de TL. La deuxième technique consiste à placer une fibre optique au dessus de

l'échantillon. Cette fibre conduit la lumière jusqu'à la fente d'entrée d'un spectromètre (Chromex 250IS, Princeton Instruments). La lumière est réfléchie et dispersée par la surface d'un miroir convexe, puis va illuminer un réseau de diffraction. Le signal lumineux diffracté atteint une matrice rectangulaire de capteurs CCD (Coupled Charge Device) refroidis à l'azote liquide. Chaque barette de CCD sera ainsi illuminée par un faisceau quasi monochromatique, et restituera un signal électrique proportionnel à l'intensité du signal, à une longueur d'onde donnée. L'association de tous ces signaux donnera la répartition spectrale de l'émission.

- Thermoluminescence basse température : Figure I.1.5.a

La principale bande d'émission du pic situé vers -40°C est centrée sur 300 nm environ, une bande plus faible est détectée vers 420 nm. Le pic situé vers -5°C est très différent et dû uniquement à l'émission centrée sur 420 nm.

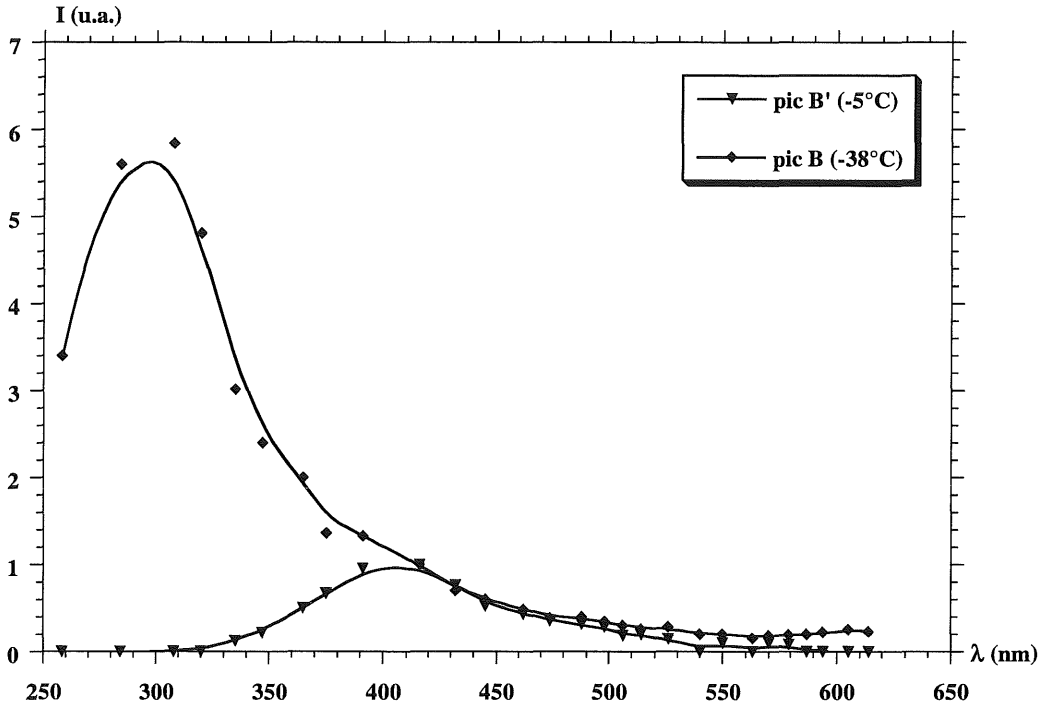


Figure I.1.5.a : Spectre d'émission des pics de TL basse température d'une poudre d'alumine.

Le spectre du pic B est en fait constitué de trois bandes d'émission centrées sur 300, 320 et 420 nm. Elles sont dues aux centres F^+ (320 nm) et F (420 nm), autrement dit aux lacunes d'oxygène chargées d'un électron et aux lacunes d'oxygène chargées de deux

électrons [LEE79]. L'émission située à 300 nm est associée aux centres F_{Mg}, c'est à dire aux centres F^+ adjacents à un ion magnésium, soit l'association $[V_O^{\circ},Mg_{Al}^{'}]$ ([KUL81]).

- Thermoluminescence haute température : Figure I.1.5.b

Les spectres d'émission des pics situés à 190°C (D') et 360°C (E') sont identiques. La raie située à environ 695 nm est caractéristique du chrome Cr^{3+}. L'émission du chrome dans l'alumine est connue depuis les études du rubis (monocristaux d'alumine dopés au chrome). Cr^{3+} se substitue à un ion Al^{3+} et est entouré de six O^{2-} qui forment un octaèdre distordu. Cet entourage a pour effet de dédoubler les niveaux d'énergie ^2E et $^4A_2$. Si bien que l'on observe deux doublets (raies à 692.2 nm et 693.6 nm) [COT72], [TOL61], [POW66].

Si la concentration en Cr^{3+} est telle qu'un ion Cr^{3+} se trouve dans le voisinage d'un autre, les niveaux d'énergie restent dédoublés mais l'énergie de transition est modifiée (effet de paire Cr^{3+}-Cr^{3+}). Des raies satellites apparaissent autour de 693 nm.

Les centres de recombinaison de ces pics sont donc les impuretés Cr^{3+}. Notons que le photomultiplicateur, limité à 650 nm environ, ne détecte pas la raie mais seulement une partie de la base de l'émission satellite du chrome. Remarquons également que la TL est une technique très sensible puisque ces alumines non dopées contiennent moins de 5 ppm de chrome.

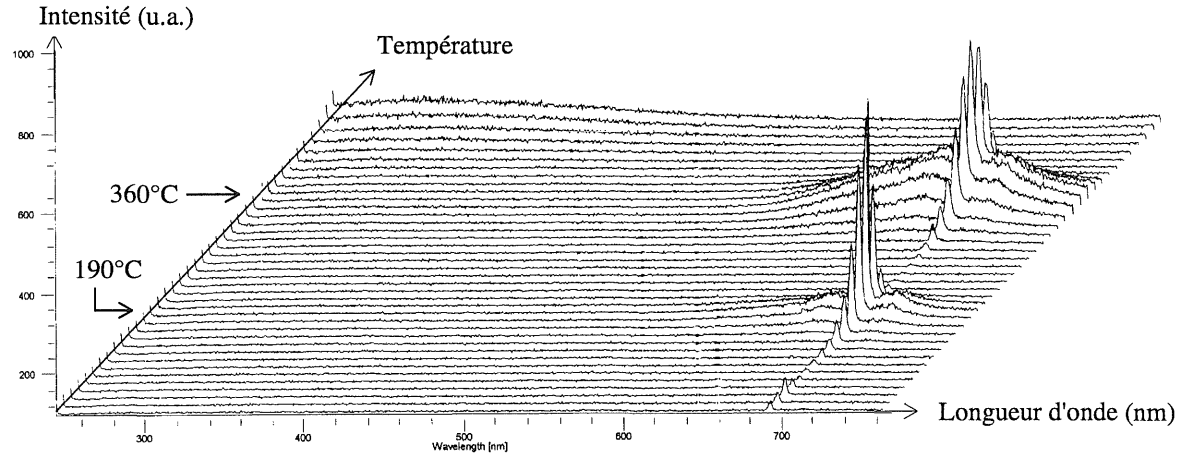


Figure I.1.5.b : Spectre d'émission des pics de TL haute température d'une poudre d'alumine.

Nous avons ainsi mis en évidence la présence de lacunes d'oxygène et de chrome. Ces défauts interviennent en tant que centres de recombinaison dans les mécanismes de termoluminescence de l'alumine.

I.2. Caractérisation des poudres

I.2.1. Microstructure des poudres :

* *Phase cristallographique :*

Par diffractométrie des rayons X, nous vérifions que la phase obtenue est l'alumine α. Aucune influence de l'atmosphère n'a pu être mise en évidence sur les poudres synthétisées à 1450°C (figure I.2.1.a).

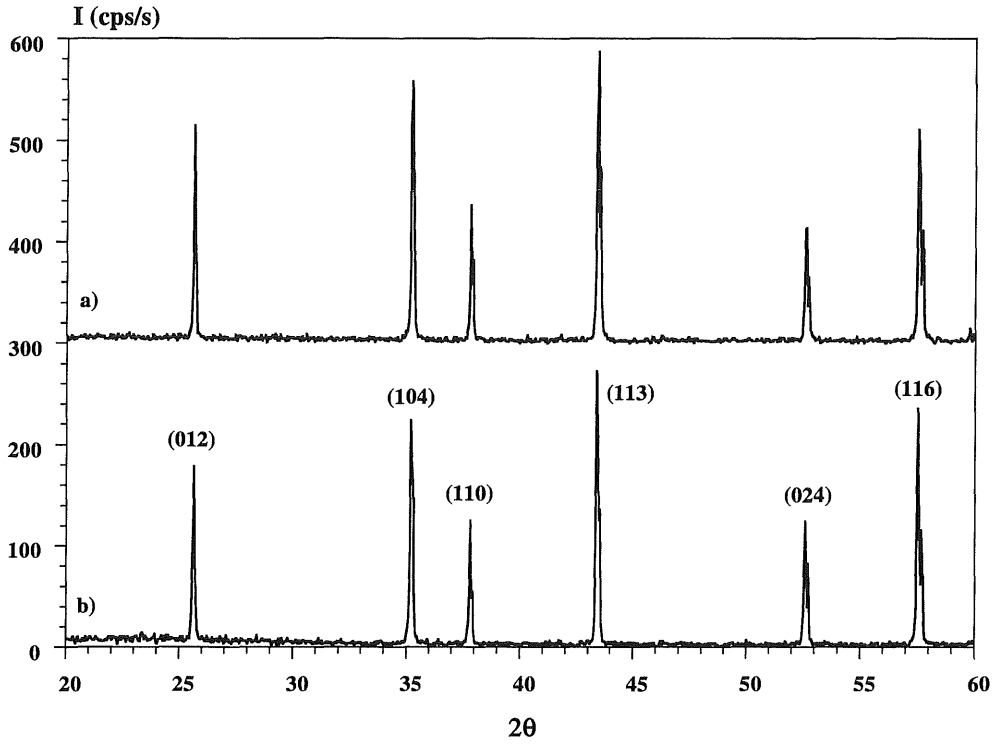


Figure I.2.1.a : Diagramme de diffraction des rayons X de poudres d'alumine synthétisées à 1450°C/2h sous a) O_2 et b) Ar+2%H_2.

* *Microscopie électronique à balayage :*

Des alumines synthétisées à 1450°C/2h sous différentes atmosphères ont été observée par microscopie électronique à balayage. La poudre se présente sous forme d'agglomérats de particules sphériques. La taille des grains est comprise entre 0.5 et 1 µm environ (image 2). Les agglomérats peuvent atteindre des tailles de l'ordre de 100 µm (image 1). Nous n'avons pas observé par cette technique de différences en fonction de l'atmosphère de préparation des poudres.

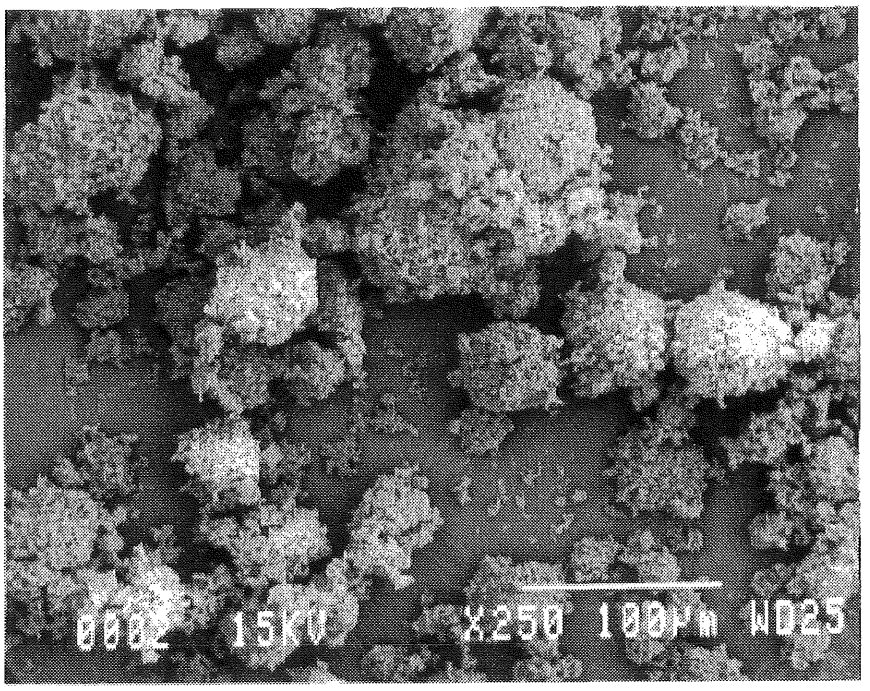


Image 1 : Observation au microscope électronique à balayage d'une poudre d'alumine synthétisée à 1450°C/2h. Grossissement x250.

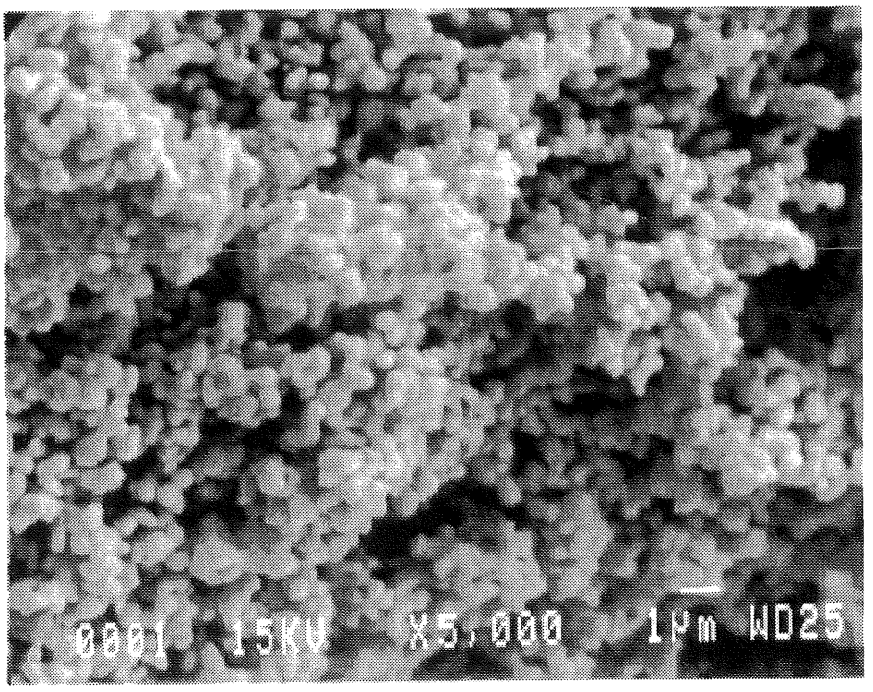


Image 2 : Observation au microscope électronique à balayage d'une poudre d'alumine synthétisée à 1450°C/2h. Grossissement x5000.

ECOLE Nle SUPre DES MINES
SCIDEM
DE St-ETIENNE

* *Surface spécifique :*

La surface spécifique de ces poudres a été mesurée par la méthode B.E.T. Le gaz utilisé est le krypton. Les résultats sont les mêmes pour toutes les poudres (traitées à 1450°C/2h) : 1.85 m^2/g. Le rayon théorique de particules sphériques de surface spécifique égale à 1.85 m^2/g est 0.4 µm. Ce qui est en accord avec les observations faites au microscope.

* *Granulométrie :*

Des mesures par granulométrie laser (Coulter LS130) confirment les valeurs de la taille des agglomérats. Cette technique n'est cependant pas adaptée à notre étude. Elle est très efficace pour analyser l'état d'agglomération des poudres (mises en suspension dans l'eau) mais pas pour des mesures précises de tailles de particules très fines.

Conclusion :

Les poudres d'alumine fabriquées par notre procédé à 1450°C se présentent sous la forme d'agglomérats de particules sphériques de taille 0.5 µm environ, de phase cristallographique Al_2O_3 α. Ces investigations n'ont montré aucune influence de l'atmosphère de synthèse sur la microstructure. Les résultats de TL devront donc être interprétés en terme de défauts ponctuels.

I.2.2. Analyse élémentaire :

Connaître la nature et la teneur des impuretés présentes dans nos alumines est bien évidemment très important pour la compréhension des phénomènes observés en TL. Malheureusement ces mesures sont délicates, nos poudres étant de haute pureté, il est nécessaire de détecter des éléments impuretés à l'état de trace. Les techniques adaptées sont donc très sophistiquées et souvent difficiles à mettre en œuvre ou à interpréter.

Des mesures ont été réalisées à l'aide d'un appareillage ICP-AES (Inductively Coupled Plasma / Atomic Emission Spectrometry). Décrivons sommairement le principe :
L'alumine doit d'abord être mise en solution. Cette solution est nébulisée dans l'argon, puis est injectée dans une torche plasma. Les molécules sont cassées et les atomes partiellement ionisés et excités. En retournant à des états de niveaux d'énergie moins élevés, les ions émettent un rayonnement lumineux caractéristique de l'élément. L'analyse est réalisée sur la partie émise dans le domaine de l'UV-visible.

L'alumine est mise en solution par fusion alcaline. La poudre est mélangée à un fondant, le métaborate de lithium. Le mélange, placé dans un creuset en graphite, est chauffé à 1000°C pendant 30 minutes. Le verre en fusion ainsi formé est versé dans une solution d'acide nitrique où il se dissout. L'alumine est en solution.

Le dosage de quelques éléments a été effectué sur trois poudres :

- alumine α synthétisée à 1450°C/2h sous oxygène,
- alumine α synthétisée à 1450°C/2h sous argon hydrogéné,
- alumine γ.

Une solution préparée selon le même procédé mais sans poudre d'alumine α a également été analysée. Le tableau I.2.2 rassemble les résultats.

	Fe	Mn	Cr	Mg	Ca	Ti
Al_2O_3 γ	100	5	2.5	28	200	3
Al_2O_3 α / O_2	70	4	5	25	130	4
Al_2O_3 α / $Ar+H_2$	133	3	3	30	140	9
$LiBO_2$ seul	90	<1	3.5	18	160	6

Tableau I.2.2 : Dosage d'impuretés (en ppm) par ICP.

Ces valeurs ne doivent être considérés que comme indicatives car l'erreur de mesure est très grande (au moins 50%). En effet cette technique s'est révélée peu fiable pour les raisons suivantes :

- les taux d'impuretés très faibles sont dans la limite de détection,
- le risque de pollution lors de la mise en solution n'est pas négligeable comparé au taux d'impuretés initial : l'analyse du $LiBO_2$ seul le prouve,
- un seul étalon a été utilisé pour faire l'analyse quantitative,
- dérive du signal : l'analyse n'est pas reproductible, deux expérimentations menées sur une même solution donnent des écarts de 50% sur la valeur moyenne.

Nous ne retiendrons de ces résultats que la comparaison des trois poudres d'alumine qui montre que les opérations de traitement thermique (transformation de Al_2O_3 α en Al_2O_3 γ) ne semblent pas polluer les alumines.

II. LES ALUMINES DOPEES

L'influence de plusieurs dopants sur les propriétés de thermoluminescence des poudres d'alumine a été étudié. Ces dopants sont le chrome, le magnésium, le thorium, le fer, le potassium, le sodium, le nickel et l'yttrium. Plusieurs raisons ont motivé ce choix :

- Cr^{3+} : l'analyse spectrale a montré qu'il était centre émetteur des pics de TL haute température. Il est donc directement impliqué dans les mécanismes de TL.
- Mg^{2+} et Th^{4+} : l'introduction de ces éléments étrangers va contraindre le système à former des défauts de réseau, lacunes ou interstitiels, pour compenser la différence de charge avec Al^{3+} (chapitre I, § II.2). L'emploi de Ti^{4+}, au lieu de Th^{4+}, aurait peut-être été préférable. Il est plus couramment étudié en tant que dopant et plus facilement manipulable, le thorium présente la toxicité des métaux lourds et il existe des isotopes radioactifs. Malheureusement le nitrate de titane n'existe pas.
- Fe^{2+}/Fe^{3+}, K^+, Na^+ : ces impuretés sont souvent rencontrées dans l'alumine. Elles sont d'après les spécifications des fabricants les plus nombreuses. Il convient donc de contrôler leurs effets. Le fer est un cas particulier. Il est considéré comme centre « poison » car il absorbe une grande partie du rayonnement. Il présente l'autre intérêt de changer de valence facilement, l'atmosphère de synthèse devrait donc avoir une influence. Les éléments alcalins (K^+ et Na^+) n'ont pas révélé d'influence sur la TL. Ils seront donc considérés comme inactifs.
- Ni^{2+}, Y^{3+} : l'intervention de ces éléments dans les mécanismes de TL a été évoqué par quelques auteurs. Nous vérifierons si cela se confirme dans nos alumines (§ IV). Ni^{2+} est également cité comme centre poison.

Avant de présenter les résultats sur l'effet de ces dopants, nous allons analyser l'influence du procédé de dopage. En effet, par rapport à la technique de synthèse des alumines non dopées étudiées précédemment, le processus de dopage implique des étapes supplémentaires : imprégnation, séchage et traitements thermiques qui risquent de modifier les propriétés de l'alumine. Par exemple, suite à l'imprégnation, les sites de surface sont occupés par les cations (dopants) mais aussi par les anions NO_3^-. Même si ces groupements sont éliminés par un traitement thermique, leur action sur les défauts n'est peut-être pas négligeable.

II.1. Influence du procédé de dopage

Un lot d'alumine γ a été imprégné par une solution d'acide nitrique (de concentration calculée de manière à obtenir un rapport molaire HNO_3/Al^{3+} égal à 12%), séché dans une étuve à 110°C puis traité à 600°C sous air. Autrement dit, ce lot a été préparé selon la technique de dopage habituelle mais sans dopant. Une partie a ensuite été traitée sous oxygène à 1450°C/2h, une autre sous argon hydrogéné (2% H_2). Les deux alumines seront nommées « référence O_2 » et « référence H_2 » puisqu'elles représentent les alumines non dopées dans l'étude du dopage.

La figure II.1 montre que l'effet du procédé de dopage n'est pas négligeable. L'allure des courbes reste semblable, l'influence de l'atmosphère est conservée mais l'intensité des deux pics diminue.

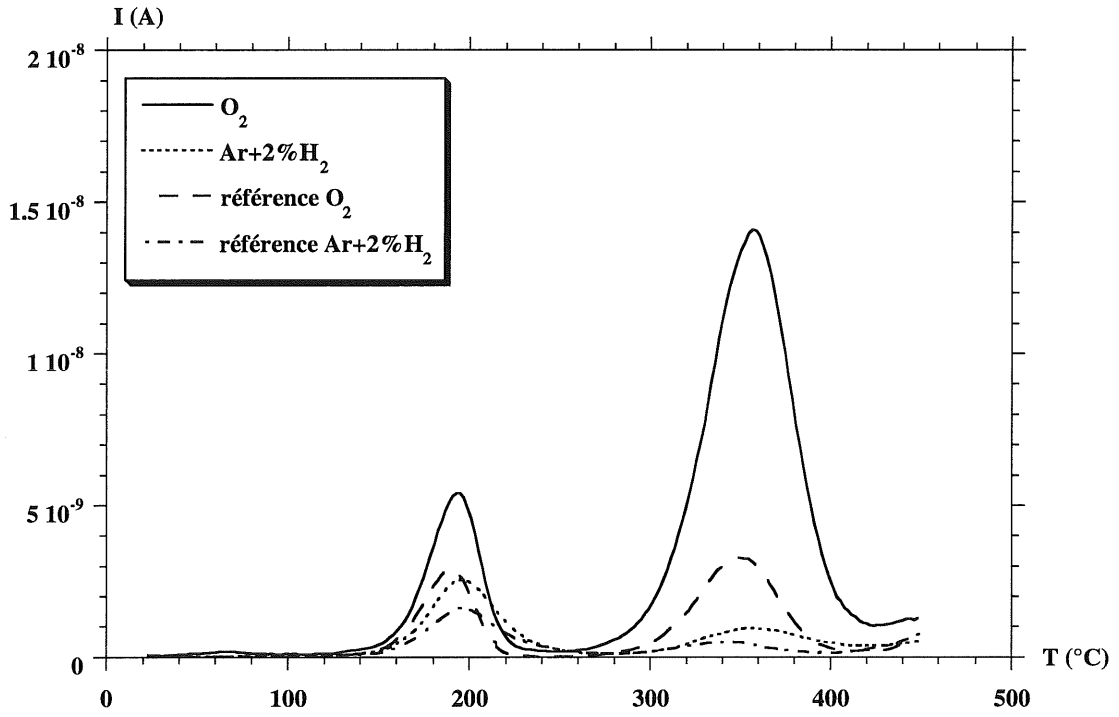


Figure II.1 : Comparaison des courbes de thermoluminescence des alumines non dopées et des alumines « référence ».

II.2. Dopage au chrome

Une série de poudres dopées au chrome à différentes concentrations a été synthétisée à 1450°C/2h sous balayage d'oxygène. L'oxygène a été choisi pour son effet positif sur le pic E' observé lors de l'étude des alumines non dopées. Ces poudres sont roses, de teinte de plus en plus foncée avec la teneur en chrome.

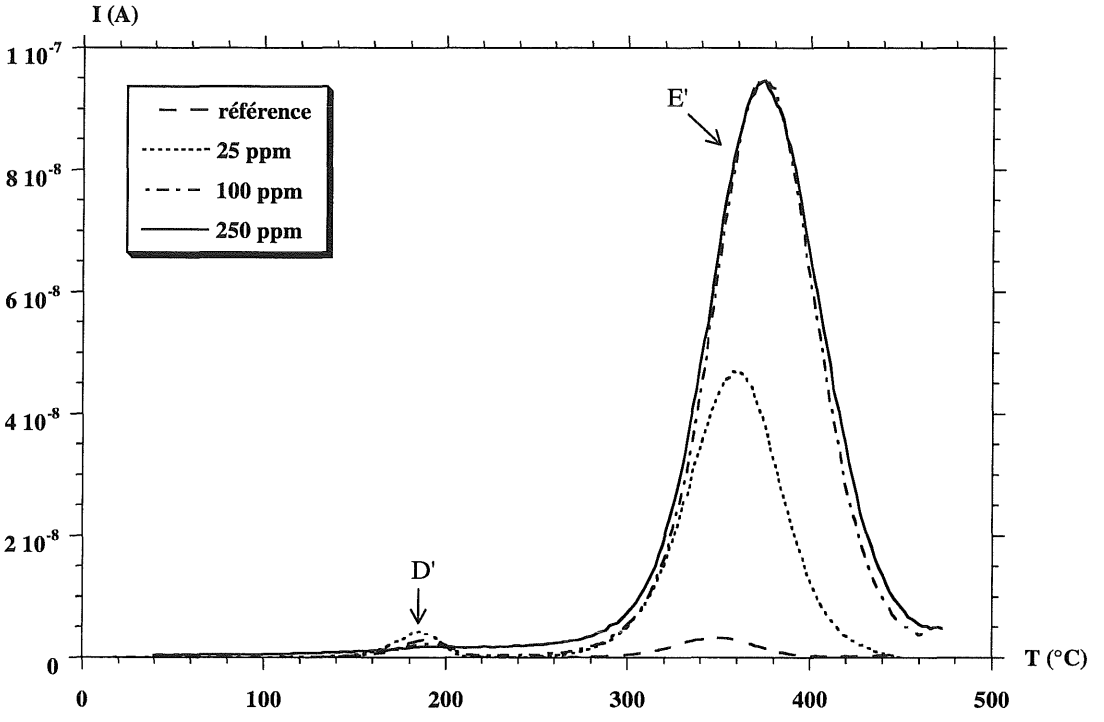


Figure II.2.a : Courbes de TL de poudres d'alumine dopées au chrome synthétisées à 1450°C/2h sous balayage d'oxygène. Influence de la concentration de chrome.

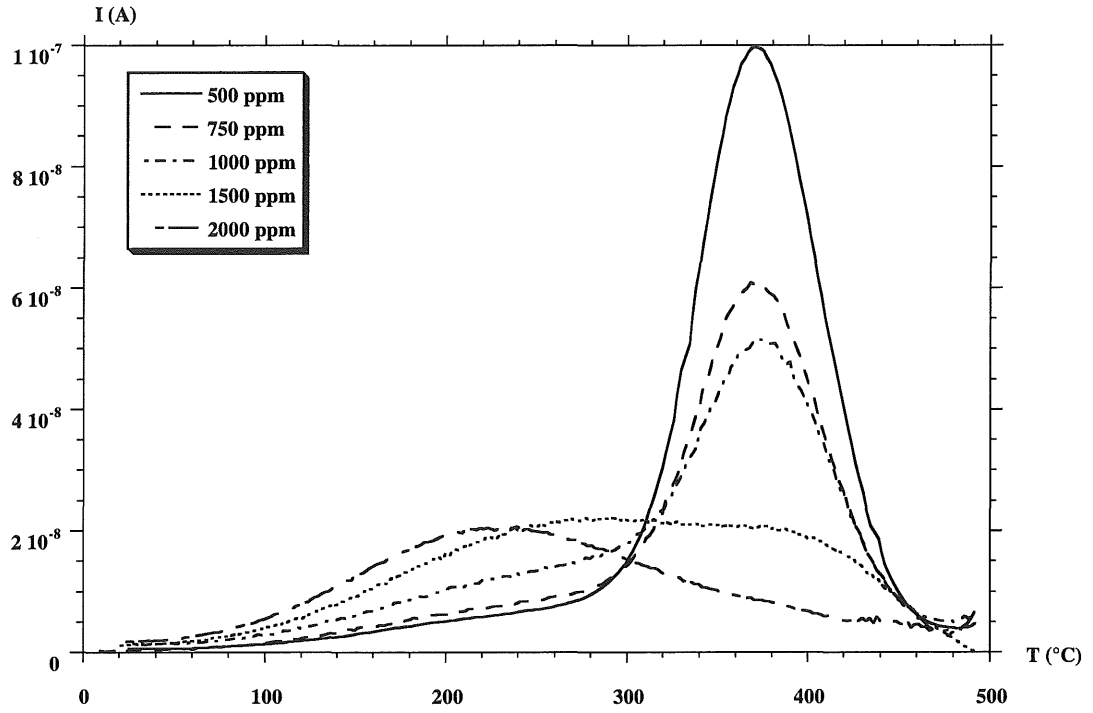


Figure II.2.b : Courbes de TL de poudres d'alumine dopées au chrome synthétisées à 1450°C/2h sous balayage d'oxygène. Influence de la concentration.

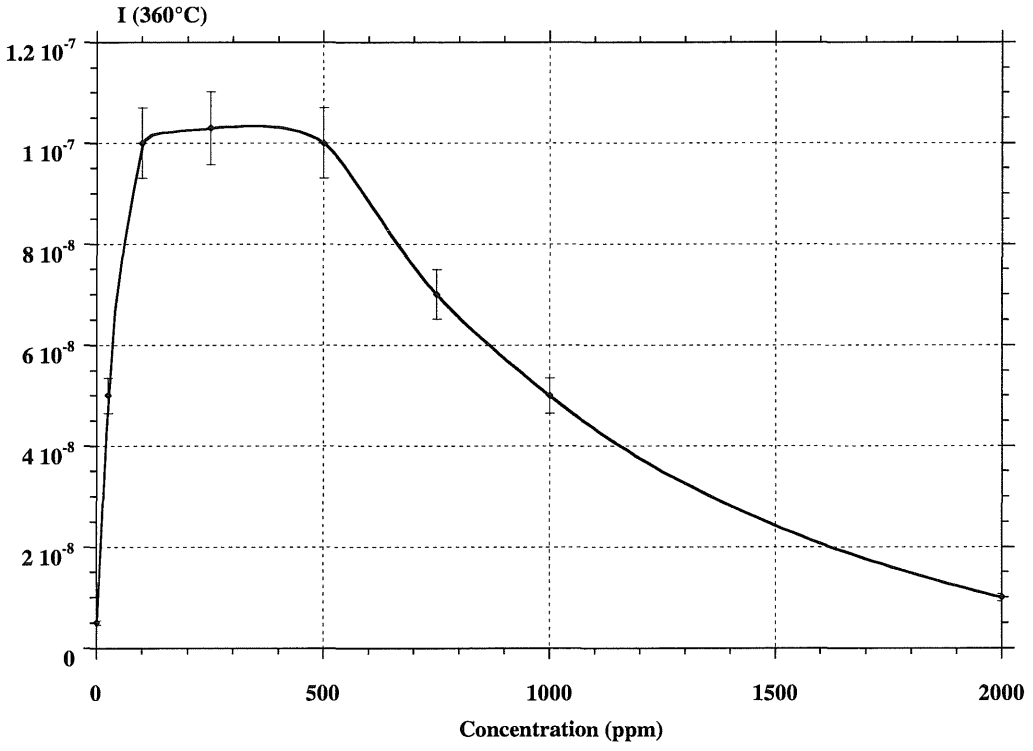


Figure II.2.c : Evolution de l'intensité du pic E' en fonction de la concentration en chrome.

La figure II.2.a montre une nette intensification du pic E' en fonction de la concentration de chrome. Un dopage à 100 ppm multiplie par 20 environ cette intensité. Entre 100 et 500 ppm, l'intensité de ce pic est quasiment stable. En revanche le pic D' disparaît par la montée d'un fond continu entre 100 et 300°C. Puis pour des concentrations supérieures à 500 ppm, l'intensité de E' diminue progressivement et devient très faible à 2000 ppm, alors qu'une émission très étendue en température, centrée vers 220°C, s'impose (figure II.2.b). Un dopage à 2% (20000 ppm) non représenté annule complètement le signal de TL. La figure II.2.c représente l'évolution du pic E' en fonction du taux de chrome.

Ce comportement en fonction de la concentration de chrome a déjà été observé lors d'un travail sur des rubis [DAV90]. Selon nous, l'explication peut se formuler ainsi :

① au départ, l'intensité du pic E' augmente. L'analyse spectrale (§ I.1.5) a révélé que le centre de recombinaison de ce pic est le chrome. Le spectre d'émission qu'illustre la figure II.2.d confirme ce rôle sur les poudres dopées. Il est donc logique que ***l'augmentation de la concentration en centre de recombinaison se traduise par l'intensification du pic***.

Certes le pic D' devrait également être sensible au dopage puisque son centre de recombinaison est le même. Cependant il ne faut pas oublier que l'intensité dépend aussi du centre de piégeage. Et si sa concentration est très faible, l'augmentation du nombre de centre de recombinaison n'améliore pas le processus de TL ; le nombre d'électrons piégés est probablement le facteur limitant de l'intensité du pic D'.

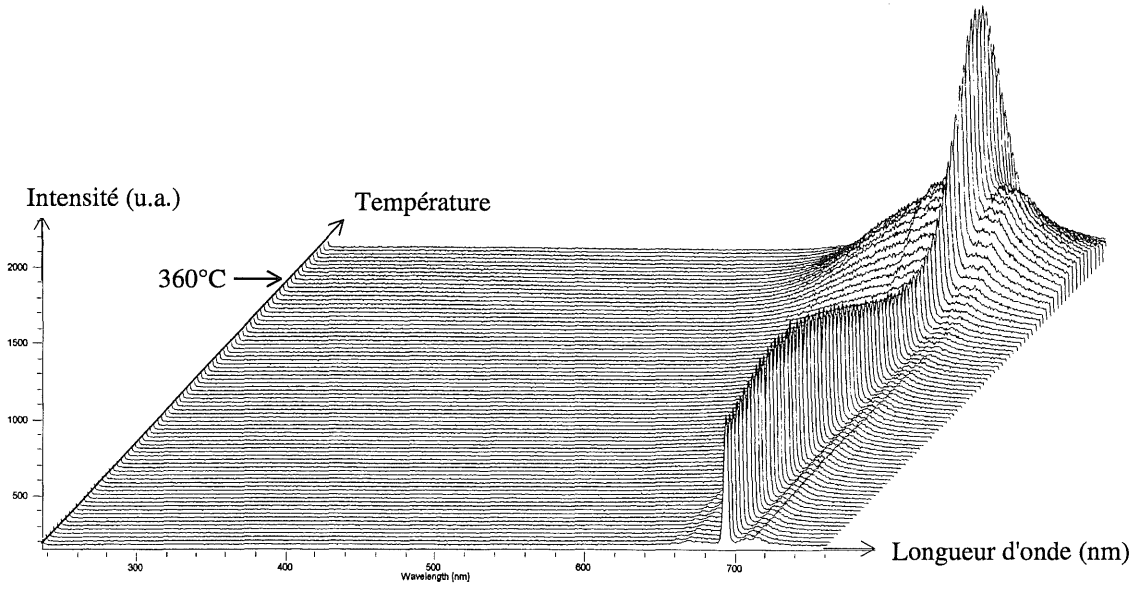


Figure II.2.d : Spectre d'émission de l'alumine dopée avec 500 ppm de chrome.

② La diminution de l'intensité pour des concentrations plus élevées est due à un phénomène appelé ***extinction par concentration*** qui est connu en luminescence. Le rapprochement d'ions Cr^{3+} dans le réseau provoque des transferts d'énergie par émission-réabsorption. L'émission $^2E \rightarrow {}^4A_2$ est absorbée par la transition $^4A_2 \rightarrow {}^2E$ d'un chrome voisin qui de nouveau émet. Avant de sortir du cristal, le rayonnement électromagnétique peut ainsi rencontrer un grand nombre d'ions Cr^{3+}. Or le rendement radiatif n'est pas de 100%. Des ions chrome peuvent se désexciter de manière non radiative (sous forme de phonons). Si bien que la probabilité pour que le rayonnement disparaisse augmente avec le taux de chrome. Notons que ce phénomène peut s'appliquer à tous les types de centre de recombinaison, y compris les centres F par exemple. Ceci illustre très bien que l'excès de défauts peut conduire à une diminution de la thermoluminescence.

L'apparition d'un pic très large centré vers 220°C qui disparaît à très forte concentration (2%) ne s'explique pas facilement. Elle est sans doute due à des phénomènes optiques liés au chrome qui est toujours le centre émetteur (figure II.2.e). Il ne semble pas qu'elle soit due à la formation d'une seconde phase, le chrome est très soluble dans l'alumine, et même à 2% nous ne détectons pas de phases secondaires par diffractométrie des rayons X.

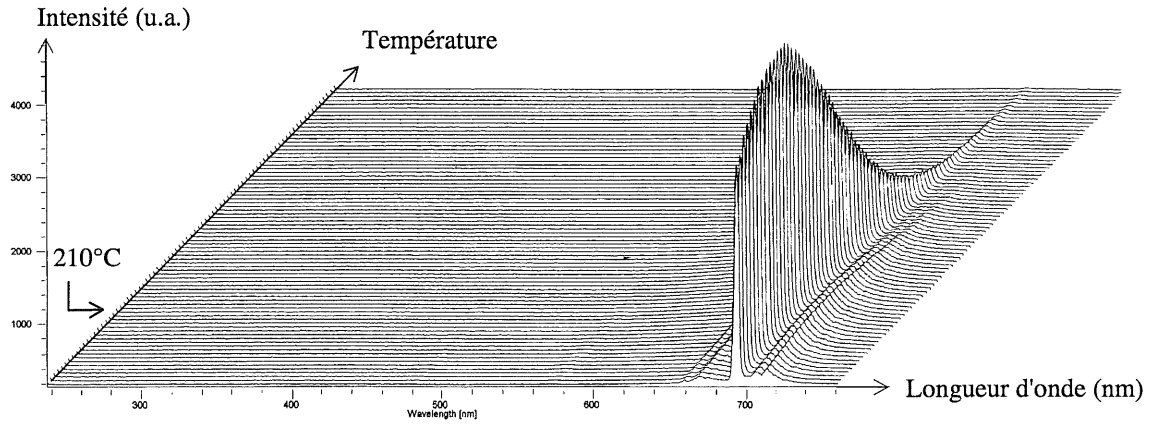


Figure II.2.e : Spectre d'émission de l'alumine dopée avec 2000 ppm de chrome.

Influence de la température du traitement thermique : figure II.2.f

Un de nos objectifs est de rendre l'alumine la plus thermoluminescente possible. L'intensité maximale par dopage au chrome semble être atteinte entre 100 et 500 ppm pour des poudres synthétisées à 1450°C. Un traitement thermique à des températures supérieures n'améliore pas ces propriétés.

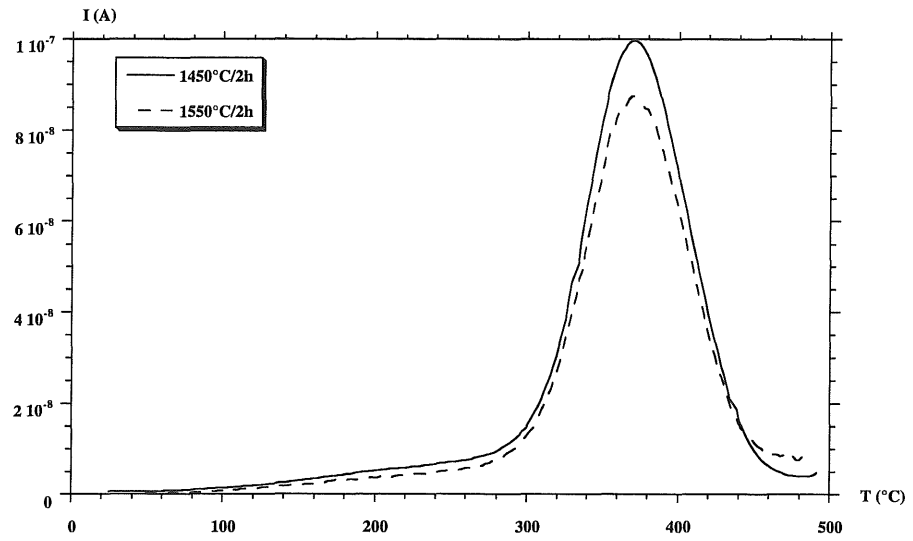


Figure II.2.f : Courbes de TL de poudres dopées avec 500 ppm de chrome, synthétisées sous oxygène. Influence de la température.

Influence de l'atmosphère du traitement thermique : figure II.2.g

L'influence de l'atmosphère sur le pic E' des alumines dopées au chrome est semblable à celle des alumines non dopées. Une atmosphère réductrice abaisse son intensité. Néanmoins l'augmentation de la teneur en chrome semble affaiblir l'effet de l'atmosphère.

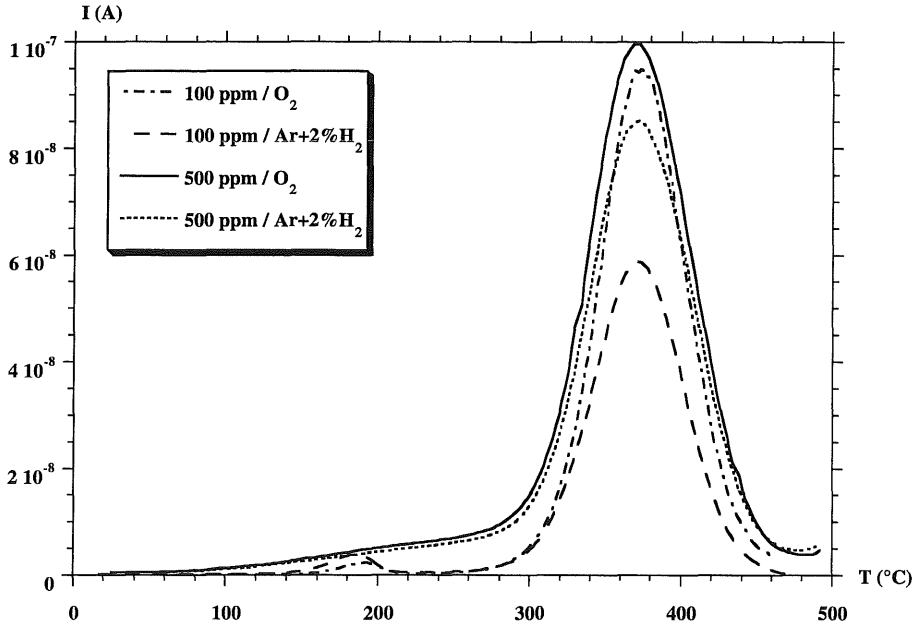


Figure II.2.g : Courbes de TL de poudres dopées avec 100 et 500 ppm de chrome, synthétisées à 1450°C/2h. Influence de l'atmosphère.

