



**HAL**  
open science

# Étude des effets mémoire dans les matériaux scintillateurs

Gaël Patton

► **To cite this version:**

Gaël Patton. Étude des effets mémoire dans les matériaux scintillateurs. Physique [physics]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2015. Français. NNT : 2015LYO10125 . tel-01235990

**HAL Id: tel-01235990**

**<https://theses.hal.science/tel-01235990v1>**

Submitted on 1 Dec 2015

**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.



N° d'ordre: 125 - 2015

Année : 2015

THÈSE DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

Délivrée par :  
Université Claude Bernard Lyon 1  
École Doctorale de Physique et d'Astrophysique - PHAST

DIPLÔME DE DOCTORAT

---

**Étude des effets mémoire dans les matériaux scintillateurs**

---

Soutenue publiquement le **17 septembre 2015** par :

**Gaël PATTON**

Sous la direction de :  
Christophe DUJARDIN & Andrei BELSKY

Devant le jury composé de:

<b>Youcef OUERDANE</b>	Professeur, Université Jean Monnet Saint-Etienne <b>Président du jury</b>
<b>Anna VEDDA</b>	Professeur, Università di Milano Bicocca <b>Rapporteur</b>
<b>Bruno VIANA</b>	Directeur de Recherche CNRS, IRCP - Paris <b>Rapporteur</b>
<b>Matthieu ALLIX</b>	Chargé de Recherche CNRS, Université d'Orléans <b>Examineur</b>
<b>Marc DOREL</b>	Ingénieur R&D - Trixell <b>Examineur</b>
<b>Andrei BELSKY</b>	Directeur de Recherche CNRS, Université Lyon I <b>Co-directeur de thèse</b>
<b>Christophe DUJARDIN</b>	Professeur, Université Lyon I <b>Directeur de thèse</b>



---

## UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD - LYON 1

**Président de l'Université** **M. François-Noël GILLY**  
Vice-président du Conseil d'Administration M. le Professeur Hamda BEN HADID  
Vice-président du Conseil des Études et de la Vie Universitaire M. le Professeur Philippe LALLE  
Vice-président du Conseil Scientifique M. le Professeur Germain GILLET  
Directeur Général des Services M. Alain HELLEU

### COMPOSANTES SANTÉ

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard :  
Directeur : M. le Professeur J. ETIENNE

Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux :  
Directeur : Mme la Professeure C. BURILLON

Faculté d'Odontologie :  
Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques :  
Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA

Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation :  
Directeur : M. le Professeur Y. MATILLON

Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine :  
Directeur : Mme. la Professeure A-M. SCHOTT

### COMPOSANTES ET DÉPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies :  
Directeur : M. F. DE MARCHI

Département Biologie :  
Directeur : M. le Professeur F. FLEURY

Département Chimie Biochimie :  
Directeur : Mme Caroline FELIX

Département GEP :  
Directeur : M. Hassan HAMMOURI  
Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE

Département Informatique :  
Directeur : M. le Professeur Georges TOMANOV

Département Mathématiques :  
Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

Département Mécanique :  
Directeur : M. Jean-Claude PLENET

Département Physique :  
Directeur : M. Y. VANPOULLE

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives :  
Directeur : M. B. GUIDERDONI

Observatoire des Sciences de l'Univers de Lyon :  
Directeur : M. P. FOURNIER

Polytech Lyon :  
Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique :  
Directeur : M. G. PIGNAULT

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1 :  
Directeur : M. le Professeur C. VITON

Ecole Supérieure du Professorat et de l'Éducation :  
Directeur : M. le Professeur A. MOUGNIOTTE

Institut de Science Financière et d'Assurances :  
Directeur : M. N. LEBOISNE



## Remerciements

Une thèse c'est bien sûr l'image du docteur en devenir, mais c'est aussi l'image de son environnement. Ces trois ans de recherche n'auraient pas été possible sans de nombreux acteurs que je tiens à remercier ici.

Ainsi j'ai passé ces trois années de recherche au sein de l'*Institut Lumière Matière*, dirigé par Marie-France Joubert. C'est bien l'ensemble du laboratoire que je veux remercier : tant les chercheurs, qui apportent une pluridisciplinarité enrichissante, que les services administratifs et techniques, qui soutiennent le travail des chercheurs au quotidien.

Une thèse c'est aussi une équipe, l'équipe *luminescence*, et des collaborations avec d'autres chercheurs. Je pense particulièrement à Vincent, toujours prêt à chercher une solution pour analyser un échantillon en LIBS, et à Kheirreddine, enthousiasmant chercheur dont le dynamisme est débordant. Une thèse c'est aussi des opportunités : la plus marquante fut la collaboration avec Mathieu, les céramiques et la scintillation semblent ainsi faire bon ménage. Une thèse c'est aussi un contexte : ce fut le partenariat avec Trixell, Marc, Muriel, et l'ensemble des membres de cette société avec qui j'ai pu échanger. Je n'oublie pas les nombreuses autres personnes qui m'ont apporté leurs savoir-faire mais que je ne peux pas tous citer, telles que Julien, Yannick, David, Guillaume, Alice, Antonio, Jean-Marc, ...  
Ce fut un plaisir de travailler avec vous tous.

Je ne peux pas évoquer mon travail sans parler de Gilles, sans lui les salles de manip' seraient bien différentes. Sa science de l'expérimentation, ainsi que sa connaissance des recoins où il est possible de trouver le bon câble, la bonne lentille, sont indispensables. Je ne compte pas le nombre de fois où je suis venu le solliciter. Pour tout cela je te remercie.

Une thèse c'est aussi une thématique, les scintillateurs, ainsi que le groupe qui travaille sur celle-ci. Je pense tout d'abord à Federico avec qui j'ai partagé, durant ces trois ans, le même bureau et de nombreuses discussions. Merci pour ce que tu m'as apporté, de la thermoluminescence à la pratique quotidienne de l'anglais !  
J'ai eu la chance d'avoir au sein de cette équipe scintillatrice, deux éclai-

reurs, deux thésard(e)s qui m'ont précédé d'un an. Avec Anne-Laure j'ai pu fréquemment échanger sur les excitons, sur GEANT et sur bien d'autres sujets. De son côté Sergey m'a apporté une vision différente, un voyage en Ukraine tout en restant à Lyon en quelque sorte. Merci à vous deux !

Andrei, nos quelques longues discussions furent toujours importantes. Soulever des questions, instaurer le doute vis à vis des *a priori*, autant de points importants pour la recherche. Pour cela, merci.

Une thèse c'est aussi un directeur de thèse. Il y a trois ans nous ne nous connaissions pas, et tu as parié sur moi pour accomplir ce travail. C'est la première chose dont je souhaite te remercier. Outre l'aspect scientifique, qui transparait dans la centaine de pages suivante, j'ai pu, durant ces trois ans, profiter de ton écoute et de ta disponibilité pour l'ensemble de mes questions. Tes valeurs humaines sont indéniables et ce fut un réel plaisir de travailler avec toi. Je suis venu en regardant vers l'industrie, et si aujourd'hui je suis aussi enclin à travailler avec des chercheurs sur différents projets, c'est en grande partie grâce à toi. Je peux, en quelque sorte, te remercier d'avoir éveillé une vocation. Enfin, même si cette thèse est l'aboutissement de ces trois années de travail avec toi, j'espère que des projets, actuels comme futurs, nous permettrons de continuer à travailler ensemble.

Une thèse c'est donc un mémoire, pour cela je tiens à remercier Anna Vedda et Bruno Viana d'avoir accepté d'évaluer mon travail via le rôle de rapporteur. Outre ce mémoire, une thèse c'est aussi une soutenance, et donc un jury. Je veux ainsi remercier l'ensemble de ses membres, dont les rapporteurs, mais aussi Youcef Ouerdane, Mathieu Allix, Marc Dorel, Andrei Belsky et Christophe Dujardin.

Mais une thèse c'est aussi 3 ans d'une vie non scientifique et l'aboutissement de nombreuses années d'études. Pour tout cela il y a une autre équipe qui m'a soutenu. Je veux ainsi remercier de nombreuses personnes qui ont joué un rôle plus ou moins grand dans cette histoire. Je vais citer mes parents bien sûr, Philippe qui a eu la patience de relire ce manuscrit pour suggérer l'ajout de quelques *s*, Claire qui a supporté, durant ces 3 ans, un thésard et ses idées loufoques, et bien d'autres personnes que je n'aurais malheureusement pas la place de citer ici.





## TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	12
<b>1 Introduction</b>	<b>13</b>
PREMIER CHAPITRE	17
<b>2 Processus de scintillation et caractérisation</b>	<b>17</b>
2.1 Processus de scintillation . . . . .	18
2.1.1 Absorption de la particule ionisante . . . . .	18
2.1.2 Processus de relaxation . . . . .	20
2.1.3 Transfert vers les centres de recombinaison . . . . .	21
2.1.4 Recombinaison et Luminescence . . . . .	21
2.1.5 Pertes et extinction dans les scintillateurs . . . . .	23
2.1.6 Principales caractéristiques d'un scintillateur . . . . .	23
2.1.7 Utilisation des scintillateurs . . . . .	25
2.2 Définitions des effets mémoire . . . . .	25
2.2.1 Vieillessement . . . . .	26
2.2.2 Luminescence retardée . . . . .	27
2.2.3 Radio-sensibilisation . . . . .	28
2.3 Moyens expérimentaux . . . . .	30
2.3.1 Caractérisation d'un scintillateur . . . . .	30
2.3.2 Caractérisation des effets mémoire . . . . .	37
DEUXIÈME CHAPITRE	42
<b>3 Effets Mémoire : matériau modèle et simulations</b>	<b>43</b>

3.1	Introduction . . . . .	44
3.2	Les phosphates d'yttrium . . . . .	44
3.3	Étude des effets de piégeage des charges . . . . .	46
3.3.1	Thermoluminescence . . . . .	46
3.3.2	Caractérisation de la radio-sensibilisation . . . . .	48
3.4	Développement d'un outil de simulation des effets mémoire . . . . .	50
3.4.1	Description du modèle . . . . .	50
3.4.2	Simulation des effets mémoire . . . . .	55
3.5	Limites du modèle . . . . .	56
3.5.1	Le co-dopage dysprosium . . . . .	57
3.5.2	Une généralisation de ce modèle pour les scintillateurs? . . . . .	58
3.6	Conclusion . . . . .	59
TROISIÈME CHAPITRE		61
<b>4</b>	<b>Étude de monocristaux de CsI :Tl</b>	<b>61</b>
4.1	Introduction . . . . .	62
4.2	Scintillation et luminescence dans $CsI : Tl$ . . . . .	62
4.3	Observations & construction du modèle . . . . .	64
4.3.1	Influence des paramètres d'irradiation sur la radio-sensibilisation . . . . .	64
4.3.2	Variation du spectre d'émission durant la radio-sensibilisation . . . . .	67
4.3.3	Récupération de la radio-sensibilisation . . . . .	68
4.3.4	Corrélation effets mémoire - température . . . . .	71
4.3.5	Caractérisation des pièges électroniques . . . . .	74
4.4	Équations cinétiques et simulations . . . . .	76
4.4.1	Description du modèle proposé . . . . .	76
4.4.2	Mise en équations et validation . . . . .	78
4.4.3	Modélisation des effets mémoire à différentes températures . . . . .	81
4.4.4	Simulation de l'introduction d'un piège profond . . . . .	82
4.5	Origine des pièges dans $CsI : Tl$ . . . . .	85
4.5.1	Étude de la matrice . . . . .	86
4.5.2	Impact de la concentration en thallium . . . . .	87

**TABLE DES MATIÈRES** **11**

---

4.6	Modification de l'équilibre électronique par une excitation photonique . . . . .	88
4.6.1	Dans la gamme Infrarouge . . . . .	90
4.6.2	Dans la gamme UV-visible . . . . .	93
4.7	Conclusion . . . . .	98
 QUATRIÈME CHAPITRE		 101
<b>5</b>	<b>Exaltation de rendement dans un scintillateur</b>	<b>101</b>
5.1	Introduction . . . . .	102
5.2	Étude d'une céramique scintillatrice : l'aluminate de baryum . . . . .	103
5.2.1	Synthèse des aluminates de baryum . . . . .	103
5.2.2	Caractéristiques de luminescence et scintillation .	105
5.3	Effets mémoire dans $BaAl_4O_7$ . . . . .	110
5.3.1	Caractérisation des effets mémoire . . . . .	110
5.3.2	Exaltation du rendement de scintillation . . . . .	112
5.4	Conclusion . . . . .	114
 CONCLUSION GÉNÉRALE		 117
<b>6</b>	<b>Conclusion</b>	<b>117</b>
6.1	Explorer la compétition entre les centres luminescents et les pièges via le matériau $YPO_4 : Ce, Nd$ et le développement du modèle mathématique . . . . .	118
6.2	Comprendre, analyser, puis réduire l'impact des effets mémoire du scintillateur $CsI : Tl$ . . . . .	119
6.3	Utiliser la radio-sensibilisation pour exalter le rendement de scintillation . . . . .	120
6.4	Perspectives . . . . .	120
 BIBLIOGRAPHIE		 122
<b>7</b>	<b>Bibliographie</b>	<b>123</b>
	Références . . . . .	123



CHAPITRE 1

---

INTRODUCTION

Les rayonnements ionisants furent découverts au XIX<sup>ème</sup> siècle par différents chercheurs. Les travaux de Williams Crookes sur les tubes à décharges électriques (Crookes, 1878) permirent de caractériser l'électron. Ces mêmes tubes permirent à Wilhelm Röntgen de mettre en évidence l'existence des rayons X en 1895. (Röntgen, 1898) Et en 1896, la radioactivité est découverte par Henri Becquerel qui travailla sur la fluorescence des sels d'uranium (Becquerel, 1896). Ces découvertes furent corrélées avec celles de nouveaux matériaux permettant l'observation de ces rayonnements : les scintillateurs. Ces matériaux ont des propriétés de luminescence lorsqu'ils sont excités par un rayonnement ionisant, ils permettent donc l'observation et la caractérisation de ces particules de hautes énergies invisibles pour l'œil humain.



**Fig. 1.1** – Exemples de scintillateurs sous excitation UV. En blanc/jaune des cristaux de CsI : Tl émettant un très large spectre dans le visible. En bleu, à droite, un cristal de CsI : Na avec un maximum d'émission à 420nm. Le cristal de  $Gd_3Al_2Ga_3O_{12}$  :  $Ce^{3+}$  émet principalement dans le jaune grâce à son dopage. En bas, une céramique de  $BaAl_4O_7$  :  $Eu^{2+}$  présente une émission bleue centrée à 450 nm.

Après ces découvertes initiales, tel que le  $CaWO_4$ , de nombreux autres matériaux ont été identifiés comme scintillateurs et étudiés. (Derenzo, Weber, Bourret-Courchesne, & Klintonberg, 2003) Chacun d'entre eux a des propriétés différentes : densité, rendement de scintillation, résolution énergétique, réponse temporelle, etc. Outre la découverte scientifique en elle-même, les scintillateurs ont trouvé de nombreuses applications instrumentales comme la détection de la radioactivité, l'imagerie aux rayons X, la radiothérapie, ou encore la calorimétrie en physique des hautes énergies. Chacune de ces applications requiert

des spécifications différentes. Ainsi la recherche dans ce domaine reste très active. Les grandes expériences de physique des particules, tel que le Grand Collisionneur de Hadron de l'Organisation Européenne pour la Recherche Nucléaire (le LHC au CERN), s'intéressent à des matériaux très denses, à même d'arrêter efficacement des rayonnements de plusieurs Tera-électron-Volt, et dont la luminescence induite est très rapide pour permettre une haute fréquence d'acquisition sans empilement des événements. (Lecoq et al., 1995) Les exigences temporelles demandées par les concepteurs de tomographie par émission de positrons (*PET*) sont similaires mais la plus faible énergie des rayonnements utilisés ( $E_\gamma = 511keV$ ) nécessite un bon rendement de scintillation. (Moses, Derenzo, & Budinger, 1994) La résolution en énergie est le paramètre critique pour les applications de spectrométrie  $\gamma$  afin de favoriser la distinction des particules d'énergie différentes. Quand à la radiographie, elle requiert de combiner une bonne densité et un fort rendement de scintillation afin de minimiser la dose nécessaire à la réalisation d'une image et de gagner en résolution spatiale.

La communauté scientifique qui s'intéresse aux scintillateurs s'organise autour de trois grands axes majeurs. La recherche sur les méthodes de synthèse et les nouveaux matériaux s'appuie à la fois sur des physiciens et des chimistes. Ainsi de nouveaux matériaux et de nouvelles compositions apparaissent régulièrement (Patton et al., 2014), de même, certaines méthodes de synthèses évoluent (Kononets et al., 2015) ou sont introduites (Allix et al., 2012). Par ailleurs, de la tomographie par émission de positrons à la recherche sur la matière sombre, le développement des applications utilisant les scintillateurs participent à l'émulation de la communauté et à la définition des objectifs. (Moses, 2002) Enfin, de nombreux théoriciens et expérimentateurs s'attachent à comprendre et décrire les mécanismes qui gouvernent les phénomènes de scintillation. Durant ces dernières années de nombreuses recherches se sont focalisées sur la non-proportionnalité du rendement de scintillation avec l'énergie d'excitation (Payne et al., 2011), mais d'autres domaines sont explorés, tels que les nano-scintillateurs. (Bulin et al., 2015) C'est dans le cadre de cette recherche globale sur la compréhension des phénomènes de scintillation que porte la thématique de cette thèse.

Certaines propriétés des matériaux scintillateurs dépendent de l'historique des irradiations qu'ils ont subit. Il s'agit principalement

de variations de l'intensité de luminescence alors que l'excitation reste constante. Ces effets mémoires sont au nombre de trois. La diminution du rendement de scintillation après l'absorption de rayonnements ionisants est appelé vieillissement. C'est une problématique capitale pour des détecteurs tels que CMS, au CERN, qui absorbent des doses de radiations très importantes. L'ensemble des matériaux scintillateurs présente une persistance de l'émission lumineuse après la fin de l'excitation, cet effet, de même nature que la phosphorescence, est nommé rémanence. Enfin un phénomène de sensibilisation se traduisant par une variation de l'intensité de luminescence en fonction de la dose absorbée par le scintillateur existe, cet effet est généralement appelé radio-sensibilisation. De nombreuses applications sont affectées par ces phénomènes. L'imagerie, médicale ou non, est affectée via l'apparition d'images fantômes qui peuvent apparaître sur les clichés. Ces effets sont encore plus critiques pour l'imagerie en temps réel ou pour la tomographie X. Mais d'autres utilisations des scintillateurs sont elles aussi affectées ainsi que nous le présenterons par la suite.

Dans ce travail, nous nous attacherons à la compréhension des phénomènes de radio-sensibilisation et de rémanence dans les scintillateurs. Un matériau modèle,  $YPO_4 : Ce, Nd$ , a été utilisé afin de mettre en évidence la corrélation entre les pièges électroniques présents dans le matériau et les effets mémoires. Une fois les mécanismes mis en évidence, une étude sur un matériau commercial largement utilisé dans de nombreuses applications, l'iodure de césium dopé Thallium, a été menée. Sur la base de mesures de thermoluminescence, un modèle numérique a été développé afin de simuler les effets mémoire dans ces matériaux, puis de prédire leurs comportements en cas de modification des pièges électroniques. Par ailleurs, des méthodes de réduction des effets mémoire ont été étudiées via l'introduction de nouveaux pièges aux caractéristiques précises ou via la stimulation optique du matériau en parallèle de son irradiation. Enfin, le rôle de la radio-sensibilisation sur le rendement de scintillation sous excitation  $\gamma$  a été mis en évidence sur des céramiques de  $BaAl_2O_7 : Eu$ . Ces résultats suggèrent des voies d'amélioration des performances de certains scintillateurs par l'exaltation du rendement de scintillation via une irradiation préalable.

## CHAPITRE 2

# PROCESSUS DE SCINTILLATION ET CARACTÉRISATION

---

<b>2.1</b>	<b>Processus de scintillation . . . . .</b>	<b>18</b>
2.1.1	Absorption de la particule ionisante . . . . .	18
2.1.2	Processus de relaxation . . . . .	20
2.1.3	Transfert vers les centres de recombinaison . . . . .	21
2.1.4	Recombinaison et Luminescence . . . . .	21
2.1.5	Pertes et extinction dans les scintillateurs . . . . .	23
2.1.6	Principales caractéristiques d'un scintillateur . . . . .	23
2.1.7	Utilisation des scintillateurs . . . . .	25
<b>2.2</b>	<b>Définitions des effets mémoire . . . . .</b>	<b>25</b>
2.2.1	Vieillessement . . . . .	26
2.2.2	Luminescence retardée . . . . .	27
2.2.3	Radio-sensibilisation . . . . .	28
<b>2.3</b>	<b>Moyens expérimentaux . . . . .</b>	<b>30</b>
2.3.1	Caractérisation d'un scintillateur . . . . .	30
2.3.2	Caractérisation des effets mémoire . . . . .	37

---

## 2.1 Processus de scintillation

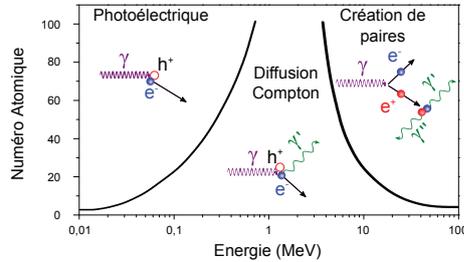
L'absorption de particules ionisantes dans la matière a lieu quelque soit le matériau, et l'énergie absorbée est dissipée sous forme de chaleur, via des phonons, et d'émission lumineuse, via des photons. La scintillation correspond à l'émission de photons de basses énergies, généralement dans la gamme visible ou proche UV, sous excitation par des rayonnements ionisants. Le processus de scintillation se décompose en cinq étapes successives. (Rodnyi, 1997) La première est l'absorption de la particule ionisante et la création des paires électron-trou primaires. Dans une seconde étape on assiste à un processus de relaxation durant lequel une gerbe de particules secondaires apparaît, électrons, trous, et X de fluorescence. Ces charges se thermalisent pour atteindre des énergies comparables à celle de la bande interdite du matériau. Le transfert des paires électron-trou thermalisées jusqu'aux centres de recombinaison radiatifs puis le processus d'émission de ces centres forment les deux dernières étapes. Le processus est schématisé dans sa globalité sur la figure 2.2.

### 2.1.1 Absorption de la particule ionisante

Les processus de dépôts d'énergie dans la matière dépendent de la nature des particules incidentes. Les particules massiques, tels que les électrons ou les particules alpha, déposent leur énergie par interaction coulombienne ou par collision, avec des probabilités dépendantes de leur masse, de leur charge et de leur énergie. Leur longueur d'atténuation est, pour une énergie similaire, bien plus faible que celle des particules non-massiques. Celles-ci, les photons de haute énergie, interagissent avec la matière via différents processus décrits ci-après.