II.3. Dopage au magnésium

II.3.1. Influence sur la thermoluminescence

La figure II.3.a montre l'effet du dopage au magnésium sur la thermoluminescence de poudres préparées à 1450°C/2h sous balayage d'oxygène. Nous constatons un effet légèrement positif sur le pic D' jusqu'à 50 ppm mais pour les concentrations plus élevées l'intensité redevient la même que pour l'alumine non dopée (référence). Quant au pic E', son intensité est plus faible dans tous les cas.

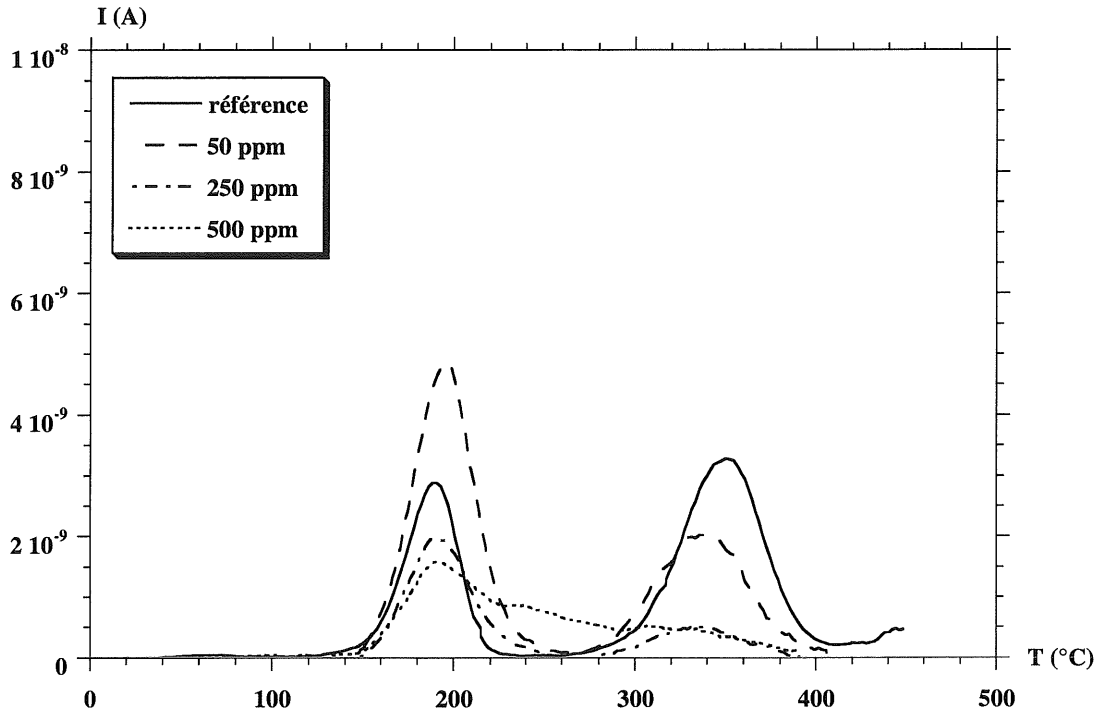


Figure II.3.a : Courbes de TL de poudres d'alumine dopées au magnésium, synthétisées à 1450°C/2h sous balayage d'oxygène.

Ces résultats sont indépendants de l'atmosphère. L'analyse spectrale a montré une fois de plus que ces pics sont dus à l'émission de Cr^{3+}.

L'effet du dopage au magnésium n'est donc pas très important et globalement néfaste pour les propriétés de TL à haute température.

II.3.2 Les défauts créés par l'introduction de magnésium : modèle quasi-chimique

① Le magnésium est dissous dans l'alumine :

Pendant le processus de dopage, le magnésium s'introduit dans le réseau de l'alumine par diffusion. Plusieurs mécanismes sont possibles suivant la nature des défauts créés.

a. *Mg^{2+} se substitue à un ion Al^{3+} : $Mg_{Al}^{'}$*

D'après les travaux de Kröger et al. [KRO84], l'alumine contient les défauts suivants :
- lacunes d'aluminium $V_{Al}^{'''}$,
- aluminium interstitiels $Al_i^{\circ\circ\circ}$,
- lacunes d'oxygène $V_O^{\circ\circ}$.

L'alumine est à la fois un solide de Schottky et de Frenkel, nous pourrons écrire les deux équilibres :

$$0 = 2\,V_{Al}^{'''} + 3\,V_O^{\circ\circ} \qquad K_S = [V_{Al}^{'''}]^2[V_O^{\circ\circ}]^3$$

$$0 = Al_i^{\circ\circ\circ} + V_{Al}^{'''} \qquad K_F = [V_{Al}^{'''}][Al_i^{\circ\circ\circ}]$$

La neutralité électrique s'exprime de la façon suivante :

$$3[V_{Al}^{'''}] + [Mg_{Al}^{'}] = 3[Al_i^{\circ\circ\circ}] + 2[V_O^{\circ\circ}]$$

La résolution de ce système d'équation implique de définir des zones où certains défauts prédominent, ces zones sont appelées régions de Brouwer et dépendent de la concentration en magnésium notée c. Il en existe quatre :

- **zone I :** soit $3[V_{Al}^{'''}] >> [Mg_{Al}^{'}]$

  et $3[Al_i^{\circ\circ\circ}] >> 2[V_O^{\circ\circ}]$

La neutralité électrique devient $3[V_{Al}^{'''}] = 3[Al_i^{\circ\circ\circ}]$

D'où $K_F = [V_{Al}^{'''}]^2$ soit $[V_{Al}^{'''}] = [Al_i^{\circ\circ\circ}] = K_F^{1/2}$

La concentration en lacune d'oxygène est donnée par l'équation de Schottky :

$$K_S = [V_O^{\circ\circ}]^3 K_F$$

$$\left[V_O^{\circ\circ}\right] = \left(\frac{K_S}{K_F}\right)^{1/3}$$

- **zone II :** soit $3[V_{Al}^{'''}] >> [Mg_{Al}^{'}]$

  et $2[V_O^{\circ\circ}] >> 3[Al_i^{\circ\circ\circ}]$

La neutralité électrique devient $3[V_{Al}^{'''}] = 2[V_O^{\circ\circ}]$

D'où $[V_{Al}^{'''}] = (2/3)^{3/5} K_S^{1/5}$

$[V_O^{\circ\circ}] = (3/2)^{2/5} K_S^{1/5}$

$[Al_i^{\circ\circ\circ}] = (3/2)^{3/5} K_S^{-1/5} K_F$

- **zone III :** soit $[Mg_{Al}^{'}] >> 3[V_{Al}^{'''}]$

  et $3[Al_i^{\circ\circ\circ}] >> 2[V_O^{\circ\circ}]$

La neutralité électrique devient $[Mg_{Al}^{'}] = 3[Al_i^{\circ\circ\circ}] = c$

D'où $[Al_i^{\circ\circ\circ}] = c/3$

$[V_{Al}^{'''}] = 3 K_F c^{-1}$

$[V_O^{\circ\circ}] = 3^{-2/3} K_S^{1/3} K_F^{-2/3} c^{2/3}$

- **zone IV :** soit $[Mg_{Al}^{'}] >> 3[V_{Al}^{'''}]$

  et $2[V_O^{\circ\circ}] >> 3[Al_i^{\circ\circ\circ}]$

La neutralité électrique devient $[Mg_{Al}^{'}] = c = 2[V_O^{\circ\circ}]$

D'où $[V_O^{\circ\circ}] = c/2$

$[V_{Al}^{'''}] = 2^{3/2} K_S^{1/2} c^{-3/2}$

$[Al_i^{\circ\circ\circ}] = 2^{-3/2} K_F/K_S c^{3/2}$

Dans les conditions où le modèle de Frenkel est valable, $Al_i^{\circ\circ\circ}$ prédomine. Seules les zones I et III sont possibles, l'évolution de la concentration des différents défauts en fonction de c est illustrée sur la figure II.3.b.

Dans les conditions où le modèle de Schottky régit les concentrations en défauts, seules les zones II, III, et IV existent et sont illustrées sur la figure II.3.c.

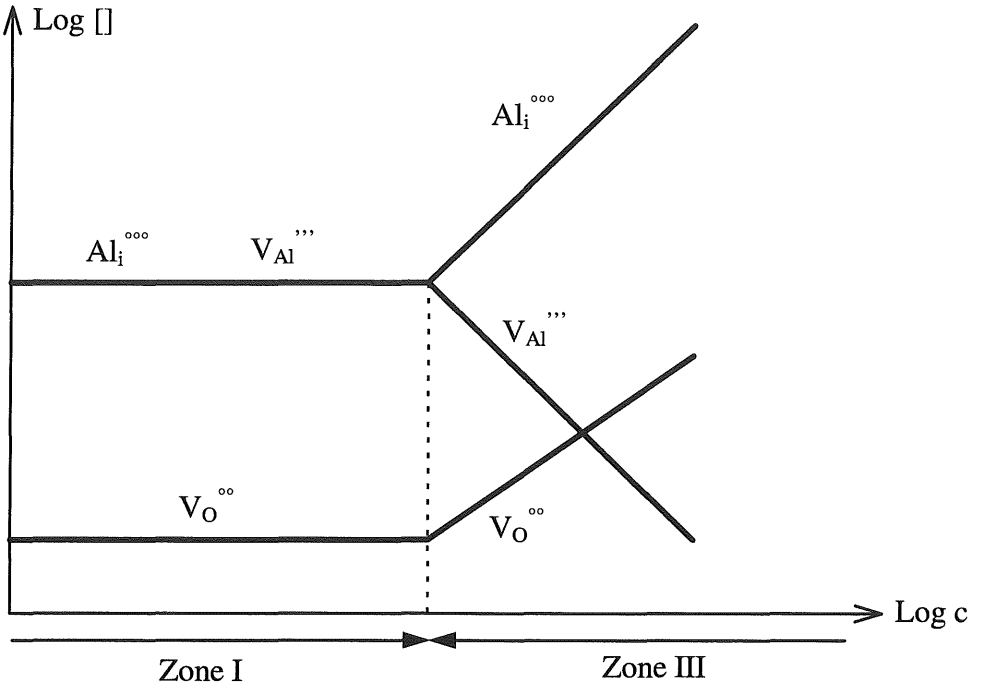


Figure II.3.b : Variations des concentrations en défauts de l'alumine dopée au magnésium dans le modèle de Frenkel.

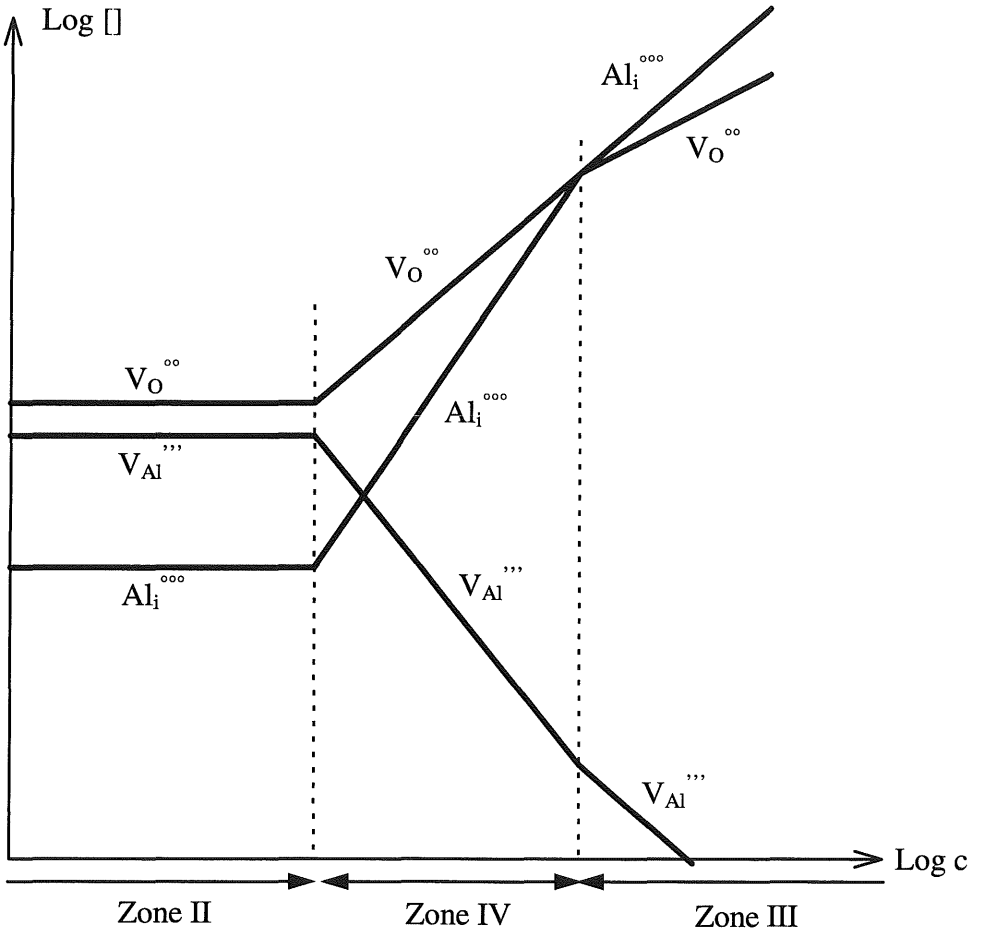


Figure II.3.c : Variations des concentrations en défauts de l'alumine dopée au magnésium dans le modèle de Schottky.

Le passage d'un modèle à l'autre dépend des valeurs de K_F et K_S, donc de la température. Nous ne savons pas dans notre cas quel modèle est valable, mais de toute façon les conclusions sont les mêmes :

- à faible concentration en magnésium, les défauts ne dépendent pas du dopage. Ceci peut expliquer la faible influence sur la TL pour les concentrations peu élevées.

- à forte teneur, les concentrations de $Al_i^{\circ\circ\circ}$ et $V_O^{\circ\circ}$ croissent au détriment de $V_{Al}^{'''}$. Ceci peut expliquer la diminution de l'intensité du pic E', si ce dernier est lié aux lacunes d'aluminium. Les pics D' et E' ne semblent en tout cas pas liés aux aluminium interstitiels ni aux lacunes d'oxygène, sinon leur intensité augmenterait.

b. *<u>le magnésium s'insère en position interstitielle</u> : $Mg_i^{\circ\circ}$*

Ce mécanisme a été envisagé par plusieurs auteurs ([AND87][MAC84][CAT82]). Suivant la nature des défauts formés, Ando [AND87] a formulé deus mécanismes possibles de dissolution de MgO dans Al_2O_3 :

- formation d'oxygène interstitiels :

$$MgO \xrightarrow{Al_2O_3} Mg_i^{\circ\circ} + O_i^{''}$$

- formation de lacunes d'aluminium :

$$3MgO \xrightarrow{Al_2O_3} 3Mg_i^{\circ\circ} + 2V_{Al}^{'''} + 3O_O^{X}$$

Dans les deux cas, ses calculs d'enthalpie de formation le conduisent à estimer que ces réactions sont peu probables. Par contre, il interprète ses recherches menées sur la diffusion du magnésium dans Al_2O_3 en considérant la coexistence de deux mécanismes :

- formation d'aluminium interstitiels :

$$3MgO + Al_{Al}^{x} \xrightarrow{Al_2O_3} 3Mg_{Al}^{'} + Al_i^{\circ\circ\circ} + 3O_O^{X}$$

- auto compensation de charges :

$$3MgO \xrightarrow{Al_2O_3} 2Mg_{Al}^{'} + Mg_i^{\circ\circ} + 3O_O^{X}$$

Le premier est un des cas vus précédemment (substitution de Mg et formation de $Al_i^{\circ\circ\circ}$) et le second est un mode d'auto-compensation de charge. Grimes considère par ailleurs ce mode d'auto-compensation comme le plus probable d'après ses simulations atomiques [GRI94]. Catlow et al. [CAT82] ont calculé les énergies de formation de ces défauts. Ils en

déduisent que plusieurs modes de compensation sont effectivement possibles, avec l'inclusion de Mg en substitution ou en insertion.

D'une manière générale, l'ajout de magnésium s'accompagne de la formation d'aluminium interstitiels et de lacunes d'oxygène, et de la consommation de lacunes d'aluminium. La faible variation des pics de TL, même pour des concentrations relativement importantes, indiquerait que ***les défauts*** $Al_i^{\circ\circ\circ}$ ***et*** $V_O^{\circ\circ}$ ***n'interviennent pas dans les mécanismes de TL des pics D' et E'.***

② Le magnésium n'est pas complètement dissous dans l'alumine :

Le dosage du magnésium par ICP d'une poudre dopée avec 500 ppm a révélé qu'elle en contenait 300 ppm. Cette valeur est peut-être sous-estimée à cause des incertitudes de mesures évoquées dans le § I.2.2. Elle peut aussi s'expliquer par la volatilité de Mg à haute température, une partie a pu disparaître lors du traitement thermique. Cette analyse confirme néanmoins que le magnésium est bien présent en quantité suffisante pour modifier les propriétés de thermoluminescence. Cependant l'analyse est volumique et le magnésium peut se trouver sous une autre forme, dans une phase secondaire par exemple. Il n'aurait plus dans ce cas d'effet sur les défauts de l'alumine, d'où sa faible influence sur la TL.

Nous avons observé par diffractométrie des rayons X la formation de l'aluminate de magnésium $MgAl_2O_4$ sur des poudres dopées à plus de 1%. Pour des concentrations moins élevées cette phase n'est pas observée mais le seuil de détection de cette technique est sans doute dépassé. Nous ne connaissons donc pas l'état de ce dopant dans les alumines dopées à 20, 50 250 et 500 ppm. Roy et Coble [ROY68] ont mesuré la limite de solubilité de MgO dans l'alumine après calcination sous vide à différentes températures. Ils ont trouvé respectivement 110, 300, 680 et 1400 ppm à 1530, 1630, 1730 et 1830°C. En extrapolant ces valeurs à nos conditions de synthèse (1450°C), nous pouvons évaluer cette limite à 50 ppm environ. Ce qui est très faible mais peut expliquer la faible influence sur la TL, surtout au delà de 50 ppm.

Si ces valeurs sont exactes, il se peut que nous soyons dans la situation paradoxale où la limite de solubilité de Mg est inférieure à la concentration à partir de laquelle le dopage crée des défauts (voir figures II.3.b et II.3.c).

II.4. Dopage au thorium

II.4.1. Influence sur la thermoluminescence :

Comme l'illustre la figure II.4.a, l'ajout de Th^{4+} modifie fortement le signal de TL, et l'atmosphère joue un rôle important. L'alumine préparée sous balayage d'oxygène possède toujours les deux pics D' et E' auxquels s'ajoute un nouveau signal vers 270°C que nous appellerons E. Toutes les intensités ont augmenté. Le pic D' s'est accentué d'un facteur 30 environ par rapport à celui de l'alumine référence, et le pic E' d'un facteur 7 environ par ajout de 500 ppm de thorium. L'alumine préparée sous balayage d'argon hydrogéné ne possède que les deux pics habituels. Toutefois la forme du pic D' est modifiée, elle est dissymétrique et allongée vers les hautes températures. Les intensités sont encore plus élevées. Par rapport à l'alumine référence, elles ont été multipliées par 100 pour D' et environ 16 pour E'.

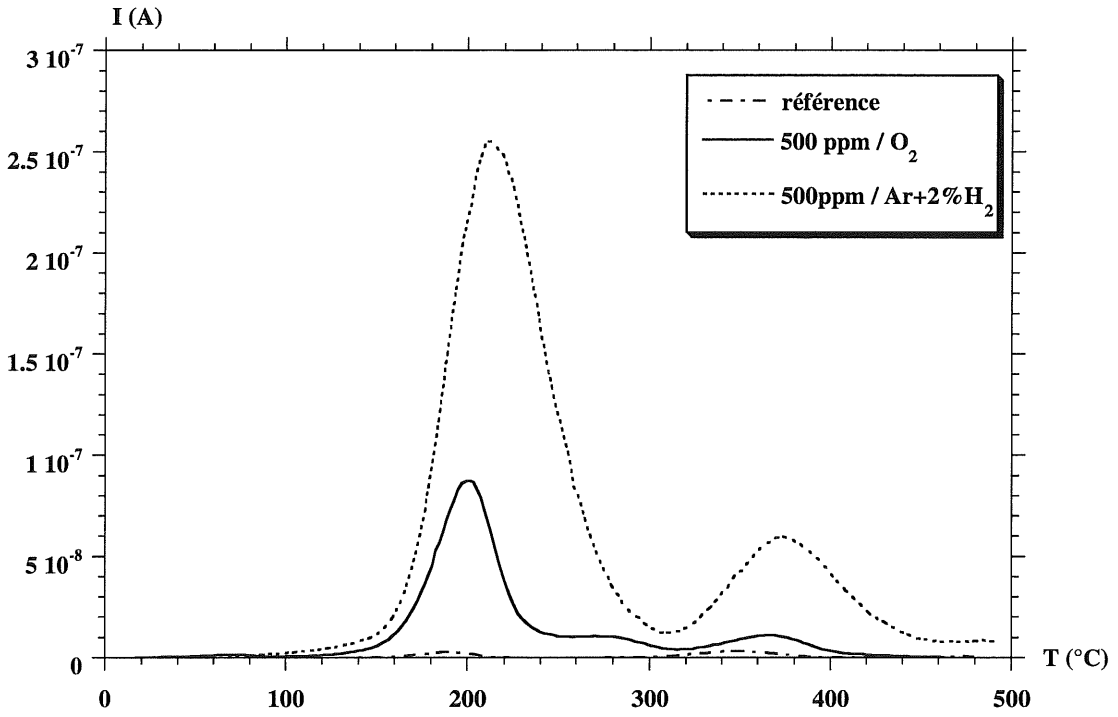


Figure II.4.a : Courbes de TL de poudres d'alumine dopées avec 500 ppm de thorium, synthétisées à 1450°C/2h sous O_2 et Ar+2%H_2.

L'évolution de l'intensité des pics en fonction de la concentration en Th^{4+} est tracée sur la figure II.4.b pour les alumines synthétisées sous atmosphère oxydante. Le pic D' croît jusqu'à 500 ppm puis se stabilise. Les pics E et E' évoluent de la même façon mais semblent plutôt saturer vers 1500 ppm.

La même étude a été réalisée pour des alumines préparées sous atmosphère réductrice (figure II.4.c). Le pic D' sature à 500 ppm, comme dans les conditions oxydantes, mais avec une intensité plus élevée. Le pic E' augmente jusqu'à environ 1500 ppm avant de se stabiliser.

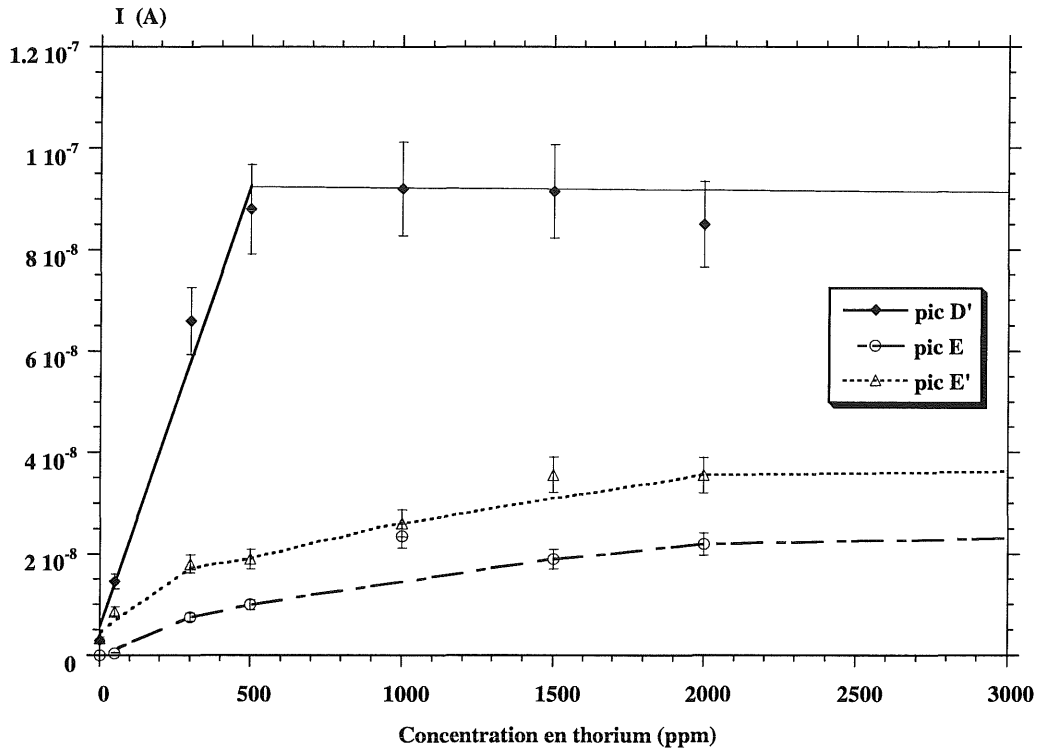


Figure II.4.b : Intensité des pics de TL en fonction de la concentration en thorium des poudres d'alumine préparées sous O_2 à 1450°C/2h. L'extrapolation des courbes pour des concentrations supérieures à 2000 ppm a été réalisée à l'aide de points expérimentaux non représentés à 5000 et 20000 ppm.

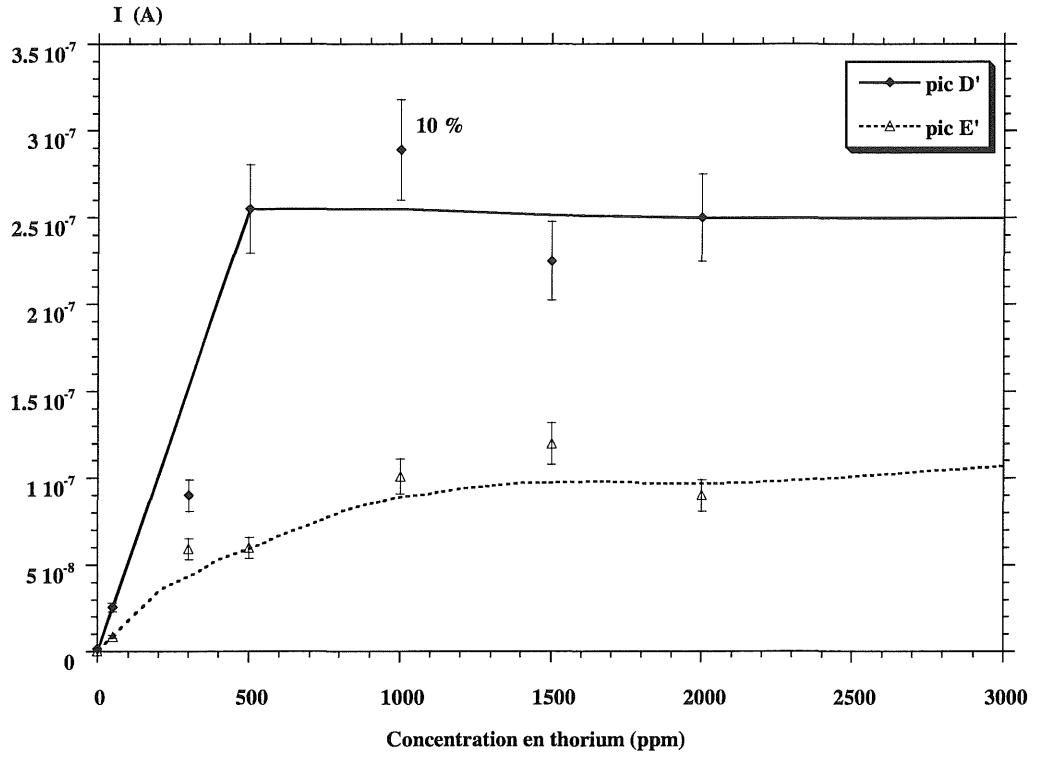


Figure II.4.c : Intensité des pics de TL en fonction de la concentration en thorium des poudres d'alumine préparées sous Ar+2%H_2 à 1450°C/2h. L'extrapolation des courbes pour des concentrations supérieures à 2000 ppm a été réalisée à l'aide de points expérimentaux non représentés à 5000 et 20000 ppm.

Cette évolution des intensités en fonction de la concentration n'est pas due au phénomène d'extinction observé pour les dopages au chrome. Des poudres dopées avec 5000 ppm et 20000 ppm de thorium présentent les mêmes propriétés que celles contenant 2000 ppm (résultats non représentés). L'intensité ne diminue pas pour les fortes concentrations.

Nous supposons que ces résultats s'expliquent en terme de solubilité du thorium dans l'alumine. Tant que celui-ci rentre dans le réseau, les défauts ponctuels sont modifiés et la TL évolue. Soit c_s le seuil de solubilité, si nous dépassons ce seuil, seule la quantité c_s de thorium s'introduit dans le réseau, le reste se trouve sous forme de phase secondaire et n'agit pas sur la TL de l'alumine. Ainsi le palier correspondrait à l'effet du thorium en concentration c_s. D'après l'évolution du pic D', qui est le plus sensible à ce dopage, la concentration c_s est supérieure ou égale à 500 ppm. Il est toutefois surprenant que les autres pics continuent à augmenter jusqu'à 1500 ppm. Il se peut qu'un autre phénomène se superpose. La faible limite de solubilité n'est pas surprenante, compte tenu du rayon ionique de Th^{4+} (1.05 Å) qui doit se substituer à Al^{3+} de taille plus petite (0.53 Å).

Notons que cette concentration seuil est indépendante de l'atmosphère. Cette dernière agit seulement sur les intensités, donc probablement sur les défauts intervenants en TL.

L'analyse de phase par diffractométrie des rayons X confirme l'existence d'une seconde phase dans la poudre dopée avec 5000 ppm : la thorine ThO_2. Nous ne pouvons malheureusement pas déterminer la concentration seuil par cette technique à cause de la limite de détection. Des mesures de déplacement de raie en fonction de la teneur en Th n'ont pas non plus permis de conclure à cause du trop faible déplacement.

Des poudres de thorine ont été synthétisées par calcination du nitrate de thorium sous O_2 et $Ar+2\%H_2$. Ces poudres sont faiblement thermoluminescentes et les pics ne se situent pas aux mêmes températures que ceux de l'alumine. Les propriétés des alumines dopées sont donc indépendantes de cette seconde phase, sauf si cette dernière absorbe une partie du rayonnement émis par l'alumine.

D'après nos observations en microscopie électronique à balayage, la microstructure des poudres dopées est semblable à celle des poudres non dopées. La taille des particules parait constante. La surface spécifique plus grande (4 m^2/g) nous amène même à penser que les grains sont plus fins. La forte croissance des pics de TL n'est donc pas due à l'augmentation de la taille des grains.

L'analyse spectrale des pics D', E et E' confirme le rôle de Cr^{3+} en tant que centre de recombinaison. Il est donc probable que le thorium agisse sur les centres de piégeage. La non observation du phénomène d'extinction par concentration, qui s'applique aux centres de recombinaison, va dans ce sens.

II.4.2. Les défauts créés par l'introduction de thorium : modèle quasi-chimique

Etant donné sa taille relativement importante (1.05 Å), l'ion Th^{4+} ne peut probablement pas occuper de positions interstitielles. Un ion Th^{4+} en substitution d'un ion Al^{3+} est noté Th_{Al}°. Soit $c = [Th_{Al}^{\circ}]$.

La neutralité électrique prend la forme :

$$3[V_{Al}^{'''}] = [Th_{Al}^{\circ}] + 2[V_O^{\circ\circ}] + 3[Al_i^{\circ\circ\circ}]$$

Nous supposons les défauts soumis aux équilibres de Schottky et/ou de Frenkel :

$$K_S = [V_{Al}^{'''}]^2[V_O^{\circ\circ}]^3$$

$$K_F = [V_{Al}^{'''}][Al_i^{\circ\circ\circ}]$$

Il y a trois cas de Brouwer :

- **zone I :** $2[V_O^{\circ\circ}] >> c$ et $2[V_O^{\circ\circ}] >> 3[Al_i^{\circ\circ\circ}]$

La neutralité électrique devient $3[V_{Al}^{'''}] = 2[V_O^{\circ\circ}]$

ce qui revient à supposer que nous sommes dans le modèle de Schottky,

d'où après résolution du système :

$$[V_O^{\circ\circ}] = (3/2)^{2/5} K_S^{1/5}$$

$$[V_{Al}^{'''}] = (2/3)^{3/5} K_S^{1/5}$$

$$[Al_i^{\circ\circ\circ}] = (3/2)^{3/5} K_S^{-1/5} K_F$$

- **zone II :** $3[Al_i^{\circ\circ\circ}] >> c$ et $3[Al_i^{\circ\circ\circ}] >> 2[V_O^{\circ\circ}]$

La neutralité électrique s'écrit $3[V_{Al}^{'''}] = 3[Al_i^{\circ\circ\circ}]$

ce qui revient à valider le modèle de Frenkel,

d'où $[V_{Al}^{'''}] = [Al_i^{\circ\circ\circ}] = K_F^{1/2}$

$$[V_O^{\circ\circ}] = K_S^{1/3} K_F^{-1/3}$$

- **zone III :** $c >> 3[Al_i^{\circ\circ\circ}]$ et $c >> 2[V_O^{\circ\circ}]$, autrement dit à forte concentration c

La neutralité électrique devient $3[V_{Al}^{'''}] = c$

d'où $[V_{Al}^{'''}] = 1/3\ c$

$$[V_O^{\circ\circ}] = 3^{2/3} K_S^{1/3} c^{-2/3}$$

$$[Al_i^{\circ\circ\circ}] = 3 K_S c^{-1}$$

Les variations des concentrations en défauts en fonction du taux de dopage sont illustrées sur la figure II.4.d dans le cas du modèle de Schottky, et sur la figure II.4.e dans le cas du modèle de Frenkel.

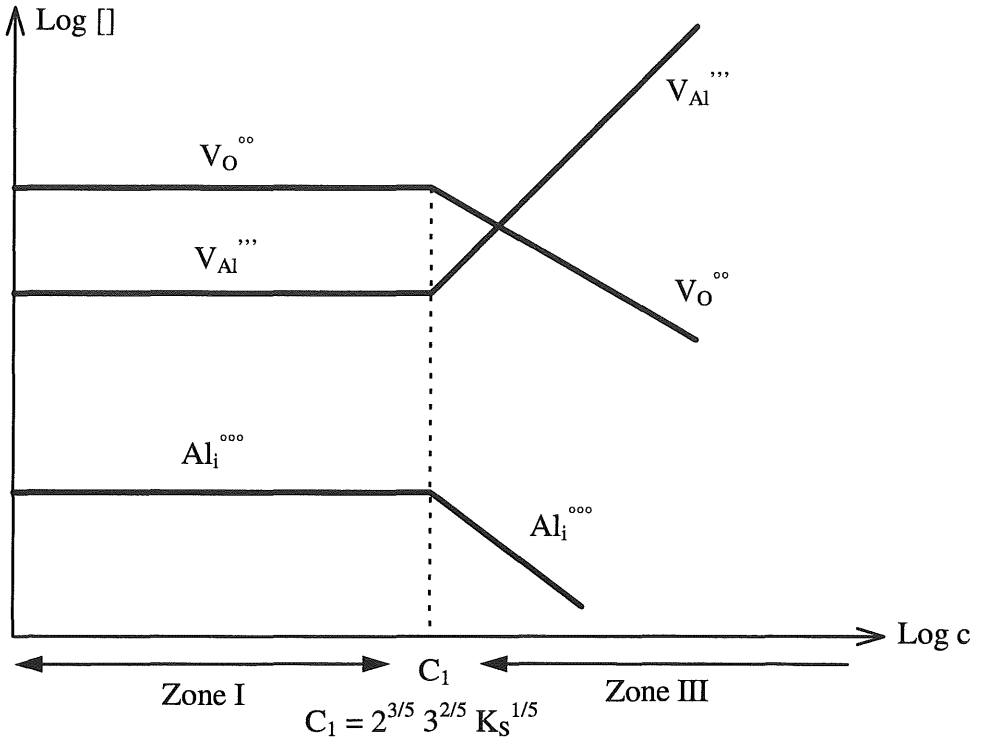


Figure II.4.d : Variation des concentrations en défauts en fonction du taux de dopant Th^{4+} dans le cadre du modèle de Schottky.

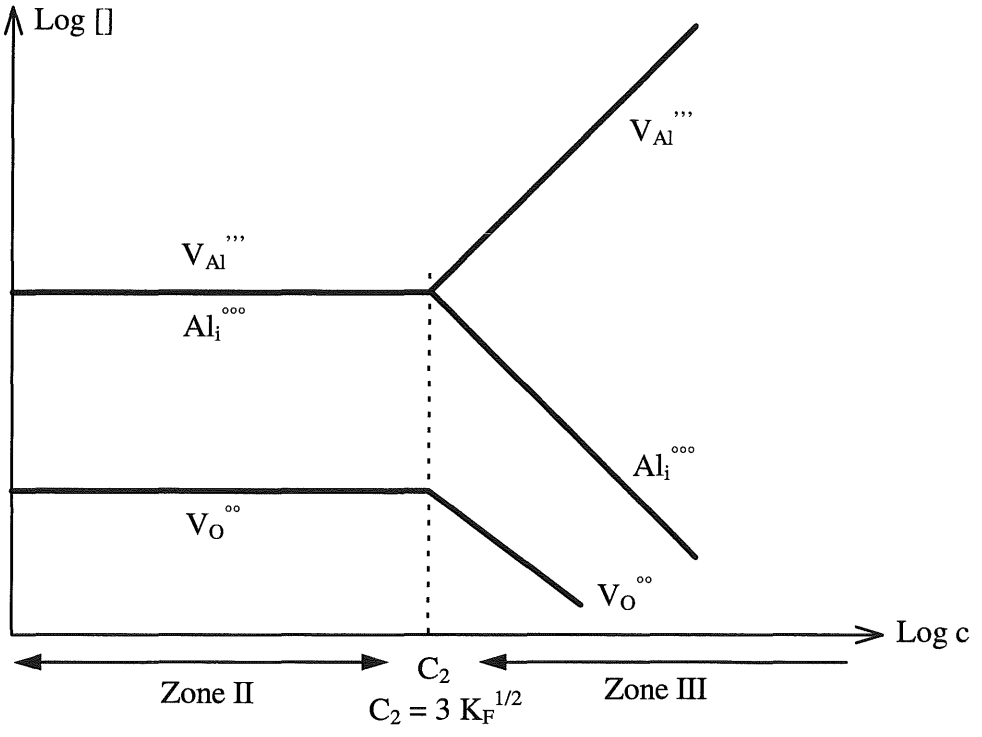


Figure II.4.e : Variation des concentrations en défauts en fonction du taux de dopant Th^{4+} dans le cadre du modèle de Frenkel.

Conclusion :

Dans les deux cas, l'ajout de Th^{4+} en quantité suffisante, provoque la formation de $V_{Al}^{'''}$ et la diminution du nombre de $Al_i^{\circ\circ\circ}$ et de $V_O^{\circ\circ}$. D'après les résultats de TL, l'effet du dopage est visible au moins à partir de 50 ppm, les concentrations C_1 et C_2 doivent donc être très faibles. N'oublions pas également que d'autres impuretés de charge +4 sont présentes dans l'alumine initiale, de sorte qu'il se peut que la zone située avant C_1 ou C_2 ne puisse être mise en évidence.

Ainsi que le suggéraient déjà les résultats du dopage au magnésium, ***les pics D' et E' varient dans le même sens que les concentrations en lacunes d'aluminium.***

II.5. Dopage au fer

Deux lots de poudre ont été dopés respectivement avec 50 et 500 ppm de fer. L'effet de cette impureté sur la TL est très important puisqu'à forte concentration il annule toute luminescence (figure II.5.a), il est pour cela qualifié de centre poison. La bande d'absorption de Fe^{3+} est très large et couvre tout l'UV et le visible. Il absorbe toute émission, y compris la sienne, de sorte qu'aucune transition radiative n'a lieu. L'effet est similaire à celui de Cr^{3+}, mais de façon amplifiée, dans le sens où une faible concentration (500 ppm) suffit pour annuler la réponse en TL.

Le dopage à 50 ppm est intéressant, l'effet est légèrement positif sur le pic D' et nul sur le pic E'. Ce qui signifie que nous ne sommes pas dans les conditions de concentration où le fer est nuisible. Le taux de fer initial contenu dans nos alumines est en dessous du taux à partir duquel il devient centre poison. ***Une quantité trop importante de fer dans l'alumine γ initiale rendrait impossible l'amélioration des propriétés dosimétriques.***

L'influence de l'atmosphère du traitement thermique est intéressante (figure II.5.b). La poudre préparée sous atmosphère réductrice est moins thermoluminescente que celle préparée sous oxygène. Nous supposons que ceci est lié à un changement de valence du fer. Celui-ci existe couramment sous la forme Fe^{3+} et Fe^{2+}. Une analyse par spectroscopie Mössbauer d'une poudre dopée avec 5000 ppm de fer confirme le changement de valence. Ce dopage à forte concentration est nécessaire pour cette technique. Approximativement 95% du fer se trouve sous la forme Fe^{3+} dans l'alumine préparée sous atmosphère oxydante. Les 5% restants seraient sous la forme Fe^{4+}. Dans celle préparée sous atmosphère réductrice, environ 70% du fer est sous forme Fe^{3+} et 30% Fe^{2+}. Le traitement réducteur n'est donc pas suffisant pour

transformer en totalité Fe^{3+} en Fe^{2+}. Ce qui explique que la TL des alumines dopées à 500 ppm soit nulle dans les deux cas. Après un traitement réducteur le taux de Fe^{3+} est encore trop grand pour éviter l'effet poison. Dans les alumines dopées à 50 ppm, la préparation sous argon hydrogéné transforme sans doute une partie de Fe^{3+} en Fe^{2+}. La présence de Fe^{2+} dans le réseau peut s'assimiler à Mg^{2+} (création de lacunes d'oxygène, élimination de lacunes d'aluminium), d'où la diminution de l'intensité. Alors que la quasi totalité du fer est sous forme Fe^{3+} après un traitement sous oxygène. Une partie peut même se trouver sous la forme Fe^{4+} et expliquer la légère augmentation du pic D' (figure II.5.a).

Notons enfin que l'alumine dopée à 50 ppm et préparée sous O_2 est sensible aux U.V. (figure II.5.c). Ce qui n'est le cas d'aucune alumine synthétisée jusqu'ici. La TL après excitation UV semble donc liée à la présence de Fe^{3+}.

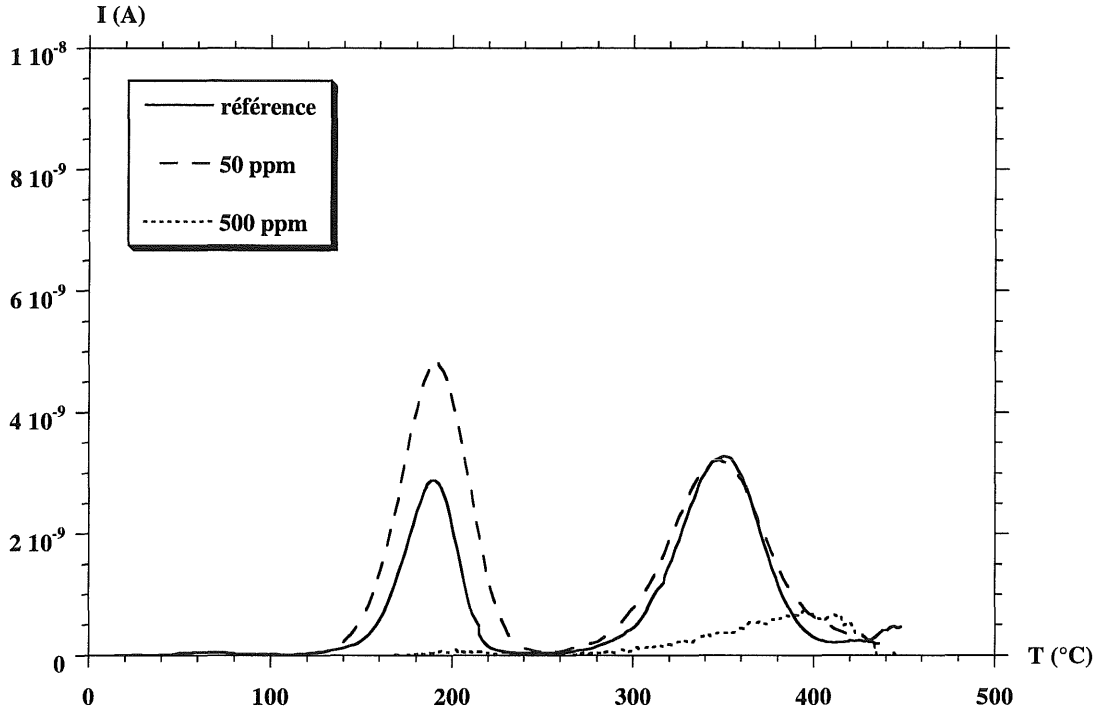


Figure II.5.a : Courbes de TL de poudres d'alumine dopées au fer et traitées sous balayage d'oxygène à 1450°C/2h.

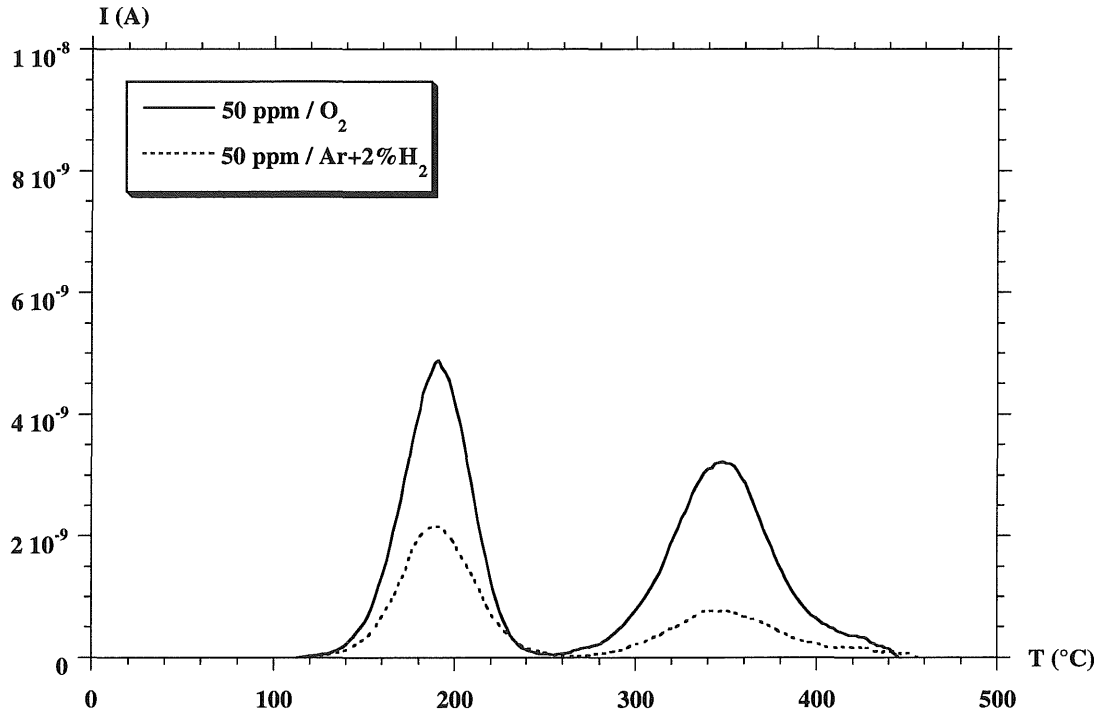


Figure II.5.b : Courbes de TL de poudres d'alumine dopées avec 50 ppm de fer. Influence de l'atmosphère de synthèse.

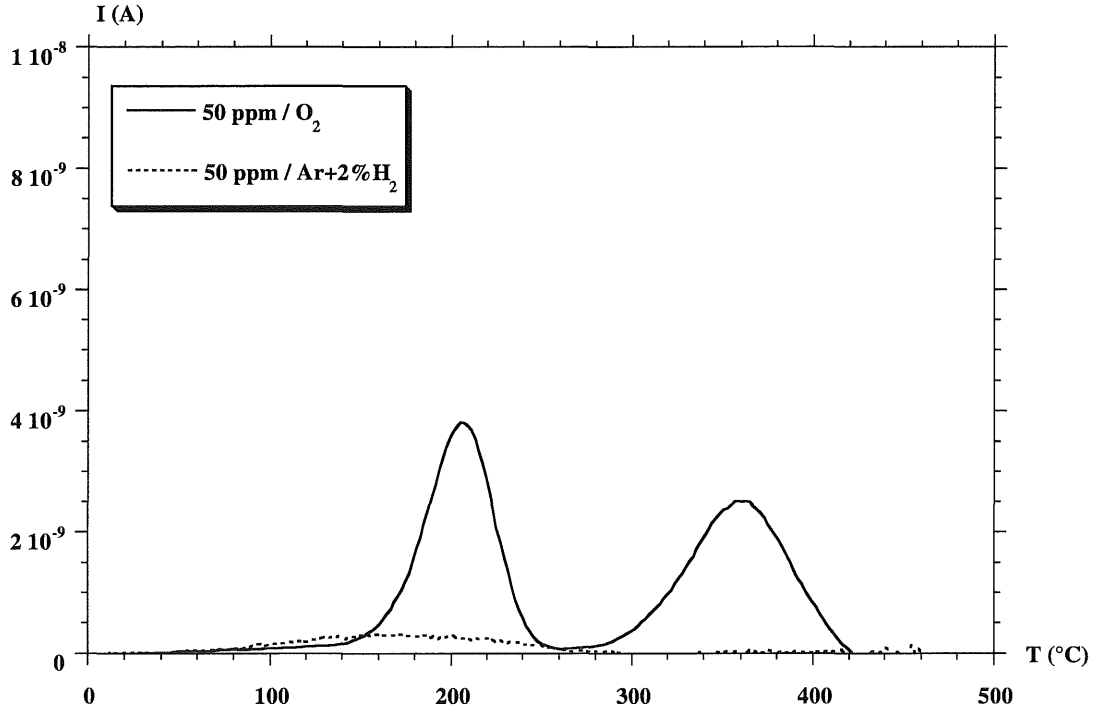


Figure II.5.c : Courbes de TL après irradiation UV de poudres d'alumine dopées avec 50 ppm de fer. Influence de l'atmosphère de synthèse.

II.6. Codopages : Cr+Th, Mg+Th

II.6.1. Codopage Cr^{3+}-Th^{4+}

Nous l'avons déjà mentionné, il est probable que l'amélioration de la sensibilité de l'alumine au rayonnement par dopage au thorium soit due à la création de défauts piégeurs d'électrons ou de trous d'électron (les centres de piégeage). Un modèle de TL sera développé dans la partie III.

Nous avons également observé que l'ajout de chrome, centre de recombinaison dans l'alumine, augmentait l'intensité du pic E'. L'introduction simultanée de Th^{4+} et Cr^{3+} devrait donc contribuer à améliorer les propriétés dosimétriques.

Les résultats escomptés sont malheureusement décevants (figure II.6.a). Les pics D' et E, très sensibles à la présence de Th, sont inexistants et le pic E' est moins intense que si seul Cr^{3+} avait été ajouté.

Pour des raisons qui ne sont pas encore bien identifiées, nous avons vu que l'ajout de chrome n'agissait que sur le pic E', bien que le centre de recombinaison du pic D' soit également Cr^{3+}. Tout se passe comme si une concentration trop élevée supprimait tout autre pic que E'. Une notion n'a pas encore été abordée, il s'agit de la compétition entre les pièges. Lors de l'irradiation, des électrons (ou trous d'électron) excités se déplacent dans la bande de conduction et sont piégés. Les sites de piégeage ont une certaine section efficace, et suivant leur concentration le chemin à parcourir pour les charges est plus ou moins long. Si bien que l'efficacité pour un site à piéger une charge dépend de sa nature et de sa concentration. Par conséquent, si l'apport du chrome rend un type de centre de piégeage plus efficace que les autres, un mécanisme peut devenir largement prédominant devant un autre, et expliquer que l'effet de Cr^{3+} cache l'effet de Th^{4+} dans le codopage. Seuls les pièges de E' seraient actifs. Plusieurs modèles basés sur la compétition entre pièges ont été proposés pour expliquer la réponse de LiF en fonction de la dose d'irradiation [CAM68]. Nous ne disposons pas de données sur l'alumine.

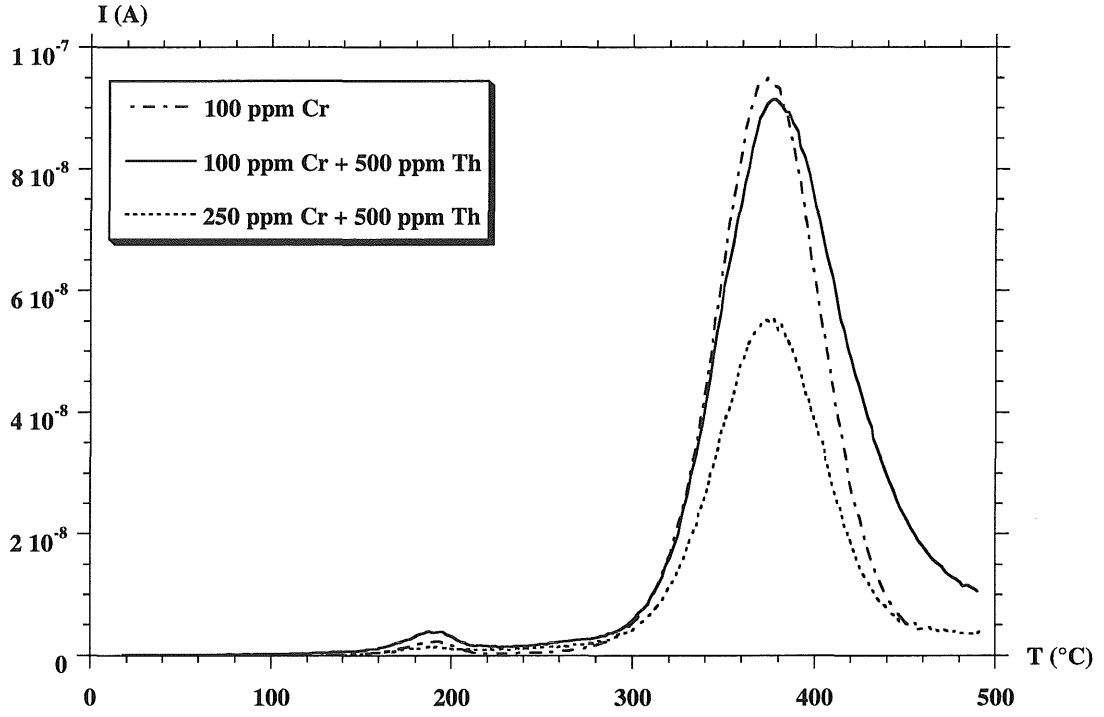


Figure II.6.a : Courbes de TL de poudres d'alumine codopées Cr-Th, synthétisées sous O2 à 1450°C/2h.

II.6.2. Codopage Mg^{2+}-Th^{4+}

L'augmentation du nombre de centres de recombinaison par ajout de chrome n'a pas amélioré les propriétés dosimétriques des poudres dopées au thorium (codopage Cr-Th). D'autres centres de recombinaison sont connus pour l'alumine : les centres F et F^+ (lacunes d'oxygène). Leur émission n'a pas été détectée pour les pics D' et E', leur émergence est une voie possible pour intensifier la TL.

La TL basse température confirme qu'un traitement thermique sous atmosphère réductrice favorise la création de centres F et F^+ dans les alumines non dopées. Mais ils n'émettent pas pour autant au-dessus de la température ambiante. Un autre moyen de créer ces défauts est d'introduire un cation de charge 2+. C'est pourquoi nous avons expérimenté le codopage Mg-Th, avec une faible concentration de magnésium qui ne risque pas de détériorer les propriétés des alumines dopées au thorium (voir § II.3).

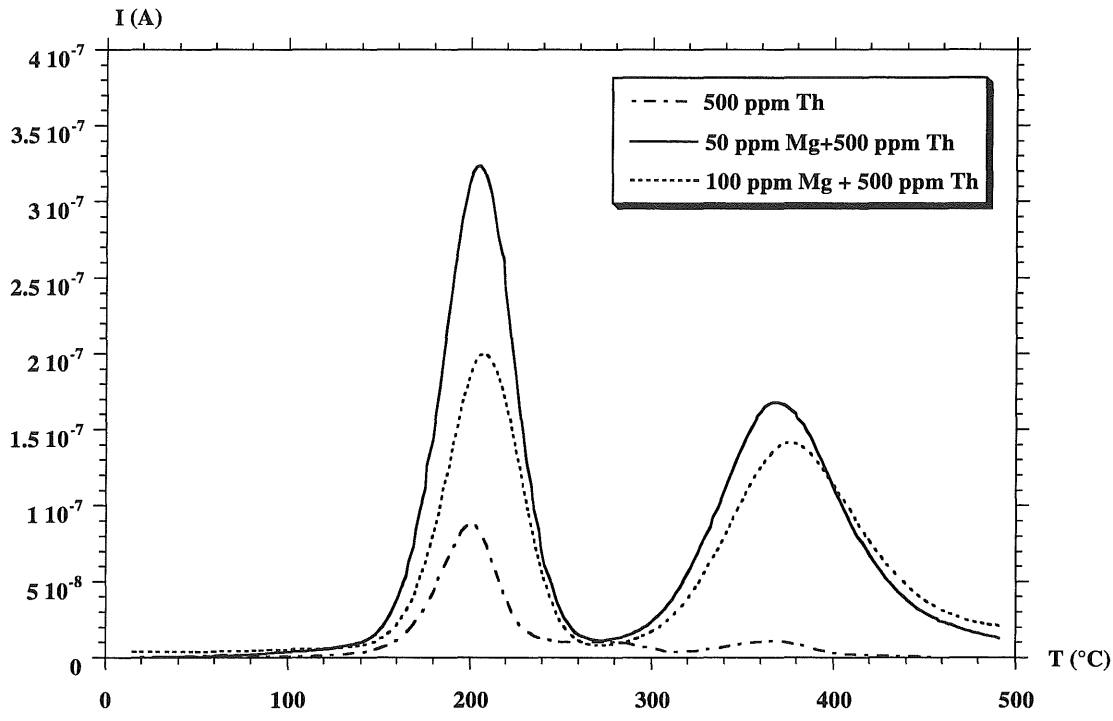


Figure II.6.b : *Courbes de TL de poudres d'alumine codopées Mg-Th, synthétisées à 1450°C/2h sous O_2.*

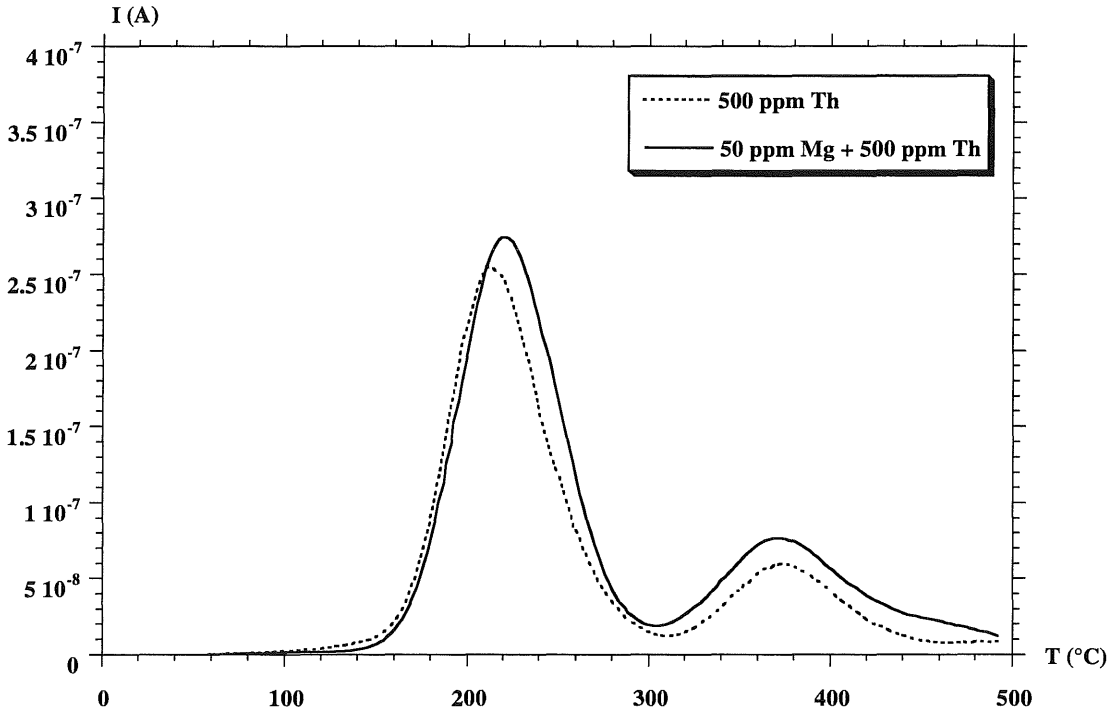


Figure II.6.c : *Courbes de TL de poudres d'alumine codopées Mg-Th, synthétisées à 1450°C/2h sous Ar+2%H_2.*

L'ajout de magnésium en faible quantité (50 ppm) suffit à augmenter significativement l'intensité des pics D' (x 3.5) et E' (x 8.5) par rapport aux poudres dopées à 500 ppm de thorium lorsque le traitement est réalisé sous oxygène (figure II.6.b). Le pic D' rejoint le niveau d'intensité du pic de l'alumine dopée avec 500 ppm de Th préparée sous Ar+2%H_2, mais la forme symétrique est conservée.

L'atmosphère du traitement thermique joue un rôle essentiel, puisque la poudre préparée sous atmosphère réductrice a les mêmes propriétés que si Mg était absent (figure II.6.c).

L'ajout de 100 ppm de Mg au lieu de 50, augmente également l'intensité des deux pics mais en proportion plus faible : x 2.2 pour D' et x 7 pour E', pour les conditions de synthèse oxydantes.

Les poudres dopées simultanément par Mg et Th sont donc plus thermoluminescentes que celles simplement dopées au thorium. Ceci peut s'expliquer par l'apparition de nouvelles bandes d'émission (figure II.6.d). Nous observons toujours par analyse spectrale l'émission de Cr^{3+} vers 700 nm, mais deux larges bandes centrées autour de 350 nm et 520 nm s'ajoutent. Celle située vers 520 nm n'a jamais été observée dans l'alumine. Une étude complémentaire est nécessaire pour expliquer sa présence. L'émission située vers 350 nm est peut-être un déplacement de celle des centres F^+, qui normalement émettent à 320 nm. La perturbation de la symétrie cristalline par la présence d'une impureté peut expliquer ce décalage. L'existence des centres F_{Mg} (association $[V_O^{\circ},Mg_{Al}^{'}]$) a déjà été mise en évidence [KUL81], mais dans ce cas l'émission est plutôt décalée vers les basses longueurs d'onde (300 nm).

Notons en outre que la solubilité des éléments peut être augmentée par codopage. Grimes [GRI94] a montré par simulation numérique que Mg^{2+} et Ti^{4+} sont plus solubles dans l'alumine s'ils sont introduits simultanément. Mais dans ce cas la compensation de charge est mutuelle ($Mg_{Al}^{'}$ compense Th_{Al}°) et ne nécessite pas la création de défauts intrinsèques.

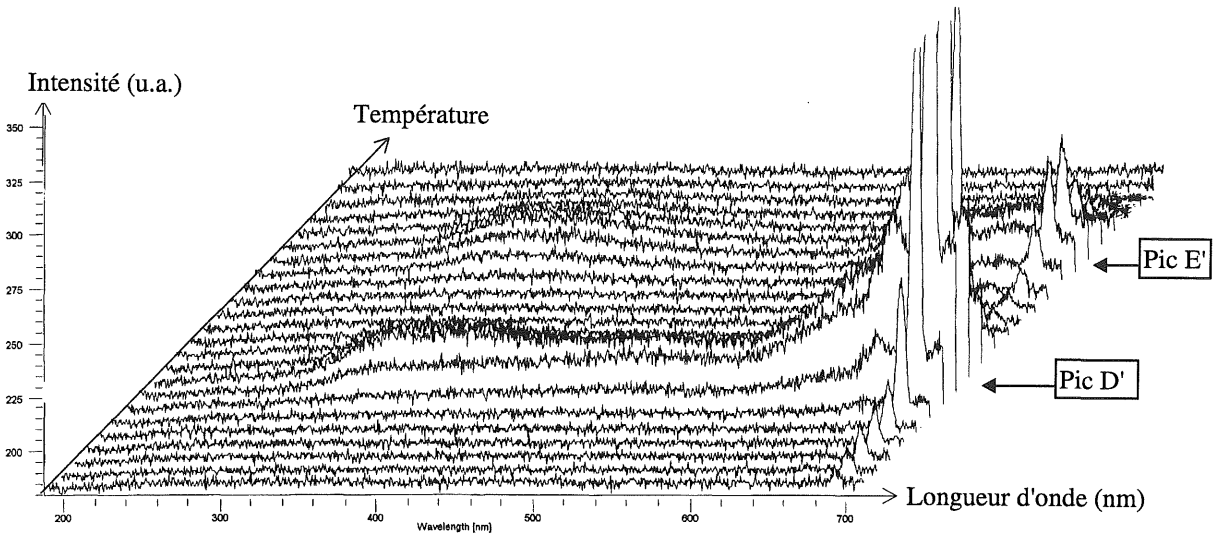


Figure II.6.d : Spectre d'émission des pics de TL d'une poudre codopée au magnésium et au thorium.

III. CORRELATION ENTRE LA THERMOLUMINESCENCE ET LES DEFAUTS PONCTUELS

III.1. Etat des connaissances

Les propriétés thermoluminescentes de l'alumine ont fait l'objet de nombreux travaux. Son application à la dosimétrie date des années 50. Les premières études ont porté sur des monocristaux. Rieke et Daniels [RIE57] furent les pionniers de ce genre d'étude. Ils notèrent l'influence des impuretés et de la structure cristalline. Gabrysh et al. [GAB63] ont repris la même technique sur des rubis et des saphirs préalablement soumis à de fortes pressions afin de développer son utilisation en datation géologique. Ziniker et al. [ZIN73] montrent l'intérêt de Al_2O_3 et de MgO en dosimétrie, notamment pour les rayonnements X et UV, mais n'apportent pas d'explication sur l'origine des pics.

Par la suite, des recherches ont été réalisées afin d'interpréter la thermoluminescence de monocristaux et de poudres d'alumine, toujours dans l'optique d'améliorer les propriétés dosimétriques. Plusieurs techniques ont été couplées à la TL :

- L'absorption optique : mesure des longueurs d'onde absorbées, ce qui apporte des informations sur quelques centres colorés impliqués dans les mécanismes de TL.
- L'exoémission électronique thermostimulée (EETS) : même principe que la TL mais au lieu de détecter une émission lumineuse, il s'agit de mesurer un flux d'électrons émis par le solide.
- La conductivité thermostimulée (CTS) : même principe que la TL mais on mesure la conductivité électrique au lieu de la luminescence.
- La luminescence photostimulée : stimulation optique (visible-IR) et non thermique comme en TL. Après irradiation, l'émission lumineuse émise est mesurée en fonction de la longueur d'onde d'excitation.
- La fluorescence : excitation optique et mesure simultanée de la longueur d'onde d'émission lumineuse.
- La Résonance Paramagnétique Electronique (RPE).

En 1984, Summers [SUM84] a passé en revue les résultats. Il rappelle d'abord que les rayonnements (γ, X, UV) ne créent pas de défauts de structure dans l'alumine α. En effet, les énergies nécessaires pour déplacer respectivement les ions Al^{3+} et O^{2-} sont estimées à 50 eV et

90 eV. Ce qui n'est possible qu'avec des flux de particules. Le seul processus conduisant à la TL est la modification de l'état de charge des défauts existants dans le cristal, c'est à dire l'échange d'un électron ou d'un trou d'électron.

En TL basse température, les principaux pics sont situés vers -210, -170 (A), -40 (B) et -10°C (B'). Nous ne retiendrons que le pic B qui est le plus important dans nos alumines et qui a été le plus étudié. Un modèle faisant intervenir les impuretés magnésium et les centres F et F^+ a été élaboré par Kortov et al. [KOR85]. Il fait l'objet de la partie suivante (§ III.2).

En TL haute température, les pics se situent vers 80 (C), 150 (D), 190 (D'), 270 (E) et 360°C (E'). Il est important de signaler que ces températures sont données à titre de repère car elles dépendent énormément de l'appareillage et des conditions opératoires. Des décalages de 30°C sont courants. Nous nous concentrerons sur les pics D' et E' qui sont les plus intéressants pour notre étude, et qui de toute façon sont les plus souvent rencontrés dans la littérature.

Rappelons que deux types de défauts interviennent dans les mécanismes de TL. A chaque pic est associé un centre de piégeage et un ou plusieurs centres de recombinaison. Ces derniers sont les plus connus. Nous pouvons en recenser trois : F, F^+ et Cr^{3+}. Les centres F ont été étudiés par Lee et Crawford [LEE79]. Ce sont des lacunes d'oxygène ayant capté deux électrons. Ils se caractérisent par une bande d'émission centrée vers 410 nm et une bande d'absorption autour de 205 nm. Les centres F^+ ont été mis en évidence par Evans et al. [EVA78] et [EVA94]. Leur émission se situe vers 310 nm. Ils possèdent deux bandes d'absorption à 230 et 258 nm. Le chrome Cr^{3+}, ainsi que nous l'avons déjà vu, émet à 695 nm. Deux larges bandes d'absorption centrées sur 400 et 550 nm le caractérisent [GOV76][NIK75].

Les trois émissions (310, 420 et 695 nm) peuvent être présentes dans tous les pics. En fait, leur rendement optique dépend de la température [EVA78]. Si bien que les pics à basse température (A, B et B') sont essentiellement dus à l'émission des centres F et F^+ alors que le pic E' est très fortement lié à Cr^{3+}. Quand au pic D', les résultats sont très variés. Certains auteurs ne détectent que l'émission à 695 nm [NIK75] alors que d'autres ne mentionnent que celles des centres F et F^+ [AKS90]. Remarquons que la bande à 420 nm est la plus intéressante en dosimétrie car elle se trouve entièrement dans la gamme de mesure des photomultiplicateurs.

Les centres de piégeage sont beaucoup moins connus et toujours sujets à discussion, surtout pour les pics situés au-dessus de la température ambiante. En fait, les auteurs retiennent souvent un ou deux éléments de l'analyse élémentaire de leur alumine qui leur

paraissent importants, et élaborent des modèles où ceux-ci interviennent. C'est ainsi que les résultats sont aussi variés que le nombre d'auteurs. Plusieurs alumines ont été proposées pour des utilisations en dosimétrie. Citons par exemple Al_2O_3:Si,Ti [MEH76], Al_2O_3:Mg,Y [OSV80], Al_2O_3:Fe [AYP86], Al_2O_3:Co [PAN84], Al_2O_3:Cr,Ni [POK93], Al_2O_3:C [AKS93]. Toutes ces propositions sont apparemment contradictoires, puisque dans certains cas l'apport de cations 2+ est supposé sensibiliser l'alumine, dans d'autres ce sont des cations 4+. Nos résultats sont en désaccord avec beaucoup de ces publications.

Le problème vient sans doute de la mauvaise connaissance des conditions de fabrication. Beaucoup d'études ont consisté à comparer des alumines d'origine diverse. Dans peu de cas les auteurs ont réalisé la synthèse. Les meilleurs résultats ont d'ailleurs découlé de tentatives de maîtrise de la fabrication mais aucune étude systématique de l'influence de chaque paramètre n'a été publié. Ainsi les impuretés soi-disant à l'origine de la TL ne sont en réalité pas forcément celles indiquées. Al_2O_3:Cr,Ni en est un bon exemple. Leurs résultats correspondent très bien à ceux que nous obtenons par dopage au chrome. Mais nous avons vérifié que Ni n'était nullement impliqué. L'alumine dopée au fer (1000 ppm) est également très surprenante compte tenu de l'effet indésirable du fer que nous avons observé.

Nous allons maintenant tenter d'interpréter les pics les plus importants de nos alumines : B, D' et E'.

III.2. Pic de TL situé à -40°C (B)

Ce pic a été étudié par Kortov et al. [KOR85]. Leurs investigations ont été menées d'une part sur des monocristaux non dopés et traités à haute température (1500 et 1950°C) sous différentes atmosphères (vide ou oxygène), d'autre part sur des monocristaux dopés au magnésium. Un modèle du mécanisme de TL du pic B a été développé. Il est basé sur des résultats de TL, EETS (Exoémission thermostimulée), absorption optique et RPE.

Irradiation :

Des trous d'électron de la bande de valence sont capturés par des ions magnésium ($Mg_{Al}^{'}$). Les électrons de la bande de conduction sont piégés par des centres F^+ et F_{Mg}^{+}, ainsi transformés en centres F et F_{Mg}. Même si ceux-ci n'interviennent pas dans le mécanisme de ce pic, des électrons peuvent également être piégés par les centres F devenant F^-.

En résumé, pendant l'irradiation il y a excitation d'une paire électron-trou et piégeage :

$$Mg'_{Al} + h^\circ \rightarrow Mg^x_{Al}$$

$$F^+ + e^- \rightarrow F$$

$$F^+_{Mg} + e^- \rightarrow F_{Mg}$$

Stimulation thermique :

Vers -40°C, les trous d'électron piégés sur les impuretés magnésium sont libérés et migrent dans la bande de valence jusqu'à la rencontre d'un centre F qui devient F^+, ou d'un centre F_{Mg} qui devient F_{Mg}^+. Ils se recombinent alors avec un électron de ces centres, émettant un rayonnement de longueur d'onde centrée sur 320 nm (3.75 eV) ou sur 300 nm (4 eV).

$$F + h^\circ \rightarrow (F^+)^* \rightarrow F^+ + h\nu \quad (320\,nm)$$

$$F_{Mg} + h^\circ \rightarrow (F_{Mg}^+)^* \rightarrow F_{Mg}^+ + h\nu \quad (300\,nm)$$

La notation $(F^+)^*$ désigne un centre F venant de capter un trou. C'est donc un centre F^+ à l'état excité.

Pour expliquer la présence simultanée de l'émission des centres F et F^+ (figure I.1.5.a) les auteurs supposent qu'à partir d'une certaine concentration un transfert d'énergie entre les deux types de centres est possible :

$$(F^+)^* + F \rightarrow F^+ + (F)^*$$

En résumé, lors de la stimulation thermique il y a :

- libération d'un trou d'électron vers - 40°C $\quad Mg^x_{Al} \rightarrow Mg'_{Al} + h^\circ$
- capture par un centre F ou F_{Mg} du trou d'életron $\quad F + h^\circ \rightarrow (F^+)^*$ ou $F_{Mg} + h^\circ \rightarrow (F_{Mg}^+)^*$
- trois modes de désexcitation sont possibles :

$$(F_{Mg}^+)^* \rightarrow F_{Mg}^+ + h\nu\,(300\,nm)$$

ou

$$(F^+)^* \rightarrow F^+ + h\nu\,(320\,nm)$$

ou

$$(F^+)^* + F \rightarrow F^+ + (F)^* \rightarrow F^+ + F + h\nu\,(420\,nm)$$

Ce modèle est en parfait accord avec nos résultats. Il explique l'influence de l'atmosphère gazeuse sur les poudres non dopées (figure I.1.d). Dans ces alumines, la concentration en magnésium est indépendante de l'atmosphère. Le paramètre « défaut piège » est donc constant. L'évolution de l'intensité ne peut donc s'expliquer que par l'augmentation de la concentration en centres F et F^+, centres de recombinaison. Autrement dit, ***nous montrons expérimentalement que l'atmosphère réductrice créé des lacunes d'oxygène dans l'alumine.***

Un deuxième phénomène intéressant est le décalage en température de ce pic. Plus l'atmosphère est réductrice, plus la température du maximum du pic diminue (figure I.1.d). Un résultat publié par Kortov *et al.* [KOR85] nous permet d'avancer une explication. Selon eux, le maximum d'émission des centres F et F^+ est légèrement décalé en température (figure III.2.a), autrement dit l'une apparaît avant l'autre. Lors d'une mesure de TL, l'ensemble des deux émissions apparaît comme un même pic. Mais supposons que l'atmosphère réductrice augmente le rapport de concentration de F/F^+, l'émission à plus basse température (de F) va augmenter par rapport à l'autre et ainsi décaler le pic vers les basses températures. ***Ce décalage indique que la préparation des poudres sous argon hydrogéné favorise la formation des centres F, c'est à dire des lacunes d'oxygène*** V_O^x.

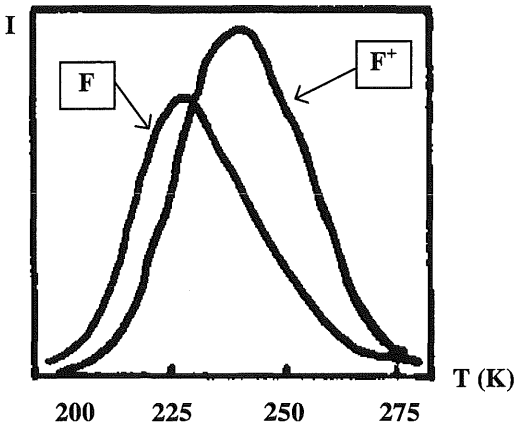


Figure III.2.a : Emission des centres F et F^+ du pic B, selon Kortov et al. [KOR85].

Compte tenu du rôle du magnésium, nous avons analysé la TL de poudres dopées (figure III.2.b). L'effet du magnésium se confirme par l'augmentation significative du pic avec l'ajout de 50 ppm. La diminution du pic à plus forte concentration est peut-être due au phénomène d'extinction par concentration des centres F et F^+. L'ajout de Mg^{2+} augmente la

concentration en lacunes d'oxygène, centres de recombinaison. Ainsi que nous l'avons expliqué dans le paragraphe II.2 consacré au dopage au chrome, une trop forte concentration de centres de recombinaison engendre un phénomène d'extinction du signal de TL.
Le défaut piège et les défauts émetteurs sont dans le cas de ce pic très dépendants.

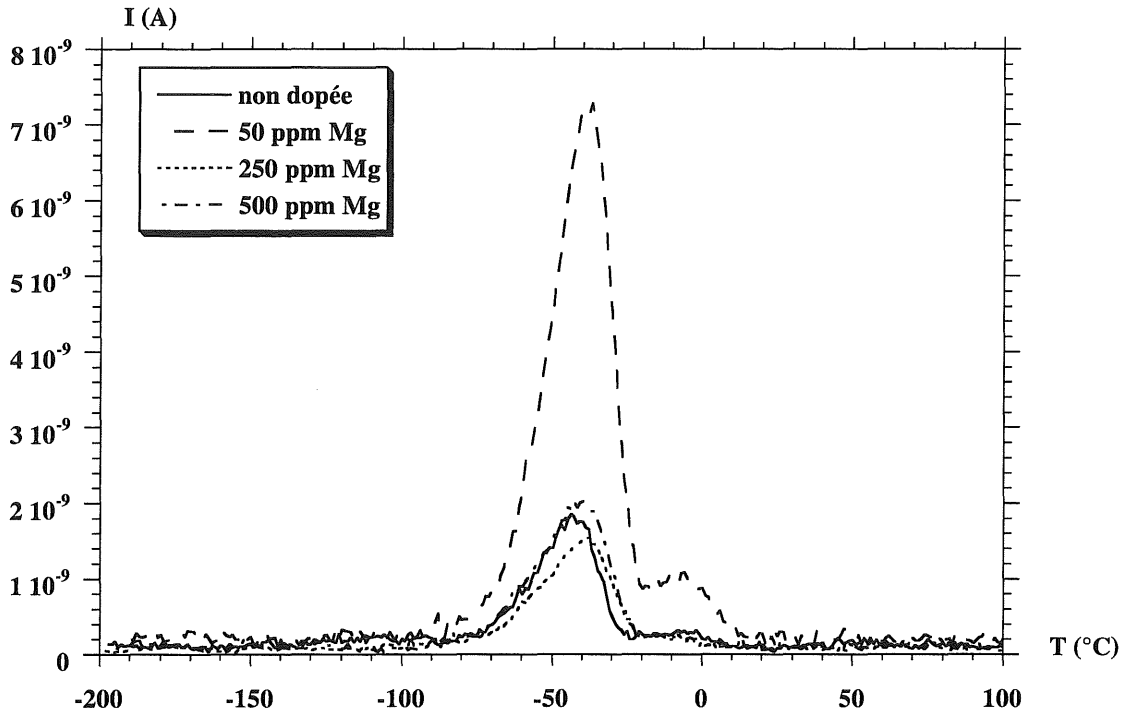


Figure III.2.b : Courbes de thermoluminescence basse température de poudres d'alumine dopées au magnésium, synthétisées sous balayage d'oxygène.

III.3. Pics de TL situés à 190°C (D') et 360°C (E')

III.3.1. Processus de thermoluminescence

Malgré la confusion des résultats publiés, quelques fils conducteurs ressortent. De nombreux auteurs interprètent leurs observations en considérant que les pièges responsables des pics haute température sont des pièges à trou d'électron ([LEE77], [COT87], [KAW88], [AKS90]).

La position en température d'un pic est directement dépendante de son défaut piège. A chaque pic est associé un et un seul défaut piège. Or ces pics sont maintenant bien répertoriés, relativement peu nombreux et communs à tous les travaux effectués sur ce sujet, malgré la

diversité des dopants et des procédés de synthèse employés. Il est donc probable que les centres de piégeage ne soient pas des impuretés mais plutôt des défauts intrinsèques à l'alumine. Une de nos observations nous conforte dans cette idée : le thorium Th^{4+} a peu de chance de se trouver dans l'alumine s'il n'y est pas introduit intentionnellement. Pourtant son effet n'a porté que sur des pics déjà connus (D', E et E'). Nous supposons donc qu'il n'agit pas directement par sa présence mais par les défauts qu'il crée, à savoir les lacunes d'aluminium. Tout porte donc à croire que ces défauts pièges à trou, propres à l'alumine, sont des lacunes d'aluminium, encore appelés centres V.

Ces centres ont été beaucoup moins étudiés que les centres F. A notre connaissance, seuls Lee et al. [LEE77] ont étudié leurs propriétés optiques et leurs spectres RPE. Ils attribuent leurs observations à trois types de centres :

$V^{=}$ = lacune d'aluminium ayant capté un trou d'électron ($V_{Al}^{''}$)

V^{-} = lacune d'aluminium ayant capté deux trous d'électron ($V_{Al}^{'}$)

V_{OH}^{-} = centre $V^{=}$ adjacent à un ion OH^{-} [TUR75]

Ils ont suivi l'évolution des signaux RPE qu'ils relient à ces centres en fonction

- de la durée d'un traitement thermique à 1350°C sous air (refroidissement lent) auquel sont soumis leurs monocritaux d'alumine,
- de la température de chauffage après irradiation γ.

Ils montrent ainsi que

- la concentration des centres V_{OH}^{-} diminue alors que celle des centres $V^{=}$ augmente au cours du traitement oxydant. Ils expliquent ce phénomène par l'élimination des ions hydroxyles de surface.
- l'évolution de ces concentrations au cours du processus de TL les amène à supposer que

  lors de l'irradiation des trous d'électron libérés sont piégés par les centres V,

  puis au cours du chauffage, ces trous sont libérés selon :

  vers 100 °C $\quad V^{-} \rightarrow V^{=} + h^{+}$

  vers 150°C $\quad V_{OH}^{-} \rightarrow V_{OH}^{=} + h^{+}$

  vers 220°C $\quad V^{=} \rightarrow V^{=} + h^{+}$

Ils constatent également que la concentration de Cr^{3+} diminue de 25% après irradiation et qu'elle retrouve sa valeur initiale vers 250°C. Ce qui correspond à un des pics de TL mais il est difficile de s'assurer de la correspondance avec nos résultats.

A partir de ces quelques remarques, nous allons tenter de modéliser le mécanisme de TL des pics D' et E'.

Le rôle de Cr^{3+} est indéniable. La mesure des bandes d'absorption par spectrométrie de réflexion diffuse de deux poudres dopées avec 100 ppm de chrome le confirme (figures III.3.a et III.3.b).

Les larges bandes d'absorption centrées sur 400 et 550 nm sont attribuées à Cr^{3+} [GOV76] et celle située vers 260 nm aux centres F^+. Notons que cette bande est beaucoup plus intense pour l'alumine préparée sous argon hydrogéné, ce qui confirme l'influence de l'atmosphère sur la concentration en lacunes d'oxygène. Après irradiation X, le spectre d'absorption est totalement modifié (figure III.3.b). Les bandes situées vers 205, 375 et 470 nm sont exactement les mêmes que celles observées par Niklas et al. [NIK75] et Govinda et al. [GOV76] sur des rubis. Selon ces auteurs, la disparition de ces bandes est corrélée au pic E', caractéristique des rubis. Un chauffage à une température juste au dessus de ce pic permet de retrouver l'état initial de Cr^{3+}. Ces analyses prouvent que l'état de valence du chrome est modifié sous l'effet de l'irradiation, et que la restitution de son état initial (Cr^{3+}) s'accompagne d'une émission à 695 nm.

Les bandes induites par irradiation ne sont pas expliquées avec certitude. L'absorption à 470 nm est toutefois attribuée à Cr^{2+} par certains auteurs [GOV76][NOV66] car la différence d'énergie entre l'état fondamental et le premier état excité de Cr^{2+} correspond à cette énergie d'absorption.

Nous suggérons donc que pendant l'irradiation il y a création d'un trou d'électron libre selon :

$$Cr^{3+} \rightarrow Cr^{2+} + h^+$$

Ces trous d'électron seraient ensuite piégés par des centres V :

$$V^{x-} + h^+ \rightarrow V^{(x-1)-}$$

x représente le degré d'ionisation du centre V (lacune d'aluminium).

Lors du chauffage, ces trous d'électron sont dépiégés selon :

$$V^{(x-1)-} \rightarrow V^{x-} + h^+$$

Ces trous vont se recombiner avec un électron des ions Cr^{2+}, et

$$Cr^{2+} + h^+ \rightarrow (Cr^{3+})^* \rightarrow Cr^{3+} + h\nu\ (695\ nm)$$

$(Cr^{3+})^*$ désigne un ion Cr^{3+} à l'état excité. La relaxation s'accompagne de l'émission lumineuse mesurée en TL.

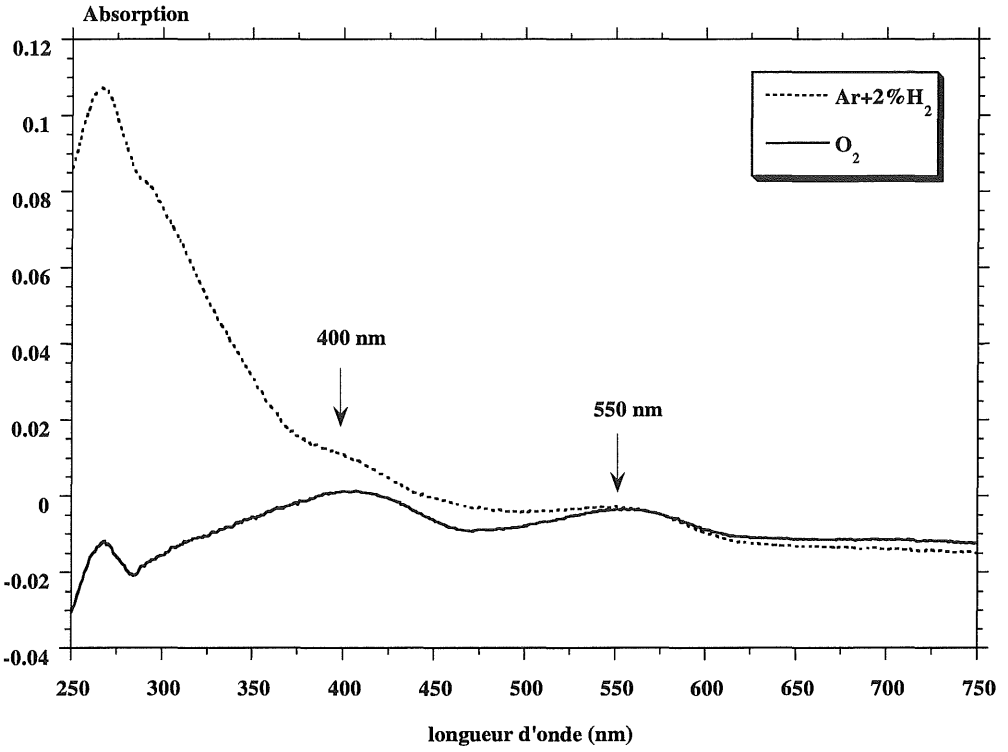


Figure III.3.a : Bandes d'absorption mesurées par spectrométrie de reflexion diffuse de deux poudres d'alumine dopées avec 100 ppm de chrome. Influence de l'atmosphère de synthèse.