#### i. Effet photoélectrique

A basse énergie l'interaction d'un photon avec la matière a une très grande probabilité d'être de type photoélectrique. (Fig. 2.1) Cet effet correspond à une absorption totale de l'énergie du photon par un électron lié. L'électron est alors arraché de sa couche électronique et acquiert une énergie cinétique correspondant à la différence entre l'énergie du photon d'excitation et l'énergie de liaison de l'électron avant l'in-



**Fig. 2.1** – Processus dominant lors de l'interaction entre un photon et la matière en fonction de l'énergie de la particule incidente et représentation schématique de ces trois effets.

teraction. Cela laisse l'atome dans un état excité, avec un trou dans la structure de bande. Dans la gamme d'énergie qui nous intéresse, où l'énergie d'excitation est supérieure à l'énergie de liaison des électrons de cœur, même les électrons fortement liés peuvent être arrachés. Cela donne lieu à une relaxation de l'atome excité par effet Auger ou par fluorescence X. Dans ce dernier cas le photon émis, d'énergie correspondant à l'énergie de liaison d'une des couches électronique du matériau, va pouvoir être absorbé à son tour.

## ii. Diffusion Compton

La diffusion inélastique d'un photon d'excitation par un électron d'une couche externe d'un atome donne lieu à l'éjection de cet électron et à la création d'un photon diffusé. C'est l'effet dominant pour des énergies situées entre quelques centaines de kilo-électron-Volts à quelques mega-électron-volts. (Fig. 2.1) L'énergie  $E_{\gamma'}$  du photon diffusé peut être calculé avec l'équation 2.1 où  $E_{\gamma}$  est l'énergie du photon initial,  $\theta$  son angle de diffusion, et  $m_e$  la masse de l'électron. Ainsi l'énergie cinétique de l'électron arraché, donc l'énergie déposée dans le matériau lors de cette interaction, est liée à l'angle de diffusion. Un maximum d'énergie est déposée lorsque  $\theta = \pi$ , cependant les diffusions aux grands angles ne sont pas les plus probables (Klein & Nishina, 1929). La diffusion Compton est donc propice au dépôt d'une fraction seulement de l'énergie de la particule incidente, ainsi on peut observer un continuum de dépôt d'énergie : le plateau Compton.

$$E_{\gamma'} = \frac{E_{\gamma}}{1 + \frac{E_{\gamma}}{m_e c^2} (1 - \cos\theta)} \quad (2.1)$$

### iii. Création de paires

La création de paires est un phénomène possible lorsque le photon incident possède une énergie supérieure à 1.022 MeV, ce seuil correspond à l'énergie de masse d'une paire électron-positon. (Fig. 2.1) Un photon d'énergie suffisante peut disparaître en produisant une telle paire au voisinage du champ électrique d'un noyau atomique. Après thermalisation, le positon créé s'annihile avec un électron en émettant simultanément deux photons de 511 keV dans des directions opposées. Ces photons secondaires peuvent alors éventuellement interagir avec le matériau par effet Compton ou photoélectrique. Plus l'énergie du photon incident est importante, plus ce type d'interaction est probable. Notons que dans ce travail nous nous sommes principalement intéressés à des énergies bien inférieures au seuil nécessaire à la production de paires.

### 2.1.2 Processus de relaxation

Après l'interaction entre la particule initiale et la matière, des électrons et des trous de hautes énergies sont donc créés. Le processus de perte de l'énergie pour ces charges peut se diviser en deux parties : leur multiplication tant que l'énergie de celles-ci est supérieure au seuil d'ionisation puis la thermalisation de toutes ces charges jusqu'à l'énergie thermique du matériau.

Les électrons énergétiques relaxent par diffusions inélastiques avec les électrons de la bande de valence. Ils créent une gerbe électronique qui s'étend jusqu'à ce que chaque charge ait une énergie inférieure à l'énergie d'ionisation, seuil à partir duquel la multiplication des charges ne peut plus se faire. L'étendue spatiale de cette gerbe dépend directement du matériau dans lequel elle se propage, densité et numéro atomique, et de l'énergie de l'électron primaire. De leur côté, les trous relaxent par effet Auger et par émission de fluorescence X, ces effets correspondent à la dé-excitation d'un atome auquel un électron de cœur a été arraché (niveau  $\Lambda$ ). Lorsqu'un électron d'un niveau  $(\Lambda - 1)$  énergétique plus faible que l'électron précédemment arraché comble la lacune laissée par ce dernier, une partie de l'énergie d'excitation de l'atome est consommée. Le reliquat,  $E_\Lambda - E_{\Lambda-1}$ , est transmis à un électron d'un niveau d'énergie moindre qui est éjecté, cet électron est appelé électron Au-

ger. Lorsque la vacance laissée par l'interaction initiale est directement comblée par un électron d'une couche supérieure, l'énergie disponible, la différence entre la couche superficielle et celle de cœur, peut être libérée par l'émission d'un photon, c'est le cas de la fluorescence X. L'énergie de ces particules secondaires dépendra directement des niveaux électroniques du noyau excité par la particule primaire. Suivant le volume de matière au voisinage de l'interaction, ces particules secondaires vont interagir ou non. La problématique de l'échappement est particulièrement visible dans le cas de la fluorescence X pour laquelle la longueur d'atténuation peut être de plusieurs centaines de micro-mètres.

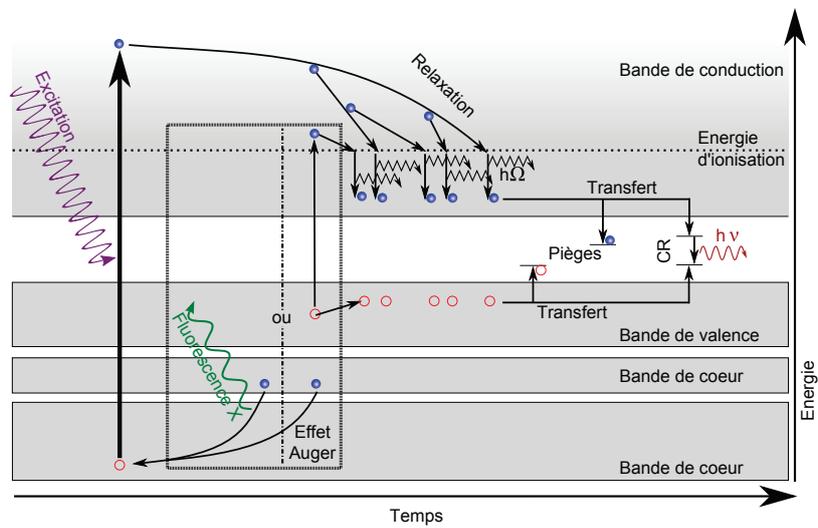
Dès lors commence le processus de thermalisation : sous le seuil d'ionisation, soit pour des énergies de quelques électron-volts, les charges peuvent interagir avec les phonons, optiques et acoustiques, afin de tendre vers un équilibre thermique, soit  $E_{e^-} = k \cdot T$ , avec  $k$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température du milieu. (Kirkin, Mikhailin, & Vasilev, 2012 ; Vasilev, 1996)

### 2.1.3 Transfert vers les centres de recombinaison

Une fois les charges thermalisées, elles migrent vers les centres de recombinaison et les autres niveaux susceptibles de piéger des charges. Ce processus est généralement rapide, de l'ordre de  $10^{-3}$  nanosecondes, mais fortement dépendant de la distance entre les charges et le centre de recombinaison. De plus les pièges électroniques peuvent jouer un rôle retardateur s'ils sont peu profonds : en effet les charges vont y être piégées sur de courts intervalles temporels ce qui va ralentir leur diffusion. Ainsi certains matériaux présentent un temps de montée en début de déclin qui est dû aux processus de diffusion des charges et aux processus de luminescence. (A. Belsky, Ivanovskikh, Vasilev, Joubert, & Dujardin, 2013 ; Papadopoulos, 1997)

### 2.1.4 Recombinaison et Luminescence

Les centres luminescents dans les scintillateurs sont de plusieurs types. On distingue les scintillateurs intrinsèques qui luminescent par eux-mêmes des scintillateurs extrinsèques qui doivent être dopés pour donner lieu à une émission lumineuse. Ces différents processus sont



**Fig. 2.2** – Schéma décrivant les différentes étapes du processus de scintillation depuis l'absorption du rayonnement de haute énergie (en violet), jusqu'à l'émission de lumière ( $h\nu$ ) en passant successivement d'une part par la relaxation des électrons au-dessus du seuil d'ionisation puis leur thermalisation avec les phonons ( $h\Omega$ ) et d'autre part par la relaxation des trous par effet Auger ou fluorescence X. Le schéma décrit ensuite le transfert des charges, électrons et trous, jusqu'aux centres de recombinaison (CR) ou pièges. Les électrons et les trous sont respectivement représentés par  $\bullet$  et  $\circ$ .

décrits dans *Luminescent Materials* (Blasse, 1994), et nous nous intéresserons plus particulièrement aux processus de luminescence dans l'iodure de césium dopé thallium au chapitre 4.

Ces centres luminescents sont généralement étudiés en dehors des processus de scintillation via des méthodes de photo-luminescence.

### 2.1.5 Pertes et extinction dans les scintillateurs

Idéalement l'ensemble des électrons créés lors de l'irradiation va se recombiner de façon radiative avec les trous. Il y aurait ainsi l'émission d'un photon pour chaque paire électron-trou, cependant différentes sources de pertes existent. Premièrement, des niveaux électroniques qui ne permettent pas la recombinaison de paires sont présents. Ces niveaux, autrement appelés pièges électroniques, sont ainsi un facteur de perte important dans les scintillateurs. D'autres types de pertes, ou extinction de luminescence, peuvent apparaître : liés à la concentration de dopant, à la surface, à la température, etc. Notons aussi que certains centres de recombinaison ne sont pas radiatif et l'énergie libérée lors de la recombinaison des paires est dissipée sous forme de phonon.

### 2.1.6 Principales caractéristiques d'un scintillateur

La scintillation est donc un processus à plusieurs étapes faisant appel à des domaines énergétiques très différents : de la particule incidente de quelques méga ou kilo-électron-Volt, à la thermalisation avec des phonons en dessous de l'électron-Volt. Chacune de ces étapes a un rôle dans les différentes performances du scintillateur, on peut décrire ces principales caractéristiques et leur méthode de caractérisation.

- Le pouvoir d'arrêt des rayonnements ionisants, lié à la densité du matériau et à la masse des atomes qui le composent (Fig. 2.1), va définir la capacité du matériau à absorber l'énergie de la radiation incidente. On préférera donc des matériaux possédant un numéro atomique élevé ainsi qu'une forte densité, comme le tungstate de cadmium dont la densité est proche de 8.
- La distribution temporelle de la luminescence varie suivant le

type de centre de recombinaison. Cette distribution, appelée déclin de luminescence ou de scintillation, est généralement pluri-exponentielle. Les composantes majoritaires, et les plus rapides, présentent de l'intérêt d'un point de vue des applications. Les composantes lentes, parfois liées aux processus de transferts des charges, limitent les performances des scintillateurs dans certains cas.

- La longueur d'onde d'émission du scintillateur est caractéristique des centres de recombinaison de celui-ci. De l'ultra-violet à l'infrarouge, l'ensemble du spectre est représenté. Le choix de la longueur d'onde d'émission est généralement lié au photodétecteur utilisé. Pour certaines applications comme la décorrélation entre événements de scintillation et effet Cherenkov, les scintillateurs émettant à basse énergie (rouge) ont un intérêt.
- Le rendement de scintillation est exprimé en nombre de photons émis pour une quantité d'énergie absorbée par le scintillateur. C'est un paramètre clef pour la grande majorité des applications : plus le rendement d'un scintillateur est important plus il est facile de détecter l'interaction des rayonnements ionisants. La méthode de caractérisation est décrite au paragraphe 2.3.1. Suivant les matériaux, le rendement varie de quelques dizaines de photons par MeV à environ 100 000.
- La résolution en énergie représente la capacité d'un scintillateur à émettre un nombre de photons définis pour chaque quantité d'énergie absorbée. Plus cette résolution sera bonne, meilleure sera la discrimination entre les interactions de deux particules d'énergie différente. Ce paramètre est fondamental pour toute les applications qui visent à mesurer l'énergie d'une source de rayonnements ionisants. Cependant le nombre de photons émis par un scintillateur n'est pas toujours proportionnel à l'énergie déposée dans le matériau du fait de la très forte densité de charges qui induit des effets non-linéaires. (Vasilev, 2008 ; Bizarri, Moses, Singh, Vasilev, & Williams, 2009) La caractérisation de la résolution en énergie est décrite au paragraphe 2.3.1.
- Le terme "effets mémoire" désigne la dépendance des propriétés

de scintillation d'un matériau vis à vis de son historique d'utilisation. Ces effets mémoire sont décrits dans le paragraphe 2.2.

### 2.1.7 Utilisation des scintillateurs

Quelles que soient les applications, les scintillateurs sont utilisés couplés à un détecteur de photons. Ces détecteurs peuvent être de différents types : tube photo-multiplieurs, photo-diodes,... Les performances de ces détecteurs doivent être en accord avec les caractéristiques du scintillateur utilisé et avec les contraintes liées à l'application.

Les différentes techniques d'acquisition peuvent se scinder en deux groupes : le comptage d'événements et l'intégration. Dans le premier cas il s'agit de détecter individuellement l'interaction entre un rayonnement incident et le scintillateur. Il est alors possible de compter le nombre d'interactions ainsi que de calculer l'énergie de ces interactions. Cela permet des applications de type compteur Geiger ou spectrométrie  $\gamma$ . Pour cela les performances critiques sont la rapidité du déclin de scintillation et la résolution en énergie offerte par le scintillateur. Généralement cette méthode ne permet pas une grande résolution spatiale étant données le lourd traitement de données nécessaire pour chaque pixel. Le second mode d'utilisation des scintillateurs vise à intégrer sur une fenêtre de temps donnée tous les photons émis. Les événements de scintillation sont moyennés, ainsi on accède uniquement à l'intensité de scintillation durant une certaine durée. Cette méthode permet facilement d'obtenir une bonne résolution spatiale, elle est donc particulièrement utilisée pour l'imagerie. Pour ce mode d'utilisation, le rendement de scintillation est la caractéristique principale pour le scintillateur.

## 2.2 Définitions des effets mémoire

On appelle effets mémoire dans les scintillateurs toutes les variations de la quantité de lumière émise qui ne sont pas corrélées avec le débit de dose d'irradiation. Ils peuvent être séparés en trois effets distincts.

### 2.2.1 Vieillessement

Il s'agit d'une diminution du rendement de scintillation en fonction de la dose reçue. Les rayonnements ionisants peuvent induire des centres colorés dans le matériau, voire des défauts structuraux. Lorsque les longueurs d'onde d'absorption de ces centres colorés coïncident avec l'émission du scintillateur alors une partie des photons émis sont ré-absorbés. Par ailleurs, les défauts radio-induits peuvent modifier la valence de certains ions et donc réduire la concentration en centres de recombinaison radiatifs, créer certaines voies d'excitation non-radiatives, ou bien introduire des pièges électroniques qui limiteront la luminescence.

La résistance aux radiations d'un scintillateur se caractérise généralement par la mesure de la transmission optique d'un échantillon en fonction de la dose absorbée. Ces études sont menées sur de nombreux matériaux, en partie pour les expériences de physique des hautes énergies où les doses sont importantes tout comme le temps de vie prévu des détecteurs. (Derdzian et al., 2012) Il est également possible de mesurer l'évolution de l'intensité du signal de radio-luminescence au court d'une forte exposition à des rayonnements ionisants. Les défauts créés peuvent par la suite être caractérisés : spectre d'absorption, thermoluminescence, ... Une partie du vieillissement peut être résorbée par un traitement thermique, en effet une partie des défauts créés lors de l'irradiation peuvent relaxer.

Le vieillissement est un paramètre critique pour les applications car il réduit la durée de vie des équipements. C'est par exemple un des critères de choix important pour les détecteurs utilisés pour la physique des hautes énergies. En effet ces derniers sont exposés à des particules de très hautes énergies durant de nombreuses années. De plus, leur installation complexe rend coûteux tout démontage de ces détecteurs.

Aucune étude de vieillissement n'a été réalisée durant ce travail. Néanmoins, il entre partiellement en compétition avec les effets mémoire suivants, particulièrement la radio-sensibilisation. Par ailleurs, il est important de ne pas confondre ces effets liés à l'irradiation du scintillateur avec le vieillissement chimique très important pour certains scintillateurs, comme l'iodure de sodium ( $NaI$ ) qui est fortement hygroscopique. Ces différentes réactions chimiques viennent détériorer la

qualité du matériaux, principalement en surface. Il s'agit fréquemment d'adsorption de groupes  $HO^-$  ou  $CO_3^{2-}$ . On peut également observer une diffusion à froid de ces impuretés dans certains matériaux. Dès lors les conditions environnementales de stockage et d'utilisation des scintillateurs ont un rôle sur leurs caractéristiques, essentiellement sur leur rendement. Ces effets sont généralement liés à la stabilité chimique du matériau, et peuvent être mis en évidence par des traitements spéciaux tel que le stockage sous atmosphère humide et chaude. Dans certains cas des réactions photo-chimiques peuvent avoir lieu sous irradiation et accélérer ce vieillissement.

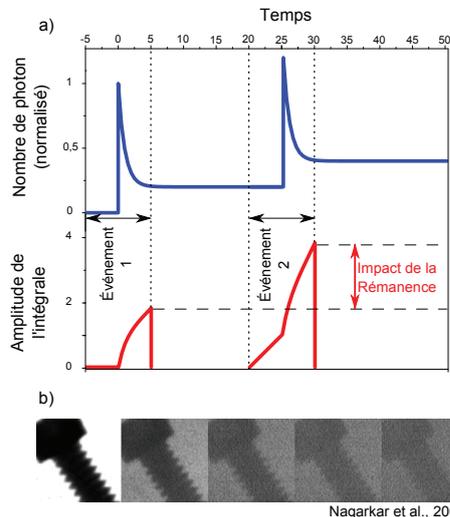
### 2.2.2 Luminescence retardée

En l'absence de pièges électroniques, le processus de scintillation devrait s'étendre, suivant le matériau, de la nanoseconde à la microseconde. Mais les pièges électroniques présents dans le matériau peuvent accumuler une partie des charges créées par l'excitation. Si l'énergie thermique est suffisante pour libérer une charge d'un de ces pièges, il pourra y avoir émission d'un photon. A l'équilibre thermique, ce phénomène donne lieu à la rémanence.

Le lien entre les pièges électroniques et la rémanence est bien connu. La décroissance isotherme, une mesure de la rémanence sur une longue période, est une méthode de caractérisation de ces pièges. Suivant la stabilité de ces derniers à la température de mesure, la rémanence peut être significative sur différentes échelles de temps, de quelques microsecondes à plusieurs heures.

Pour les applications d'imagerie, la rémanence est un vecteur de bruit qui perturbe la mesure. Dans les applications de type spectroscopique, dans lesquelles le nombre de photon émis par événement est critique, la rémanence ajoute une incertitude liée au temps écoulé entre différents événements. Lorsque l'amplitude de rémanence est importante à courte échelle de temps, le phénomène d'empilement des événements (*pill-up*) est accentué. (Fig. 2.3) Pour les applications utilisant des irradiations continues, comme l'imagerie, la rémanence induit des images fantômes. (Nagarkar et al., 2007)

Ainsi de nombreux travaux sont engagés sur de multiples scintilla-



**Fig. 2.3** – a) Schéma de principe de l'impact de la rémanence sur un scintillateur utilisé en comptage d'événements. b) Rémanence sur un imageur : chaque image étant séparée de 30 ms.

teurs afin de réduire la rémanence dans différentes gammes de temps. Dans un autre domaine, la rémanence est maximisée pour que le matériau donne un flux de photons continu durant plusieurs heures : on parlera alors de matériaux phosphorescents, pour lesquelles la rémanence est généralement induite par un rayonnement UV-visible. (Clabau, 2005) L'étude de la rémanence présente deux difficultés principales. Premièrement son amplitude est liée à la dose absorbée par le matériau et au débit de dose, ce qui ne permet que des comparaisons avec les mêmes conditions d'irradiation. Deuxièmement, l'amplitude de la rémanence est habituellement faible, or elle s'observe après l'irradiation durant laquelle l'intensité lumineuse est forte. Ainsi la mesure nécessite une dynamique de détection très importante. Des stratégies de mesure, comme la protection du détecteur durant l'irradiation, peuvent être nécessaires pour ne pas saturer le photo-détecteur.

### 2.2.3 Radio-sensibilisation

L'augmentation du rendement de scintillation au cours de l'irradiation a été observée dans de nombreux matériaux. (Mihokova et al., 2012 ; Cecilia et al., 2009 ; Fasoli, Chiodini, Lauria, Moretti, & Vedda,

2007 ; Wiczorek & Overdick, 1999 ; Rodriguez, Denis, Akselrod, Underwood, & Yukihiro, 2011) Cet effet porte le nom de radio-sensibilisation mais il est aussi appelé hystérésis de luminescence ou encore Bright-Burn. Dans ce manuscrit nous nous intéresserons particulièrement à cet effet. Son origine a été identifiée dans différents matériaux comme étant le résultat du remplissage des pièges électroniques. Une fois les populations de charges à l'équilibre dans le matériau, il y a saturation de la sensibilisation. Trois critères sont importants pour le décrire : son amplitude, la dose de stabilisation et sa stabilité dans le temps. (Fig. 2.6(a) & 4.3) Tous trois sont très variables suivant les matériaux et la température de mesure. L'amplitude peut varier de quelques dixièmes de pourcent à plus de 100 %. De même, la dose de saturation peut varier sur plusieurs ordres de grandeur. Sa dynamique de récupération, ou stabilité, définit le temps durant lequel la sensibilisation est effective à une température donnée. Pour la majorité des échantillons, un traitement thermique permet une ré-initialisation de l'effet.

Afin de caractériser cette radio-sensibilisation, nous mesurons l'amplitude de radio-luminescence en fonction du temps d'irradiation. La difficulté de ce type de mesure réside dans son aspect temporel. En effet, il s'agit souvent de mesurer de faibles variations d'un signal important ; et toute augmentation du temps d'intégration réduit la résolution temporelle pourtant critique. La diminution du débit de dose permet d'étendre la fenêtre temporelle de mesure mais en réduisant l'intensité de radioluminescence. Enfin, il est impossible d'utiliser une méthode d'accumulation de mesure afin d'augmenter le rapport signal à bruit étant donné que la stabilité de l'effet nécessite fréquemment un traitement thermique.