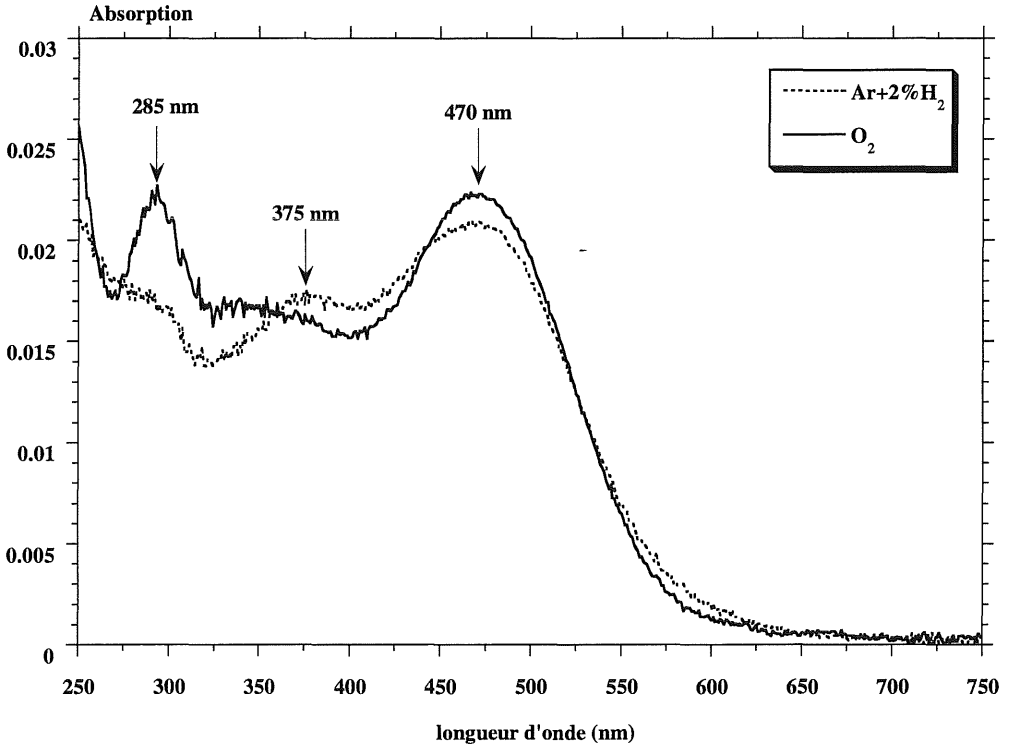


Figure III.3.b : Bandes d'absorption induites par irradiation X, mesurées par spectrométrie de reflexion diffuse. Poudres d'alumine dopées avec 100 ppm de chrome.

Pour expliquer la présence des deux pics D' et E', il faut supposer que deux types de centres V interviennent, autrement dit des lacunes d'aluminium de deux degrés d'ionisation différents.

III.3.2. Influence de la pression partielle d'oxygène

Attachons-nous d'abord à l'influence de l'atmosphère de préparation des poudres. L'équilibre de formation de lacunes d'aluminium par réaction de l'alumine avec l'oxygène gazeux peut s'écrire ainsi :

$$\frac{3}{2}O_2\,(gaz) \;\Leftrightarrow\; 3O_O \;+\; 2V_{Al}^{'''} \;+\; 6h^{\circ}$$

Une unité de construction de Al_2O_3 $[3O_O+2V_{Al}^{'''}]$ est créée en surface de l'alumine par fixation de trois atomes d'oxygène provenant du gaz et par création de deux lacunes d'aluminium. Ces lacunes diffusent par la suite vers le cœur du matériau, laissant place à une unité $[3O_O+2Al_{Al}]$ en surface. La constante d'équilibre K_O dépend de la température, la mobilité des ions à haute température contribue à favoriser la réaction lors du traitement thermique.

$$K_O = \frac{[V_{Al}^{'''}]^2[h^{\circ}]^6}{P^{3/2}}$$

P est la pression partielle d'oxygène.

Par capture de trous d'électron, ces lacunes peuvent s'ioniser selon les équations :

$V_{Al}^{'''} + h^{\circ} \Leftrightarrow V_{Al}^{''}$ $\quad K_1$

$V_{Al}^{''} + h^{\circ} \Leftrightarrow V_{Al}^{'}$ $\quad K_2$

$V_{Al}^{'} + h^{\circ} \Leftrightarrow V_{Al}^{x}$ $\quad K_3$

avec $K_1 = \dfrac{[V_{Al}^{''}]}{[V_{Al}^{'''}][h^{\circ}]}$

$$K_2 = \frac{[V_{Al}^{'}]}{[V_{Al}^{''}][h^{\circ}]}$$

$$K_3 = \frac{[V_{Al}^{x}]}{[V_{Al}^{'}][h^{\circ}]}$$

Rappelons que ces lacunes $V_{Al}^{'''}$, $V_{Al}^{''}$, $V_{Al}^{'}$, V_{al}^{x} sont respectivement les centres V^{3-}, V^{2-}, V^{-} et V. Les équations d'ionisation mentionnés ci-dessus ne sont pas à confondre avec le piégeage de trous d'électron lors de l'irradiation. Ce sont des équations de formation des défauts.

Il faut également considérer l'équilibre électronique :

$$e' + h^\circ = 0 \qquad Ke \qquad \text{avec } Ke = [e'][h^\circ]$$

L'électroneutralité s'écrit :

$$[h^\circ] = [e'] + 3[V_{Al}^{'''}] + 2[V_{Al}^{''}] + [V_{Al}^{'}]$$

Quatre cas se présentent en fonction du défaut prédominant :

(A) $[e'] >> 3[V_{Al}^{'''}] + 2[V_{Al}^{''}] + [V_{Al}^{'}]$ d'où $[h^\circ] = [e']$

(B) $3[V_{Al}^{'''}] >> [e'] + 2[V_{Al}^{''}] + [V_{Al}^{'}]$ d'où $[h^\circ] = 3[V_{Al}^{'''}]$

(C) $2[V_{Al}^{''}] >> [e'] + 3[V_{Al}^{'''}] + [V_{Al}^{'}]$ d'où $[h^\circ] = 2[V_{Al}^{''}]$

(D) $[V_{Al}^{'}] >> [e'] + 3[V_{Al}^{'''}] + 2[V_{Al}^{''}]$ d'où $[h^\circ] = [V_{Al}^{'}]$

La résolution de ce système d'équation donne les expressions des concentrations en fonction des constantes d'équilibre et de la pression partielle d'oxygène (tableau III.3.a).

	A. $[h^\circ] = [e']$	B. $[h^\circ] = 3[V_{Al}^{'''}]$	C. $[h^\circ] = 2[V_{Al}^{''}]$	D. $[h^\circ] = [V_{Al}^{'}]$
$[V_{Al}^{'''}]$	$K_o^{1/2}K_e^{-3/2}\,\mathbf{P^{3/4}}$	$3^{-3/4}K_o^{1/8}\,\mathbf{P^{3/16}}$	$\frac{1}{2}K_1^{-1}$	$K_o^{-1/4}K_1^{-3/2}K_2^{-3/2}\,\mathbf{P^{-3/8}}$
$[V_{Al}^{''}]$	$K_o^{1/2}K_e^{-1}K_1\,\mathbf{P^{3/4}}$	$3^{-1/2}K_o^{1/4}K_1\,\mathbf{P^{3/8}}$	$2^{-2/3}K_o^{1/6}K_1^{1/3}\,\mathbf{P^{1/4}}$	K_2^{-1}
$[V_{Al}^{'}]$	$K_o^{1/2}K_e^{-1/2}K_1K_2\,\mathbf{P^{3/4}}$	$3^{-1/4}K_o^{3/8}K_1K_2\,\mathbf{P^{9/16}}$	$2^{-1/3}K_o^{1/3}K_1^{2/3}K_2$	$K_o^{1/4}K_1^{1/2}K_2^{1/2}\,\mathbf{P^{3/8}}$
$[V_{Al}^{x}]$	$K_o^{1/2}K_1K_2K_3\,\mathbf{P^{3/4}}$	$K_o^{1/2}K_1K_2K_3\,\mathbf{P^{3/4}}$	$K_o^{1/2}K_1K_2K_3\,\mathbf{P^{3/4}}$	$K_o^{1/2}K_1K_2K_3\,\mathbf{P^{3/4}}$

Tableau III.3.a : Expressions des concentrations des lacunes d'aluminium en fonction de la pression partielle d'oxygène de traitement des poudres.

Les conditions d'équilibre dépendent uniquement de la température. A une température donnée, les concentrations en lacunes d'aluminium sont une fonction puissance de la pression partielle d'oxygène. Cette puissance dépend du degré d'ionisation.

Des poudres d'alumine ont été synthétisées à différentes pressions partielles d'oxygène par traitement thermique à 1450°C/2h dans un mélange N_2+O_2 dont les débits sont ajustables. L'analyse par TL montre que les intensités des pics D' et E' augmentent avec la pression partielle d'oxygène. Le tracé du logarithme de ces intensités en fonction du logarithme de la pression partielle d'oxygène montre que l'évolution suit une droite de pente 0.17 pour le pic D' et 0.37 pour E' (figure III.3.c). En supposant que les intensités de ces pics sont proportionnelles à la concentration des centres V, ces pentes correspondraient, d'après le tableau III.3.a, aux **centres V^{3-}** (pente calculée 0.187) **pour D'** et **V^{2-}** (pente calculée 0.375) **pour E'** dans l'approximation du cas B. Aucune autre solution n'explique le comportement de ces deux pics.

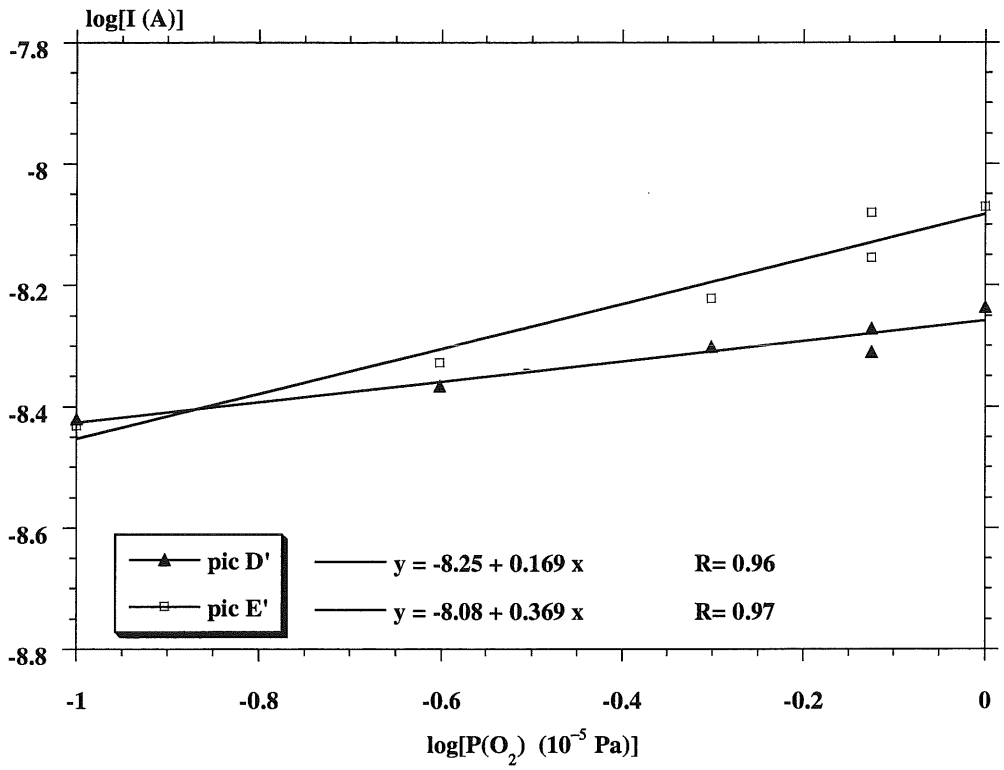


Figure III.3.c : Evolution de l'intensité des pics D' et E' en fonction de la pression partielle d'oxygène de préparation des poudres.

Les hypothèses retenues dans ce modèle sont nombreuses et peuvent le remettre en cause à tout moment, c'est pourquoi il est important de bien les cerner.

- hypothèses physico-chimiques :

Etant donné que les réactions de création de défauts font appel à des déplacements d'atomes ou d'ions, les équilibres écrits précédemment seront atteints au bout d'un certain temps. On suppose que les deux heures du palier à 1450°C suffisent à atteindre l'équilibre entre l'alumine et l'oxygène gazeux.

L'idéal serait de tremper la poudre au bout de ces deux heures afin de figer le système. Ce que nous ne pouvons pas faire avec notre matériel. Un refroidissement infiniment lent voudrait dire que tous les équilibres auraient le temps de se réaliser et que les concentrations en défauts seraient donnés par l'équilibre correspondant à la température ambiante. Notre cas est intermédiaire : la vitesse de refroidissement est contrôlée. Plus la température est basse, plus la cinétique de création ou de disparition des défauts est lente voire nulle, surtout dans l'alumine ou la diffusion de matière est lente. On peut donc supposer que l'état se fige rapidement au cours du refroidissement. Même si l'équilibre représentatif de la création de défauts est celui qui se réalise à une température légèrement inférieure à 1450°C, nous supposerons cette température la même pour toutes les poudres préparées sous différentes pression d'oxygène.

- hypothèses liées à la TL :

Nous supposons que l'intensité des pics est proportionnelle à la concentration en défauts pièges (les centres V). Ce qui n'est possible que dans deux cas :

- *l'intensité est limitée par la concentration des défauts pièges*; autrement dit elle est indépendante de la concentration en centres de recombinaison (c'est probablement le cas tant que cette dernière est supérieure à la teneur en défauts pièges). Le centre de recombinaison des pics D' et E', dans les alumines non dopées, est Cr^{3+}. L'ajout de cet élément n'a pas augmenté l'intensité de D', alors qu'un faible ajout de Th^{4+} qui agit sur les centres V a suffi pour l'accroître. L'hypothèse de l'intensité dépendante uniquement des défauts pièges semble donc justifiée pour D'. Par contre ce n'est pas le cas de E' qui dépend énormément du taux de chrome.
- *l'intensité d'un pic dépend à la fois de la concentration des défauts pièges et des centres de recombinaison.* C'est le cas de E', son intensité est donc proportionnelle à la concentration de ces centres de piégeage uniquement si la teneur en Cr^{3+} est constante. Ce qui a priori est

le cas sauf si l'atmosphère gazeuse modifie la valence de ces impuretés. C'est ce que nous avons étudié par fluorescence.

La fluorescence :

Cette technique est intéressante car elle est sensible à des taux de chrome inférieur à 1 ppm. Un schéma représente le montage en annexe 1. La poudre est excitée par un rayonnement lumineux de longueur d'onde 420 nm, qui constitue une des bandes d'absorption de Cr^{3+}. Le spectre d'émission de la poudre est mesuré par un photomultiplicateur muni de filtres tournants.

Le spectre révèle la raie à 695 nm ainsi que les raies satellites de l'émission de Cr^{3+} (figure III.3.d) .

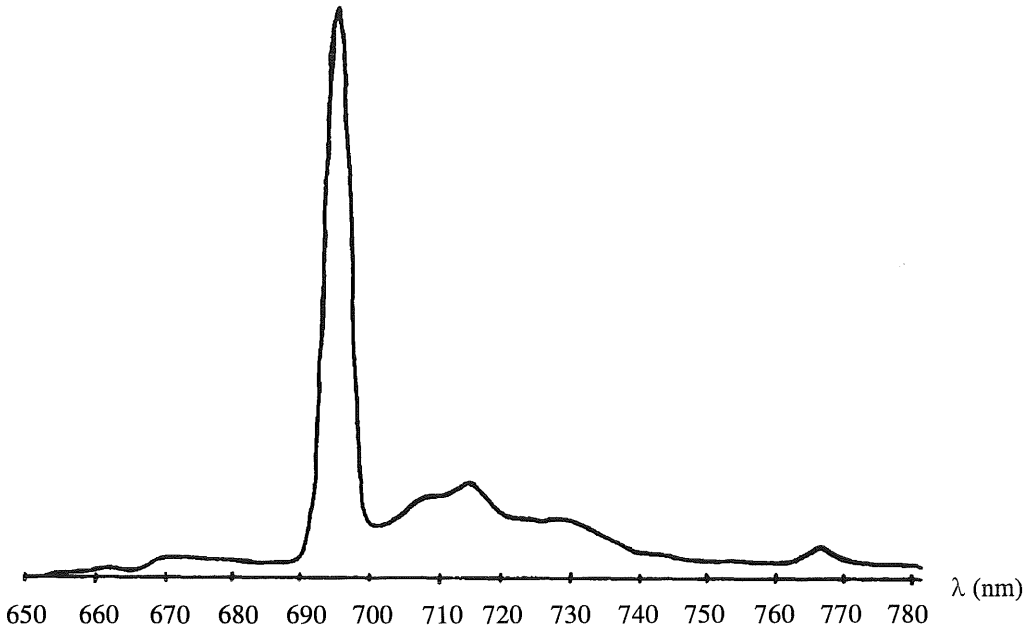


Figure III.3.d : Spectre de fluorescence d'une poudre d'alumine non dopée.

L'intensité de la raie à 695 nm est proportionnelle à la concentration de Cr^{3+} [DAV90]. Or nous observons une diminution progressive de cette intensité, lorsque la pression partielle d'oxygène de préparation des poudres diminue. La corrélation entre l'intensité du pic E' et celle de l'émission en fluorescence est remarquable (figure III.3.e).

En supposant que Cr^{3+} est directement excité par le rayonnement incident à 420 nm, l'intensité de fluorescence est fonction de sa concentration. Or dans les alumines non dopées, la teneur en chrome est constante (<10 ppm). La variation d'intensité en fonction de l'atmosphère de préparation des poudres est donc certainement due à un changement de

valence du chrome. Cr^{3+} semble disparaître sous l'effet d'une atmosphère réductrice. Il se transforme peut-être en Cr^{2+} ou Cr métallique. Dans ce cas nous ne pouvons plus considérer que la concentration en Cr^{3+} est constante.

L'évolution de l'intensité du pic E' n'est donc pas seulement liée à la variation de concentration des centres pièges, mais également à celle des centres de recombinaison (Cr^{3+}). D'après la figure III.3.e, il semble même que seule cette dernière soit limitante. Le pic E' des alumines non dopées serait donc plus un suivi de la valence du chrome que de la concentration des centres V. En ce qui concerne le pic D', aucune corrélation n'a par contre été trouvée. L'hypothèse du centre V^{3-} en tant que piège reste valable pour D'.

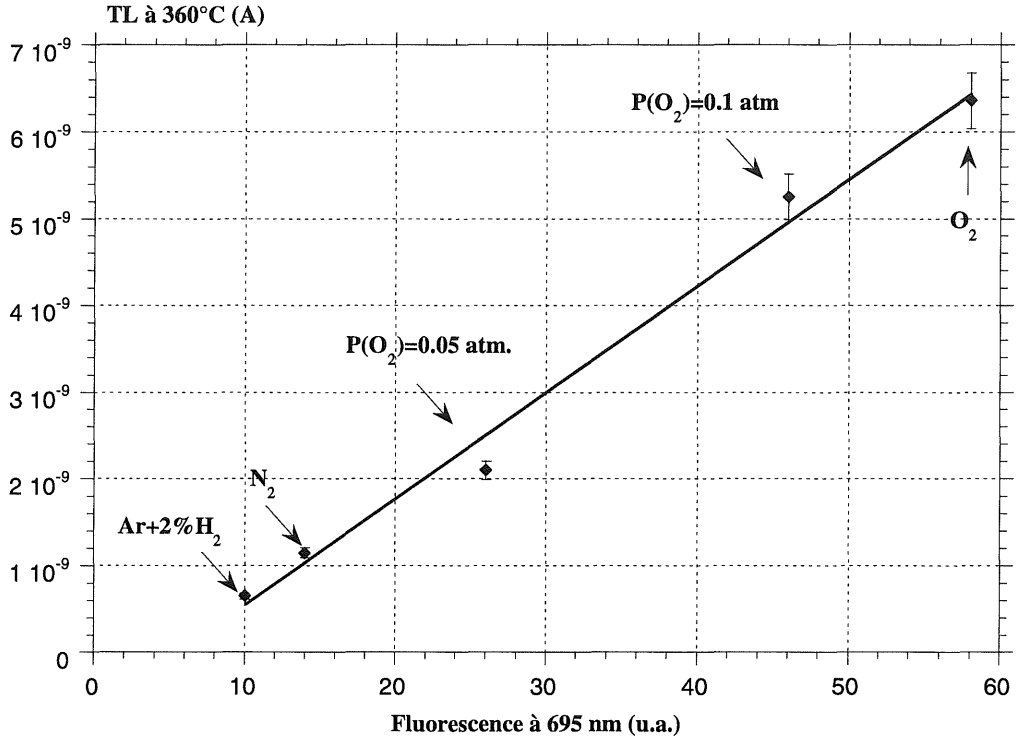


Figure III.3.e : Tracé de l'intensité du pic E' en fonction de l'intensité de fluorescence de Cr^{3+}. Poudres d'alumine préparées sous différentes atmosphères.

III.3.3. Influence du dopage au thorium

Considérons maintenant l'effet du dopage au thorium. La substitution de Th^{4+} à Al^{3+} modifie l'électroneutralité :

$$[Th_{Al}^{\circ}] + [h^{\circ}] = [e'] + 3[V_{Al}^{'''}] + 2[V_{Al}^{''}] + [V_{Al}^{'}]$$

D'après notre étude (§ II.4) la concentration des défauts est maintenant régie par l'ajout de thorium. Nous pouvons supposer $[Th_{Al}^{\circ}] >> [h^{\circ}]$.

L'électroneutralité devient :

$$[Th_{Al}^{\circ}] = [e'] + 3[V_{Al}^{'''}] + 2[V_{Al}^{''}] + [V_{Al}^{'}]$$

Soit $c = [Th_{Al}^{\circ}]$

Quatre cas de Brouwer se présentent :

I. $c = 3[V_{Al}^{'''}]$ si $[V_{Al}^{'''}]$ est prédominant

II. $c = 2[V_{Al}^{''}]$ si $[V_{Al}^{''}]$ est prédominant

III. $c = [V_{Al}^{'}]$ si $[V_{Al}^{'}]$ est prédominant

IV. $c = [e^{'}]$ si $[e^{'}]$ est prédominant

Les constantes d'équilibre suivantes sont toujours applicables :

- équilibre de l'alumine avec l'oxygène gazeux (P est la pression partielle d'oxygène) :

$$K_O = \frac{[V_{Al}^{'''}]^2 [h^{\circ}]^6}{P^{3/2}}$$

- équilibres d'ionisation :

$$K_1 = \frac{[V_{Al}^{''}]}{[V_{Al}^{'''}][h^{\circ}]} \qquad K_2 = \frac{[V_{Al}^{'}]}{[V_{Al}^{''}][h^{\circ}]} \qquad K_3 = \frac{[V_{Al}^{x}]}{[V_{Al}^{'}][h^{\circ}]}$$

La résolution du système conduit aux expressions indiquées dans le tableau III.3.b.

	I. $c = 3[V_{Al}^{'''}]$	II. $c = 2[V_{Al}^{''}]$	III. $c = [V_{Al}^{'}]$	IV. $c = [e^{'}]$
$[V_{Al}^{'''}]$	$1/3\ \mathbf{c}$	$2^{-3/2}K_o^{-1/4}K_1^{3/2}P^{-3/8}\ \mathbf{c^{3/2}}$	$K_o^{-1}K_1^{3}K_2^{3}P^{-3/2}\ \mathbf{c^3}$	$K_o^{1/2}K_e^{-3}P^{3/4}\ \mathbf{c^3}$
$[V_{Al}^{''}]$	$3^{-2/3}K_o^{1/6}K_1^{-1}P^{1/4}\ \mathbf{c^{2/3}}$	$\mathbf{½\ c}$	$K_o^{-1/2}K_1K_2^{2}P^{-3/4}\ \mathbf{c^2}$	$K_o^{1/2}K_e^{-2}K_1^{-1}P^{3/4}\ \mathbf{c^2}$
$[V_{Al}^{'}]$	$3^{-1/3}K_o^{1/3}K_1^{-1}K_2^{-1}P^{1/2}\ \mathbf{c^{1/3}}$	$2^{-1/2}K_o^{1/4}K_1^{-1/2}K_2^{-1}P^{3/8}\ \mathbf{c^{1/2}}$	$\mathbf{c}$	$K_o^{1/2}K_e^{-1}K_1^{-1}K_2^{-1}P^{3/4}\ \mathbf{c}$
$[V_{Al}^{x}]$	$K_o^{1/2}(K_1K_2K_3)^{-1}P^{3/4}$	$K_o^{1/2}(K_1K_2K_3)^{-1}P^{3/4}$	$K_o^{1/2}(K_1K_2K_3)^{-1}P^{3/4}$	$K_o^{1/2}(K_1K_2K_3)^{-1}P^{3/4}$

Tableau III.3.b : Expressions des concentrations des lacunes d'aluminium en fonction de la concentration de Th^{4+} introduite.

Sur la figure III.3.f, les logarithmes des intensités des pics D' et E' sont tracés en fonction du logarithme de la concentration de Th^{4+} introduite, dans la zone où Th^{4+} est en solution solide (entre 1 et 500 ppm). Toutes ces poudres ont été synthétisées sous balayage d'oxygène. Nous supposerons la concentration en Cr^{3+} constante, puisque P_{O_2} est fixée. L'évolution du pic D' suit une droite de pente 0.8, E' une droite de pente 0.36. D'après le tableau III.3.b, le cas le plus proche est le cas I où D' suivrait l'évolution de V_{Al}''' (pente calculée 1) et E', celle de V_{Al}' (pente calculée 0.33).

Le rôle des centres V^{3-} serait ainsi confirmé pour le pic D'. Un écart existe entre la modélisation quasi-chimique et l'expérience (0.8 au lieu de 1) mais il peut être du à l'incertitude de mesure de la TL, d'autant plus que le nombre de points constituant la droite est faible. De plus les modèles quasi-chimiques sont des approximations.

En ce qui concerne le pic E', nous trouvons cette fois-ci une pente trop faible pour impliquer les centres $V^{=}$. Mais ce résultat avait déjà été remis en cause vue la variation de l'état de valence du chrome. Il s'agirait plutôt, si on se réfère au dopage au thorium, des centres V^{-}.

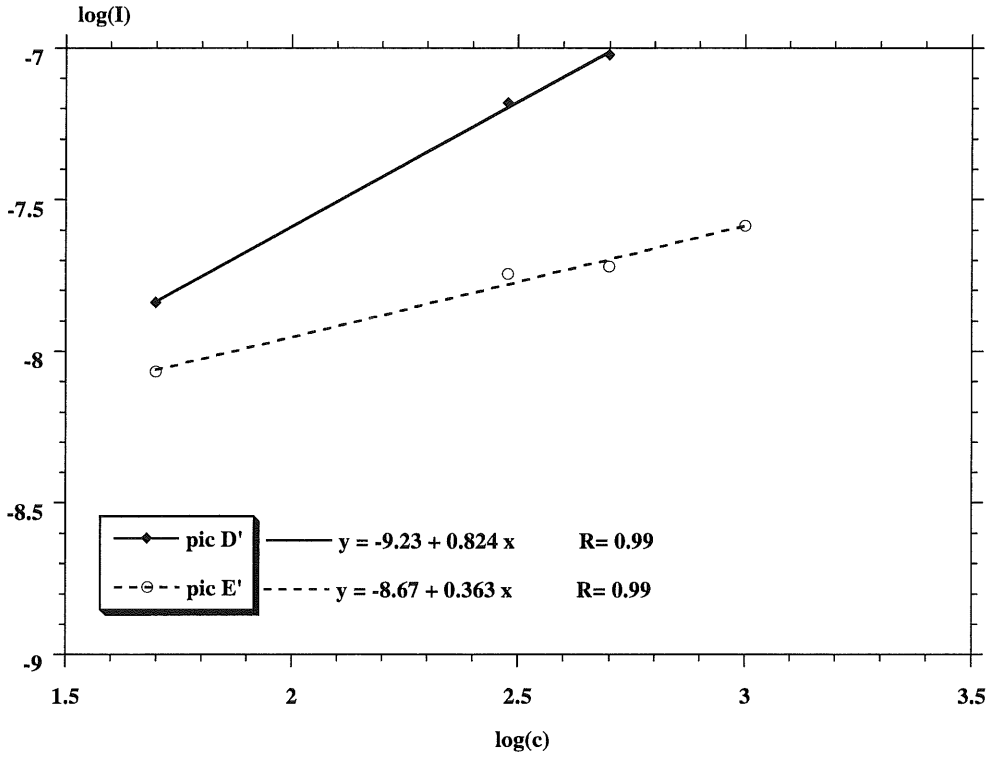


Figure III.3.f : Evolution de l'intensité des pics D' et E' en fonction de la teneur en Th^{4+} introduite. Poudres d'alumine préparées sous oxygène.

III.4. Discussion

Le mécanisme de thermoluminescence du pic D', établi à partir de nos expérimentations, est le suivant :

Sous l'effet de l'irradiation X :

Libération d'un trou d'électron $Cr_{Al}^{x} \rightarrow Cr_{Al}^{'} + h^{\circ}$

Piégeage de ce trou par un centre V^{3-} $V_{Al}^{'''} + h^{\circ} \rightarrow V_{Al}^{''}$

Lors du chauffage :

Dépiégeage du trou $V_{Al}^{''} \rightarrow V_{Al}^{'''} + h^{\circ}$

Recombinaison radiative

$$Cr_{Al}^{'} + h^{\circ} \rightarrow (Cr_{Al}^{x})^{*} \rightarrow Cr_{Al}^{x} + h\nu \ (695\,nm)$$

Le mécanisme du pic E' est analogue, mais le trou d'électron est piégé par un centre V^{-} selon

$$V_{Al}^{'} + h^{\circ} \rightarrow V_{Al}^{x}$$

III.4.1. L'énergie d'activation des pics D' et E'

Ce modèle est en accord avec tous nos résultats obtenus lors de l'étude de l'influence de l'atmosphère des traitements thermiques et de l'influence des dopants Mg^{2+}, Cr^{3+}, Th^{4+}. Le modèle du pic D' est également appuyé par les investigations de Lee et al. [LEE77] qui, par RPE, ont observé la transformation de $V_{Al}^{''}$ en $V_{Al}^{'''}$ vers 220°C au cours de la stimulation thermique d'une alumine préalablement irradiée.

Cependant, plusieurs incertitudes de grande importance subsistent, et les recherches menées sur ce sujet doivent être poursuivies afin de confirmer ou d'infirmer ce modèle.

Tout d'abord, la position des pics D' et E' n'est pas en concordance avec la profondeur des pièges V^{2-} et V^{x} (centres V^{3-} et V^{-} ayant piégé un trou). L'énergie d'activation des pics D' et E' vaut respectivement 1.2±0.2 eV [IAC93] et 1.8±0.1 eV [POK94]. La profondeur de piège du défaut $V_{Al}^{''}$ (pic D') doit donc être inférieure à celle de V_{al}^{x} du pic E' (ces défauts redeviennent $V_{Al}^{'''}$ et $V_{Al}^{'}$ après dépiégeage du trou lors de la stimulation thermique). Ce qui n'est pas possible puisque plus la charge des lacunes est négative, plus leur niveau d'énergie est élevé (figure III.4.a). L'énergie d'activation du pic D' (1.2±0.2 eV) est en assez bon accord avec le niveau d'énergie de $V_{Al}^{''}$ publié (1.5 eV). Mais en ce qui concerne le pic E', il faut

supposer que la proximité d'une impureté augmente le niveau d'énergie de piégeage. Etant donné la grande influence de Cr^{3+} sur ce pic, il se peut que le défaut piège soit en fait l'association $[V_{Al}^{'},Cr_{Al}^{x}]$.

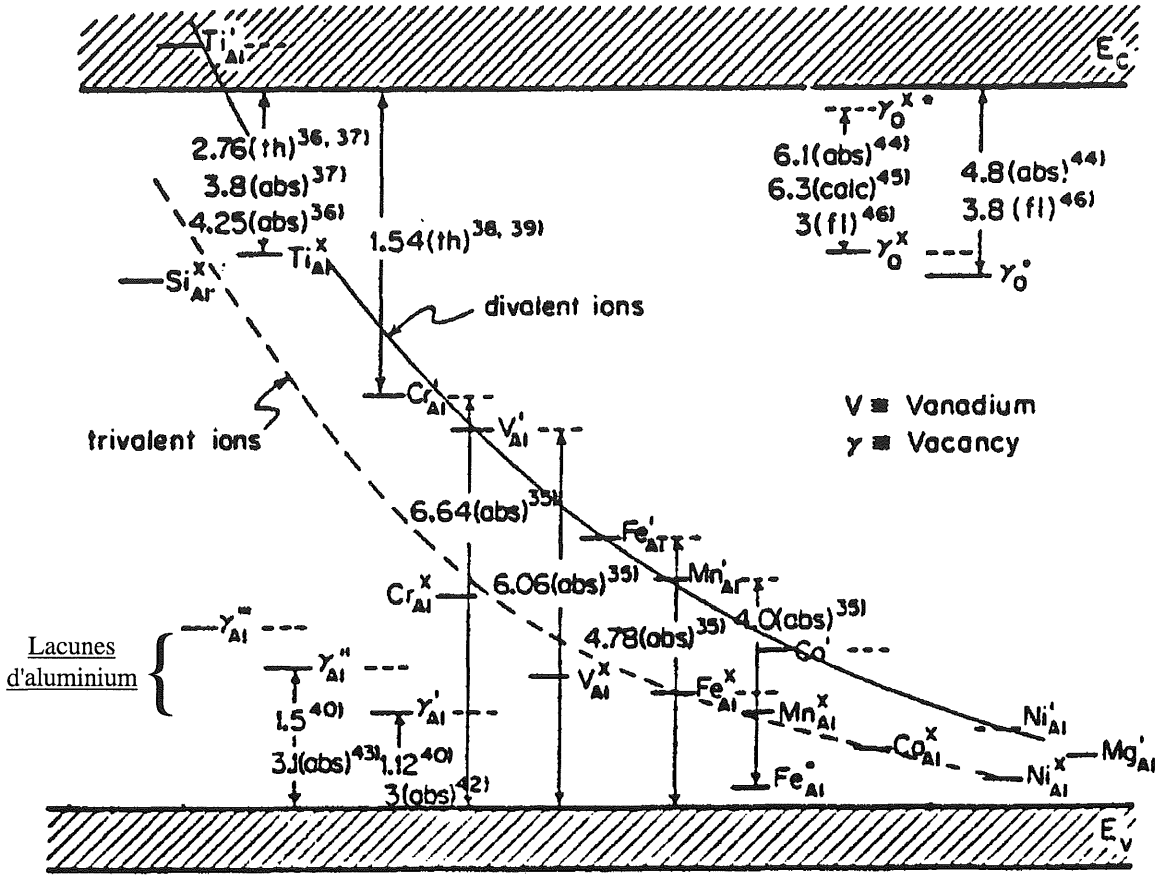


Figure III.4.a : Niveaux d'énergie de différents défauts dans l'alumine selon Kröger [KRO84].

III.4.2. Le profil du pic D'

D'après notre étude bibliographique, le pic D' existe dans pratiquement toutes les alumines. Les résultats publiés sur le comportement de ce pic en fonction des traitements et des dopants sont très controversés. Nous pouvons en fait distinguer deux types d'alumine :

	Type I	Type II
Centre de recombinaison	F^+ et/ou Cr^{3+}	F
Forme du pic	ordre 1	ordre 2

Les alumines du type I se caractérisent également par l'existence du pic B intense, dont l'émission principale est celle des centres F^+. Alors que pour des alumines du type II, le pic B' est largement plus intense que le pic B. Les centres de recombinaison de B' sont les centres F. Il semble que ces deux types d'alumine soient caractérisées par le rapport de concentration $[F]/[F^+]$ ou $[F]/[Cr^{3+}]$.

Le pic D' de nos alumines non dopées préparées sous balayage de N_2+O_2 augmente légèrement avec la pression partielle d'oxygène. Ce que nous avons interprété par l'augmentation des défauts pièges (lacunes d'aluminium). Il est dans ce cas du type I. L'émission est celle de Cr^{3+}. Dans la bibliographie, l'augmentation de l'intensité du pic D' a le plus souvent été obtenue par l'application d'une atmosphère fortement réductrice. Mais le pic est dans ce cas du type II et son évolution s'explique cette fois-ci par la création des centres F, centres de recombinaison. ***L'influence de l'atmosphère dépend donc de l'état initial des défauts ponctuels.***

La forme des pics est également différente. Le pic D' de type I est très légèrement allongé vers les basses températures alors que celui de type II est allongé vers les hautes températures. Plusieurs facteurs peuvent influencer le profil d'un pic de TL :

- l'existence d'un autre pic : D' serait en fait composé de deux pics lorsqu'il est du type II. Ceci paraît peu probable, étant donné que nous n'avons jamais observé d'épaulement, alors qu'il devrait exister des conditions où le rapport d'intensité des deux pics est modifié.
- la cinétique de dépiégeage/repiégeage des charges :

$$I = - dn/dt = s\, n^{\alpha} \exp(-E/k_B T)$$

où I = intensité de TL

s = facteur de fréquence

n = densité de niveaux pièges occupés

α = ordre de cinétique

E = barrière de potentiel

k_B = constante de Boltzmann

T = température

Cette équation, décrivant le phénomène de luminescence, permet de définir un ordre de cinétique. Celui-ci est compris entre 1 et 2. Son influence sur le profil d'un pic est schématisée sur la figure III.4.c. Par comparaison avec les deux types de pic D', nous constatons que le type I correspond à un ordre proche de 1 alors que le type II à un ordre proche de 2 (allongé vers les hautes températures).

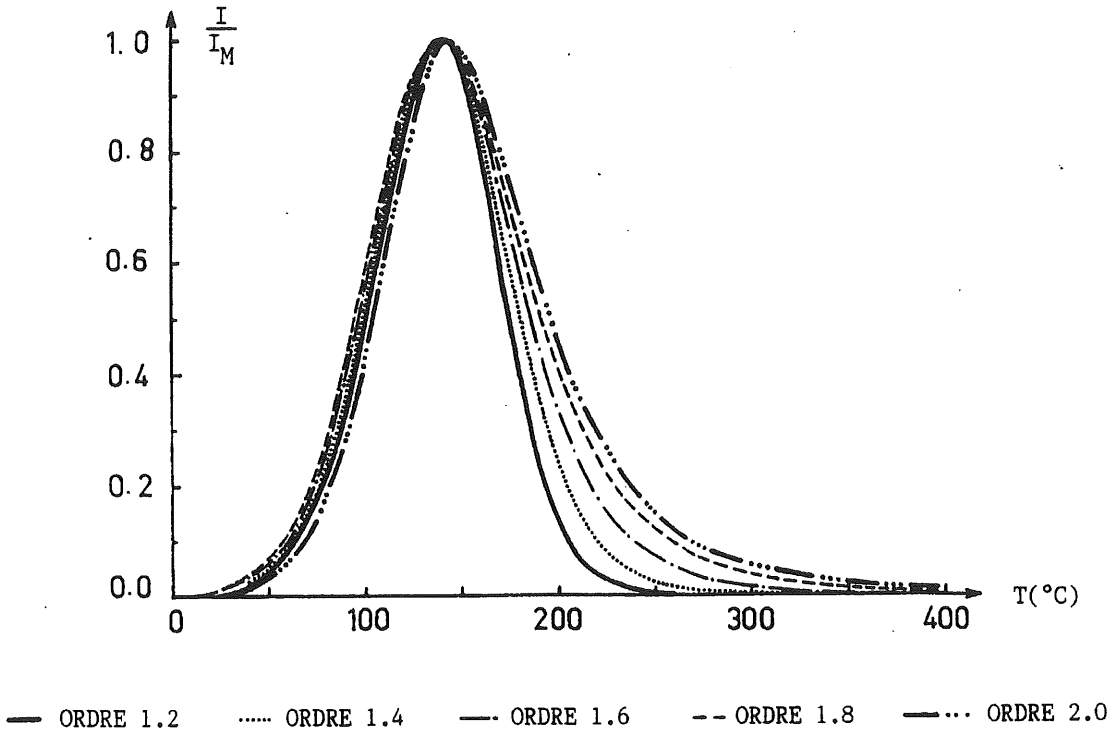


Figure III.4.c : Influence de l'ordre de cinétique sur le profil d'un pic de TL [ORL87].

Cet ordre de cinétique a une signification physique. L'ordre 1 correspond à un modèle de TL où l'on considère que toutes les charges dépiégées se recombinent aussitôt, alors que dans le cas de l'ordre 2, les probabilités de repiégeage et de recombinaison sont du même ordre de grandeur et les charges peuvent être repiégées et dépiégées plusieurs fois avant de se recombiner. Ce qui a pour conséquence d'allonger le pic vers les hautes températures. Une cinétique d'ordre 2 se rencontre dans les cristaux où les défauts pièges sont en surnombre comparés aux centres de recombinaison. Alors que dans une alumine de type I, la charge a beaucoup plus de chance de rencontrer un centre de recombinaison juste après dépiégeage.

Ceci signifierait que l'intensité du pic D' de type I est limitée par la concentration des défauts pièges, et celle des pics de type II par la concentration des centres de recombinaison (dans chaque cas l'intensité est limitée par l'espèce minoritaire). Ce qui est en accord avec notre hypothèse selon laquelle une atmosphère oxydante augmente l'intensité de D' (type I) par création de défauts pièges et une atmosphère réductrice celle de D' du type II par création de centres de recombinaison.

Remarquons que ces deux types d'alumine s'apparentent peut-être à celles qu'a défini Kröger, suite à ses investigations (voir chapitre I, § II.2). Si l'alumine contient en majorité des impuretés de charge 2+, défauts de type "donneurs", les lacunes d'oxygène (centres F) sont

prédominantes, ce qui correspondrait aux alumines de type I. Si elle contient en majorité des impuretés de charge 4+, défauts de type "accepteurs", les lacunes d'aluminium (centres V) sont prédominantes, ce qui correspondrait aux alumines de type II.

Nous avons observé ces deux formes. Toutes les alumines dopées ou non, préparées sous oxygène ou mélange azote-oxygène sont du type I (figure III.4.b), alors que celles préparées sous argon hydrogéné sont du type II. Dans les alumines non dopées de type I, l'intensité est contrôlée par la concentration des lacunes d'aluminium, centres pièges, qui augmente légèrement avec la pression partielle d'oxygène (chapitre III, § III.3). Le taux de Cr^{3+}, même s'il est affecté par l'atmosphère (réduction de Cr^{3+} en Cr^{2+} sous faible pression partielle d'oxygène dans l'azote) reste suffisamment important devant la concentration des lacunes d'aluminium. Par application d'une atmosphère plus réductrice ($Ar+H_2$), le profil de D' devient de type II. D'après nos remarques précédentes, cela signifie que l'intensité est maintenant limitée par la concentration des centres de recombinaison, c'est à dire Cr^{3+}. Le taux de chrome réduit est sans doute suffisamment important pour que Cr^{3+} devienne l'espèce minoritaire. Par rapport à une alumine préparée sous N_2 le taux de Cr^{3+} a diminué, et la concentration en lacunes d'aluminium est logiquement inférieure ou égale. L'intensité devrait donc être plus faible. Ce qui n'est pas le cas (figure I.1.c). Un autre phénomène peut expliquer un changement de profil : le changement de mécanisme de luminescence. D'après la description que nous avons faite des deux types d'alumine, nos alumines de type II semblent se trouver à la transition entre les deux formes. Autrement dit, elles sont un point intermédiaire entre les alumines où Cr^{3+} est dominant devant les centres F (type I), et celles où F devient prédominant (type II). Point intermédiaire dans le sens où elles ont la forme II mais il y a encore suffisamment de Cr^{3+} pour que seule cette émission soit détectée et non celle des centres F. Les centres F peuvent cependant déjà jouer un rôle, mais leur émission (420 nm) se situant exactement dans une bande d'absorption de Cr^{3+}, aucune longueur d'onde à 420 nm n'est mesurée. Celle-ci excite le chrome qui émet à son tour. Ainsi dans nos alumines de type II, un mécanisme d'émission viendrait s'ajouter :

$$F^* + Cr^{3+} \rightarrow F + h\nu(420) + Cr^{3+} \rightarrow F + (Cr^{3+})^* \rightarrow F + Cr^{3+} + h\nu(695)$$

Ceci expliquerait le changement de profil du pic, sans que nous détections l'émission de F. La conjugaison des deux mécanismes d'émission augmenterait la probabilité de recombinaison radiative et par conséquent expliquerait que l'alumine non dopée préparée sous $Ar+H_2$ soit plus intense (pour D') que celle préparée sous N_2. Il en est de même pour les poudres dopées

au thorium qui sont plus intenses lorsqu'elles sont préparées sous $Ar+H_2$ que sous O_2. La concentration des lacunes d'aluminium étant fixée dans les deux cas par l'ajout de Th^{4+}, la différence de forme et d'intensité en fonction de l'atmosphère dépendrait de ce mécanisme supplémentaire qui fait intervenir les centres F.

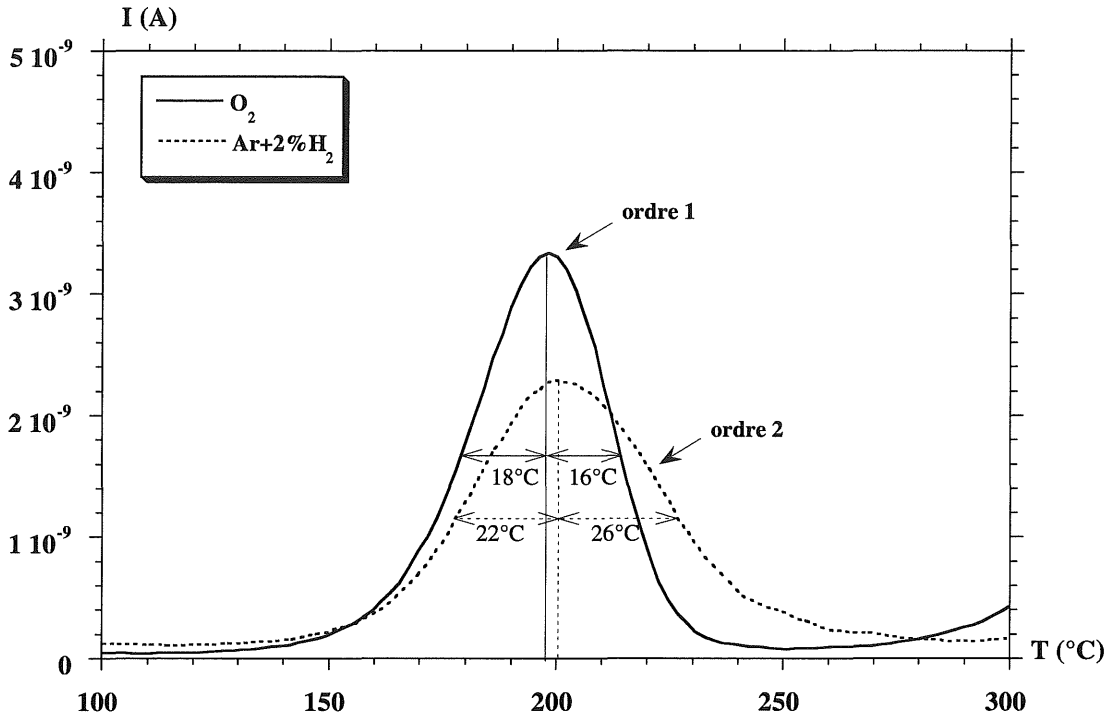


Figure III.4.b : Courbes de thermoluminescence d'alumines non dopées préparées sous différentes atmosphères, présentant les deux formes du pic D'.

Un problème très délicat reste à résoudre. Jusqu'ici, deux processus ont été proposés pour expliquer l'émission des centres F :

$$F^+ + e^- \rightarrow (F)^* \rightarrow F + h\nu\,(420\,nm) \qquad (1)$$

ou

$$(F^+)^* + F \rightarrow F^+ + (F)^* \rightarrow F^+ + F + h\nu\,(420\,nm) \qquad (2)$$

Le mécanisme (1) fait intervenir le transport d'électrons. Or notre modèle suppose au contraire le transport de trous. Comment expliquer alors l'émission des centres F dans les alumines de type II ? Pour interpréter la présence simultanée des bandes d'émission de F et F^+ pour le pic B (autre piège à trou), Kortov et al. ont proposé un mécanisme par transfert d'énergie selon (2). Il est cependant peu probable que le rendement de ce transfert soit de 100 %, nous devrions donc détecter simultanément les émissions à 320 et 420 nm. Ce qui n'est pas le cas.

En supposant le mécanisme (1) le seul possible, et du fait que ce pic est associé à un pic d'exoémission électronique intense (émission d'électrons), certains auteurs pensent que ce pic est du à un piège à électron [BIN97]. Nous serions donc contraints de revoir notre modèle et d'imaginer que les lacunes d'aluminium puissent piéger des électrons. Ce qui n'est pas compatible avec leur niveau d'énergie situé près de la bande de valence. Sauf s'il s'agit, une fois encore, de lacunes d'aluminium entourées d'un autre type de défaut, l'association devenant piège à électron.

Si maintenant nous supposons qu'il s'agit bien de pièges à trou, il faut considérer le mécanisme de recombinaison suivant :

$$F^- + h^+ \rightarrow (F)^* \rightarrow F + h\nu\,(420\,nm)$$

L'existence des centres F^- a été envisagée par quelques auteurs [STA94][KOT95]. Il semble, d'après des simulations numériques, que ces défauts puissent exister et que leur niveau d'énergie se situerait bien dans la bande interdite. Ils n'ont cependant pas encore été mis en évidence expérimentalement, et les auteurs supposent que ces centres ne sont pas stables au dessus de la température ambiante.

Des études complémentaires sont donc à envisager. Un raisonnement à partir des défauts simples (lacune ou impureté isolée) ne permet pas de répondre à toutes les questions. La compréhension de ces phénomènes exigera peut-être une meilleure connaissance des défauts complexes, c'est à dire des associations de défauts.

D'une manière générale, la caractérisation des défauts ponctuels par thermoluminescence nous conduit à distinguer principalement deux types d'alumine. Il existe d'une part des alumines (A) où les défauts prédominants sont les impuretés de charge 2+ et les lacunes d'oxygène V_O^x (centres F), d'autre part des alumines (B) où les impuretés de charge 4+ et les lacunes d'aluminium V_{Al} (centres V) prédominent. Le passage d'un type à l'autre peut s'effectuer par dopage et par traitement thermique sous atmosphère contrôlée. En thermoluminescence, cela se traduit par un changement de mécanisme de recombinaison. Lorsque les centres F sont en forte concentration, seule leur émission est détectée. Si ce n'est pas le cas, l'émission mesurée est celle des ions Cr^{3+} et/ou des centres F^+.

Dans nos expérimentations nous n'avons pas rencontré le premier cas cité. Toutes nos alumines présentent la luminescence du chrome. Cependant, par traitement thermique sous atmosphère réductrice, nous obtenons des produits dont les caractéristiques se

rapprochent des alumines A. Les centres F deviennent centres de recombinaison mais leur émission n'est pas détectée car elle est absorbée par les impuretés Cr^{3+}. Ce qui a pour conséquence de modifier le profil du pic D'. Un traitement thermique sous atmosphère plus fortement réductrice conduirait sans doute à des alumines de type A.

Enfin soulignons qu'une meilleure connaissance des associations de défauts dans l'alumine permettront certainement dans l'avenir d'approfondir notre compréhension des phénomènes de luminescence.

IV. APPLICATION A LA DOSIMETRIE

IV.1. Choix de l'alumine

L'objectif de cette partie est de confronter la sensibilité de nos poudres à celles déjà utilisées. Il s'agit d'analyser succinctement l'intérêt d'une éventuelle étude complète de leurs propriétés dosimétriques : gamme de dose mesurable, réponse en fonction de l'énergie d'excitation, stabilité des pics en fonction du temps et de l'exposition à la lumière (« fading »).

Deux alumines déjà utilisées nous intéressent particulièrement : une poudre d'alumine commercialisée par la société Desmarquest actuellement employée pour la mise au point des tissus dosimétriques [ALE89], et une alumine dite dopée au carbone. Cette dernière est la seule commercialisée (sous le nom TLD-800) spécifiquement pour la dosimétrie par TL. Elle a été développée récemment par Akselrod et Kortov [AKS93] en Russie.

Parmi nos poudres, nous avons sélectionné les deux plus intenses : l'alumine dopée avec 500 ppm de thorium et préparée sous Ar+2%H_2, et celle codopée 50 ppm Mg + 500 ppm Th traitée sous oxygène. Les courbes de TL de ces quatre poudres, après irradiation X de dose 18 Gy, sont comparées sur la figure IV.1.a.

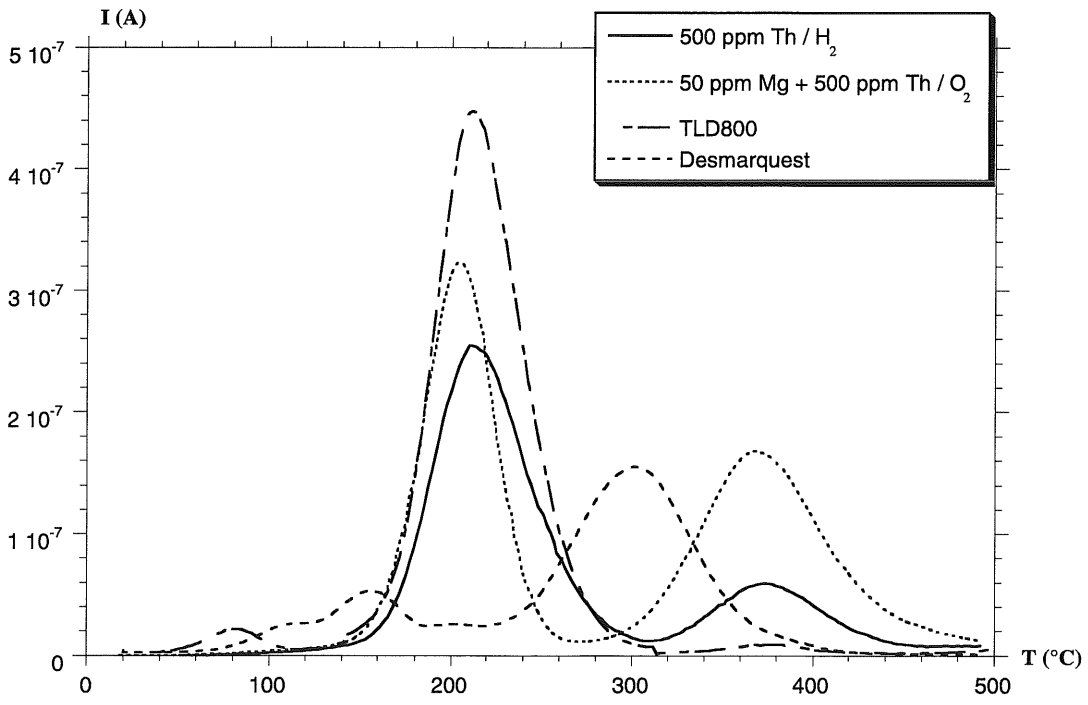


Figure IV.1.a : Courbes de TL de quatre poudres d'alumine de forte sensibilité (pour 1 mg).

Il est très intéressant de constater que le pic dosimétrique de TLD-800, déjà utilisé, est le même que notre pic D' intensifié par dopage au thorium. D'ailleurs les deux courbes sont très proches. Cette poudre est fabriquée par broyage de monocristaux de très forte sensibilité. Ces monocristaux sont synthétisés sous atmosphère fortement réductrice. Selon les auteurs, le carbone ajouté se trouve réduit sous la forme C^{2+}, ce qui contribuerait à la formation des centres F qui émettent. D'après Oster et al. [OST94], les émissions à 310 nm (F^+) et 700 nm (Cr^{3+}) des alumines pures sont remplacées par celle de F (420 nm) sous l'effet de l'ajout de C.

Le débat est toujours ouvert en ce qui concerne les centres de piégeage. Akselrod et Kortov ont suggéré que le carbone tenait ce rôle [AKS90] mais cela nous semble peu probable, vus les résultats semblables que nous obtenons avec un procédé de fabrication complètement différent. D'après notre étude nous supposons que ce produit contient également des cations 4+ responsables de la formation des centres $V^{\equiv}$.

L'alumine Desmarquest, probablement moins pure, se distingue par la position de ses pics. Celui situé vers 300°C, utilisé pour mesurer les doses de rayonnement, est deux fois moins intense que le pic D' de nos alumines ; ce qui n'est en réalité pas trop gênant étant donné qu'une réelle amélioration est obtenue par un changement d'un facteur 10. Cette poudre présente par contre l'inconvénient majeur d'être hétérogène. Son procédé de fabrication n'est pas prévu pour ce genre d'application spécifique et par conséquent les performances de cette poudre sont très irrégulières d'un lot à l'autre.

IV.2. Réponse dosimétrique

La figure IV.2 présente l'intensité des pics D' et E' en fonction de la dose d'irradiation X. La source que nous utilisons ne permet pas de délivrer des doses inférieures à 0.8 Gy. Nous avons donc prolongé les parties linéaires, le bruit de fond se situant vers 10^{-9} A.

Les deux poudres préparées au laboratoire ont un comportement similaire. Une partie linéaire s'étend jusqu'à 20 Gy. A 100 Gy le signal sature. L'alumine TLD800 atteint sa dose de saturation beaucoup plus tôt, vers 5 Gy environ. En revanche, sa gamme de dose mesurable descend beaucoup plus bas. Il semble que la dose minimale soit environ 10^{-2} Gy, mais il nous manque quelques points pour connaître la pente de la partie linéaire. Ce produit est donc plus sensible. Nous avons toutefois détecté un comportement étonnant lors des premières irradiations. L'intensité du pic dosimétrique (D') décroit avec le nombre de mesure de TL, à dose d'irradiation constante. Après cinq cycles d'irradiation/TL avec le même échantillon,

l'intensité est divisée par deux et atteint un niveau stable. Le signal est ensuite reproductible. Les mesures effectuées à différentes doses de la figure IV.2 ont suivies cette étape de stabilisation de la réponse. Des essais sur plusieurs dépôts de poudre ont confirmé ce comportement. Les cycles de chauffage de TL (à 500°C) ne sont pas responsables, il semblerait plutôt que ce soit l'irradiation. N'ayant pas observé ce genre de phénomène parasite sur nos poudres, nous n'avons pas approfondi cette étude, mais cela montre que l'utilisation de cette poudre exige beaucoup de précautions.

Un autre inconvénient connu de cette alumine est son « fading » optique important. Azorin et al. [AZO93] ont mesuré la perte d'intensité à 95% après 5 heures d'exposition à la lumière (300 lux), de 10% après un mois lorsqu'elle est conservée dans le noir. Les trois poudres dont nous avons mesuré la gamme dosimétrique ont été irradiées (RX, 18 Gy). La TL a été mesurée seulement 48 heures après, temps pendant lequel les poudres sont restées dans le laboratoire, non protégées de la lumière, toutes dans les mêmes conditions. L'intensité du pic D' est dix fois plus faible pour l'alumine dopée au thorium, 13 fois pour l'alumine codopée au magnésium et thorium, 75 fois pour l'alumine TLD800. Le pic E', un peu plus stable du fait de la profondeur des pièges a diminué d'un rapport 8, pour nos poudres (le pic E' de TLD800 est dans tous les cas très faible). Le fading, très grand pour TLD 800, est un facteur de choix important lors de toute étude de propriété dosimétrique [MOS93].

En ce qui concerne nos alumines, précisons certains points sur l'aspect radioactif du thorium. Cet élément, dont l'isotope le plus stable est ^{232}Th, est émetteur de particules α et β^-. Il en découle principalement deux inconvénients. Le premier concerne la sécurité du porteur de ce dosimètre, mais nous avons vérifié à l'aide d'un compteur Geiger que les alumines dopées au thorium ne sont pas radioactives. Les concentrations sont trop faibles. Le deuxième inconvénient concerne la production de ces alumines. Le nitrate de thorium, même s'il est faiblement radioactif, est à manipuler avec quelques précautions, de manière à ne pas l'ingérer.

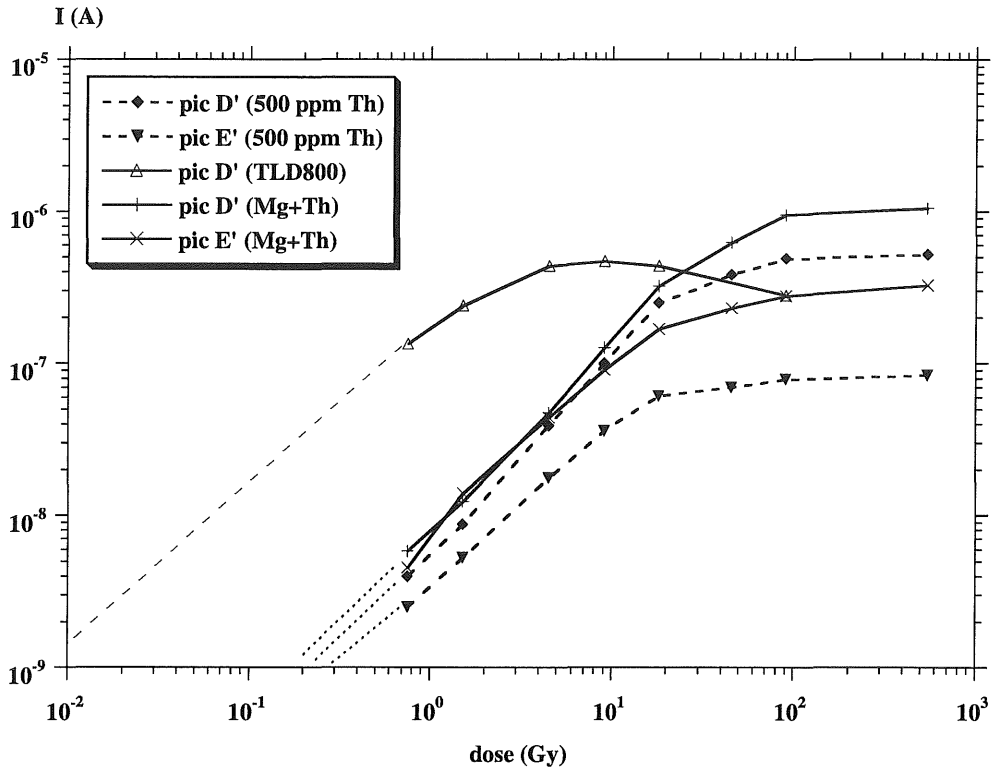


Figure IV.2 : Réponse dosimétrique des quatre alumines sélectionnées.

IV.3. Dosimétrie des neutrons

L'alumine n'est pas sensible aux neutrons. Pourtant, de l'avis d'utilisateurs (Etablissement Technique de l'Armement) il serait très intéressant de pouvoir faire de la dosimétrie de neutrons thermiques par thermoluminescence. L'objet de cette partie de l'étude est d'essayer de sensibiliser l'alumine aux flux de neutrons. L'idée de base est de doper au gadolinium Gd^{3+}, cet élément émet un rayonnement γ lorsqu'il se trouve dans un champ neutronique. D'autres éléments ont cette propriété mais celui-ci possède une grande section efficace. Le rayonnement γ ainsi émis pourrait ensuite déclencher le mécanisme habituel de thermoluminescence. Le gadolinium jouerait uniquement le rôle de "transformateur" neutron/γ.

Une série de poudres a été synthétisée par le procédé habituel : imprégnation d'alumine γ par une solution de nitrate de gadolinium, séchage, calcination à 600°C et traitement thermique à 1450°C/2h sous atmosphère contrôlée. Les alumines préparées sont répertoriées ci-dessous :

- non dopée / O_2
- 100 ppm Gd / O_2 et 100 ppm Gd / Ar+2%H_2
- 500 ppm Gd / O_2
- 1000 ppm Gd / O_2
- 10000 ppm Gd / O_2 et 10000 ppm Gd / Ar+2%H_2
- 50000 ppm Gd / O_2
- 500 ppm Gd +100 ppm Cr / O_2
- 500 ppm Gd +100 ppm Th / O_2
- 10000 ppm Gd +100 ppm Cr / O_2

Ces poudres ont été irradiées en sortie du réacteur SILENE installé à Valduc (France). Il s'agit d'un réacteur à combustible liquide (solution fissile de nitrate d'uranyle), construit par l'Institut de Protection et de Sureté Nucléaire du CEA, qui délivre en même temps un rayonnement γ et un flux de neutrons (champ mixte). Un premier lot de poudre a reçu une dose de neutrons de 12 Gy et une dose gamma de 0.97 Gy. Aucune réponse en TL n'a été mesurée. La deuxième irradiation a été réalisée "à cœur nu", c'est à dire directement en sortie du réacteur, configuration où les doses sont maximales mais malheureusement inconnues. Les courbes de TL obtenues sont présentées sur les figures IV.3.a et IV.3.b. Nous retrouvons les pics classiques de l'alumine : D', E et E'. L'intensité de tous les pics augmente avec le taux de dopage. La TL de ces poudres a également été mesurée après irradiation X, dans nos conditions habituelles (18 Gy). Pour chaque poudre, l'allure des courbes de TL est exactement la même après irradiation X qu'après exposition au champ mixte. Les pics et les rapports d'intensité entre pics sont conservés.

Il est encourageant de constater qu'un signal de TL est mesurable après irradiation en champ mixte. Malheureusement il est impossible de dissocier le rayonnement γ du faisceau de neutron. Or le rayonnement γ a un effet comparable aux rayons X même s'il est moins énergétique. Il est donc difficile de savoir si la TL mesurée est due uniquement à l'irradiation γ incidente, ou si une partie de cette intensité est due aux neutrons transformés en γ par le gadolinium. Des essais supplémentaires sont à l'étude :

- afin de connaître la sensibilité des poudres après irradiation γ seule,
- le rapport γ/neutron peut être modifié par intercalage d'écrans (de plomb par exemple) entre le réacteur et l'échantillon. Des mesures devraient ainsi permettre de séparer les deux effets cités plus haut.

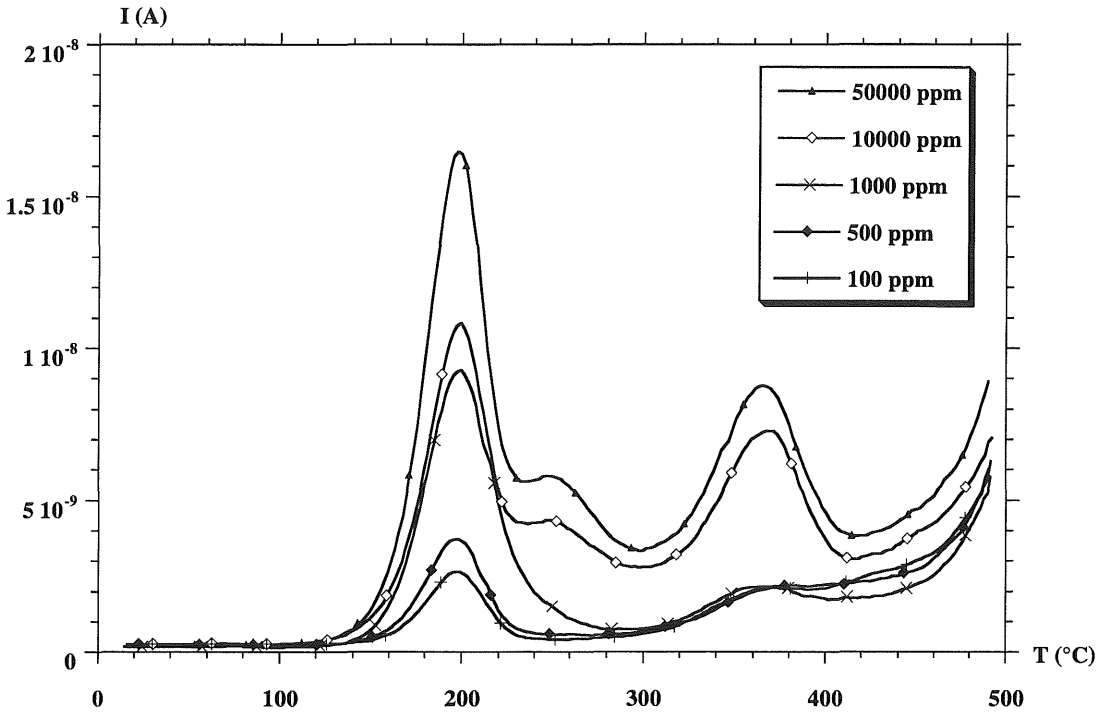


Figure IV.3.a : Courbes de TL après irradiation en champ mixte de poudres d'alumine dopées au gadolinium, préparées sous O_2.

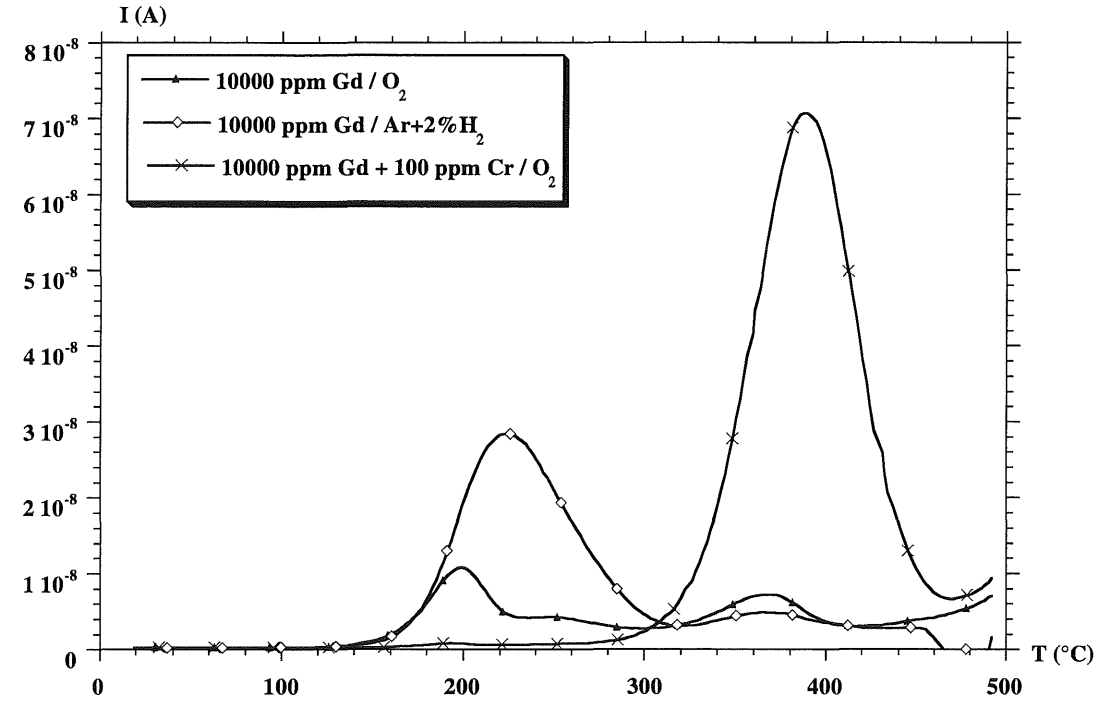


Figure IV.3.b : Courbes de TL après irradiation en champ mixte de poudres d'alumine dopées au gadolinium.

IV.4. Conclusion

La sensibilité de nos poudres est légèrement moins bonne que celle du dosimètre TLD800. La gamme de dose de rayonnement X mesurable s'étend de 0.2 Gy à 50 Gy environ avec notre poudre, et de 0.01 Gy à 5 Gy avec TLD800. Plusieurs axes de recherche sont envisageables afin d'améliorer ces propriétés. D'après notre modèle de mécanisme de TL, l'intensification du pic D' de l'alumine est réalisable par création de centres de type V, par ajout de cations de charge 4+. Notre procédé nous limite à l'utilisation de Th^{4+} dont la solubilité est relativement rapidement atteinte. Mais l'introduction de Ti^{4+} par exemple, de taille inférieure (rayon ionique de 0.75 Å au lieu de 1.08 Å pour Th^{4+}, celui de Al^{3+} vaut 0.53 Å), permettrait probablement d'atteindre des concentrations plus importantes. L'emploi du thorium, dont des isotopes sont radioactifs, pourrait en outre se révéler délicat dans le cadre de manipulations à l'echelle industrielle.

La recherche de la température optimale de synthèse des poudres dopées est également à compléter. Notre souci étant avant tout d'essayer de mieux comprendre l'effet de chaque dopant, nous n'avons pas optimisé tous les paramètres. Traiter les poudres à plus haute température peut être un moyen d'augmenter la solubilité des dopants.

D'autre part, le processus de TL est loin d'être élucidé dans sa globalité. Des études complémentaires sur des monocristaux d'alumine sont actuellement engagées au LPES-CRESA et peuvent ouvrir de nouveaux horizons grace à une meilleur compréhension des phénomènes.

La sensibilité n'est pas le seul critère de choix d'un dosimètre. Le développement de l'alumine TLD800 est freiné par un inconvénient majeur : le "fading" optique. Le pic D' n'est pas du tout stable lorsque le dosimètre est exposé à la lumière. Sur ce point nos alumines présentent de meilleures caractéristiques. De plus, nous avons la possibilité d'utiliser le pic E' qui est plus stable puisque sa profondeur de piège est plus grande.

Enfin, la plus grande avancée de notre étude se situe peut-être au niveau de la mise au point du procédé. Celui-ci est maintenant assez bien maîtrisé à l'échelle du laboratoire. Les paramètres à contrôler sont connus. La reproductibilité des poudres est assurée. Ce qui constitue une base solide pour toute étude ultérieure, ou pour tout développement annexe tel que nous l'avons par exemple engagé pour la dosimétrie des neutrons.

CHAPITRE IV

APTITUDE AU FRITTAGE DES POUDRES D'ALUMINE α

Nous l'avons souligné au chapitre I, les défauts ponctuels agissent directement sur la vitesse de densification via les mécanismes de diffusion de matière. C'est pourquoi il est intéressant d'analyser le comportement au frittage de nos poudres d'alumine que nous savons différentes par la nature et la teneur des défauts à l'échelle atomique.

Dans ce chapitre nous rappellerons d'abord quelques notions élémentaires : la force motrice du frittage, les différents stades au cours de la densification, les lois de retrait dictées par le modèle des deux sphères. Nous présenterons ensuite l'étude réalisée sur l'influence de l'atmosphère de préparation des poudres sur leur aptitude au frittage. Dans le but d'interpréter ces résultats, nous balaierons les principaux résultats reportés dans la littérature sur l'influence des dopages et de l'atmosphère de frittage. Nous nous apercevrons à cette occasion que d'une part les résultats sont souvent contradictoires ou inexpliqués, et d'autre part que notre approche qui consiste à agir sur la poudre via l'atmosphère de préparation est très originale. Des hypothèses portant sur l'effet des défauts ponctuels et sur l'espèce limitante seront avancées.

L'effet du dopage sera également présenté mais le comportement au frittage de ces poudres sera expliqué uniquement par des différences de microstructure des poudres engendrées par le procédé de dopage.

I. LE FRITTAGE

I.1. La force motrice du frittage

Les matériaux céramiques ne peuvent pas être mis en forme par les procédés métallurgiques classiques, tels que le coulage, à cause de leurs hautes températures de fusion. Un produit céramique est donc conçu en une succession d'étapes : préparation de la poudre, mise en forme et traitement thermique. Le traitement thermique permet de consolider la pièce sans passer par la fusion totale. Si une partie de la matière atteint le point de fusion on parlera de frittage en phase liquide. Ce ne sera pas notre cas.

La densité de la pièce augmente au cours de la cuisson par retrait volumique. La force motrice qui provoque cette densification est la tension superficielle. D'un point de vue thermodynamique, nous pouvons dire que le système tend vers une diminution de son énergie libre par réduction de sa surface. Prenons deux cas extrêmes : les monocristaux où les interfaces solide-solide et solide-gaz sont minimisées, et la pièce céramique crue (comprimé

de poudre) où ces interfaces sont au contraire très grandes. Le frittage conduira à un système intermédiaire.

La réduction de la surface du système peut se faire par soudage des grains ou par grossissement. Dans la réalité ces deux phénomènes coexistent au cours du traitement thermique. Dans les deux cas, de la matière se déplace lorsque l'agitation thermique est suffisante.

I.2. Les différents stades du frittage

Suivant le procédé de mise en forme, les comprimés ont une densité relative comprise entre 40 et 60%, soit 40 à 60% de porosité. Au cours du traitement thermique la densité augmente et tend vers la densité théorique (3.98 g/cm^3 pour Al_2O_3). En fonction de cette densité, on distingue souvent quatre stades (figure I.2) :

1. Réorganisation succincte de l'empilement des grains par glissement. S'il n'y a pas de phase liquide ce stade est peu important.

2. *0.5<d<0.65 :* formation des liaisons entre les grains. Les particules gardent leur individualité mais le compact possède une certaine tenue mécanique. Un réseau de pores ouverts sur l'extérieur s'est formé.

3. *0.65<d<0.9 :* pendant ce stade la densification est importante. Le réseau de porosité cylindrique et interconnectée diminue de volume jusqu'à l'obtention de pores sphériques et isolés. La porosité ouverte est éliminée.

4. *d>0.92 :* la porosité maintenant fermée doit être éliminée.

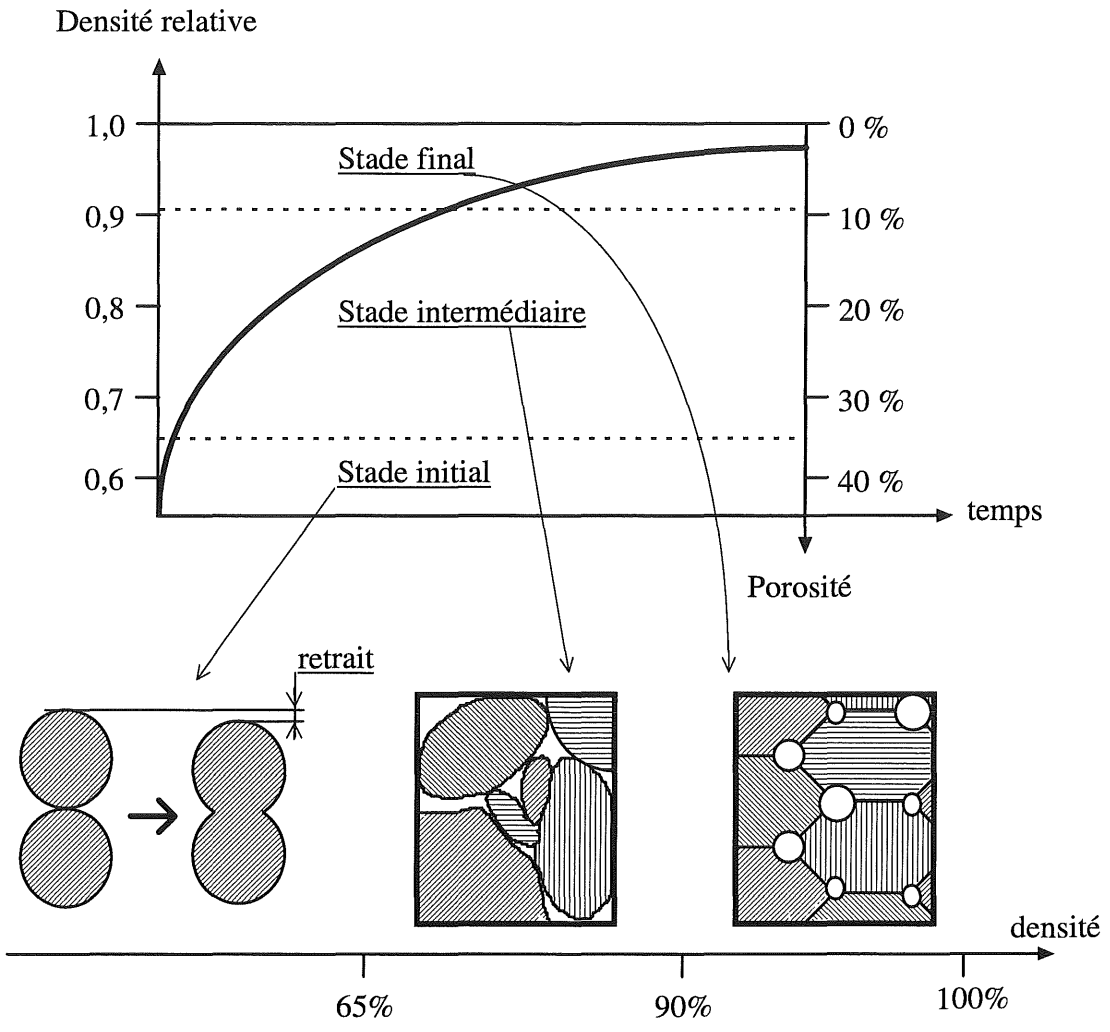


Figure I.2 : Les différents stades du frittage.

I.3. Lois de retrait

Sous une surface convexe d'un grain, la matière est en compression, créant une différence de potentiel chimique par rapport aux surfaces concaves. La matière va donc diffuser des grains vers les points de contact formant un pont. Différents mécanismes de transport peuvent être définis suivant le chemin de diffusion et son point de départ : figure I.3.

Quatre chemins sont possibles :

- par le volume (réseau de l'alumine),
- par la surface,
- par les joints de grains,
- par la voie gazeuse.

Trois points de départ de la migration sont possibles :

- depuis le volume,
- depuis la surface,
- depuis les joints de grains.

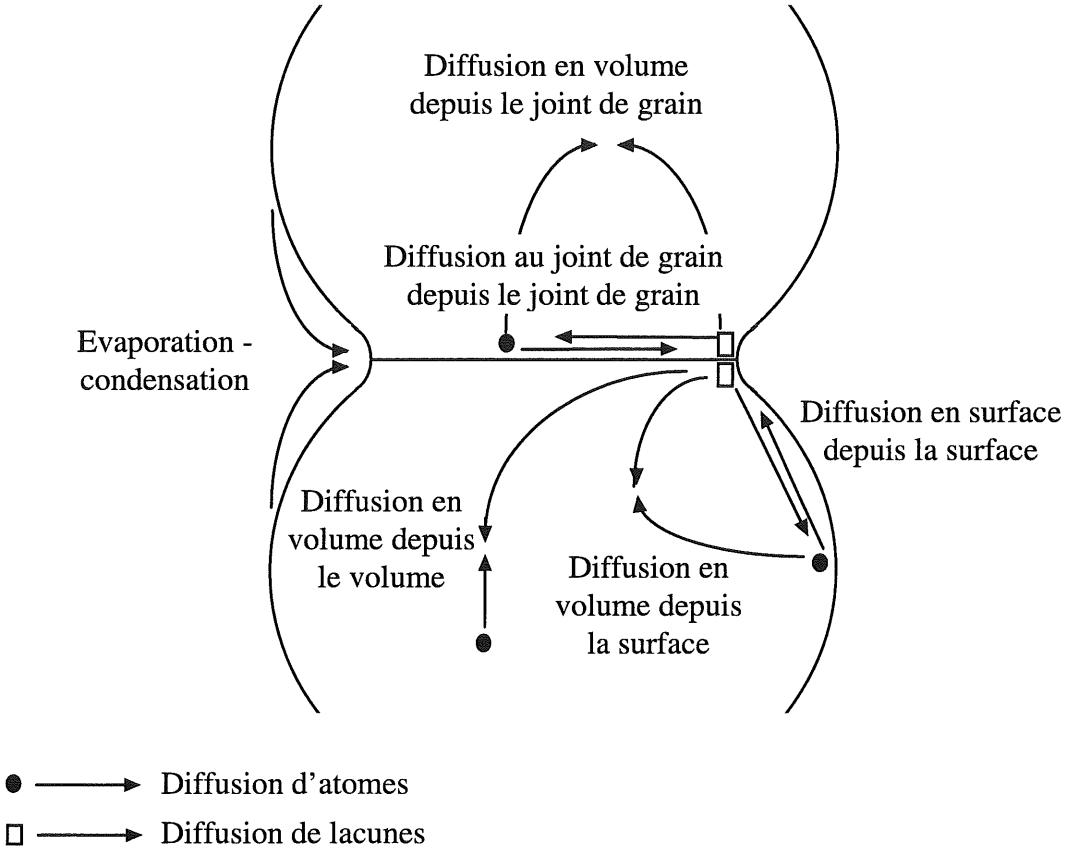


Figure I.3 : Les différents mécanismes de transport de matière intervenant lors du frittage.

La microstructure de l'échantillon évoluera différemment suivant le processus de transport. Par exemple si la matière vient de la surface des grains, le matériau se consolide sans que les grains se rapprochent, il s'agit alors de coalescence à densité constante ; alors que si la matière vient des joints de grains pour s'étaler vers les ponts, les particules se rapprochent, il y a à la fois consolidation et retrait. C'est ce mécanisme qu'il faut privilégier pour optimiser un frittage. Toutefois le grossissement de grain est inévitable, et il y a forcément compétition entre ces deux phénomènes : croissance de grain et densification.

- la croissance de grains ne doit pas se faire au détriment de la densification

- la croissance de grains va déterminer l'homogénéité du matériau final.

L'écriture des flux de matière débouche sur des lois du type $y^n r^m = kt$ [BER93]

où $y = \Delta L/L_0$ = retrait de l'échantillon

r = rayon des grains

t = temps

k= constante

Parmi les mécanismes illustrés figure I.3, seules la diffusion en volume et celle aux joints de grains partant des joints de grains débouchent sur du retrait. Deux lois, tirées du modèle des sphères sécantes à partir d'équations de flux de matière [BER93] peuvent donc s'appliquer à notre cas :

Diffusion en volume : $$\frac{\Delta L}{L_0} = \left(\frac{16 \Pi D \gamma_{sv} \Omega}{r^3 RT} \right)^{1/2} t^{1/2}$$

Diffusion aux joints de grains : $$\frac{\Delta L}{L_0} = \left(\frac{3 \delta_j D_j \gamma_{sv} \Omega}{4 r^4 RT} \right)^{1/3} t^{1/3}$$

où D = coefficient de diffusion volumique

D_j = coefficient de diffusion le long des joints de grains

γ_{sv} = tension superficielle solide-vapeur

Ω = volume molaire

R = constante des gaz parfait

T = température

r = rayon des grains

δ_j = épaisseur d'un joint de grain

Quatre facteurs importants ressortent de ces lois :

* *<u>la température et le temps</u>* qui déterminent bien évidemment le cycle de cuisson.
* *<u>le rayon des grains :</u>* celui-ci croît toujours au cours de la montée en température. Toute étude rigoureuse et complète du comportement au frittage impliquera le tracé de la densité (ou retrait) en fonction de la taille des grains. Ce travail est très long et nécessite l'analyse

d'un grand nombre d'échantillons. De plus il n'entre pas vraiment dans l'intérêt de notre sujet.

* *les coefficients de diffusion* : c'est à travers ce facteur qu'interviennent les défauts ponctuels. Augmenter le coefficient de diffusion par la création de défauts ponctuels accélère la densification.

I.4. L'analyse dilatométrique

L'analyse dilatométrique consiste à mesurer une dimension d'un comprimé en fonction de la température au cours d'un cycle thermique. C'est le principal outil de toute étude de frittage.

Préparation des échantillons :

Les comprimés sont obtenus par pressage uniaxial. 0.8 g de poudre d'alumine sont pressées à 40 MPa dans une matrice carrée (10x9.5 mm). Aucun ajout de pressage (plastifiant) n'a été employé.

La densité à vert est mesurée à partir de la masse du comprimé et de ses dimensions. Toutes les densités seront exprimées en valeur relative par rapport à la densité théorique de l'alumine (3.98 g/cm^3).