La radio-sensibilisation handicape de nombreuses applications. L'augmentation du rendement de scintillation, présenté dans le chapitre 5.3.2, peut induire d'importantes erreurs en spectroscopie  $\gamma$ . De plus, cet effet a un impact sur l'imagerie, tout comme la rémanence, et fait apparaître des images fantômes.

## 2.3 Moyens expérimentaux

### 2.3.1 Caractérisation d'un scintillateur

La caractérisation optique des scintillateurs se fait avec les instruments habituels de spectroscopie. Ainsi, nous nous attacherons dans ce paragraphe à décrire les techniques particulières développées pour l'étude des caractéristiques propres aux matériaux scintillateurs.

Une très large gamme d'énergie d'excitation peut être utilisée pour ces études. Les caractéristiques de scintillation, tels que le rendement, sont généralement étudiées avec des sources de rayonnement  $\gamma$  d'énergie de plusieurs centaines de keV, comme le Césium  $^{137}\text{Cs}$  qui émet des photons de 662 keV. De nombreuses applications, comme l'imagerie, utilisent des rayons X de quelques dizaines de keV. La caractérisation des effets mémoire sera donc faite avec cette gamme d'énergie. La scintillation a aussi lieu sous excitation VUV - UV pour les photons, et des sources d'autres rayonnements ionisants, comme les électrons, peuvent être utilisées.

Les processus de scintillation sont les mêmes quelque-soit l'énergie du rayonnement d'excitation. Mais trois paramètres importants dans ces processus sont fortement liés à l'énergie de la particule incidente : la densité de création de charges, le volume d'excitation, la localisation de l'interaction dans l'échantillon. Cette dernière est liée au coefficient d'atténuation du matériau qui est dépendant de l'énergie. Plus l'énergie d'une particule sera importante plus elle pénétrera dans l'échantillon. Ainsi une excitation X proche de 30 keV n'excitera que les premières centaines de micro-mètres à la surface du scintillateur quand une excitation de 662 keV permet une excitation homogène sur plusieurs millimètres de profondeur. Le volume d'excitation est lui aussi lié à l'énergie d'excitation. En effet, la gerbe électronique issue du processus de relaxation s'étendra d'autant plus que l'énergie des particules initiales sera importante. Enfin, la densité d'excitation microscopique est elle aussi liée à l'énergie de la particule incidente. (Williams, Grim, Li, Ucer, & Moses, 2011) (Li, Lu, & Williams, 2014) Ainsi, certains paramètres mesurés seront affectés par l'énergie d'excitation utilisée.

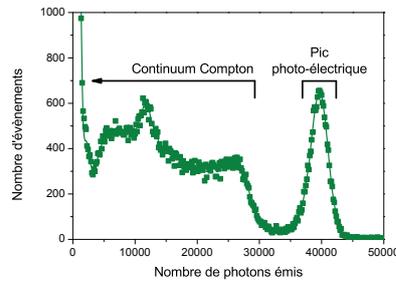
### i. Rendement de scintillation & résolution en énergie

Le rendement de scintillation est le nombre de photons émis pour une quantité donnée d'énergie déposée dans le scintillateur. Le rendement peut s'écrire sous la forme  $\eta = \beta \cdot S \cdot Q$  (Lempicki, Wojtowicz, & Berman, 1993), où  $\beta$  représente l'efficacité de conversion de l'énergie de la particule ionisante ( $E_\gamma$ ) en paires électrons-trous après relaxation. On considère généralement :

$$\beta \approx \frac{E_\gamma}{(2,5 \pm 0,5) \cdot E_{gap}} \quad (2.2)$$

avec  $E_{gap}$  l'énergie correspondant à la bande interdite du matériau. Toutes les pertes d'énergies liées à la création des charges et à la relaxation sont comprise dans le paramètres  $\beta$ .  $S$  représente l'efficacité de transfert des charges vers les centres de recombinaison. Il est principalement affecté par les centres de recombinaison non radiatifs et les pièges. Enfin,  $Q$  est le rendement quantique des centres luminescence eux mêmes et il peut être caractérisé en photo-luminescence.

La caractérisation du rendement de scintillation, ou *Light Yield*, s'effectue en mesurant la quantité de lumière émise à la suite de l'absorption totale de l'énergie des particules émises par une source monochromatique. Il s'agit d'exposer un scintillateur à une source radioactive, de détecter la lumière due à chaque événement de scintillation et d'étudier leur distribution en nombre de photons sous forme d'histogramme. Le nombre de photons détectés sera lié à la quantité d'énergie déposée. Pour des photons d'énergie inférieure à 1.022 MeV, deux processus sont possibles : l'absorption totale par effet photo-électrique et la diffusion Compton. Cette diffusion va donner lieu à des dépôts d'énergie très variés (Eq. 2.1) ce qui se traduit par un fond continu. L'absorption totale par effet photo-électrique conduit à un dépôt d'énergie supérieur à ceux composant le fond Compton, correspondant à l'énergie du photon d'excitation. Nous nous intéresserons donc à l'effet photo-électrique qui donne un pic d'absorption appelé pic photo-électrique ou "photo-pic". Le rendement sera donc le rapport entre le nombre de photons détectés pour chaque événement composant ce pic et l'énergie du photon  $\gamma$  incident, dont l'énergie a été intégralement absorbée dans le scintillateur. L'ensemble de cet histogramme est généralement appelé *pulse height spectrum*, qui peut s'exprimer en français par histogramme d'amplitudes de scintillation. (Fig. 2.4) Pour les scintillateurs présentant une bonne résolution en énergie, pour les mesures avec des gamma



**Fig. 2.4** – Exemple d'histogramme d'amplitudes de scintillation (Pulse height spectrum), mesuré sur un monocristal de CsI : Tl avec une source de  $^{137}\text{Cs}$ .

de basse énergie, et sur des échantillons de petite taille, il est possible de distinguer un second pic présentant une forme similaire à celle du pic photo-électrique : il s'agit du pic d'échappement. Le nombre de photons émis lors des événements présents dans le pic d'échappement est inférieur à celui des événements contribuant au pic photo-électrique. La différence correspond à l'énergie du photon de fluorescence X qui n'a pas été ré-absorbée dans l'échantillon. Outre le pic photo-électrique, le pic d'échappement et le plateau Compton, certaines structurations sont visibles. Elles sont dues aux pics de rétro-diffusion causés par la diffusion des  $\gamma$  d'excitation sur les objets avoisinant le scintillateur.

### Détermination du rendement

Le montage expérimental est composé d'un détecteur de photons auquel est couplé le scintillateur à caractériser, ainsi que la source d'excitation qui est placée à proximité. Le traitement du signal obtenu peut se faire de différentes manières, et l'ensemble de ces techniques sont décrites dans la littérature. (Moszynski, Kapusta, Mayhugh, Wolski, & Flyckt, 1997) Nous nous intéresserons ici aux points clés de la méthode ainsi qu'au montage expérimental utilisé.

L'objectif étant de collecter sur le détecteur l'ensemble des photons émis, les échantillons sont encapsulés dans un matériau réfléchissant, généralement du téflon, et couplés optiquement au détecteur à l'aide d'une graisse afin d'adapter l'indice optique. En outre, afin de minimiser les erreurs de mesure, il est important de choisir un détecteur

présentant une bonne sensibilité dans la bande d'émission du scintillateur étudié et dont le temps de réponse est compatible avec le temps de déclin du matériau. De plus ces détecteurs doivent avoir une réponse la plus linéaire possible lorsqu'ils sont exposés à de courtes et intenses impulsions, car plusieurs milliers de photons sont émis lors d'un événement de scintillation sur une durée généralement inférieure à quelques micro-secondes. Ainsi nous avons utilisé, pour la majorité des scintillateurs étudiés, un photo-multiplicateur XP2020Q de Photonis dont la sensibilité spectrale est adaptée dans la gamme 160 - 550 nm. Dans le cas de  $CsI : Tl$ , dont une partie de l'émission est de longueur d'onde supérieure à 550 nm, ainsi que pour d'autres scintillateurs émettant dans le rouge, nous avons utilisé un photo-multiplicateur silicium (SiPM Cserie de sensL) composé d'une matrice de photo-diodes à avalanches, qui présente une efficacité utile jusqu'à 800 nm.

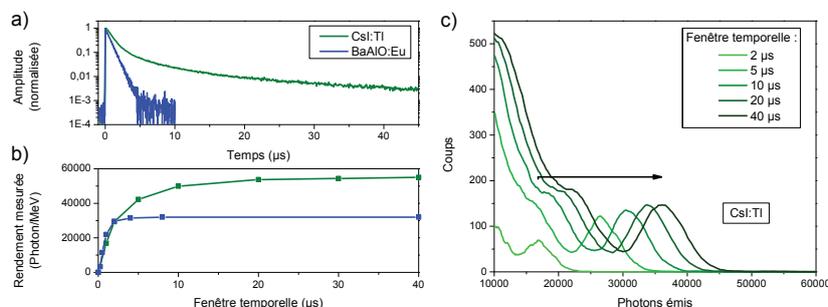
Dans le cas des scintillateurs rapides, avec un déclin inférieur à quelques microsecondes, le signal est directement envoyé sur un oscilloscope. Pour les scintillateurs plus lents, comme  $CsI : Tl$ , ou à faibles rendements, nous divisons le signal sur deux voies dont l'une est équipée d'un amplificateur de mise en forme (*Shaping Amplifier*). Le rôle de cet amplificateur est de délivrer une tension dont le maximum sera proportionnelle à l'intégrale d'un signal sur une certaine période. Cette voie peut directement être utilisée pour construire l'histogramme d'amplitude, couplé à un analyseur d'amplitude analogique ou numérique. Mais nous l'avons exploitée comme voie de déclenchement sur l'oscilloscope afin de s'affranchir des impulsions non-corrélées avec les événements de scintillation, comme l'interaction de rayons cosmiques dans le détecteur. Cette méthode permet de diminuer le temps nécessaire à la réalisation d'un histogramme d'amplitude ainsi que de réduire l'impact du piédestal grâce à une meilleure discrimination des événements de scintillation.

Une fois la trace enregistrée par l'oscilloscope nous utilisons pour le traitement, un programme développé sous *LabVIEW* dont le rôle est de calculer l'intégrale de chaque événement et de construire un histogramme de ces aires. Afin d'obtenir le rendement de scintillation, il est nécessaire de déduire le nombre de photons détectés à partir de l'aire calculée pour chaque événement et de l'amplitude du signal correspondant à un photon unique. Cette méthode de calibration est décrite dans la littérature sous le nom de *Single photo-Electron Response (SER)*. (de Haas & Dorenbos, 2008) Ce traitement permet de connaître le nombre

de photons détectés, il reste donc à corriger ces données par l'efficacité de détection du capteur utilisé. L'ensemble de la calibration a été vérifiée en caractérisant des cristaux commerciaux dont le rendement est connu, et pour lesquels des mesures ont été effectuées au CERN.

La forme et la taille des échantillons mesurés ont une influence importante sur la mesure du rendement. En effet, elles influent de façon significative sur la collection de lumière. (Dujardin et al., 1998 ; Danevich et al., 2014) Afin de déterminer avec précision le rendement il est donc nécessaire d'optimiser cette forme ; de plus toute comparaison entre des échantillons de formes et de tailles différentes risque d'être faussée. Le rôle de la taille est aussi critique : lorsque le volume de matière disponible pour les interactions est faible, la probabilité d'avoir une interaction diminue. Ainsi le rapport signal à bruit diminue, car les événements induits par la source monochromatique sont concurrencés par les différentes sources de bruits : instabilité du détecteur sur les mesures longues, rayons cosmiques, radioactivité de l'environnement,... Cela est principalement visible avec les énergies d'excitation de plusieurs centaines de keV, comme le  $^{137}\text{Cs}$  qui émet des gamma d'énergie  $662\text{keV}$  et pour lesquels la probabilité d'interaction est faible.