Le dilatomètre :

Le dilatomètre utilisé est un Adamel DI-24 équipé pour atteindre une température maximale de 1600°C. L'échantillon est placé sur un support horizontal, maintenu en contact contre une butée par un poussoir exerçant une force d'environ 50 cN. Le poussoir et le support sont en alumine. Un capteur de déplacement inductif placé à l'autre extrémité du poussoir mesure les variations de la longueur ΔL de l'échantillon. La sensibilité de mesure est estimée à 0.05 µm.

Les analyses ont été réalisées sous balayage d'azote avec une vitesse de montée en température de 2°C/min et un palier de 15 minutes à 1600°C. Une courbe dilatométrique typique est présentée figure I.4. Elle permet de déterminer la température de début de frittage et la vitesse de retrait.

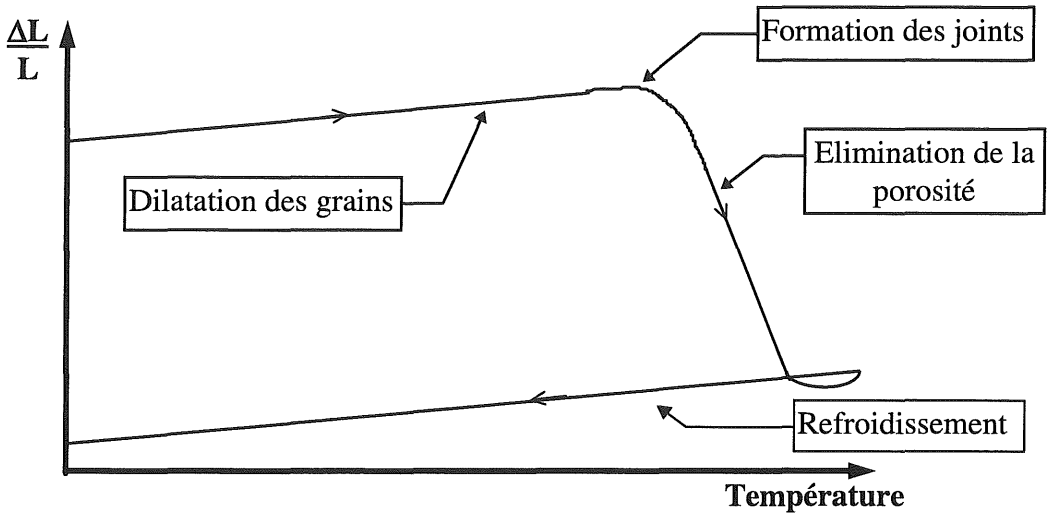


Figure I.4 : Courbe dilatométrique d'un comprimé de poudre.

II. INFLUENCE DE L'ATMOSPHERE DE PREPARATION DES POUDRES

II.1. Résultats de dilatométrie

Des poudres d'alumine α ont été synthétisées par traitement thermique de l'alumine γ sous différentes atmosphères : O_2, N_2, Ar, Ar+2%H_2, Ar+5%H_2. Le cycle thermique est toujours le même : chauffage à 1450°C à la vitesse de 5 °C par minute, palier de deux heures puis refroidissement à la vitesse de 5 °C par minute. Notons que cette température a été choisie par rapport aux propriétés de thermoluminescence, puisque nous avons vu que dans ces conditions le signal de TL est suffisamment intense pour être exploitable. En revanche ce ne sont pas les conditions optimales pour le frittage. A cette température des ponts sont déjà formés aux points de contact dans le lit de poudre, créant des agrégats fortement liés et apportant une porosité beaucoup plus grande que si les ponts se forment dans un comprimé où l'empilement est plus compact. Ceci a pour conséquence de retarder un peu le début de la densification, mais notre objectif n'est pas d'optimiser le frittage mais d'essayer de cerner la physico-chimie qui l'entoure.

Un dernier paramètre reste à régler : la masse de poudre à préparer par traitement thermique. Il en faut 0.8 g pour un comprimé. Nous avons vu (chapitre III) que la TL dépend de la masse préparée, plus celle-ci est grande plus les intensités sont faibles. Nous avons donc intérêt à fabriquer peu de poudre à la fois. Deux procédés ont été retenus : fabrication de 1 g en une fois, ou en deux fois 0.5 g. Pour faciliter la lecture, nous les noterons respectivement « préparation 1 g » et « préparation 0.5 g ».

II.1.1. Préparation « 1 g »

Cette préparation consiste à fabriquer 1 gramme de poudre en un traitement thermique, soit suffisamment pour comprimer un échantillon. Dans ces conditions aucune différence significative n'a pu être mise en évidence par dilatométrie (figure II.1.a).

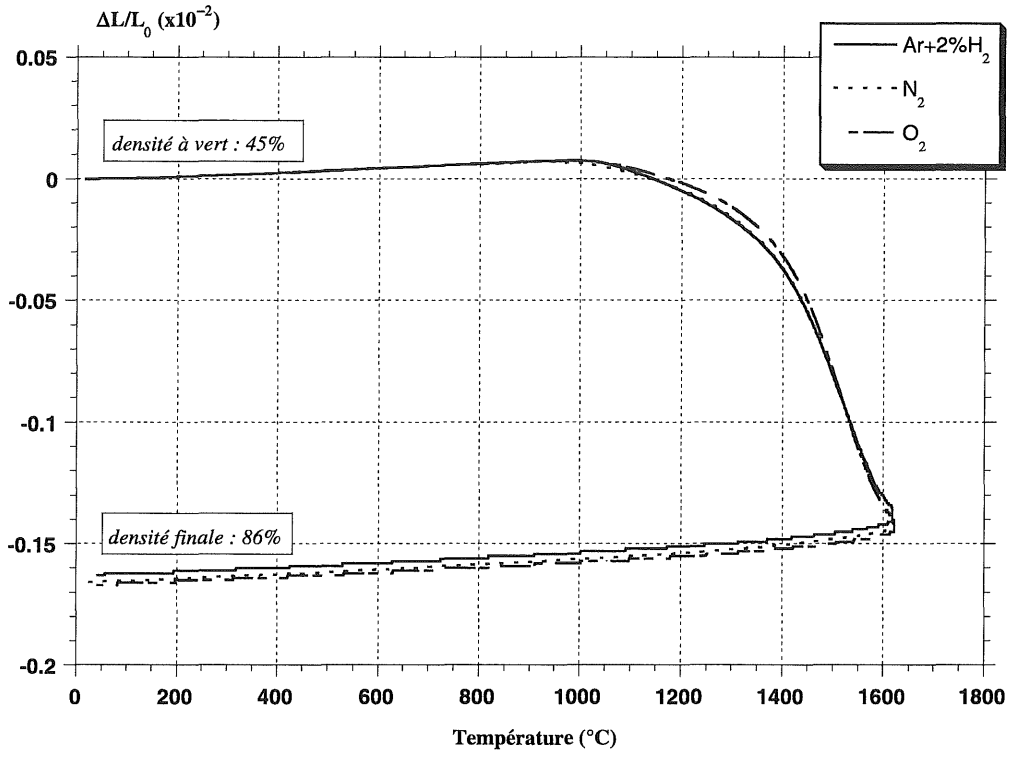


Figure II.1.a : Courbes de dilatométrie réalisées sous balayage d'azote. Influence de l'atmosphère de synthèse des poudres, préparation « 1 g ».

II.1.2. Préparation « 0.5 g »

Un gramme de poudre est fabriqué en deux fois, soit deux traitements thermiques de 0.5 g d'alumine γ. Cette fois-ci les résultats sont particulièrement intéressants (figures II.1.b et II.1.c).

Nous voyons clairement l'effet de l'atmosphère de préparation des poudres sur leur vitesse de frittage après pressage. Dans tous les cas le retrait démarre vers 1000°C. Sur les courbes dérivées nous distinguons une première phase entre 1000 et 1250°C où les vitesses de frittage sont quasiment les mêmes. Jusqu'à 1250°C tous les échantillons ont le même comportement. Cette phase correspond probablement à la formation des ponts. Au delà des écarts deviennent significatifs. ***Plus l'atmosphère de synthèse des poudres est oxydante, plus la densification démarre tôt***. La poudre préparée sous O_2 présente un pic de frittage vers 1550°C, alors que le pic de celles préparées sous atmosphère réductrice ($Ar+H_2$) se situe au dessus de 1600°C.

Ceci débouche sur une évolution de la densité après frittage (à 1600°C, palier de 15 minutes) alors que la densité à vert est la même dans tous les cas (tableau II.1). ***Plus l'atmosphère de synthèse des poudres est oxydante, plus la densité finale augmente***. La répétabilité de ces résultats a été vérifiée. Pour une même atmosphère les courbes de dilatométrie sont parfaitement superposables et les valeurs de densité sont justes à ±0.5%.

Atmosphère de synthèse	Ar+5%H_2	Ar+2%H_2	Ar	N_2	O_2
densité à vert	45 %	45 %	45 %	45 %	45 %
densité finale	77 %	79 %	81 %	84 %	86 %

Tableau II.1 : Densités à vert et finales des échantillons analysés par dilatométrie.

De même que cela a été évoqué au sujet des propriétés de thermoluminescence, la révélation de l'effet de l'atmosphère pour des poudres préparées en faible quantité est certainement liée au meilleur contact solide-gaz. Le rapport surface/volume du lit de poudre est deux fois plus grand pour la préparation « 0.5 g ». Si on suppose que seuls les grains en surface du lit de poudre réagissent vraiment avec l'atmosphère, on comprend pourquoi nous avons intérêt à minimiser la masse de poudre dans le creuset.

Comparons maintenant les résultats des deux préparations. Le point commun est le cas de l'oxygène. Quelque soit le mode de préparation, la densité finale des alumines synthétisées sous O_2 est 86%, et les courbes dilatométriques sont semblables. L'effet de l'oxygène semble donc indépendant du mode de préparation. Alors que l'effet des atmosphères réductrices ne s'observe que pour la préparation « 0.5 g ». Il faut donc interpréter ces résultats en terme d'effet retardateur d'une atmosphère réductrice, plutôt que d'effet accélérateur d'un atmosphère oxydante.

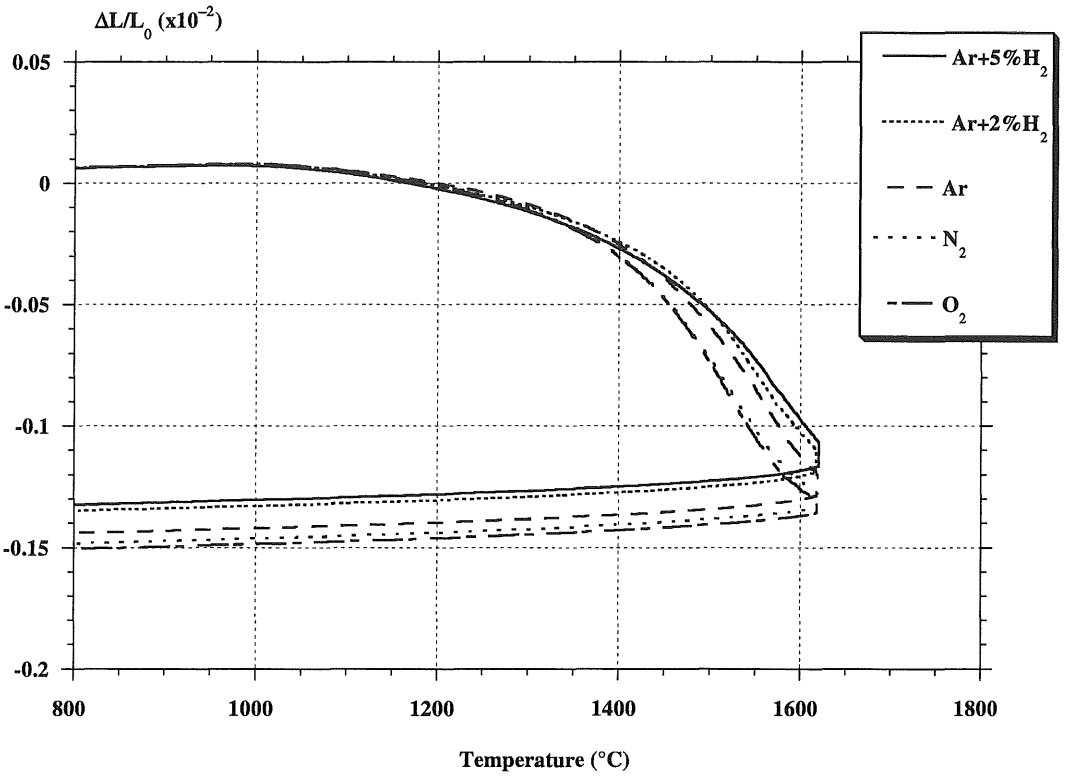


Figure II.1.b : *Courbes de dilatométrie réalisées sous balayage d'azote. Influence de l'atmosphère de synthèse des poudres, préparation « 0.5 g ».*

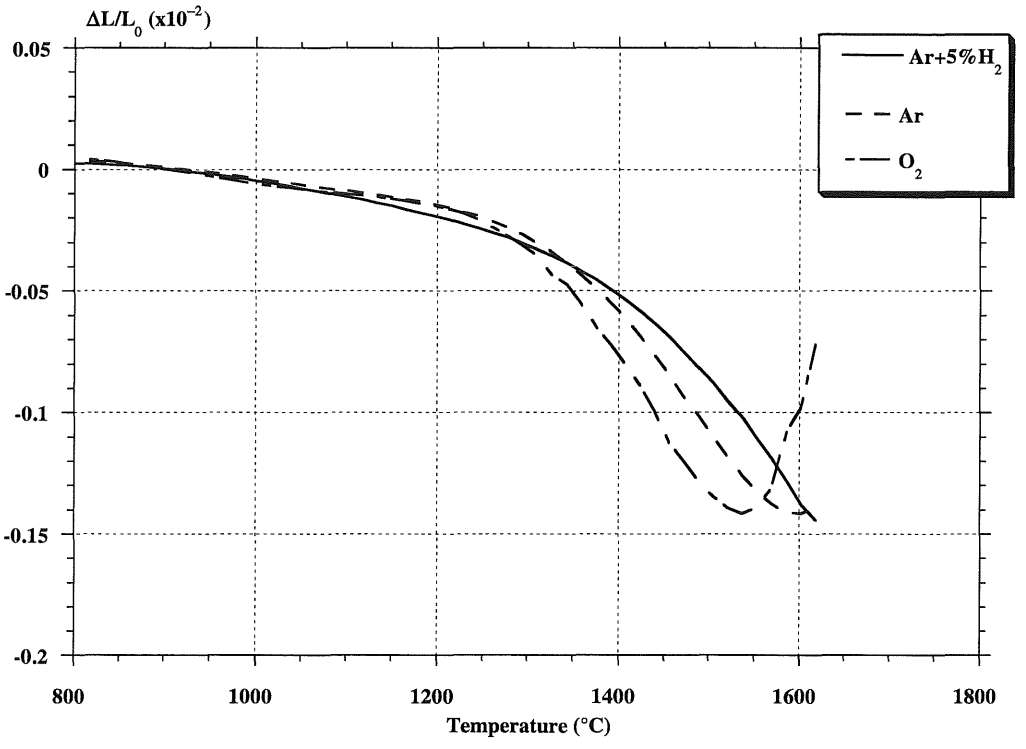


Figure II.1.c : *Courbes dérivées de dilatométrie. Influence de l'atmosphère de synthèse des poudres, préparation « 0.5 g ».*

Les densités obtenues sont relativement éloignées de la densité théorique. Il serait intéressant de connaître le comportement de ces échantillons à plus haute température. Deux analyses ont été effectuées à l'aide d'un dilatomètre Setaram TMA92 dont la température maximale peut atteindre 1750°C. Les résultats (figure II.1.d) confirment les précédents dans la gamme de température déjà étudiée (de 20 à 1600°C). Au-delà, le phénomène s'inverse : la poudre préparée sous Ar+5%H_2, dont le retrait était retardé par rapport à celle préparée sous O_2, densifie maintenant beaucoup plus rapidement. Sa densité finale atteint 94% de la densité théorique, avec une vitesse de retrait importante à 1750°C montrant que sa densification se poursuivrait à plus haute température. Alors que la courbe de retrait de l'autre échantillon devient asymptotique. La densité frittée de l'échantillon préparé sous O_2 vaut 91% après l'analyse à 1750°C, et le prolongement de sa courbe dilatométrique à plus haute température montre qu'elle risque de ne jamais atteindre la densité théorique.

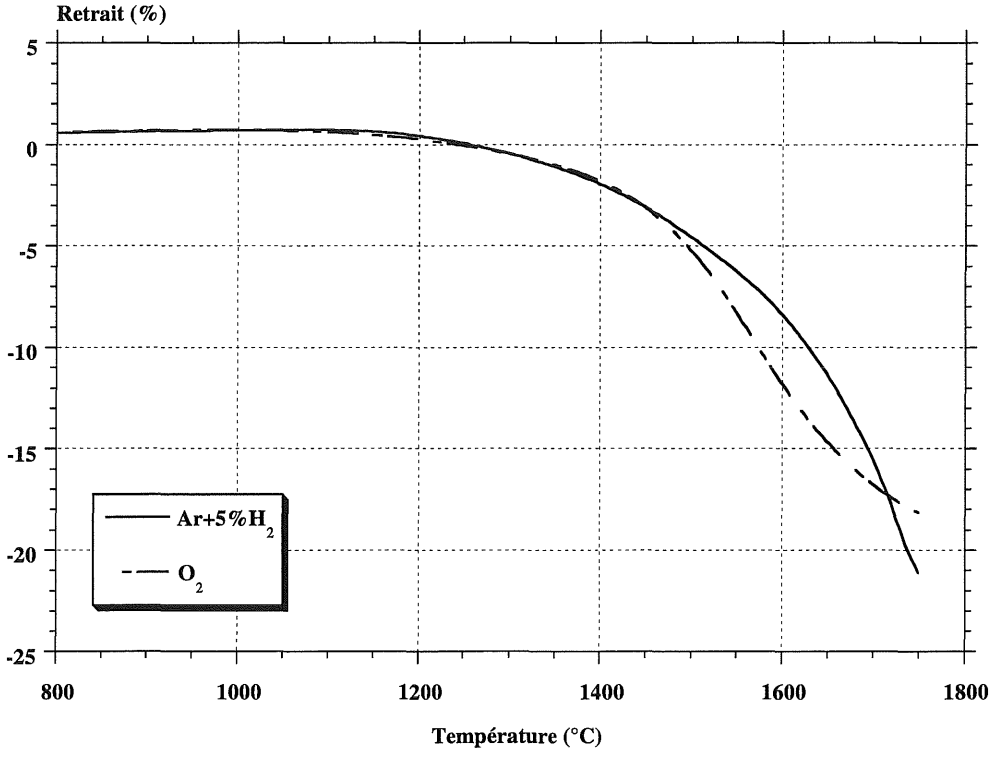


Figure II.1.d : Courbes de dilatométrie réalisées sous balayage d'azote, à haute température. Influence de l'atmosphère de synthèse des poudres.

II.2. Caractérisation des comprimés frittés

Nous avons observé par microscopie électronique à balayage les sections ou les fractures des échantillons frittés au dilatomètre. Les images 1 et 2 représentent les sections des échantillons frittés à 1600°C. Nous remarquons que la porosité est encore relativement importante (environ 20% d'après les mesures de densité). La taille des grains se situe entre 1 et 2 μm, elle est d'environ 0.5 μm avant frittage. La microstructure semble homogène.

Les images 3 à 6 représentent les fractures des échantillons frittés à 1750°C. Les différences entre les deux alumines sont remarquables. La microstructure de l'alumine préparée sous Ar+5%H_2 est très homogène (images 3 et 4). La taille des grains n'a pas beaucoup évolué par rapport aux observations précédentes. Rien ne semble perturber sa densification jusqu'à ce stade. Ce qui n'est pas le cas de l'alumine synthétisée sous oxygène, constituée de zones très denses entourées de zones poreuses (images 7 et 8). D'apparence lisse, polie, striée, les zones denses paraissent être issues d'une croissance exagérée des grains. Ce phénomène favorise le grossissement de grain au détriment de la densification. Il suffit à expliquer l'aspect asymptotique de la courbe dilatométrique de cet échantillon à haute température. La présence de pores intragranulaires dans les zones cristallisées suggère que cette alumine n'atteindrait certainement pas la densité théorique même par frittage à plus haute température.

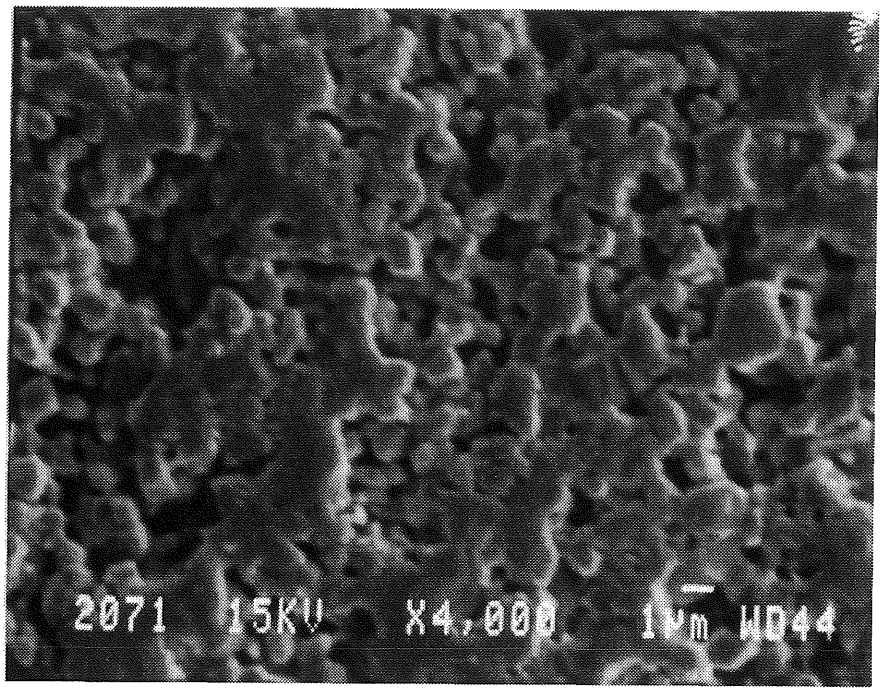


Image 1 : Observation au microscope électronique à balayage d'une section d'un comprimé fritté à 1600°C de l'alumine préparée sous O_2.

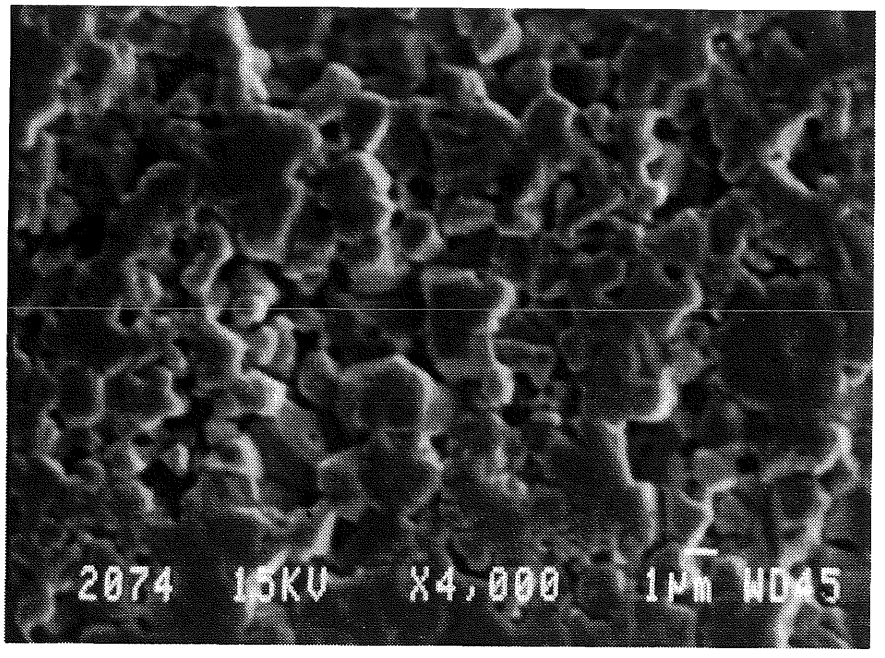


Image 2 : Observation au microscope électronique à balayage d'une section d'un comprimé fritté à 1600°C de l'alumine préparée sous $Ar+2\%H_2$.

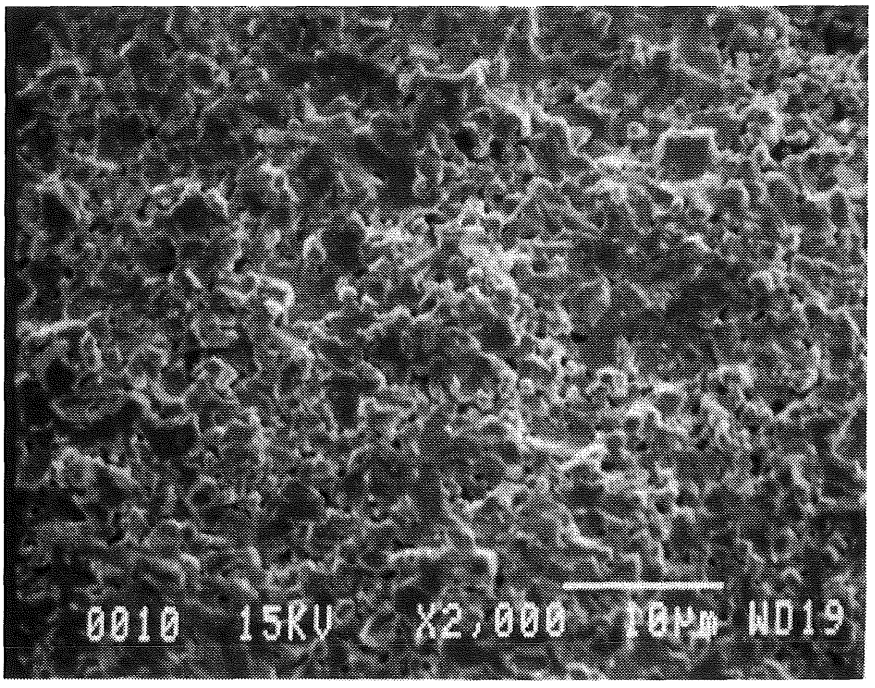


Image 3 : Observation au microscope électronique à balayage d'une fracture d'un comprimé fritté à 1750°C de l'alumine préparée sous Ar+5%H_2.

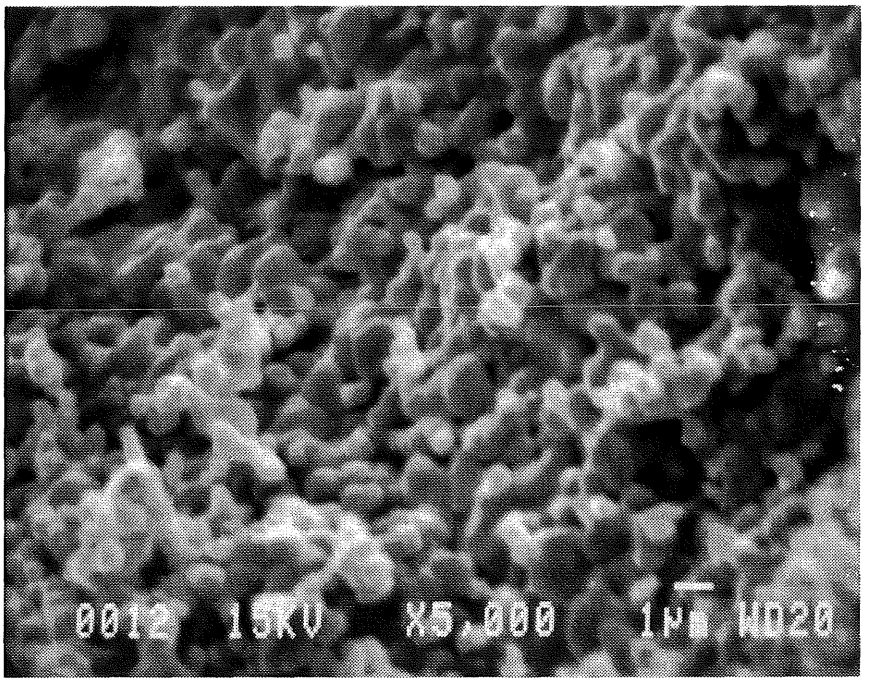


Image 4 : Observation au microscope électronique à balayage d'une fracture d'un comprimé fritté à 1750°C de l'alumine préparée sous Ar+5%H_2.

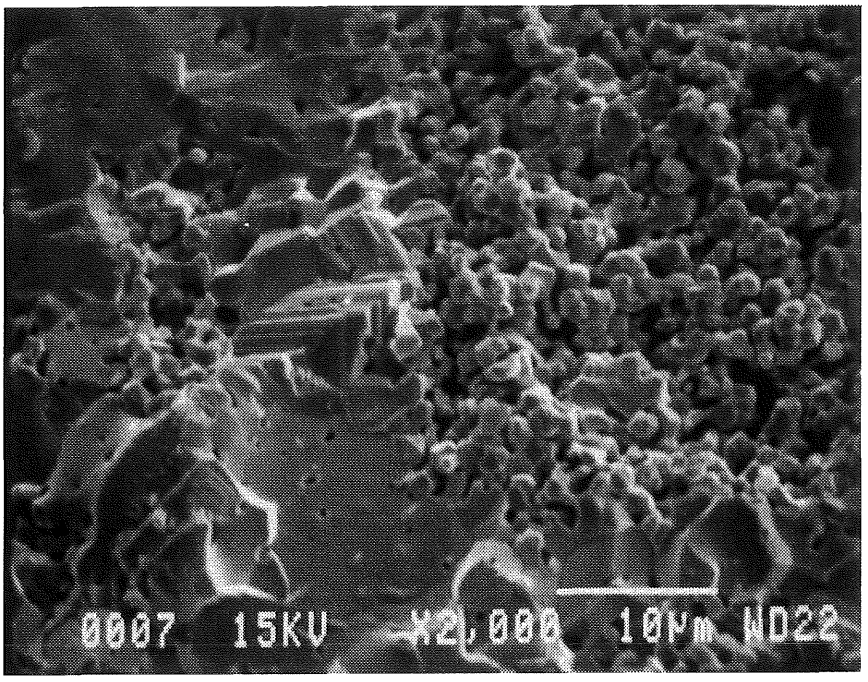


Image 5 : Observation au microscope électronique à balayage d'une fracture d'un comprimé fritté à 1750°C de l'alumine préparée sous O_2.

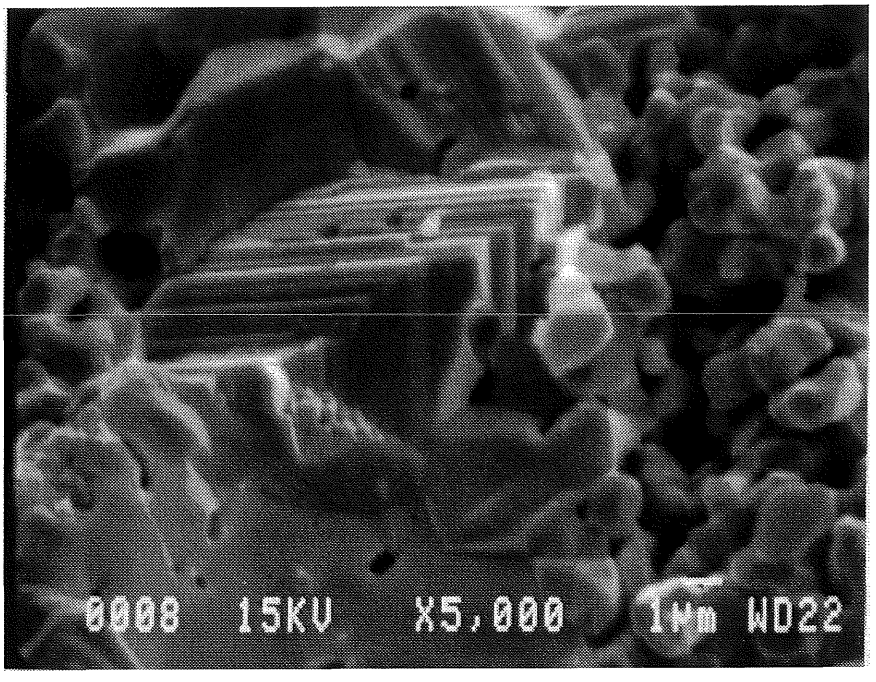


Image 6 : Observation au microscope électronique à balayage d'une fracture d'un comprimé fritté à 1750°C de l'alumine préparée sous O_2.

II.3. Caractérisation des poudres

La caractérisation des poudres non dopées décrite au chapitre III a déjà parfaitement mis en évidence que l'atmosphère n'a aucun effet sur la microstructure des poudres préparées à 1450°C. Rappelons brièvement ces données :

Phase cristallographique : Al_2O_3 α

Surface spécifique : 1.87 m^2/g

Taille de grain : $\approx$ 0.5 µm

Précisons que ces mesures ont été renouvelées sur les poudres préparées spécifiquement pour l'étude du frittage. La mesure de surface spécifique est certainement la plus importante.

Les analyses par granulométrie laser révèlent trois populations de diamètre moyen ≈0.8 µm, 5 µm et 40 µm. La taille la plus petite correspond bien à celle des particules élémentaires mesurée par BET (calcul approché pour une particule sphérique) et observée par microscopie électronique à balayage. Les deux autres correspondent certainement aux agglomérats. Après passage aux ultra-sons de la suspension utilisée pour les mesures granulométriques, la population de grains de diamètre moyen 40 µm diminue fortement au profit des autres plus petites. Ce qui montre que ces agglomérats ne sont pas durs.

La densité à vert constante (45% à pression égale) confirme qu'aucune différence de microstructure n'existe.

Ainsi le seul moyen nous permettant de différencier ces poudres est la thermoluminescence. Ce qui appuie nos convictions sur l'effet des défauts ponctuels, d'autant plus que les effets de la masse de poudre traitée se retrouvent dans les résultats de dilatométrie.

III. INTERPRETATION

III.1. Etude bibliographique du frittage de l'alumine

Dans la littérature, deux approches du problème peuvent nous apporter des indications :

- la détermination expérimentale des coefficients de diffusion de l'oxygène et de l'aluminium dans l'alumine.
- l'étude de l'influence de dopants sur le frittage.

Aucune étude sur l'influence de l'atmosphère de synthèse des poudres n'a été reportée jusqu'ici.

III.1.1. Les coefficients de diffusion dans l'alumine

Des mesures du coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'alumine ont été effectuées par introduction d'un traceur O^{18} par échange solide-gaz. Après traitement thermique de diffusion, le profil de diffusion de O^{18} est déterminé par spectrométrie de masse ([OIS60] et [PRO96]). Beaucoup moins de travaux sont consacrés à la diffusion de l'aluminium. La production et la manipulation d'isotopes de Al sont complexes. Néanmoins des mesures ont été réalisées avec le traceur radioactif Al^{26} ([PAL62] et [GAL94]).

Les résultats concernant la diffusion de l'oxygène dans les monocristaux d'alumine sont relativement clairs. Malgré quelques disparités, sans doute dues à la préparation des échantillons [OIS83] et à des différences de taux d'impuretés, les coefficients de diffusion mesurés en fonction de la température sont tous du même ordre de grandeur (figure III.1).

Dans les échantillons polycristallins, la diffusion de l'oxygène est beaucoup plus rapide que dans les monocristaux. Selon Oishi et Kingery [OIS60] le coefficient de diffusion de l'oxygène est de 10 à 100 fois supérieur dans les polycristallins (fonction de la température). Il est suggéré par les auteurs que l'oxygène diffuse préférentiellement par les joints de grains.

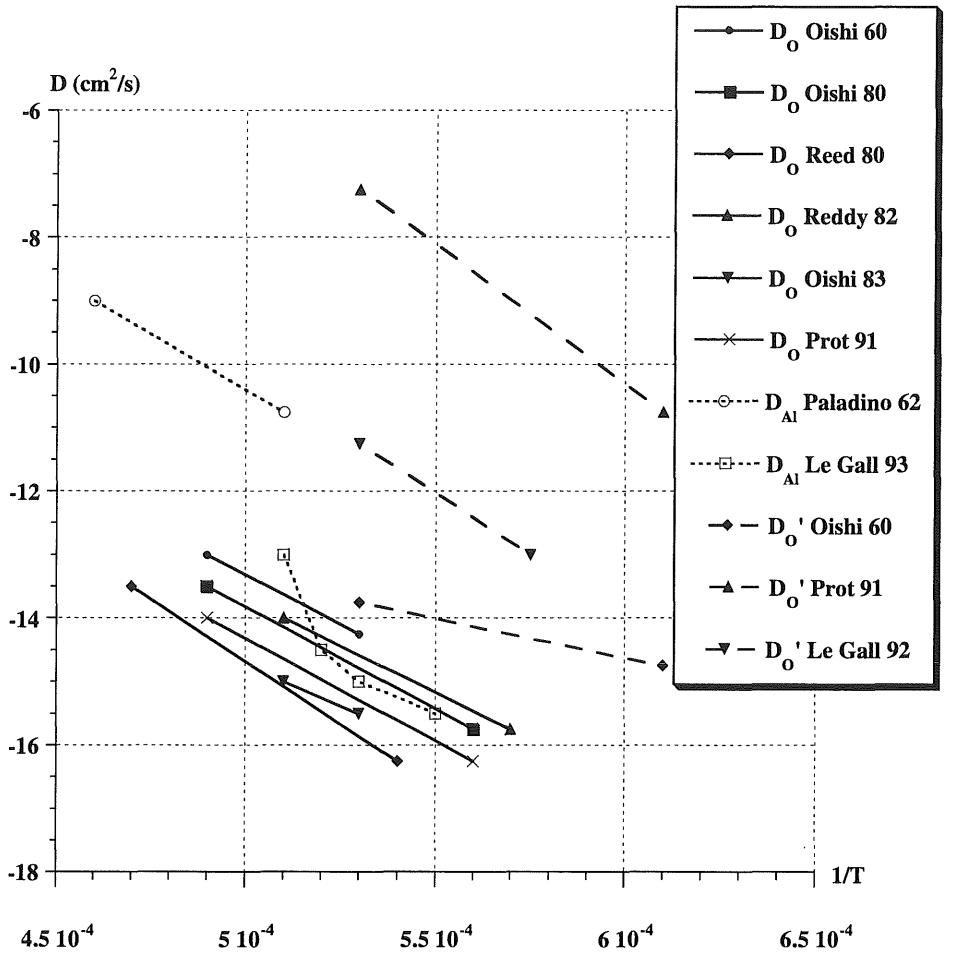


Figure III.1 : Diagramme d'Arrhénius: autodiffusion de l'oxygène en volume (D_O), de l'aluminium en volume (D_{Al}) et de l'oxygène dans les joints de grains (D_O').

Plusieurs études ont depuis montré que cette diffusion était fortement dépendante des impuretés qui ségrègent aux joints de grains ([SAK95][PRO96][GAL96][MON96]). Il a ainsi été montré qu'un dopage au magnésium augmentait fortement la diffusivité surfacique de l'oxygène [BEN90]. Certains auteurs sont toutefois en désaccord avec ces résultats [SAK95]. La ségrégation d'yttrium aux joints de grains la ralentirait considérablement [MON96].

Kröger a abordé le problème différemment. Il a conclu de ses investigations sur les défauts ponctuels de l'alumine par conductivité électrique que l'atmosphère gazeuse agit sur l'oxydo-réduction des impuretés types métaux de transition (Fe, Ti, Co, Cr, V, Mn, Cu...), donc sur la coloration des échantillons. Kröger et al. [KRO84A] se sont servis de ce phénomène pour étudier la diffusion de l'aluminium et de l'oxygène, puisque l'oxydation d'une impureté (donc le changement de couleur) implique le mouvement de ces espèces dans

le réseau. La technique consiste à suivre un front de changement de coloration pendant des traitements thermiques sous pression partielle d'oxygène fixée. L'étude réalisée sur des polycristallins montre que :

- la diffusion aux joints de grains de l'oxygène est rapide.
- la dépendance du coefficient de diffusion par rapport à la pression d'oxygène valide un modèle (où le matériau est dominé par les défauts de type accepteur), et indique que le transport de l'oxygène le long des joints de grains ferait intervenir les ions en position interstitielle O_i^x.

Les recherches menées sur la diffusion de l'aluminium sont beaucoup plus rares. Paladino et Kingery [PAL62] n'ont pu faire de mesures que sur des échantillons polycristallins. Ils trouvent que les ions aluminium sont beaucoup plus mobiles que les ions oxygène. Les investigations plus récentes de Le Gall et al. [GAL94] montrent que la différence de mobilité des deux ions n'est pas grande. En fait ces derniers pensent que la diffusion en volume de l'oxygène et de l'aluminium sont du même ordre de grandeur et qu'il faut définir la diffusion aux "sous joints de grains", c'est à dire le long des dislocations, ce chemin permettant à l'aluminium de se déplacer plus rapidement.

Pour résumer, il semble que le coefficient de diffusion de l'oxygène dans les monocristaux d'alumine soit maintenant bien défini. Dans les polycristallins, celui-ci étant très affecté par les impuretés, les résultats sont parfois contradictoires. Nous pouvons toutefois retenir que l'oxygène diffuse plus vite dans les polycristallins que dans les monocristaux grâce aux joints de grains.

L'aluminium semble migrer plus rapidement que l'oxygène qui est de plus grande taille. Toutefois les résultats peu nombreux et fluctuants ne permettent pas de conclure sur l'espèce limitant le mouvement de matière. En outre, aucune indication n'est apportée sur les défauts impliqués dans les mécanismes de diffusion.

III.1.2. Influence du dopage

Les études portant directement sur le frittage de l'alumine concernent essentiellement l'effet des dopages. Le principe de ce type de recherche est le suivant :

a) préparation de poudre : les alumines non dopées sont commerciales et les dopages sont réalisés à partir de ces poudres le plus souvent par mélange d'oxyde (Al_2O_3+MgO par exemple) ou par imprégnation (le solvant utilisé est l'éthanol).

b) mesures du taux de densification et de la taille des grains en fonction de la température et du temps de frittage.

c) à partir de ces mesures, les auteurs déduisent :

- l'effet des dopants sur la vitesse de frittage et la croissance des grains, aux différents stades
- le type de diffusion (en volume ou aux joints de grains) contrôlant le frittage par confrontation des résultats de cinétique avec les modèles (voir par exemple les modèles présentés paragraphe I.3 de ce chapitre).

Un dopant peut agir de plusieurs façons qui sont bien distinctes sur le plan physico-chimique mais pas forcément indépendantes :

1. il peut modifier la concentration des défauts ponctuels et par conséquent les coefficients de diffusion. Pour cela le dopant doit être en solution solide.
2. si tout ou partie des dopants n'entre pas dans le réseau de l'alumine, il y a ségrégation aux joints de grains. Deux solutions sont possibles :
   - soit il y a formation d'une seconde phase solide : nous avons par exemple observé par diffractométrie des rayons X pour des concentrations bien supérieures à la limite de solubilité du magnésium que la phase $MgAl_2O_4$ se formait.
   - soit il y a formation d'une phase liquide (vitreuse) à haute température avec d'autres impuretés.

   Dans ces deux cas, l'action du dopant va se situer au niveau :

   ◊ de l'énergie superficielle, donc de la force motrice du frittage.

   ◊ du chemin de diffusion : il est évident que la formation d'une phase liquide va court-circuiter tout les chemins de diffusion puisque la mobilité des atomes dans ce milieu est beaucoup plus importante que dans un solide.

   ◊ de la mobilité des joints de grains : ce facteur est très important dans le stade final du frittage puisque la croissance des grains va en dépendre. Comme nous allons le voir, certains processus permettent de contrôler cette mobilité et par suite d'éviter le grossissement anarchique des grains qui rend le matériau hétérogène et donc plus fragile.

Nous allons maintenant parcourir les travaux publiés sur ce sujet afin de faire le point sur l'état des connaissances des mécanismes régissant le frittage de l'alumine d'une manière générale.

Reprenons d'abord les travaux de Paladino et Coble [PAL63] sur lesquels la plupart des auteurs se sont appuyés par la suite. D'après leurs mesures de coefficients de diffusion [OIS60] et [PAL62], la migration des ions oxygène est très dépendante de la présence de joints de grains, contrairement à l'aluminium. Ils suggèrent donc qu'au cours du frittage

- les ions oxygène diffusent par les joints de grains
- les ions aluminium diffusent par le volume
- et que dans ces conditions ce sont les atomes d'aluminium qui migrent le plus lentement.