Outre le facteur de forme, la durée du déclin de scintillation a un rôle majeur dans la mesure de rendement. Afin d'obtenir une mesure correcte du rendement de scintillation, l'ensemble des photons émis lors d'un événement de scintillation doit être détecté. Or, des considérations pratiques lors des mesures réelles limitent la détection à une certaine fraction de la lumière émise. En effet chaque événement est détecté dans une certaine fenêtre temporelle et cette fenêtre est au maximum adaptée au scintillateur étudié. Cependant, si certains scintillateurs ont des déclins brefs, d'autres présentent des composantes lentes qui s'étendent sur plusieurs centaines de micro-secondes. Cette différence de comportement est illustrée sur la figure 2.5a) avec une céramique de  $\text{BaAl}_4\text{O}_7 : \text{Eu}^{2+}$  qui présente un déclin mono-exponentiel avec une constante de temps d'environ 670 nano-secondes et l'iodure de césium dopé thallium qui présente différentes composantes lentes avec des temps caractéristiques de plusieurs dizaines de micro-secondes. Il est donc réaliste de penser qu'une partie significative des photons émis par ce dernier cristal ne peut pas être détectée dans une fenêtre de temps utile, qui est dans notre cas limité par le nombre de valeurs que l'oscilloscope peut stocker dans sa mémoire interne soit quelques di-



**Fig. 2.5** – a) Déclins de scintillation pour un cristal de  $CsI : Tl$  et une céramique de  $BaAl_4O_7 : Eu^{2+}$ . b) Dépendance du rendement mesuré en fonction de la fenêtre temporelle utilisée pour ces mêmes échantillons. c) Dépendance de l’histogramme d’amplitude (Pulse Height Spectrum) en fonction de la fenêtre temporelle d’acquisition pour un monocristal de  $CsI : Tl$ . Toutes ces mesures ont été faites à température ambiante avec une source de  $^{137}Cs$ .

zaine de micro-secondes. La variation de la fenêtre temporelle a donc un impact significatif sur l’histogramme d’amplitude (Fig. 2.5c)), ce qui induit une dépendance forte du rendement de scintillation suivant cette fenêtre. (Fig. 2.5b)) Il est important d’identifier cette dépendance pour les applications : en effet un scintillateur peut présenter un rendement intrinsèquement bon, qui fait de lui un candidat pour les applications d’irradiation permanente, mais difficilement détectable en comptage d’événement du fait de l’impact significatif de composantes très lentes et qui l’élimine de fait de la compétition pour les applications spectrométriques.

### Résolution en énergie

La résolution en énergie est un paramètre révélateur de la qualité d’un scintillateur, particulièrement pour toutes les applications nécessitant une différenciation des énergies d’excitation. La résolution en énergie est le rapport de la largeur à mi-hauteur du pic photoélectrique et de sa position. Pour les cristaux scintillateurs de référence la valeur est de quelques pourcent : les meilleurs cristaux tendent vers 3% lorsque qu’une grande partie des cristaux produits offre une résolution d’environ 6 %. Lors de la mesure de la résolution en énergie, on peut

différencier l'élargissement du pic photoélectrique dû à l'instrumentation, dont il faut chercher à s'affranchir, et la dispersion intrinsèque du scintillateur, que l'on cherche à mesurer. Pour diminuer l'impact de l'instrumentation, on s'intéresse à la stabilité de la chaîne d'acquisition sur la durée d'une mesure, puis on cherche à minimiser l'erreur statistique liée au nombre de photons détectés et donc au nombre de photo-électrons générés. Afin d'augmenter le nombre de photons détectés, on optimise le couplage entre le scintillateur et le détecteur et l'on utilise un capteur dont la sensibilité est maximale pour les longueurs d'ondes émises par le scintillateur. Pour les scintillateurs présentant des déclins à composantes lentes, une attention particulière doit être portée sur le nombre d'événements par unité de temps : celui-ci doit être assez faible pour limiter la superposition des déclins (Fig. 2.3.a) : cette superposition peut drastiquement réduire la résolution énergétique mesurée. Ajoutons que l'impact de la forme de l'échantillon mesuré est, comme pour la mesure de rendement, un facteur clef. Une fois l'ensemble des paramètres expérimentaux parfaitement optimisés, on peut s'approcher de la mesure de la résolution intrinsèque du scintillateur. Cette résolution est liée à la non-proportionnalité de la réponse du scintillateur en fonction de l'énergie des particules incidentes. (Li, Grim, Williams, Bizarri, & Moses, 2011) Par ailleurs, l'homogénéité spatiale des échantillons a un rôle important sur la résolution en énergie mesurée.

## ii. Mesure de déclins

En raison des autres processus en jeu lors d'un événement de scintillation, les déclins de scintillation sont généralement différents des déclins de luminescence, où l'état émetteur est directement excité. Cependant les techniques de caractérisation sont identiques si ce n'est la source d'excitation. Une technique complètement duale est le comptage de photon unique en corrélation temporelle (*time-correlated single photon counting* - TCSPC) qui peut être utilisée avec une source pulsée dans la gamme permettant l'observation de la luminescence ou dans la gamme des rayons X pour la scintillation. Il est aussi possible de mesurer les déclins avec une source radioactive comme excitation. Dès lors, le montage expérimental est similaire à celui utilisé pour le rendement de scintillation à la différence que l'on enregistre la trace temporelle de chaque événement. Une moyenne de ces événements permet d'améliorer le rapport signal à bruit.

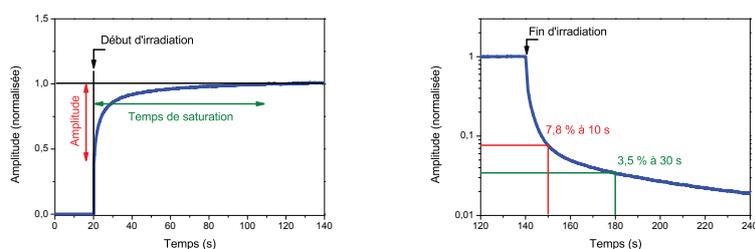
Pour certains matériaux, dans lesquels les processus de diffusion des charges sont importants, l'énergie du rayonnement ionisant utilisé comme source d'excitation peut avoir un rôle sur la forme du déclin. Cette caractérisation peut se faire en utilisant des sources radioactives émettant à des énergies différentes. La mesure des déclins en fonction de la température est aussi intéressante afin d'étudier ces processus de diffusion des charges.

### 2.3.2 Caractérisation des effets mémoire

#### i. Observation des effets mémoire

Une des difficultés dans l'observation et la caractérisation des effets mémoire est liée à leur nature dynamique. Il est donc impossible d'augmenter le temps d'intégration afin d'augmenter le rapport signal à bruit. De plus, ces effets dépendent de l'historique du matériau, il n'est donc pas possible de répéter à haute fréquence la même mesure pour sommer des événements identiques. Comme souvent, des choix dans les paramètres mesurés doivent être faits. Le premier est lié au photo-détecteur. La haute sensibilité des photo-multiplicateurs peut permettre un très bon échantillonnage temporel, de l'ordre de la milliseconde. Une telle fréquence d'échantillonnage est nécessaire pour la caractérisation des effets mémoire dans certains matériaux. Dans ce cas, une sélection en longueur d'onde est possible avec l'ajout de filtres devant le détecteur. Cependant pour certaines études, souvent lorsque plusieurs centres émetteurs sont en compétition, la résolution en longueur d'onde est cruciale. Dès lors, il est nécessaire d'utiliser un capteur type CCD couplé à un spectromètre, qui offrira une résolution temporelle bien moindre, de l'ordre de la seconde, mais qui permettra une investigation des effets mémoires résolue en longueur d'onde. Étant donné l'impact de l'historique de l'échantillon sur l'ensemble de ces mesures, il est nécessaire de garder un très bon contrôle sur l'ensemble des paramètres : énergie et débit de dose d'irradiation, température, temps entre les différentes phases d'une séquence de mesure. Pour cela nous avons mis en place une automatisation des séquences d'irradiations, de rémanence et de thermoluminescence.

La figure 2.6(a) présente une mesure de radio-sensibilisation : l'in-



(a) Radio-sensibilisation sous irradiation X,  $E_{max} = 30\text{keV}$ , débit de dose  $\approx 1\text{mGy/s}$ . Amplitude  $\approx 60\%$  et temps de saturation  $\approx 110\text{s}$

(b) Rémanence après 120 secondes d'irradiation aux conditions citées en a). Les valeurs de la rémanence à 10 et 30 secondes sont données sur la figure.

**Fig. 2.6** — Caractérisation des effets mémoire sur un monocristal d'iode de césium dopé thallium, à 151 Kelvin.

tensité du signal de radioluminescence augmente avec le temps d'irradiation. Le débit de dose étant constant, la même courbe peut être lue en dose absorbée par l'échantillon. On note sur cette figure deux caractéristiques importantes de la radio-sensibilisation : l'amplitude de l'effet et son temps de montée jusqu'à saturation. Un exemple de mesure de rémanence est présenté sur la figure 2.6(b), elle se mesure après la fin de l'irradiation. La rémanence se caractérise par le rapport entre son amplitude à un délai donné après la fin de l'irradiation et l'intensité de la radioluminescence durant l'irradiation. Son intensité dépend fortement de la dose et du débit de dose auquel est soumis le scintillateur. Ainsi, dans l'ensemble de cette étude nous présenterons essentiellement des comparaisons entre différents effets mémoire pour des mesures effectuées dans des conditions identiques les unes aux autres. Il est important de noter que ces conditions d'irradiations sont différentes de celles typiquement utilisées en imagerie X, médicale ou non, du fait de l'impossibilité de les reproduire avec le matériel du laboratoire.

Le dernier paramètre clef pour la radio-sensibilisation est son temps de récupération, c'est à dire le temps de repos nécessaire au scintillateur pour *oublier* ses dernières irradiations et donc pour retrouver ses caractéristiques initiales. Cela se caractérise en faisant varier le temps entre deux irradiations. Lorsque ce temps de repos est assez long, les courbes de radio-sensibilisation mesurées, comme sur la

figure 2.6(a), sont identiques. Dans le cas contraire, pour un temps de repos plus faible que le temps de récupération, on observe une radiosensibilisation d'amplitude plus faible. Cela sera étudié plus en détail dans le chapitre 4.

## ii. Thermoluminescence

La thermoluminescence est une puissante méthode d'étude et de caractérisation des pièges électroniques dans les matériaux. Or l'impact de ces pièges sur la rémanence est bien connu et la réduction de la concentration de ceux-ci fait partie des grands axes de travail des producteurs de scintillateurs. (Shiran, Gektin, Vasyukov, Tkachenko, & Sofronov, 2011) De plus, le rôle des pièges pour la radio-sensibilisation est indéniable (Dorenbos, Bos, & Poolton, 2011) (Dell'Orto, Fasoli, Ren, & Vedda, 2013) (Moretti et al., 2014).

Le principe de la thermoluminescence est de sonder la population de charges piégées sur chaque niveau d'énergie. Une irradiation préalable vient peupler les différents pièges du matériau, puis ces charges sont libérées suivant une statistique de Boltzmann. Les charges libérées peuvent donner lieu, dans le cas d'un scintillateur, à une recombinaison sur un centre émetteur et donc à une émission de photons. Lorsque l'on chauffe progressivement le matériau irradié, il est possible de tracer l'intensité lumineuse détectée en fonction de la température. Ainsi, des pics de luminescence apparaissent lorsque l'énergie thermique du matériau atteint des seuils correspondant aux profondeurs énergétiques des pièges. La physique de la thermoluminescence est bien décrite dans *Thermoluminescence of solids*. (McKeever, 1985) Les techniques les plus communes utilisent une irradiation à température fixe suivie d'une rampe de température linéaire. Ce sera le cas dans tous nos travaux.

Différents points critiques lors des mesures de thermoluminescences doivent être pris en considération afin de permettre des comparaisons entre échantillons. La dose et le débit de dose utilisés lors de l'irradiation ont un rôle sur les populations de charges dans les pièges. La courbe de thermoluminescence va en outre être modifiée par la pente de la rampe de chauffage ainsi que par le temps écoulé entre la fin de l'irradiation et le début du processus de chauffe, du fait des processus

de dépiégeage à l'œuvre quelque soit la température. Il faudra aussi tenir compte de la profondeur de pénétration du faisceau d'excitation : à basse énergie, ou avec un faisceau d'électrons, seule la couche superficielle sera excitée, soit quelques centaines de micromètres pour des énergies entre 20 et 100 keV. Or cette couche présente fréquemment des singularités, tels que des défauts de surface et donc des pièges électroniques qui ne sont pas présents dans le volume du scintillateur. Bien sûr, la température d'irradiation est importante, mais aussi la concentration respective des pièges : il est capital de noter que la thermoluminescence est une mesure des populations de charges dans les pièges électroniques et non de la concentration de pièges en elle-même. Nous reviendrons sur ces équilibres de remplissage entre les pièges dans le chapitre 4. De plus certains pièges ne sont pas visibles via cette méthode de caractérisation car ne donnant pas lieu à de la luminescence : proximité avec un centre de recombinaison non-radiatif,... Enfin le volume de l'échantillon doit être pris en compte ; en effet, des gradients de température peuvent apparaître et déformer la courbe de thermoluminescence lorsque les échantillons sont d'épaisseurs importantes.

L'instrumentation liée à la thermoluminescence est soumise aux mêmes contraintes que pour les effets mémoire : on peut obtenir une très bonne sensibilité en utilisant un photo-multiplicateur ou une information spectrale grâce à un spectromètre couplé à un capteur CCD. De plus, l'échantillon doit être placé dans une enceinte à température contrôlable. Pour la majorité des mesures présentées dans cette étude, une platine (*Linkam THM600*) refroidie à l'azote liquide a été utilisée, le module chauffant permettant de faire varier la température entre 77 et 870 Kelvins. Pour les très basses températures ( $< 77K$ ), nous avons utilisé un cryostat à circulation d'hélium.

Le traitement de la courbe de thermoluminescence peut se faire de différentes façons, et une multitude de techniques sont décrites dans la littérature. (McKeever, 1985) La méthode de la montée initiale (*initial rise method*), qui s'intéresse à la pente initiale du pic lors de la montée en température, nécessite parfois un pré-traitement thermique afin de dé-corréler un pic d'un autre. La méthode des trois points (*three points method*) est une des plus simple pour une estimation rapide des paramètres d'un piège. Avec cette méthode, des pièges énergiquement proches les uns des autres peuvent être caractérisés sans traitement thermique de l'échantillon. La variation de la position des pics de ther-

luminescence en fonction de la pente de la rampe de chauffage peut être exploitée. Cette méthode est décrite et utilisée dans le chapitre 4. Notons que tous les pièges ne peuvent pas être caractérisés individuellement, la littérature fait état de méthodes de caractérisation de continuum de pièges. (Van den Eeckhout, Bos, Poelman, & Smet, 2013)



## CHAPITRE 3

# EFFETS MÉMOIRE : MATÉRIAU MODÈLE ET SIMULATIONS

---

<b>3.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>44</b>
<b>3.2</b>	<b>Les phosphates d'yttrium</b>	<b>44</b>
<b>3.3</b>	<b>Étude des effets de piégeage des charges</b>	<b>46</b>
3.3.1	Thermoluminescence	46
3.3.2	Caractérisation de la radio-sensibilisation	48
<b>3.4</b>	<b>Développement d'un outil de simulation des effets mémoire</b>	<b>50</b>
3.4.1	Description du modèle	50
3.4.2	Simulation des effets mémoire	55
<b>3.5</b>	<b>Limites du modèle</b>	<b>56</b>
3.5.1	Le co-dopage dysprosium	57
3.5.2	Une généralisation de ce modèle pour les scintillateurs?	58
<b>3.6</b>	<b>Conclusion</b>	<b>59</b>

---

### 3.1 Introduction

Les difficultés de caractérisation des effets mémoire, particulièrement la radio-sensibilisation, et la très faible reproductibilité des défauts non-contrôlés dans les matériaux scintillateurs usuels rendent complexe toute description quantitative du lien entre la radio-sensibilisation et les pièges électroniques. Afin de s'affranchir de ces limites, nous nous sommes intéressés aux phosphates d'yttrium dans lesquels il est possible de contrôler la concentration des centres de recombinaison et des pièges électroniques. (Dorenbos, Bos, & Poolton, 2010) Le système peut se décrire de façon moins complexe qu'un scintillateur usuel tout en présentant les mêmes caractéristiques principales. Ce travail d'équipe a été porté par F. Moretti, et constitue un point de départ clef pour les autres études réalisées. (Moretti et al., 2014)

Les phosphates d'yttrium dopés cérium ont largement été étudiés, avec différents codopants, dans le cadre de travaux sur la structure de bandes de tels matériaux. (Dorenbos et al., 2011) Nous nous intéresserons principalement aux échantillons codopés néodyme, dans lesquels le cérium est le centre luminescent et le néodyme jouera le rôle de piège à électrons. La concentration en ions  $Nd^{3+}$  peut être choisie lors de la croissance de ces phosphates et leur concentration est bien supérieure aux défauts intrinsèques et aux autres impuretés non contrôlées. Après avoir caractérisé ces échantillons, nous nous intéresserons à la variation de la radio-sensibilisation à la fois en fonction de la concentration de pièges et de la température d'irradiation. Un modèle basé sur des équations de populations a été développé afin de décrire les effets mémoire dans ce système.

### 3.2 Les phosphates d'yttrium

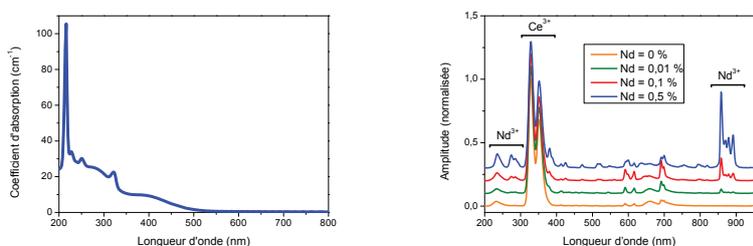
Les échantillons de phosphate d'yttrium utilisés ont été synthétisés par Marco Bettinelli, de l'université de Vérone, à l'aide d'une méthode de nucléation spontanée dans un flux de gaz  $PbO - P_2O_5$ , avec comme réactifs  $NH_4H_2PO_4$ ,  $PbO$ . Des oxydes de lanthanides sont ajoutés comme dopants. La concentration nominale est de  $0.1mol.%$  pour le cérium et varie entre 0 et  $0.5mol.%$  pour le codopant. Chaque groupe d'échantillons a été recuit durant 15 heures à  $1300^\circ C$  dans un creuset de platine. Les monocristaux obtenus présentent des dimensions

typiques d'environ  $2 \times 1 \times 0.1 \text{ mm}^3$ .

Les propriétés optiques obtenues sont celles attendues comme l'atteste le spectre d'absorption (Fig. 3.1(a)) sur lequel on note un coefficient d'absorption proche de  $10 \text{ cm}^{-1}$  dans la région d'intérêt. Ce spectre présente des pics d'absorption étroits proches de 325, 250 et 215 nm superposés à une structure large (proche de 400 et 280 nm). Les pics à 325 et 250 nm sont dus à la transition  $4f - 5d$  du  $\text{Ce}^{3+}$  et sont clairement dépendants de la concentration en dopant. Les échantillons co-dopés au néodyme présentent des pics d'absorption spécifiques, dans la gamme 500 - 800 nm, dont l'intensité est bien moindre.

Les spectres de radioluminescence des échantillons de  $\text{YPO}_4$  :  $\text{Ce}$ ,  $\text{Nd}$  sont présentés sur la figure 3.1(b). Tous les échantillons présentent la luminescence de la transition  $5d - 4f$  du  $\text{Ce}^{3+}$ , entre 310 et 370 nm, avec une intensité équivalente. On observe aussi une émission dans le proche infra-rouge liée à la présence du néodyme. Ces bandes sont caractéristiques des transitions radiatives entre les niveaux  ${}^4F_{3/2}$  et  ${}^4I_{9/2}$  de la configuration  $4f^3$ . De même, des structures liées aux recombinaisons entre les niveaux  $5d$  et  $4f$  du néodyme sont visibles entre 225 et 300 nm. D'autres émissions liées au co-dopant sont visibles pour les fortes concentrations, et des traces d'autres terres rares sont observables, en particulier le doublet 590-610 nm et l'émission à 700 nm toutes trois caractéristiques de l'euporium ( $\text{Eu}^{3+}$ ). Ces résultats suggèrent que le cérium et le néodyme se comportent en centres de recombinaison radiatifs durant l'irradiation du fait de la non-sélectivité d'excitation de particules de hautes énergies, contrairement à la photoluminescence qui permet d'exciter sélectivement les niveaux.

Cette luminescence provenant du néodyme ne remet pas en cause le fort effet de piégeage lié à ce co-dopant, cependant il sera nécessaire d'étudier la radio-sensibilisation uniquement sur l'émission du cérium, donc dans la gamme 310-370 nm. Ainsi toutes les mesures, thermo-luminescence comme radio-sensibilisation, seront résolues en longueur d'ondes en utilisant un spectromètre travaillant de l'UV à l'infrarouge, couplé avec une camera CCD.



(a) Spectre d'absorption d'un échantillon  $YPO_4 : Ce$ .

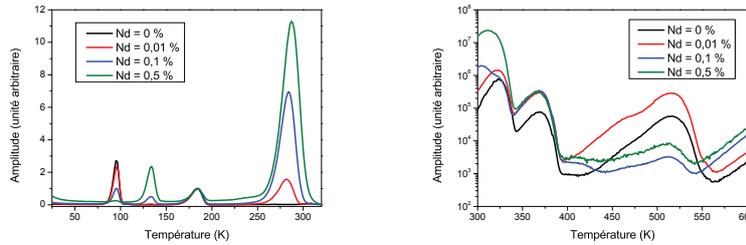
(b) Spectre de radioluminescence des échantillons  $YPO_4 : Ce(0.1\%), Nd$  pour différentes concentrations de co-dopant. Chaque spectre est décalé sur l'axe des ordonnées pour simplifier la lecture.