Le dopant le plus utilisé comme ajout de frittage de l'alumine est le magnésium. Partant de l'idée qu'un élément étranger agit dès le début du frittage seulement s'il est en solution solide, Jorgensen [JOR65] a mesuré la vitesse de retrait à 1300°C (stade initial) d'alumines dopées avec 1200 ppm de magnésium. Il constate que la vitesse est ralentie. Un modèle supposant que le processus est contrôlé par la diffusion en volume permet d'interpréter ses points expérimentaux. Il propose donc que le magnésium affecte le coefficient de diffusion volumique de l'espèce limitante, c'est à dire, d'après Paladino et Coble, celui de l'aluminium. Il suppose que Mg remplit les lacunes d'aluminium, venant perturber la migration des atomes d'aluminium.

Harmer et Brook [HAR79] ont étudié l'effet du magnésium et du titane (200 ppm). A leur surprise ils constatent que l'effet est le même : la densité finale est supérieure dans les deux cas à celle de l'échantillon non dopé. Ils s'inspirent également de Paladino et Coble, mais contrairement à Jorgensen, ils proposent un modèle expliquant l'accélération de la diffusion de l'aluminium pour les deux dopages :

- l'ajout de magnésium, qui se trouve sous la forme $Mg_{Al}^{'}$, entraîne la formation de $Al_i^{\circ\circ\circ}$ par compensation de charge, et par suite favorise le mouvement de l'aluminium par les positions interstitielles.
- l'ajout de titane (Ti_{Al}°) créé des lacunes $V_{Al}^{'''}$ et de même facilite la diffusion de l'aluminium mais cette fois par saut de lacune.

Ces mêmes auteurs [HAR80] ont publié un diagramme très intéressant (figure III.2). Ils ont étudié le frittage sous charge à chaud d'alumines dopées au magnésium. L'influence de la pression appliquée, de la taille des grains et de la concentration en magnésium sur le taux

de densification a été mise en évidence. Puis ils ont exploité deux modèles de diffusion sous contrainte :

Nabarro-Herring (diffusion volumique) $$\frac{1}{\rho}\frac{d\rho}{dt} = \frac{40 D_L \Omega}{3kT(G)^2}\sigma_{eff}$$

Coble (diffusion aux joints de grains) $$\frac{1}{\rho}\frac{d\rho}{dt} = \frac{47\delta D_b \Omega}{kT(G)^3}\sigma_{eff}$$

où sont liés le taux de densification ($1/\rho d\rho/dt$), la pression (σ_{eff}), la taille des grains G et les coefficients de diffusion volumique D_L et aux joints de grains D_b. Ils en déduisent une carte délimitant les zones de prédominance des mécanismes de diffusion limitant le frittage de l'alumine : Figure III.2.

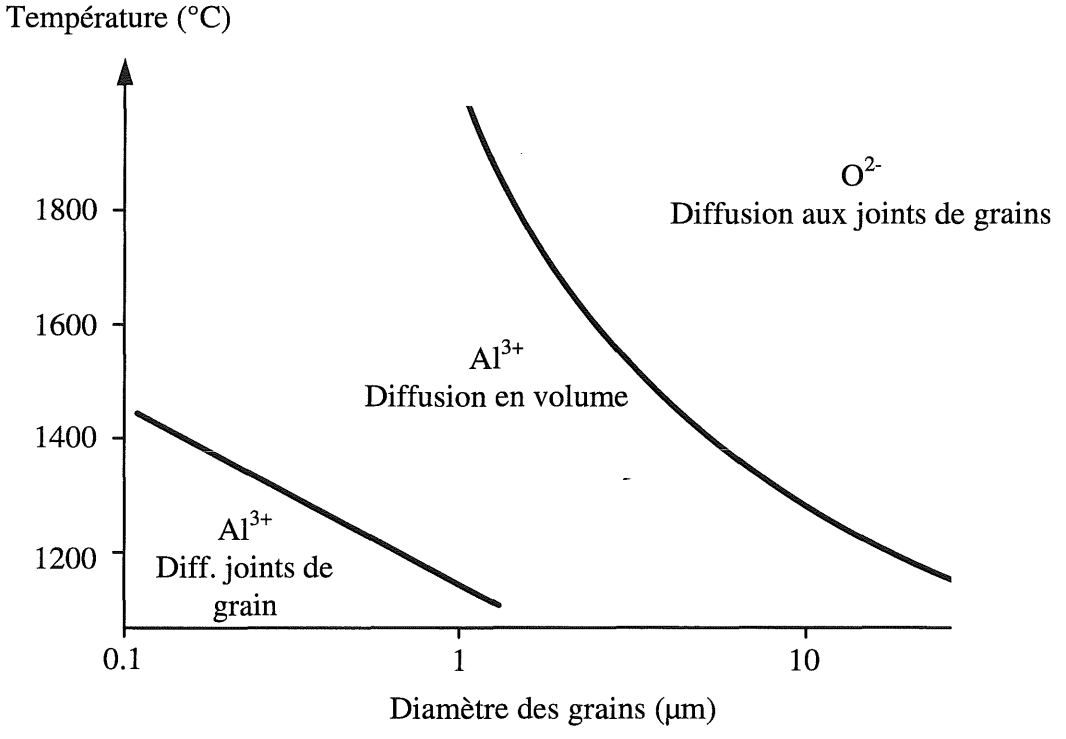


Figure III.2 : Mécanismes contrôlant le frittage de l'alumine en fonction de la taille des grains et de la température [HAR80].

Le taux de densification d'alumines contenant différentes concentrations d'ions titane (ou zirconium) a été mesuré par Kröger [KRO84B]. La courbe de vitesse de frittage en

fonction de la concentration présente plusieurs parties linéaires. Par comparaison des pentes de cette courbe avec celles des modèles établissant les concentrations en défauts en fonction de la concentration en Ti (ou Zr), l'auteur suggère que la diffusion de l'aluminium se fait par les positions interstitielles $Al_i^{\circ\circ\circ}$ à faible concentration de Ti et par les lacunes ($V_{Al}^{'''}$) à forte concentration. Le frittage étant limité par le déplacement des atomes d'aluminium puisque les ions oxygène migrent plus rapidement par les joints de grains.

Malgré de nombreuses études, le rôle du magnésium sur la diffusion dans l'alumine n'est pas encore très clair. Les résultats sont contradictoires, ainsi que nous l'avons évoqué, certains ont publié qu'il accélère le frittage, d'autres qu'il le ralentit. Zhao et Harmer [ZHA87] donnent une explication intéressante : cela dépend certainement de la poudre de départ et de ses impuretés :

a) si celle-ci contient un excès de « donneurs » (cations tétravalents), selon les investigations de Kröger les lacunes d'aluminium $V_{Al}^{'''}$ prédominent. Un ajout de magnésium va avoir l'effet inverse : diminuer la concentration en $V_{Al}^{'''}$ et par conséquent ralentir la diffusion et donc le frittage.
b) si la poudre contient un excès « d'accepteurs » (cations bivalents), ce sont les ions aluminium en position interstitielle $Al_i^{\circ\circ\circ}$ qui prédominent et assurent la diffusion. Un ajout de Mg va dans le même sens et donc accélère le frittage.

D'autres affirment même que le magnésium n'a aucun rôle sur la diffusion, et qu'il se limite à diminuer la mobilité des joints de grains [SHA86]. En fait il y a un point sur lequel tous s'accordent : les frittés d'alumine contenant du magnésium sont bien plus homogènes. L'explication courante est que le magnésium forme une phase secondaire aux joints de grains, limitant ainsi leur mobilité. Ce qui a pour conséquence de limiter le phénomène bien connu des céramistes : la croissance exagérée des grains qui a lieu en fin de frittage, où de gros grains vont grossir très rapidement au détriment des petits. Ce qui débouche sur un matériau d'une part très hétérogène, et d'autre part moins dense car des pores se retrouvent bloqués dans les grains. Les pores s'éliminent normalement par diffusion via les joints de grains, il faut donc éviter toute porosité intragranulaire si on veut atteindre la densité théorique.

Pendant ce temps, une autre idée se développe dans les années 1980 : les impuretés, même en concentration très faibles pourraient former une phase liquide aux joints de grains. Harmer remet lui-même en cause ses résultats en soupçonnant que le taux d'impuretés de ses

alumines (99.98% Al_2O_3) était suffisant pour qu'une seconde phase vitreuse existe aux joints de grains. Ce qui change tout puisque le passage par une phase liquide à haute température court-circuiterait tous les chemins de diffusion. Autrement dit cette phase serait un lieu de diffusion beaucoup plus rapide que le réseau de l'alumine, et tout dopant provoquant l'apparition de cette phase accélérerait évidemment le frittage. Et toutes les tentatives d'interprétation par les défauts ponctuels ne seraient alors plus fondées. De nouveaux essais réalisés avec des alumines plus pures [BEN85] confirment toutefois les résultats précédents.
Ce n'est pourtant pas l'avis de Morgan et al. [MOR85] et Bae et al. [BAE93] qui estiment que le taux d'impureté de départ est bien plus important que le type d'ajout et que même des alumines dites très pures présentent des phases liquides au cours du frittage. Selon Morgan, 1000 ppm d'impuretés suffisent à couvrir une couche de 1 nm sur des grains de 1 µm de diamètre. Toutefois à ce jour et à notre connaissance, personne n'a démontré que cette phase existait, ni à partir de quelle taux d'impureté elle était significative.

En résumé, deux types de raisonnement ont été suggérés :

a) le frittage de l'alumine est limité par la diffusion des ions aluminium. Selon l'état des défauts ponctuels, cette diffusion se fait par saut de lacune ou par les positions interstitielles.

b) ***le frittage se fait en présence de phase liquide, non observable par les techniques de caractérisation classiques, et les défauts ponctuels ne sont pas à prendre en compte.***

III.1.3. Influence de l'atmosphère

Les études faisant intervenir l'atmosphère gazeuse comme paramètre sont relativement peu nombreuses et en tout cas portent uniquement sur l'effet de l'atmosphère *pendant* le frittage, et non durant la préparation des poudres tel que nous le faisons.

L'atmosphère de frittage peut avoir deux effets, elle peut agir sur

(1) la densité maximale

(2) la vitesse de densification

(1) En ce qui concerne la *densité maximale*, il s'agit d'un effet pendant le stade final uniquement. Tous les auteurs s'accordent sur les points suivants :
les gaz tels que O_2, H_2 ou le vide n'ont pas d'influence sur l'élimination de la porosité finale alors qu'un frittage sous N_2, He, Ar et l'air (à cause de l'azote) ne conduit pas à la densité

théorique. Selon Paek et al [PAE88] cet effet négatif s'observe à partir de 99% de densité. L'explication selon Coble [COB62] est liée à la diffusivité des gaz dans l'alumine. N_2, He et Ar n'étant pas solubles dans l'alumine, contrairement à O_2 et H_2, ces gaz une fois emprisonnés dans la porosité fermée bloquent l'élimination des micropores restants. Cet effet n'entre certes pas en considération dans nos travaux mais il était intéressant de le souligner.

(2) Il a également été observé un effet de l'atmosphère de frittage sur la *vitesse de densification*. Wakamatsu et al. [WAK91] ont fritté des alumines dopées au vanadium (60, 600 et 11200 ppm) à 1650°C sous oxygène et sous azote hydrogéné. Ils ont observé la formation de la phase $AlVO_4$ aux joints de grains dans le cas où l'atmosphère est oxydante, ce qui ralentit le frittage ; alors que sous N_2+H_2 le vanadium se serait dissous dans l'alumine sous la forme V^{3+} (en substitution d'un aluminium). Thomson et Harmer [THO93] ont également constaté un effet accélérateur d'une atmosphère réductrice. Ils ont de plus observé que sous hydrogène avec un taux d'humidité faible la vitesse de densification était plus rapide que sous hydrogène « humide ». Aucune interprétation n'est fournie, mais quelle que soit l'atmosphère, c'est la diffusion aux joints de grains qui semble contrôler la densification. Paek et al. [PAE88] n'ont observé aucun effet de l'atmosphère (hormis à partir de 99% de densité).

La seule étude portant sur l'effet d'un traitement de la poudre a été rapportée par Rao et Cutler [RAO73] qui ont travaillé sur des poudres contenant du fer (1.9% et 3.2% en fraction cationique). Une partie (A) a été passée dans une flamme réductrice puis trempée dans l'eau, une partie (B) a été recuite à 1150°C/2h sous air. Le frittage de (A) s'est révélé plus rapide que celui de (B). S'inspirant des travaux de Brook [BRO71], l'auteur suppose que Fe^{3+} est réduit pendant le passage dans la flamme en Fe^{2+}, la compensation de charge se faisant par la formation d'aluminium en position interstitielle $Al_i^{\circ\circ\circ}$:

$$3\,Fe_{Al}^{x} \quad \rightarrow \quad 3\,Fe_{Al}^{'} + Al_i^{\circ\circ\circ}$$

ce qui a pour conséquence d'augmenter la diffusion volumique de l'aluminium via les positions interstitielles. Alors que si on réalise un recuit sous air, les ions aluminium en position interstitielle diffusent vers la surface où ils se lient à l'oxygène pour former Al_2O_3, provoquant la diminution des défauts et donc le ralentissement du frittage.

III.2. Interprétation de l'effet de l'atmosphère de synthèse

Comme nous l'avons signalé au chapitre III, la préparation des poudres sous atmosphère réductrice favorise la création des lacunes d'oxygène et des ions aluminium en positions interstitielles, au détriment des lacunes d'aluminium. Or plus l'atmosphère est réductrice, plus la vitesse de retrait (en dessous de 1600°C) est lente. Nous supposons donc que les différences de comportement au frittage sont dues à des variations de la teneur en lacune d'aluminium. L'élimination partielle de ces défauts expliquerait l'effet retardateur du traitement thermique sous atmosphère réductrice. Autrement dit, le stade intermédiaire du frittage de nos poudres (entre 1250°C et 1600°C) serait contrôlé par la diffusion des ions aluminium (les ions oxygène diffuseraient plus rapidement par les joints de grains), et cette diffusion ferait intervenir les lacunes d'aluminium par un mécanisme du type saut de lacune. ***La formation de lacunes d'aluminium lors de la synthèse des poudres sous atmosphère oxydante, favorise la diffusion des ions aluminium pendant le frittage et par suite accélère la vitesse de densification.***

Les figures III.2.a et III.2.b représentent les courbes de thermoluminescence basse température et haute température de ces poudres. La concentration des lacunes d'oxygène, représentée par l'intensité du pic B à -40°C, en fonction de l'atmosphère évolue dans le sens inverse de la vitesse de retrait (avant 1600°C). Ces défauts ne sont donc pas impliqués. En revanche, l'équilibre de Schottky montre que la concentration des lacunes d'aluminium est inversement proportionnelle à la concentration des lacunes d'oxygène :

$Ks = [V_{Al}^{'''}]^2[V_O^{\circ\circ}]^3$

Nous en déduisons que $[V_{Al}^{'''}] = \frac{\sqrt{K_S}}{[V_O^{\circ\circ}]^{3/2}}$

Nous pouvons donc supposer que plus l'intensité de ce pic est faible, plus la concentration de lacunes d'aluminium des poudres d'alumine est grande, et plus la vitesse de retrait lors du frittage est importante.

Le pic E', fortement dépendant de la valence du chrome, semble difficile à corréler avec la vitesse de retrait. Ce pic est très faible pour toutes les alumines sauf celle préparée sous O_2. Or ce changement brusque ne se retrouve pas dans la variation de l'aptitude au frittage. D'après la figure II.1.b, la vitesse de retrait augmente progressivement avec le caractère oxydant de l'atmosphère de synthèse. La courbe dilatométrique de la poudre

préparée sous azote n'est pas très éloignée de celle préparée sous oxygène, contrairement aux courbes de TL (pic E' à 360°C).

Quand au pic D', son origine demeure incertaine. Notre modèle (chapitre III) prévoit que les défauts pièges sont les centres $V^{\equiv}$. Pourtant l'argon hydrogéné qui est supposé plus réducteur que l'azote conduit à un pic légèrement plus intense mais dans ce cas il est dissymétrique et légèrement décalé vers les hautes températures. Ce point fait l'objet d'une discussion dans la partie III.4 du chapitre III, où nous en concluons que ce pic n'est pas seulement représentatif des centres V, mais aussi des centres F. En d'autre terme, même si l'alumine préparée sous $Ar+H_2$ contient moins de lacunes d'aluminium, le pic D' n'est pas forcément moins intense. Il est donc difficile de corréler directement l'intensité du pic D' avec la vitesse de retrait.

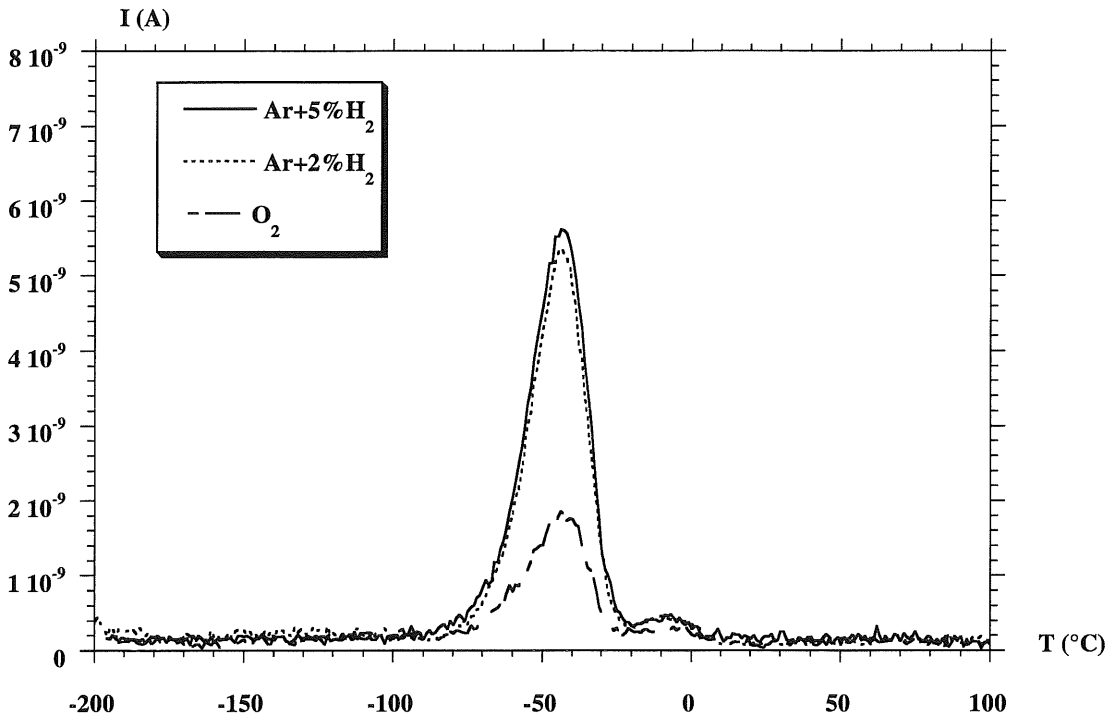


Figure III.2.a : Courbes de thermoluminescence des poudres analysées par dilatométrie. Influence de l'atmosphère de synthèse, préparation « 0.5 g ».

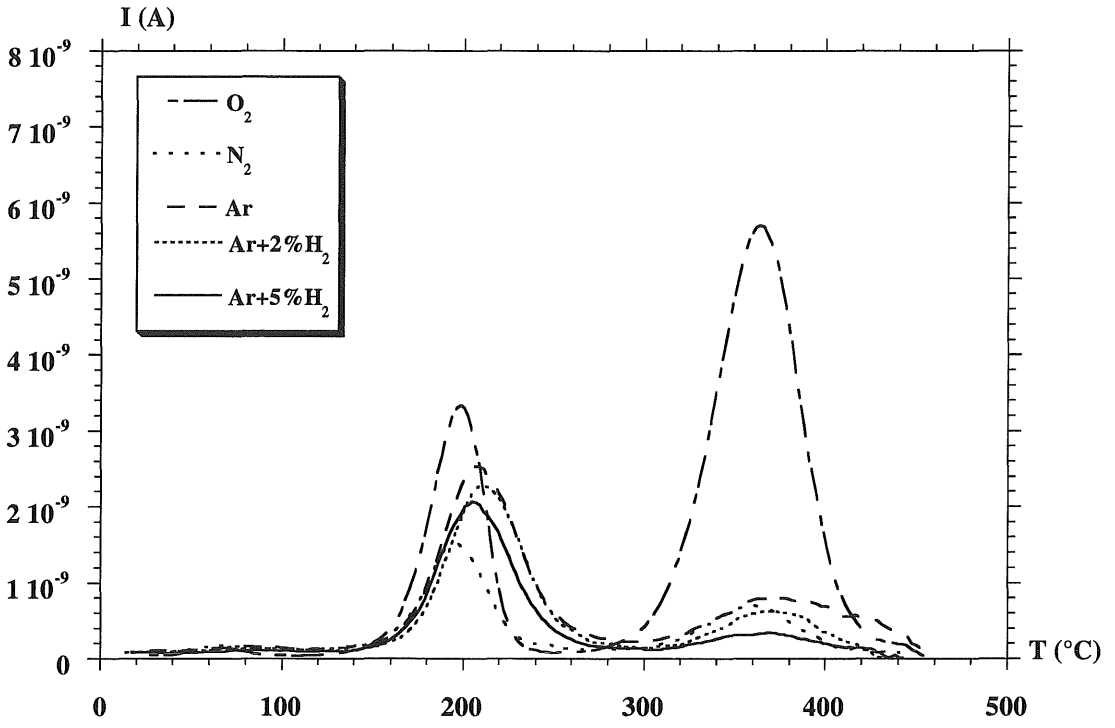


Figure III.2.b : Courbes de thermoluminescence des poudres analysées par dilatométrie. Influence de l'atmosphère de synthèse, préparation « 0.5 g ».

Nous ne pouvons malheureusement pas corréler de façon plus précise les résultats de TL et de dilatométrie. L'effet similaire de la masse de poudre traitée appuie notre conviction sur l'effet des défauts ponctuels. Un meilleur contact alumine / atmosphère gazeuse améliore la sensibilité des poudres en TL et révèle des différences de comportement au frittage. Mais la TL ne met pas en évidence tous les défauts. Nous en avons cité quelques uns dans le chapitre III (centres F, F^+, $V^{\equiv}$, Cr^{3+}). Les lacunes d'aluminium qui d'après nous augmentent la diffusion de l'aluminium ne sont pas forcément visibles en TL.

Au-delà de 1600°C, un changement de mécanisme contrôlant le frittage apparaît. Les poudres préparées sous atmosphère réductrice densifient maintenant plus rapidement. Il se peut, comme cela est suggéré dans la bibliographie, que les ions aluminium diffusent préférentiellement par les positions interstitielles à partir d'un certain stade. Ces types de défauts sont justement formés préférentiellement sous atmosphère réductrice et pourraient expliquer l'inversion des vitesses de retrait. La formation de lacunes d'oxygène est également favorisée sous ces conditions, et pourrait accélérer la diffusion des ions oxygène. Mais d'après

la carte de la figure III.2 il faudrait atteindre des tailles de grain supérieures à 5 µm pour que la migration des anions limite le frittage.

L'interprétation de ce comportement en terme de défauts ponctuels est délicate, car lors du frittage le système évolue et l'état des défauts à 1750°C est certainement très différent de celui des poudres.

D'après les observations des échantillons en microscopie (§II.2), une autre explication peut être avancée. Il se peut qu'en fait seule l'alumine préparée sous O_2 subisse un changement de mécanisme, lié à l'apparition de zones de croissance anormale des grains. Des études supplémentaires seront nécessaires pour déterminer l'influence de l'atmosphère de synthèse à ce niveaux.

IV. INFLUENCE DU PROCEDE DE DOPAGE

IV.1. Frittage d'alumines dopées

Toujours par souci d'analyser le comportement au frittage d'alumines dont on sait qu'elles sont différentes au niveau des défauts ponctuels grâce à la thermoluminescence, nous avons analysé quelques poudres dopées avec :

- 500 ppm de chrome
- 500 ppm de magnésium
- 100 ppm de magnésium

Ces poudres ont été préparées à 1450°C pendant deux heures sous O_2 et sous $Ar+2\%H_2$, par traitement thermique de 1 gramme.

♦ Influence des dopants :

Une fois encore, aucune différence n'a été observée entre les poudres dopées (figure IV.1.a). Ce qui est étonnant puisque nous sommes bien dans les gammes de concentration étudiées par les auteurs cités dans le paragraphe précédent.
L'alumine dite « référence » de la figure IV.1.a est une poudre non dopée mais qui a subi toutes les étapes du procédé de dopage :
- imprégnation d'une solution d'eau acide
- séchage
- calcination à 600°C
- traitement thermique à 1450°C.

La comparaison avec cette alumine montre bien qu'aucun effet des dopants n'est visible. Par contre, si nous comparons cette poudre avec les alumines non dopées, il ressort très clairement un effet négatif du procédé de dopage (figure IV.1.b).

Le retrait dû au frittage est fortement retardé puisqu'il ne démarre que vers 1200°C pour devenir vraiment important à partir de 1400°C. Il est donc retardé d'environ 200°C, ce qui se traduit par une baisse de la densité finale (≈73% au lieu de 86%).

Etant donné que les dopants ne semblent avoir aucun effet, tout du moins jusqu'à ce stade du frittage, nous écartons toute interprétation de ces résultats en terme de défauts ponctuels. Nous allons voir que des différences de microstructure des poudres suffisent à expliquer l'effet négatif du procédé.

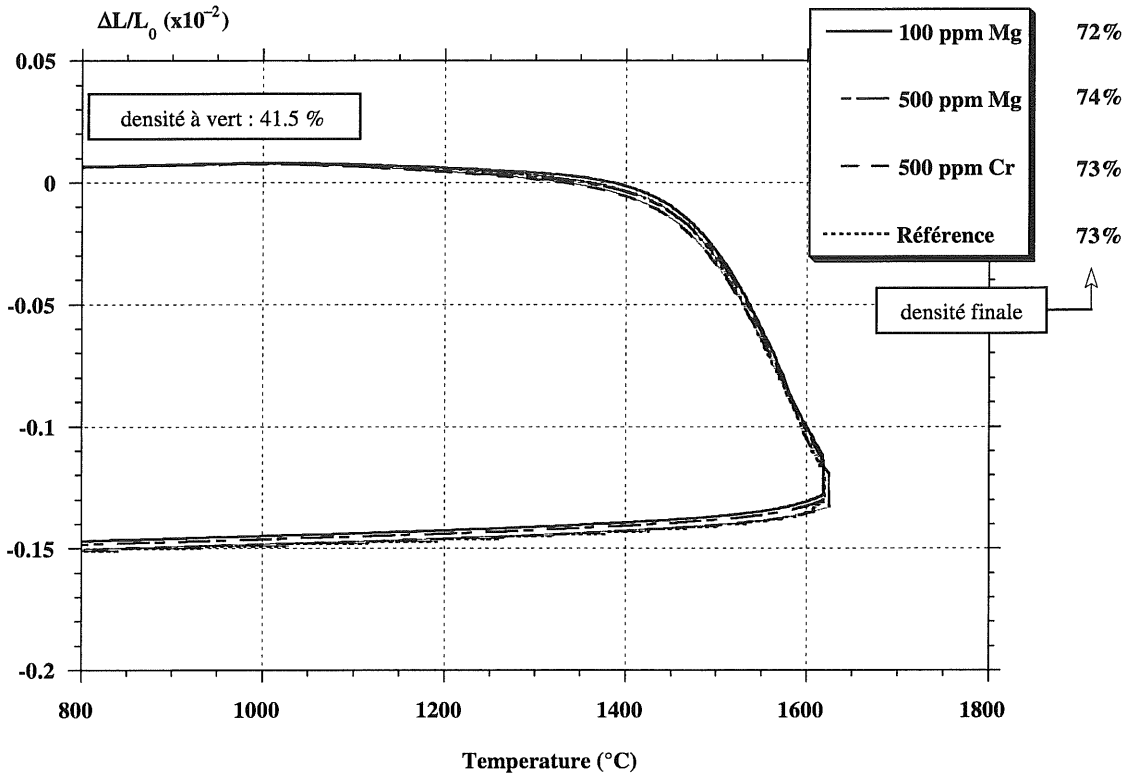


Figure IV.1.a : *Courbes de dilatométrie d'alumines dopées. Préparation « 1g » sous Ar+2%H_2.*

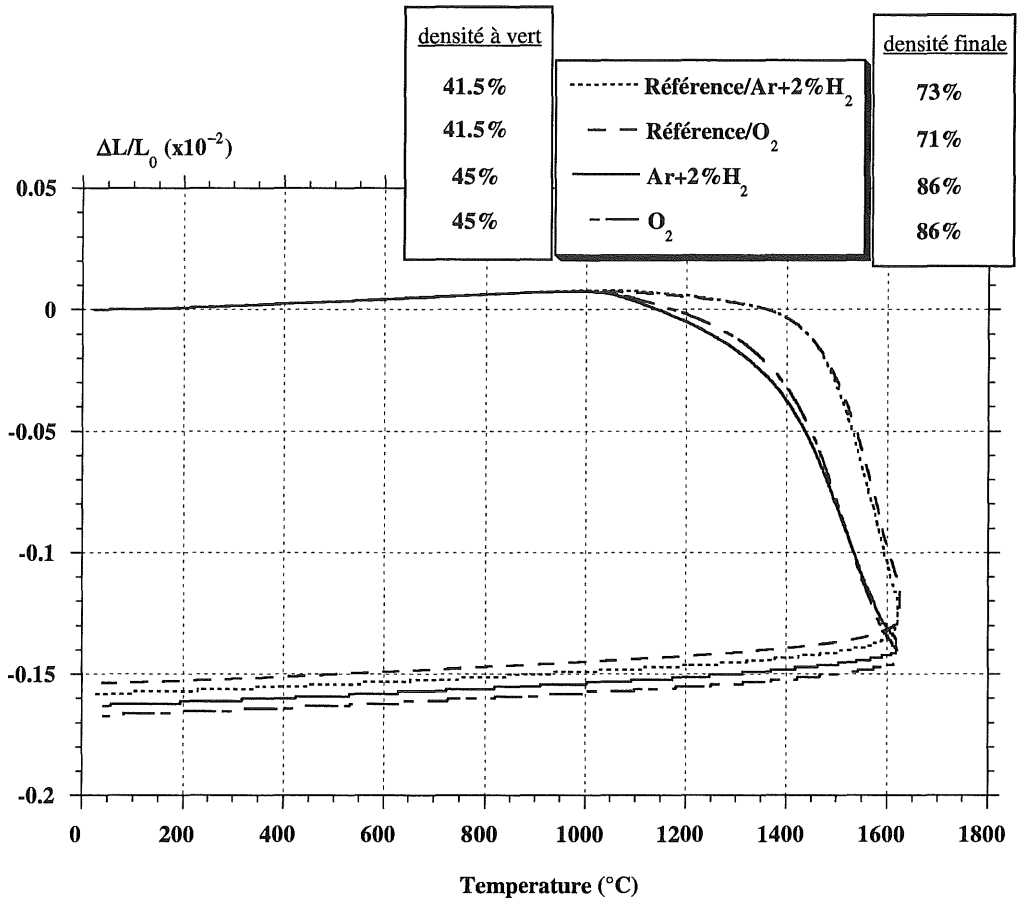


Figure IV.1.b : Courbes de dilatométrie d'alumines non dopées. Influence de l'imprégnation. Préparation « 1g » sous Ar+2%H_2 et sous O_2.

IV.2. Influence de l'imprégnation

La densité à vert de tous les comprimés de poudres dopées est d'environ 41.5%, au lieu de 45-46% pour les poudres n'ayant pas subies d'imprégnation. Cette différence initiale peut expliquer à elle seule le retard sur la densification. Les grains étant plus éloignés les uns des autres, moins en contact, la formation des ponts sera plus longue et exigera un apport énergétique plus important.

Afin d'éclaircir l'effet du procédé de dopage, nous avons réalisé l'étude suivante. Deux facteurs interviennent dans ce procédé : l'eau et l'acide nitrique. Afin de départager l'effet des deux, une série de poudres a été synthétisée et caractérisée. Ces poudres sont préparées par traitement thermique à 1450°C pendant 2 heures sous balayage d'oxygène d'alumines γ imprégnées, séchées et calcinées à 600°C selon le procédé habituel. Seule la nature de la solution d'imprégnation a varié. Enfin, une alumine ne subissant pas les étapes du

procédé de dopage servira de référence appelée « non imprégnée ». Voici les différentes conditions de synthèse :

- imprégnation d'eau
- imprégnation d'une solution d'eau contenant 1% d'acide nitrique
- imprégnation d'une solution d'eau contenant 12% d'acide nitrique
- imprégnation d'une solution d'eau contenant 1% d'acide acétique
- imprégnation d'une solution d'eau contenant 12% d'acide acétique.

Pour des raisons de facilité nous appellerons ces poudres respectivement : « eau », « 1%HN », « 12%HN », « 1%AA » et « 12%AA ». La concentration en acide indiquée correspond au rapport molaire de la concentration en ion NO_3^- (ou $CH_3CO_2^-$) par rapport à la concentration en cation Al^{3+}.

IV.2.1. Pressage et analyse dilatométrique

Le pressage des poudres imprégnées donne des pastilles moins denses (d_0 du tableau IV.2.a). Le cas de l'eau est intermédiaire. Après frittage (au dilatomètre) l'écart entre la poudre non imprégnée et le groupe des poudres imprégnées s'est considérablement creusé. Les courbes dilatométriques confirment l'effet retardateur de l'imprégnation (figure IV.2.a).

	d_0 (g/cm3)	d (g/cm3)
non imprégnée	1.85 (46%)	3.40 (85%)
eau	1.75 (44%)	2.96 (74%)
1% HNO_3	1.67 (42%)	2.89 (72.5%)
12% HNO_3	1.65 (41.5%)	2.89 (72.5%)
1% CH_3COOH	1.66 (42%)	2.91 (73%)
12% CH_3COOH	1.69 (42%)	2.80 (70%)

Tableau IV.2.a : densité des comprimés avant (d_0) et après frittage (d) dans le dilatomètre.

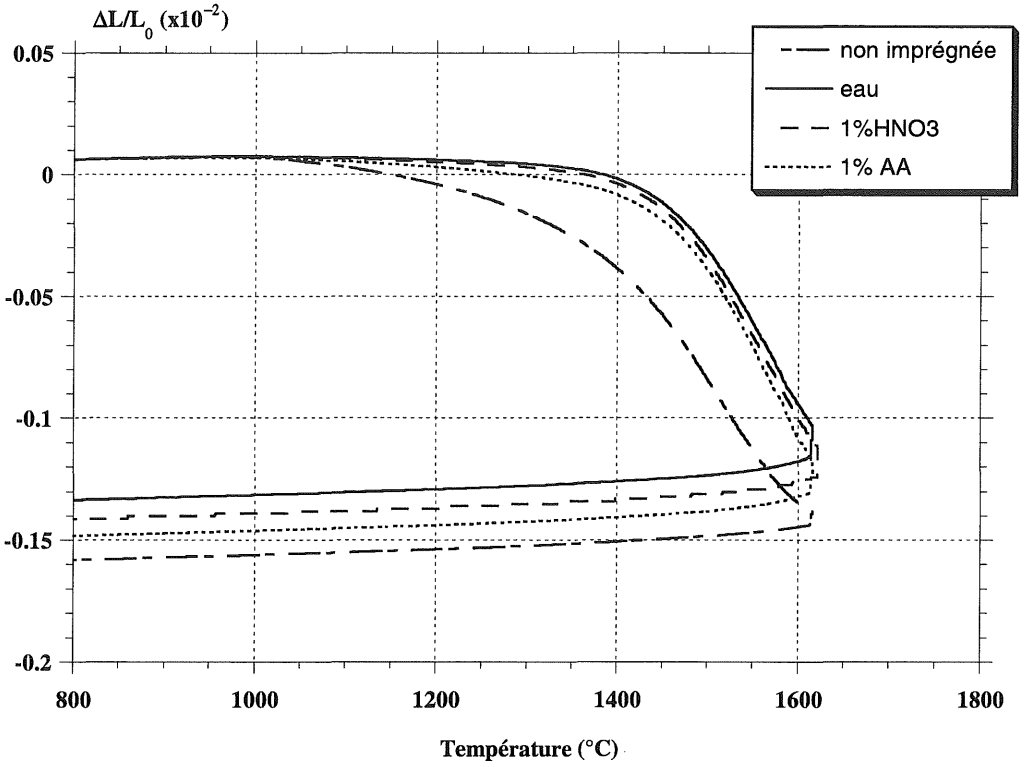
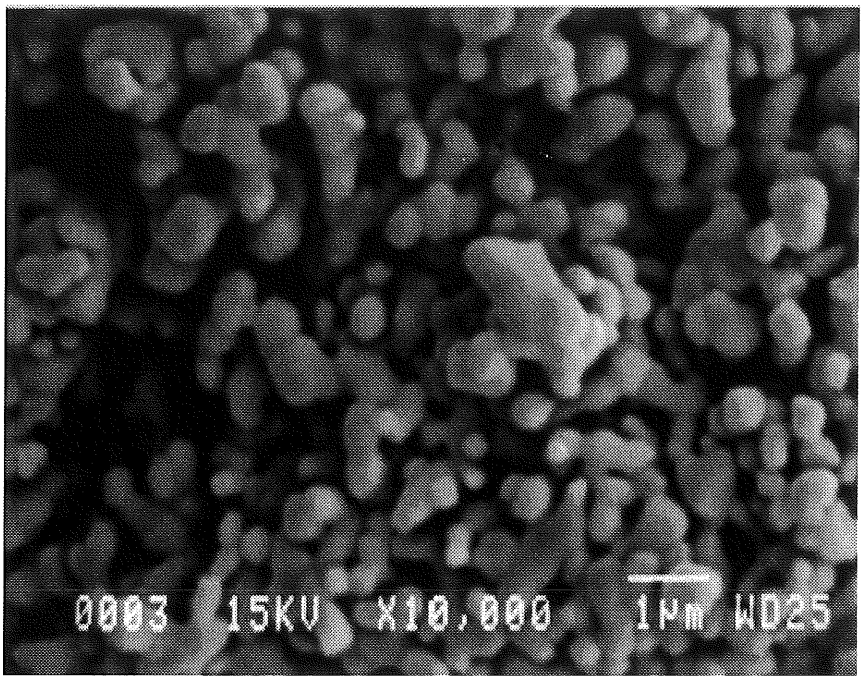


Figure IV.2.a : Courbes de dilatométrie d'alumines non dopées. Influence du procédé de dopage.

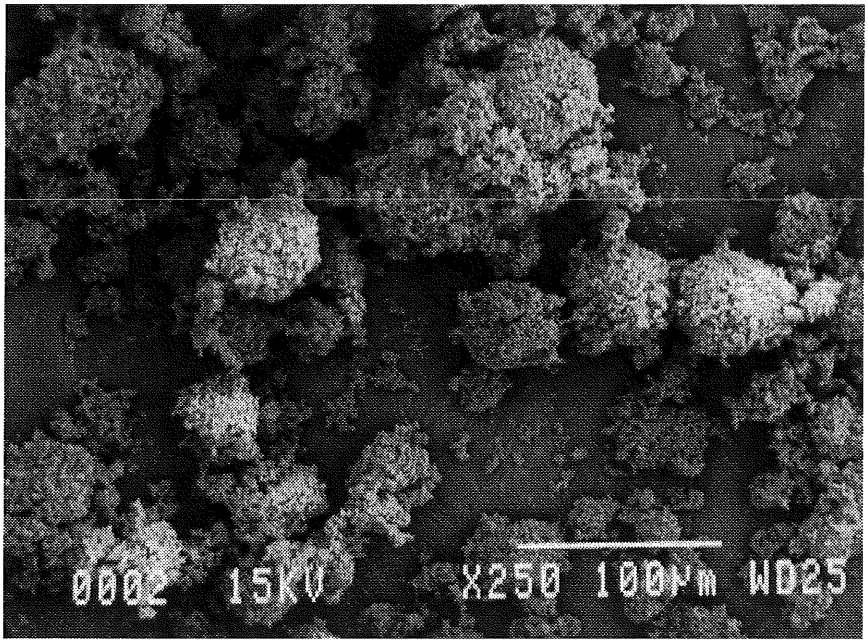
IV.2.2. Microstructure des poudres

◊ *Microscopie électronique à balayage :*

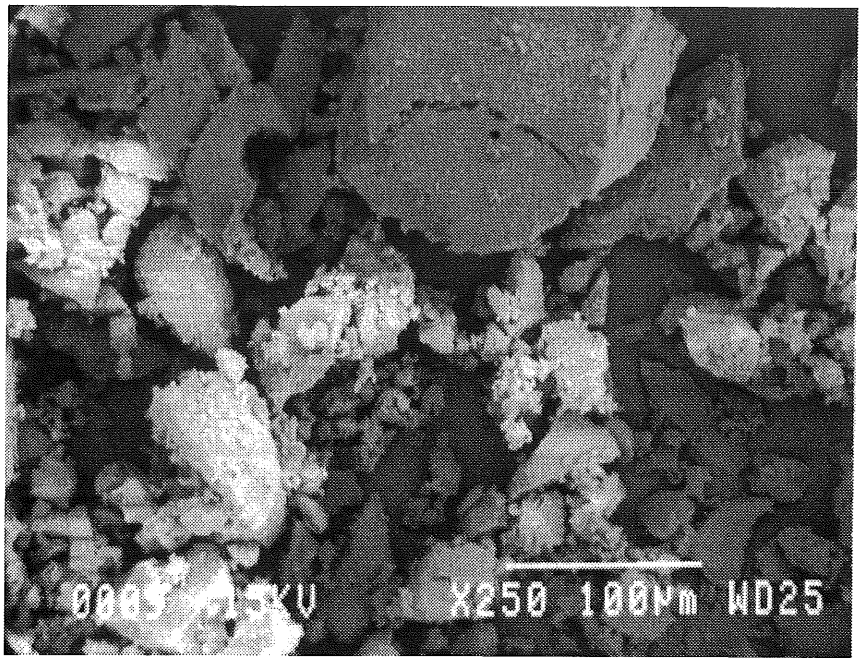
La forme et la taille des grains des différentes poudres sont semblables (photo A). Les particules sont quasi sphériques, de tailles comprises entre 0.5 et 1 µm, et liées entre elles par pontage. Par contre l'échelle d'agrégation des poudres imprégnées est bien plus grande que celle de la poudre non imprégnée (photos B et C). Sur la photo B, les particules élémentaires paraissent seulement collées en amas mais faiblement liées. Alors que sur la photo C la poudre paraît beaucoup plus hétérogène. La surface des agglomérats paraît plus lisse car les grains sont plus proches les uns des autres, les agrégats sont anguleux car ils sont issus de plus gros qui ont été cassés pendant le broyage au mortier. Une distinction entre l'effet « eau » et l'effet « acide nitrique » n'est pas observable par cette technique.



<u>Photographie A :</u> observation au microscope électronique à balayage de la poudre d'alumine non imprégnée.



<u>Photographie B :</u> observation au microscope électronique à balayage de la poudre d'alumine non imprégnée.



Photographie C : observation au microscope électronique à balayage de la poudre d'alumine préparée par imprégnation avec 12% d'acide nitrique (« 12%HN »).

Granulométrie :

Ces analyses confirment les précédentes : les agglomérats de la poudre non imprégnée sont plus petits ; et ils se cassent plus facilement sous l'effet d'ultrasons. De nouveau le cas de l'eau est intermédiaire (figure IV.2.b).

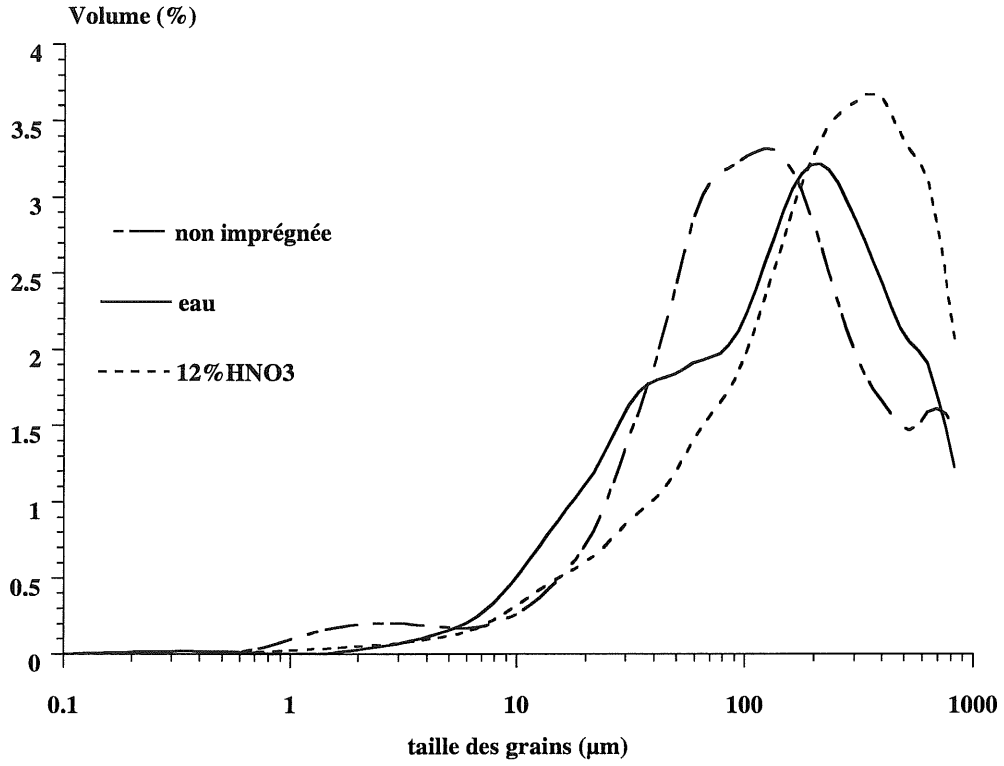


Figure IV.2.b : Distribution granulométrique de poudres d'alumine. Influence du procédé de dopage.

◊ *Surface spécifique :* (méthode BET)

Les surfaces spécifiques des poudres imprégnées sont légèrement plus grandes (tableau IV.2.b). Ce paramètre, très important, n'explique donc pas le retard de frittage puisque une plus grande surface spécifique devrait justement activer la densification.

Poudre	non imprég.	eau	1% HN	12% HN	1% AA	12% AA
S_{BET} (m^2/g)	1.85	1.9	1.93	2.31	2.1	1.97

Tableau IV.2.b : Surfaces spécifiques mesurées par la méthode BET au krypton.

◊ *Porosimétrie :*

Des comprimés non frittés ont été analysés par porosimétrie au mercure (Figure IV.2.c). Toutes les poudres se caractérisent par des micropores de rayon moyen 0.1-0.2 µm. Les différences concernent surtout la macroporosité. Des pores de taille 30 µm n'existent que dans les comprimés de poudres imprégnées. Ils sont certainement dus aux agrégats. Ceux-ci étant fortement liés suite aux étapes de dopage, ils ne cassent pas pendant le pressage, l'empilement est beaucoup moins ordonné et la porosité plus importante. Ainsi la densité à vert est plus faible.

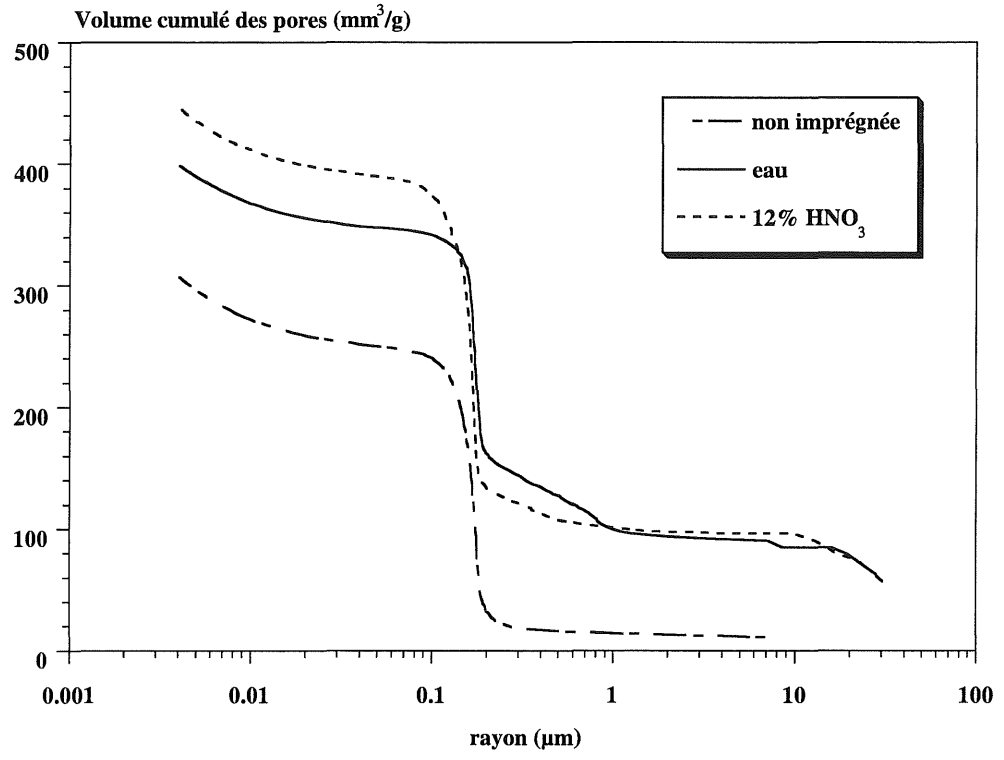


Figure IV.2.c : Volume cumulé des pores de comprimés d'alumine. Influence du procédé de dopage.

IV.3. Conclusion

L'aptitude au frittage des poudres dopées est très différente de celle des poudres non dopées. La densification est retardée d'environ 200°C et conduit à des densités beaucoup plus faibles pour un cycle thermique à 1600°C.

Cette différence de comportement est indépendante du type de dopant et ne s'explique pas en terme de défauts ponctuels. En fait le procédé de dopage avec ses étapes d'imprégnation, séchage et recuit induit des changements de microstructure de la poudre. Les poudres imprégnées sont beaucoup plus agglomérées, et ces agglomérats sont fortement liés. Par conséquent, lors du pressage ces derniers ne cassent pas, l'arrangement des grains est mauvais et l'empilement est très désordonné. La porosité du comprimé est très importante (≈60%). Les points de contact entre les grains sont moins nombreux. Ensuite, lors du frittage, le stade initial où les ponts se forment est beaucoup plus lent. De plus, les agglomérats n'ont pas la même densité que le reste de l'échantillon. Leur vitesse de retrait sera donc différente et provoquera l'apparition de contraintes et de fissures. La présence d'agglomérats conduit donc à limiter le frittage et à fragiliser l'échantillon fritté.

Kitayama et Pask [KIT96] ont fait exactement les mêmes constatations que nous. Ils ont observé la formation d'agglomérats durs après la mise en suspension (dans l'eau seule ou dans l'eau acidifiée) et séchage d'alumines (également obtenues par la voie alun). Leur explication est la suivante :

l'alumine γ, qui est très réactive et dont les grains sont de très petite taille (20-30 nm) se dissoudrait en faible quantité dans l'eau acide selon la réaction :

$$Al_2O_3 + 6H_3O^+ \rightarrow 2Al^{3+} + 9H_2O$$

Pendant le séchage, la concentration en ion Al^{3+} augmente et un gel d'hydroxyde d'alumine se forme :

$$Al^{3+} + 6H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + 3H_3O^+$$

Ce gel présent sous forme d'une fine couche à la surface des grains servirait de liant et serait la cause de la formation d'agglomérats durs.

On explique aussi ce phénomène par la présence de molécules d'eau liées par liaison hydrogène aux groupements hydroxyles de surface. Ce qui conduit à la formation de ponts oxygène entre les particules lors du séchage et de la calcination [KAL90], mécanisme illustré figure IV.3.

D'après nos résultats, l'emploi d'un autre acide que l'acide nitrique n'améliore rien puisque l'eau seule suffit à dégrader la qualité des poudres. Une solution envisageable et qui ne bouleverserait pas totalement notre procédé serait l'emploi de l'éthanol comme solvant au lieu de l'eau.

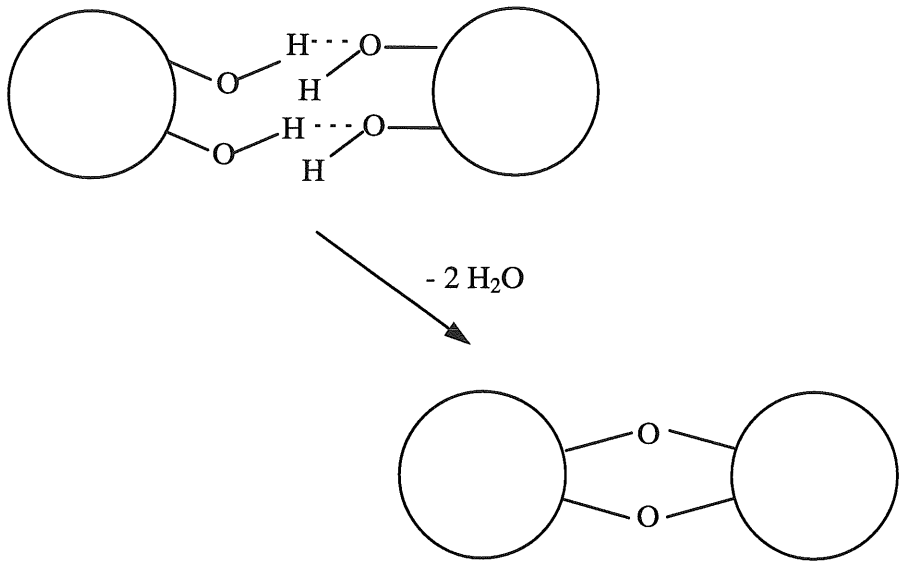


Figure IV.3 : Agrégation de poudre par formation de ponts oxygène au cours d'un séchage d'après [KAL90].

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de cette recherche était de maîtriser les conditions de synthèse de poudres d'alumine α, afin d'une part d'élaborer un solide possédant une haute sensibilité aux rayonnements ionisants, et d'autre part de contrôler son aptitude au frittage.

Le premier procédé utilisé est la décomposition thermique de l'alun d'ammonium. Il présente l'intérêt de produire des alumines de haute pureté (>99.98%), exigence apportée par la thermoluminescence qui est une technique adaptée aux faibles concentrations de défauts. Au cours d'un traitement thermique, les cristaux d'alun se décomposent successivement en alun anhydre, sulfate d'aluminium, alumine γ et au delà de 1250°C en alumine α. Le dégagement important de gaz très corrosifs contribue à polluer le four rapidement, et provoque une mauvaise reproductibilité des solides ainsi préparés. Le procédé se subdivise en deux traitements thermiques. Le premier conduit à l'alumine γ à 1000°C dans un tube en quartz facile à nettoyer, ce qui nous permet de contrôler la qualité de nos poudres. Le second, au dessus de 1250°C, produit l'alumine α. Des gradients de pression de vapeur importants à l'intérieur du creuset lors de la décomposition, ainsi que le mauvais contact entre le solide et le gaz de balayage, conduisent à un lit de poudre hétérogène. Afin d'obtenir une bonne homogénéité il a été nécessaire de réduire la quantité de poudre traitée, mais celle-ci était alors insuffisante pour notre étude. C'est pour cela que nous avons finalement synthétisé les poudres par traitement thermique à partir d'un lot d'alumine γ homogène, produit industriel issu du procédé alun.

Lors des traitements thermiques nous avons étudié l'influence de l'atmosphère gazeuse du four, de la température et de la durée. Les dopages ont été réalisés par imprégnation de l'alumine γ d'une solution de nitrate du cation ajouté (Mg^{2+}, Cr^{3+}, Th^{4+}, Fe^{2+}/Fe^{3+}, Na^{+}, K^{+}), puis par traitement thermique.

Les alumines α présentent au maximum sept pics de thermoluminescence, à -40°C (B), -5°C (B'), 65°C (C), 145°C (D), 195°C (D'), 270°C (E), et 360°C (E'). Mais leur intensité varie avec la nature et la concentration des défauts présents. Seuls les pics B, D' et E' sont présents dans toutes les alumines synthétisées et se sont révélés suffisamment intenses pour être étudiés. Le pic B est intéressant car il met en évidence la présence de lacunes d'oxygène, qui sont les centres de recombinaison de ce pic. Les centres de piégeage sont, d'après un modèle proposé dans la littérature, les impuretés Mg^{2+}. Les pics D' et E', susceptibles d'être utilisés en dosimétrie, sont moins bien connus. Les centres de recombinaison de ces pics sont

les impuretés Cr^{3+}. L'évolution de l'intensité de ces pics est suivie d'une part en fonction de la pression partielle d'oxygène des traitements thermiques et d'autre part des concentrations en dopants Mg^{2+} et Th^{4+}. Des modèles quasi-chimiques permettent d'interpréter l'évolution des concentrations en défauts. La comparaison des résultats expérimentaux et de ces modèles montre que D' et E' évoluent dans le même sens que les lacunes d'aluminium ($V_{Al}^{'''}$ et $V_{Al}^{'}$). Ce qui nous permet d'envisager que les lacunes d'aluminium, présentes sous deux degrés d'ionisation différents, sont les centres de piégeage de ces pics.

Ces modèles de TL permettent d'interpréter nos résultats. L'élévation de la température de préparation des poudres augmente l'intensité des pics D' et E'. Ceci est du à un effet conjugué de la croissance des cristallites améliorant les propriétés d'interaction rayonnement - matière, et d'une plus forte agitation thermique favorisant la création des défauts. L'ajout de magnésium diminue les intensités de D' et E' car il y a consommation de lacunes d'aluminium pour compenser la perte de charge due à la substitution d'un ion Al^{3+} par Mg^{2+}. L'ajout de Th^{4+} a l'effet contraire et les pics D' et E' s'intensifient. Le dopage au chrome, centre de recombinaison, accentue le pic E' alors que le pic D' ne semble pas affecté, bien que Cr^{3+} y joue le même rôle. Nous supposons que l'intensité de D' est limitée par la concentration en centres pièges, beaucoup plus faible que celle de Cr^{3+}. L'influence de l'atmosphère est la plus délicate à interpréter, sauf en ce qui concerne le pic B, qui est sensible à une atmosphère réductrice par création de lacunes d'oxygène, centres émetteurs. En contrepartie, le pic E' des alumines non dopées diminue, ce que nous avons corrélé avec une baisse de fluorescence du Cr^{3+}, bien que la teneur en chrome soit constante. Il est donc probable que l'utilisation d'une atmosphère réductrice transforme par exemple Cr^{3+} en Cr^{2+}, qui de ce fait ne joue plus le rôle de centre de recombinaison. L'effet de l'atmosphère sur D' est très complexe, puisqu'elle modifie le profil du pic, ce que nous interprétons par un changement de mécanisme d'émission.

A partir de cette étude nous avons sélectionné les deux poudres les plus sensibles au rayonnement, une alumine dopée avec 500 ppm de thorium et préparée sous argon hydrogéné, une dopée avec 50 ppm de magnésium et 500 ppm de thorium, préparée sous oxygène. Leurs performances sont comparables à l'alumine TLD800, actuellement commercialisée spécifiquement pour cette application. La gamme de dose mesurable est cependant légèrement différente et d'autres propriétés dosimétriques, telles que la perte de sensibilité à la lumière sont à étudier plus précisément.

Il existe plusieurs possibilités d'amélioration de nos produits. Ainsi, nous avons fixé la température de synthèse à 1450°C pour étudier l'influence des autres paramètres. Augmenter cette température, notamment pour les poudres dopées, permettrait d'augmenter la solubilité des cations ajoutés et par suite leur effet sur la thermoluminescence. Plusieurs points du mécanisme de TL des pics D' et E' restent à préciser. Des recherches menées précédemment sur ces mêmes pics (sur des alumines monocristallines) n'aboutissent pas aux mêmes résultats, et s'expliquent difficilement avec notre modèle. Des études complémentaires sur des monocristaux sont envisagées et peuvent ouvrir de nouvelles perspectives grâce à une meilleure compréhension des phénomènes. L'intérêt des monocristaux est de pouvoir mieux exploiter certaines techniques de caractérisation des défauts : spectrométrie d'absorption, fluorescence, conductivité électrique... La synthèse de monocristaux par un procédé s'adaptant à nos résultats ouvrirait par ailleurs de nouvelles applications en dosimétrie de rayonnement.

Une autre technique liée à la présence de défauts ponctuels pourrait s'avérer très intéressante, notamment pour étudier les processus de piégeage des charges. Il s'agit de l'étude du phénomène de charge d'espace [BIG96A]. Des changements de propriétés mécaniques ont été enregistrés sur des échantillons soumis à un faisceau d'électrons. Ces changements sont dus au piégeage des électrons par des défauts ponctuels. Une étude préliminaire a montré que ces défauts sont les mêmes que ceux qui interviennent en thermoluminescence [BIG96B].

D'une manière générale, il est probable que la compréhension complète du phénomène de thermoluminescence nécessitera une connaissance approfondie des associations de défauts. Les propriétés d'interaction avec le rayonnement d'un défaut complexe peuvent être très différentes de celles de chaque constituant d'une association. Or jusqu'à présent, peu de structure complexe ont été identifiée et leur comportement demeure difficile à modéliser.

Dans le même temps, certaines de ces poudres ont été comprimées et leur aptitude au frittage a été analysée par dilatométrie, sous balayage d'azote. Les vitesses de retrait et par conséquent la densité finale des comprimés se sont avérés être très dépendantes de l'atmosphère de synthèse des poudres. Sous atmosphère oxydante, la densification des comprimés est plus rapide, tout du moins jusqu'à 1600°C. Une différence de 9% sur la densité frittée a été mesurée entre l'alumine préparée sous Ar+5%H_2 et O_2. Ce qui est relativement important. Soulignons que l'influence de l'atmosphère n'est observée que pour des poudres préparées dans des conditions optimales de contact solide-gaz, c'est à dire pour un lit de

poudre (dans le creuset) de faible épaisseur. D'après nos investigations une production à l'échelle industrielle ne serait pas affectée par un changement d'atmosphère gazeuse du four.

La caractérisation de la microstructure des poudres n'a mis en évidence aucune influence de l'atmosphère sur la tailles de grains, ni sur la surface spécifique. C'est pourquoi nous avons interprété ces résultats en terme de défauts ponctuels. Pendant la densification d'une pièce céramique, la matière se déplace des grains vers les pores. Dans l'alumine, les espèces oxygène et aluminium doivent diffuser simultanément. La cinétique de frittage est donc limitée par la diffusion de l'espèce la plus lente. D'après la littérature, les ions oxygène diffusent rapidement par les joints de grains. Les poudres synthétisées sous atmosphère oxydante contiennent plus de lacunes d'aluminium, la diffusion de Al^{3+} est ainsi facilitée par saut de lacune et provoque une accélération de la vitesse de retrait.

Au delà de 1600°C, ce phénomène est inversé, les poudres synthétisées sous atmosphère réductrice densifient rapidement alors que la vitesse de retrait de celles préparées sous O_2 se ralentit. Ce comportement peut s'expliquer par l'apparition de zones de croissance des grains non contrôlée dans l'échantillon (cas O_2), au cours du frittage. L'origine de ce processus reste à préciser.

Il serait aussi intéressant d'analyser le comportement au frittage de poudres dopées au thorium (ou autre cation de charge 4+) qui sont supposées stabiliser les lacunes d'aluminium, afin de confirmer ou d'infirmer nos hypothèses sur l'effet des défauts.

D'une manière générale, nous avons observé que le procédé de fabrication avait une grande influence sur les défauts ponctuels. La détection de ces défauts nécessite l'utilisation de techniques très sensibles, telles que la thermoluminescence. Bien que ces imperfections se situent à l'échelle atomique, leur caractérisation est d'une grande importance puisque nous avons pu mettre en évidence leurs effets sur deux propriétés macroscopiques, l'aptitude au frittage et la luminescence des poudres.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[AKS90] M.S. Akselrod, V.S. Kortov. Thermoluminescent and exoemission properties of new high-sensitivity TLD α-Al_2O_3 :C crystals. Radiation Protection Dosimetry. Vol. 33. No. ¼ pp 123-126 (1990).

[ALE89] M.F. Alessandri-Fraccaro. Propriétés exoemissives et thermoluminescentes de l'alumine α. Application à la dosimétrie des rayonnements ionisants en cas d'accident. Thèse de l'université de Nice, 1989.

[BER93] D. Bernache-Assolant. Chimie-physique du frittage. Collection Forceram. Editions Hermès, Paris (1993), pages 116-117.

[CAT82] C.R.A. Catlow, R. James, W.C. Mackrodt, R.F. Stewart. Defect energetics in α-Al_2O_3 and rutile TiO_2. Phys. Rev. Sect. B, 25 [2] 1006-26 (1982).

[DOR84] E. Dorre, H. Hubner. Alumina : processing, properties and applications. Materials Research and Engineering, 1984.

[DUT75A] B.V. Dutt, J.P. Hurrell, F.A. Kroger. High temperature defect structure of cobalt-doped α-alumina. J. Am. Ceram. Soc. Vol. 58, No. 9-10, pp. 420-427 (1975).

[DUT75B] B.V. Dutt, F.A. Kroger. High temperature defect structure of iron-doped α-alumina. J. Am. Ceram. Soc. Vol. 58, No. 11-12, pp. 474-476 (1975).

[GIT70] W.H. Gitzen. Alumina as a ceramic material. Edited by W.H. Gitzen. The American Ceramic Society, Ohio, 1970, page 17.

[KEE85] S.W.S. McKeever. Thermoluminescence of solids. Cambridge University Press, 1985.

[KEE95] S.W.S. McKeever, M. Moscovitch, P.D. Townsend. Thermoluminescence dosimetry materials : properties and uses. Nuclear Technology Publishing, 1995.

[KRO83] F.A. Kroger. Oxidation-reduction and the major type of ionic disorder in α-Al_2O_3. J. Am. Ceram. Soc. Vol. 66, No. 10, pp. 730-732 (1983).

[MAH89] K. Mahesh, P.S. Weng, C. Furetta. Thermoluminescence in solids and its applications. Nuclear Technology Publishing, 1989.

[MOH77A] S.K. Mohapatra, F.A. Kroger. Defect structure of α-alumina doped with magnesium. J. Am. Ceram. Soc. Vol. 60, No. 3-4, pp. 141-148 (1977).

[MOH77B] S.K. Mohapatra, F.A. Kroger. Defect structure of α-alumina doped with titanium. J. Am. Ceram. Soc. Vol. 60, No. 9-10, pp. 381-387 (1977).

[MOH78] S.K. Mohapatra, F.A. Kroger. The dominant type of ionic disorder in α-Al_2O_3. J. Am. Ceram. Soc. Vol. 61, No. 3-4, pp. 106-109 (1978).

[MOH79] S.K. Mohapatra, S.K. Tiku, F.A. Kroger. The defect structure of unintentionally doped α-Al_2O_3 crystals. J. Am. Ceram. Soc. Vol. 62, No. 1-2, pp. 50-57 (1979).

[PHI85] J. Philibert. Diffusion et transport de matière dans les solides, Ed. de Phys., Les Ulis, 1985.

Chapitre II

[DAU89] M. Dauzat. Evolution thermique des alumines de transition, Modélisation. Thèse de l'ENSM de Saint-Etienne, 1989.

[MAU94] F. Mauss. Etude de la décomposition thermique de l'alun d'ammonium. Thèse de l'ENSM de Saint-Etienne, 1994.

Chapître III

[AKS90] M.S. Akselrod, V.S. Kortov. Thermoluminescence and exoemission properties of new high-sensitivity TLD α-Al_2O_3:C crystals. Radiation Protection Dosimetry Vol. 33, No ¼, pp. 123-126 (1990).

[AKS93] M.S. Akselrod, V.S. Kortov, E.A. Gorelova. Preparation and properties of α-Al_2O_3:C. Radiation Protection Dosimetry Vol. 47, No ¼, pp. 159-164 (1993).

[AND87] Ken Ando. Magnesium-impurity diffusion in Al_2O_3 single crystals. Advances in ceramics, Vol. 23 : nonstoichiometric compounds (1987).

[AYP86] A. Aypar. Thermoluminescent response of single crystal Al_2O_3:Fe. Appl. Radiat. Isot. Vol. 37, No 9, pp 961-963 (1986).

[BIN97] R. Bindi, P. Iacconi, D. Lapraz, F. Petel. The effective electron affinity estimation from the simultaneous detection of thermally stimulated luminescence and exoelectronic emission. Application to an α-alumina single crystal. J. Phys. D : Appl. Phys. **30** (1997) 137-143.

[CAM68] Cameron J.R., Suntharalingam N., Kenney G.N. Thermoluminescence dosimetry. Univ. Wisconsin Press, Madison (1968).

[CAT82] C.R.A. Catlow, R. James, W.C. Mackrodt, R.F. Stewart. Defect energetics in α-Al_2O_3 and rutile TiO_2. Phys. Rev. Sect. B, 25 [2] 1006-26 (1982).

[COT72] F.A. Cotton, G. Wilkinson. Advanced Inorganic Chemistry. Interscience Publishers, p. 838-839(1972).

[DAV90] D. Daviller. Influence conjuguée du broyage et du dopage sur certaines propriétés physiques de l'alumine monocristalline. Thèse de l'ENSM de Saint-Etienne, 1990.

[EVA78] B.D. Evans, M. Stapelbroek. Optical properties of the F^+ center in crystalline Al_2O_3. Phys. Rev. B Vol. 18, No 12, 7089-7098 (1978).

[EVA94] B.D. Evans, G.J. Pogatshnik, Y. Chen. Optical properties of lattice defects in α-Al_2O_3. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 91 (1994) 258-262.

[GAB63] A.F. Gabrysh, J.M. Kennedy, H. Eyring, V.R. Johnson. Effects of high pressure on the thermoluminescence of γ-irradiated α-Al_2O_3 single crystals. Phys. Rev. Vol. 131, No 4, 1543-48 (1963).

[GOV76] S. Govinda. Coloration and luminescence in pure and chromium-doped Al_2O_3 single crystals irradiated with X-rays at room temperature. Phys. Stat. Sol. (a) **37**, 109-117 (1976).

[GRI94]R.W. Grimes. Solution of MgO, CaO, and TiO_2 in α-Al_2O_3. J. Am. Ceram. **77** [2], 378-84 (1994).

[IAC93] P. Iacconi, F. Petel, D. Lapraz, R. Bindi. Thermostimulated exoelectronic emission and thermoluminescence of various α-Al_2O_3 samples. Phys. Stat. Sol. (a) **139,** 489 (1993).

[KOR85] V.S. Kortov, T.S. Bessenova, M.S. Akselrod, I.I. Milman. Hole-induced exoelectron emission and luminescence of corundum doped with Mg. Phys. Stat. Sol. (a) 87, 629 (1985).

[KOT95] E.A. Kotomin, A. Stashans, L.N. Kantorovich, A.I. Lifshitz, A.I. Popov, I.A. Tale. Calculations of the geometry and optical properties of F_{Mg} centers and dimer (F_2-type) centers in corundum crystals. Phys. Rev. B, Vol. 51, No. 14 (1995).

[KRO84] F.A. Kroger. Defect related properties of doped alumina. Solid State Ionics 12 (1984) 189-199.

[KUL81] P.A. Kulis, M.J. Springis, I.A. Tale, V.S. Vainer, V.A. Valbis. Impurity-associated colour centres in Mg and Ca-doped Al_2O_3 single crystals. Phys. Stat. Sol. (b) **104**, 719-725 (1981).

[LEE77] K.H. Lee, G.E. Holmberg, J.H. Crawford. Optical and ESR studies of hole centers in γ-irradiated Al_2O_3. Phys. Stat. Sol. (a) **39**, 669-674 (1977).

[LEE79] K.H. Lee, J.H. Crawford. Luminescence of the F center in sapphire. Phys. Rev. B Vol. 19, No 6, 3217-3221 (1979).

[MAC84] W.C. Mackrodt. Calculated point defect formation, association and migration energies in MgO and α-Al_2O_3. Advances in ceramics, Vol. 10, pp 62-78 (1984).

[MAU94] F. Mauss. Etude de la décomposition thermique de l'alun d'ammonium. Thèse de l'ENSM de Saint-Etienne, 1994.

[MEH76] S.K. Mehta, S. Sengupta. Gamma dosimetry with Al_2O_3 thermoluminescent phosphor. Phys. Med. Biol. Vol. 21, No. 6, 955-964 (1976).

[NIK75] A. Niklas, B. Sujak. Thermoluminescence of a ruby crystal colored by X-rays. Acta Physica Polonica. Vol. A48, pp 291-305 (1975).

[ORL87] P. Orlans. Etude physicochimique des oxydes de zirconium et du dispersoide alumine-zircone. Thèse Ecole des Mines de Saint-Etienne (1987).

[OSV80] M. Osvay, T. Biro. Aluminium oxide in TL dosimetry. Nuclear Instruments and Methods 175 (1980) 60-61.

[PAN84] N. Pandaraiah, K. Narasimha Reddy, U.V. Subba Rao, B.M. Wanklyan. Thermoluminescent studies of Al_2O_3 crystals doped with cobalt impurity. Crystal Res. & Technol. **19** (1984) 4, 571-576.

[PER94] C. Perrot. Optimisation du procédé de fabrication des varistances à base d'oxyde de zinc. Etude du chamottage des oxydes. Thèse de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne (1994).

[POK93] P. Pokorny, A. Ibarra. On the origin of the thermoluminescence of Al_2O_3:Cr,Ni. J. Phys. : Condens. Matter **5** (1993) 7387-7396.

[POK94] P. Pokorny, A. Ibarra. Impurity effects on the thermoluminescence of Al_2O_3. J. Appl. Phys. 75 (2), 1994.

[POW66] R.C. Powell, B.D. Bartolo, B. Birang, C.S. Naiman. Interactions of single ions and pair systems in ruby. Optical properties of ions in crystals, edited by H.M. Crosswhite and H.M. Moos. Interscience Publishers (1966).

[RIE57] J.K. Rieke, F. Daniels. Thermoluminescence studies of aluminum oxide. J. Phys. Chem. **61**, 629 (1957).

[ROY68] S.K. Roy, R. L. Coble. Solubilities of magnesia, titania and magnesium titanate in aluminum oxide. J. Am. Ceram. Soc. Vol. 51, No. 1, pp 1-6 (1968).

[SUM84] G.P. Summers. Thermoluminescence in single crystal α-Al_2O_3. Radiation Protection Dosimetry. Vol. 8, No. ½, p. 69-80 (1984).

[STA94] A. Stashans, E. Kotomin, J.-L. Calais. Calculations of the ground and excited states of F-type centers in corundum crystals. Phys. Rev. B, Vol. 49, No. 21 (1994).

[TOL61] N.A. Tolstoi, L. Shun-Fu, M.E. Lapidus. The luminescence kinetics of chromium luminors :III. Ruby. Optika i Spektroskopiya Vol. 13 (1962).

[TUR75] T.J. Turner, J.H. Crawford. V centers in single crystal Al_2O_3. Solid State Com., Vol. 17, pp. 167-169, 1975.

[ZIN73] W.M. Ziniker, J.M. Rusin, T.G. Stoebe. Thermoluminescence and activation energies in Al_2O_3, MgO and LiF (TLD-100). J. of Mat. Sci. 8, 407-414 (1973).

Chapitre IV

[BAE93] S. Bae, S. Baik. Sintering and grain growth of ultrapure alumina. J. Mat. Sci. **28** (1993) 4197-4204.

[BEN83] S.J. Bennison, M.P. Harmer. Effect of MgO solute on the kinetics of grain growth in Al_2O_3. J. Am. Ceram. Soc. Vol. 66, C90-C92 (1983).

[BEN85] S.J. Bennison, M.P. Harmer. Grain growth kinetics for alumina in the absence of a liquid phase. J. Am. Ceram. Soc. Vol. 68[1], C22-C24 (1985).

[BEN90] S.J. Bennison, M.P. Harmer. A history of the role of MgO in the sintering of α-Al_2O_3.Ceramic Transactions, Vol. 7, pp.13-49 (1990).

[BER86] K.A. Berry, M.P. Harmer. Effect of MgO solute on microstructure development in Al_2O_3. J. Am. Ceram. Soc. Vol. 69[2], 143-149 (1986).

[BER93] D. Bernache-Assolant. Chimie-physique du frittage. Collection Forceram. Editions Hermès, Paris (1993), pages 116-117.

[BRO71] R.J. Brook, *et al.* J. Am. Ceram. Soc., 54 (9), 444-451 (1971).

[COB62] R.L. Coble. Sintering alumina : Effect of atmospheres. J. Am. Ceram. Soc. Vol. 45, No. 3, pp. 123-127 (1962).

[DAV90] D. Daviller. Influence conjuguée du broyage et du dopage sur certaines propriétés physiques de l'alumine monocristalline. Thèse de l'ENSM de Saint-Etienne, 1990.

[GAL94] M. Le Gall, B. Lesage, J. Bernardini. Self-diffusion in α-Al_2O_3 I.Aluminium diffusion in single crystals. Philosophical Magazine A, Vol. 70, No. 5, 761-773 (1994).

[GAL96] Le Gall, A.M. Huntz, B. Lesage, C. Monty. Self-diffusion in α-Al_2O_3 III.Oxygen diffusion in single crystals doped with Y_2O_3. Philosophical Magazine A, Vol. 73, No. 4, 919-934 (1996).

[HAR79] M. Harmer, E.W. Roberts, R.J. Brook. Rapid sintering of pure and doped α-Al_2O_3. Trans. J. Br. Ceram. Soc. 78,22-25 (1979).

[HAR80] M.P. Harmer, R.J. Brook. The effect of MgO additions on the kinetics of hot pressing in Al_2O_3. J. of Mater. Sci. 15 (1980) 3017-3024.

[JOR65] P.J. Jorgensen. Modification of sintering kinetics by solute segregation in Al_2O_3. J. Am. Ceram. Soc. Vol. 48, No. 4, pp. 207-210 (1965).

[KAL90] M.S. Kaliszewski, A.H. Heuer. Alcohol interaction with zirconia powders. J. Am. Ceram. Soc. **73** (1990).

[KIT74] K. Kitazawa, R.L. Coble. Electrical conduction in single crystal and polycristalline Al_2O_3 at high temperatures. J. Am. Ceram. Soc. Vol. 57, No. 6, pp. 245-250 (1974).

[KIT96] M. Kitayama, J.A. Pask. Formation and control of agglomerates in alumina powder. J. Am. Ceram. Soc. **79** [8] 2003-11 (1996).

[LOU86] M. Loudjani, B. Lesage, A.M. Huntz. Influence du dopage et du mode d'élaboration sur la microstructure de l'alumine α polycristalline. Relations avec les propriétés de transport. L'industrie Céramique, N° 801, 1/86.

[MON96] D. Prot, M. Le Gall, B. Lesage, A.M. Huntz, C. Monty. Self-diffusion in α-Al_2O_3 IV.Oxygen grain boundary self-diffusion in undoped and yttria-doped alumina polycrystals. Philosophical Magazine A, Vol. 73, No. 4, 935-949 (1996).

[MOR85] P.E.D. Morgan, M.S. Koutsoutis. Phase studies concerning sintering in aluminas doped with Ti^{4+}. J. Am. Ceram. Soc. Vol. 68[6], C156-C158 (1985).

[OIS60] Y. Oishi, W.D. Kingery. Self-diffusion in single crystal and polycrystalline aluminum oxide. J. of Chem. Phys. Vol. 33, No 2 (1960).

[OIS80] Y. Oishi, K. Ando, Y. Kabota. Self-diffusion of oxygen in single crystal alumina. J. of Chem. Phys. Vol. 73, p. 1410 (1980).

[OIS83] Y. Oishi, K. Ando, N. Suga, W.D. Kingery. Effect of surface condition on oxygen self-diffusion coefficients for single-crystal Al_2O_3.J. Am. Ceram. Soc., **66**, C130-C131 (1983).

[PAE88] Y.K. Paek, K.Y. Eun, S.J.L Kang. Effect of sintering atmosphere on densification of MgO-doped Al_2O_3. J. Am. Ceram. Soc. Vol. 71, No. 8, pp. C-380-C-382 (1988).

[PAL62] A.E. Paladino, W.D. Kingery. Aluminum ion diffusion in aluminum oxide. J. of Chem. Phys. Vol. 37, No 5 (1962).

[PRO91] D. Prot. Autodiffusion en volume et aux joints de grains dans l'alumine alpha. Thèse, université Paris VI, 1991.

[PRO96] D. Prot, C. Monty. Self-diffusion in α-Al_2O_3 II.Oxygen diffusion in « undoped » single crystals. Philosophical Magazine A, Vol. 73, No. 4, 899-917 (1996).

[RAO73] W. Raja Rao, I.B. Cutler. Activated sintering of alumina by quenching point defects. Mater. Sci. Res. (1973) 6, 253-60.

[REE80] D.J. Reed, B.J. Wuench. Ion probe measurement of oxygen self-diffusion in single crystal Al_2O_3. J. Am. Ceram. Soc., **63**, p. 88 (1980).

[RED82] K.P.R. Reddy, A.R. Cooper. Oxygen diffusion in saphire. J. Am. Ceram. Soc., **65**, p. 634 (1982).

[SAK95] I. Sakagushi, V. Srikanth, T. Ikegami, H. Haneda. Grain boundary diffusion of oxygen in alumina ceramics. J. Am. Ceram. Soc., **78** [9] 2557-59 (1995).

[SHA86] N.J. Shaw, R.J. Brook. Structure and grain coarsening during the sintering of alumina. J. Am. Ceram. Soc. Vol. 69[2], 107-110 (1986).

[THO93] A.M. Thompson, M.P. Harmer. Influence of atmosphere on the final stage sintering kinetics of ultra-high-purity alumina. J. Am. Ceram. Soc. Vol. 76, No. 9, pp. 2248-56 (1993).

[WAK91] M. Wakamatsu, S. Ishida, N. Takeuchi, T. Hattori. Effect of firing atmosphere on sintered and mechanical properties of vanadium-doped alumina. J. Am. Ceram. Soc. Vol. 74, No. 6, pp. 1308-1311 (1991).

[ZHA87] J. Zhao, M.P. Harmer. Sintering of ultra-high-purity alumina doped simultaneously with MgO and FeO. J. Am. Ceram. Soc. Vol. 70[12], 860-66 (1987)

Conclusion

[BIG96A] J. Bigarre. Effet des impuretés sur la charge d'espace dans l'alumine. Application au frottement. Thèse de l'Ecole Centrale de Lyon. 1996.

[BIG96B] J. Bigarre, E. Papin, D. Daviller, D. Treheux, B. Guilhot, P. Iacconi. Rôle du chrome sur l'aptitude au piégeage de charges des monocristaux de saphir. Communication au C.I.E.C. 5, 9-10 sept. 1996.

COMMUNICATIONS

« Mise en évidence des défauts ponctuels dans les poudres d'alumine. Influence des conditions d'élaboration.»
E. Papin, P. Grosseau, B. Guilhot, M. Benabdesselam, P. Iacconi.
Communication par affiche aux Journées du Groupe Français de la Céramique, Paris, 7-8 février 1995.

« Influence of the calcining conditions on the thermoluminescence of pure and doped α-alumina powders »
E. Papin, P. Grosseau, B. Guilhot, M. Benabdesselam, P. Iacconi, D. Lapraz.
11th International Conference on Solid State Dosimetry, Budapest, 1995 (affiche).
Communication publiée dans :
Radiation Protection Dosimetry. Vol. 65, Nos. 1-4, pp. 243-246 (1996).

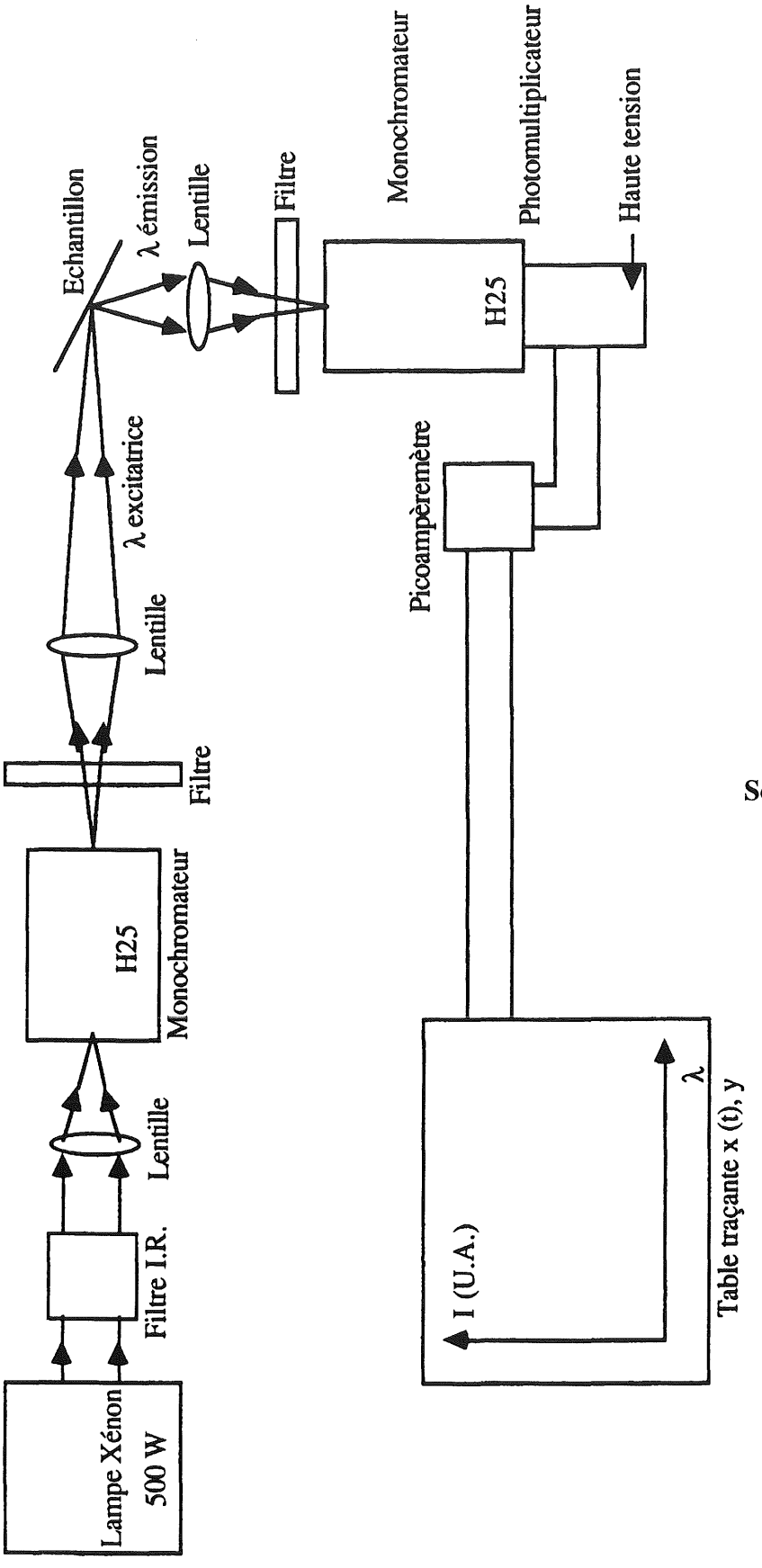
« Influence des défauts ponctuels sur le frittage de l'alumine »
E. Papin, P. Grosseau, B. Guilhot, M. Benabdesselam, P. Iacconi.
Communication orale au *Cinquième Colloque Interrégional Européen sur les Céramiques*, Toulon, 1996.

« Synthèse de poudre d'alumine pour la dosimétrie de rayonnement ionisant »
E. Papin,
3e colloque « L'Avancée Matériaux », Saint-Etienne, 1997 (affiche).

« Point defects effect on the sintering of alumina »
E. Papin, P. Grosseau, B. Guilhot, M. Benabdesselam, P. Iacconi,
Communication orale à la 5e conférence de « l'*European Ceramic Society* », Versailles, 1997.

« Point defects in alumina studied by thermoluminescence »
E. Papin, P. Grosseau, B. Guilhot, M. Benabdesselam, P. Iacconi,
Communication par affiche à *Eurosolid 4* : European Conference on Transformation Kinetics and Reactivity of Solids, Italie, 1997.

ANNEXE 1



FLUORESCENCE OPTIQUE

Schéma de principe du montage [DAV90]