**Fig. 3.1** – Absorption optique et radioluminescence à température ambiante des échantillons  $YPO_4 : Ce, Nd$ .

### 3.3 Étude des effets de piégeage des charges

#### 3.3.1 Thermoluminescence

Afin d'étudier les mécanismes de piégeage dans ces phosphates, nous avons caractérisé les pièges électroniques grâce à la thermoluminescence. (Fig. 3.2) Pour les basses températures, inférieures à 320 Kelvins, une irradiation à 10 Kelvins a été utilisée. L'échantillon dopé exclusivement avec du cérium ne présente que deux pics principaux à 90 et 183 Kelvins. Lorsque la concentration en néodyme augmente, deux autres pics apparaissent à 130 et 280 Kelvins. Ce dernier devient rapidement le pic prédominant de ces courbes de thermoluminescence. Il est lié à un phénomène de piégeage d'électrons sur le néodyme. (Bos et al., 2011) Le pic à 130 Kelvins est certainement dû à un piégeage de trous. En effet, ce pic est majoritairement composé de l'émission de  $Nd^{3+}$  dans le proche infra-rouge, or la capture d'électrons par le néodyme est dominante comme le prouve le piège à 280 Kelvins, dès lors une libération de trous donnera lieu à la luminescence associée à ce niveau du néodyme. Par ailleurs, l'intensité du pic à 90 K, qui est attribué à la formation de paires  $Ce^{2+}/Ce^{4+}$  durant l'irradiation à 10 Kelvins, est réduite par l'augmentation de la concentration en néodyme. (Lecointre et al., 2011) Cela peut être dû à une réduction de la



(a) Thermoluminescence obtenue après une irradiation à 10 K, avec une rampe de chauffage de 0.1K/s. Seule l'émission du Cérium (310-370 nm) est intégrée.

(b) Thermoluminescence obtenue après une irradiation à 290 K, avec une rampe de chauffage de 1K/s.

**Fig. 3.2** – Thermoluminescence des échantillons  $YPO_4 : Ce, Nd$  avec différentes concentrations de néodyme.

probabilité de formation de ces paires lorsque le néodyme est présent à forte concentration. Une autre raison possible est une différence en terme de remplissage du piège dû à la forte concentration de pièges liés au co-dopant. Notons que l'échantillon co-dopé avec la plus forte concentration de néodyme présente un signal important entre les pics de thermoluminescence, sur les gammes 10 à 80 et 200 à 260 Kelvins. Ces contributions ont déjà été décrites comme des processus à effet tunnel, thermo-assistés ou non, entre les ions  $Nd^{2+}$  et  $Ce^{4+}$ . (Lecointre et al., 2011) La profondeur en énergie de ce piège a été calculée par la méthode de la pente initiale, la valeur de 0.85 eV ( $\pm 10\%$ ) obtenue est conforme avec la littérature. (Bos et al., 2011) Le maximum d'amplitude du pic lié au néodyme est déplacé vers les hautes températures, de 281 à 287 Kelvins, avec l'augmentation de concentration, cet effet peut être dû à l'augmentation progressive de la probabilité de re-piégeage qui donne lieu à une cinétique de recombinaison du second ordre.

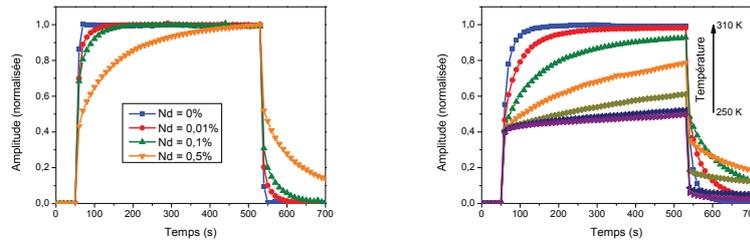
Le pic lié au néodyme apparaît aussi lors des mesures à hautes températures (Fig. 3.2(b)), obtenues après une irradiation à 293 Kelvins. Cependant le maximum de ce pic est déplacé vers 310 Kelvins à cause d'une rampe de chauffage plus importante lors de cette mesure que dans la thermoluminescence à basse température (1 K/s au lieu de 0.1 K/s), et surtout d'une instabilité de ce piège à la température

d'irradiation. Ces courbes de thermoluminescence dévoilent la présence d'au moins quatre autres pics à des températures proches de 320, 370, 480 et 520 Kelvins. Néanmoins, le piège dû au néodyme, proche de 280 K, reste le pic prédominant bien qu'il soit plutôt instable à 290 Kelvins. Ces échantillons présentent donc les bonnes caractéristiques pour une étude de la radio-sensibilisation : un piège est largement prédominant, on peut donc négliger l'effet des pièges liés aux impuretés et aux défauts non contrôlés.

### 3.3.2 Caractérisation de la radio-sensibilisation

La dépendance de l'intensité de radio-luminescence en fonction du temps d'irradiation ainsi que la phosphorescence a été mesurée à 290 Kelvins pour différentes concentrations en co-dopants. (Fig. 3.3(a)) Le rôle du piège lié au néodyme est clairement mis en évidence par son impact sur la radio-sensibilisation. En effet, l'amplitude de radio-luminescence de l'échantillon contenant uniquement du cérium ne présente pas de variation significative, alors que les échantillons contenant des ions  $Nd^{3+}$  se démarquent par une très nette augmentation de l'amplitude de radio-luminescence jusqu'à saturation. Cet effet devient de plus en plus évident avec l'augmentation de concentration en néodyme. La même tendance, liée à la concentration en co-dopant, est aussi visible sur la rémanence. L'influence de la température sur la radio-sensibilisation a été mesurée sur un échantillon contenant 0.5mol.% de néodyme. (Fig. 3.3(b)) L'irradiation à 310 Kelvins montre une augmentation très rapide du signal de radio-luminescence suivie par une stabilisation. Lorsque la température d'irradiation diminue, le temps de montée de la sensibilisation devient progressivement plus lent. Il devient alors difficile d'observer la saturation de la radio-sensibilisation : les doses nécessaires seraient très importantes. Des études de stimulation optique (*Optically Stimulated Luminescence - OSL*), sur des échantillons de  $YPO_4 : Ce, Sm$  (Poolton, Bos, Wallinga, et al., 2010), présentent des résultats assez similaires aux nôtres.

Il est important de remarquer que l'ensemble de nos mesures de radio-sensibilisation présente une montée initiale abrupte en début d'irradiation. Son amplitude semble dépendre de la concentration en néodyme. (Fig. 3.3) Les autres échantillons présentent la même dépendance en fonction de la température que celle présentée sur la figure 3.3(b),



(a) Évolution de la radiosensibilisation en fonction du temps pour différentes concentrations en néodyme. Les mesures ont été effectuées à 290 K et normalisées au maximum de radio-luminescence.

(b) Évolution de la radiosensibilisation avec la température d'irradiation pour un échantillon co-dopé avec 0.5 mol.% de néodyme. Les mesures ont été prises à 250, 260, 270, 280, 290, 300 et 310 K. Elles sont normalisées aux maximum de radioluminescence à 310 K.

**Fig. 3.3** – Radio-sensibilisation d'échantillons de  $YPO_4 : Ce, Nd$ . L'intensité de radio-luminescence est intégrée sur l'émission du cérium (310-370 nm).

bien que l'amplitude de radio-sensibilisation soit de plus en plus faible lorsque la concentration en néodyme diminue. L'absence d'effets mémoire significatifs, quelle que soit la température d'irradiation, pour l'échantillon exclusivement dopé cérium démontre le rôle mineur que jouent les pièges non contrôlés dans le processus de radio-sensibilisation. On note aussi une absence d'extinction thermique de l'émission du  $Ce^{3+}$  dans la gamme de température étudiée. Comme nous pouvions le prévoir, la température joue un rôle crucial sur l'amplitude de la rémanence détectée après l'irradiation. En effet, le temps de déclin de la phosphorescence devient de plus en plus long lorsque la température diminue. Cela reflète bien l'augmentation de la stabilité thermique des électrons capturés par le piège lié au néodyme.

L'ensemble de ces résultats confirme que la stratégie de co-dopage avec le néodyme permet une étude approfondie de la radio-sensibilisation. En effet, cela permet de contrôler l'amplitude globale des effets mémoire en sélectionnant la concentration de dopant introduit durant la croissance des cristaux. De plus, l'amplitude du pic de thermoluminescence lié au pièges introduits par le co-dopage est prédominante ce qui per-

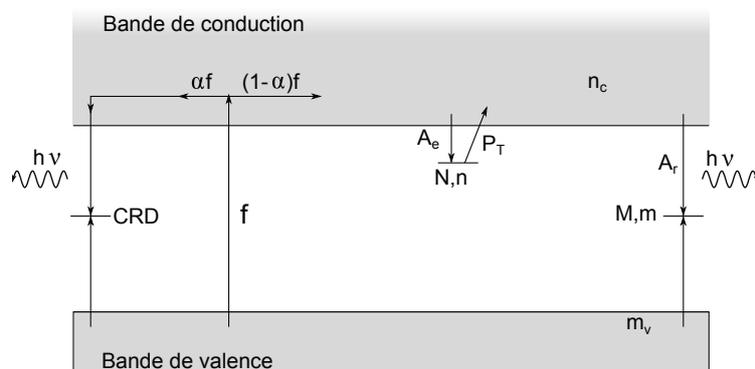
met de considérer négligeable l'impact des autres pièges électroniques présents dans le matériau. En outre, les caractéristiques du piège lié au néodyme permettent de travailler dans une gamme de température où les canaux de recombinaison intrinsèques ne sont pas efficaces. (Makhov et al., 2002) L'ensemble de ces conditions ne peut pas être simultanément réuni dans un scintillateur usuel, particulièrement en raison des pièges présents dans ces matériaux. En effet, leur concentration et leur nature sont généralement inconnues et, dans la majorité des cas, difficilement contrôlables et encore moins prédictibles. En outre, plusieurs pièges sont couramment présents dans de tels matériaux, et l'absence de prédominance de l'un d'entre eux rend toute tentative de modélisation très complexe.

### 3.4 Développement d'un outil de simulation des effets mémoire

#### 3.4.1 Description du modèle

L'ensemble des caractéristiques des phosphates d'yttrium dopés cérium et néodyme présentés dans le paragraphe précédent permet, contrairement au cas d'un scintillateur usuel, d'envisager une modélisation sur la base d'un modèle à un piège et un centre de recombinaison. Ce modèle est schématiquement décrit sur la figure 3.4. Notre travail se focalisant sur les effets de la stabilité du piège sur les effets mémoire, nous avons exploré une gamme de température où la libération thermique d'électrons piégés doit être prise en compte. Cependant, d'autres mécanismes sont possibles, comme des transferts de bande à bande ou des recombinaisons de trous sur des électrons piégés, mais ils n'ont pas été implémentés dans le modèle.

Sur cette base, la dépendance en temps des populations d'électrons et de trous dans les bandes délocalisées, dans les pièges et dans les centres de recombinaison peuvent être décrits avec les équations de population 3.1. L'équation 3.1a décrit l'évolution de concentration en électrons dans la bande de conduction. Elle contient les termes suivants : (i) le taux  $f$  de création de paires électrons/trous libres dans les bandes de conduction/valence, et le coefficient de recombinaison directe vers le cérium  $\alpha$  ; (ii) le taux de piégeage des électrons  $n_c \cdot (N - n) \cdot A_e$  ; (iii) le taux de dépiégeage thermique  $n \cdot s \cdot \exp(-E/kT)$ , avec  $E$  la profondeur



**Fig. 3.4** – Schéma représentant les niveaux d'énergie et les transitions utilisées dans le modèle à un piège et un centre de recombinaison. Dans ce diagramme,  $f$  est le taux de création de paires, autrement dit le débit de dose d'irradiation, et  $\alpha$  est le coefficient de recombinaison direct permettant à une partie des charges une recombinaison et une luminescence sur les centres de recombinaison directe (CRD).  $N$  et  $M$  sont les concentrations totales en pièges et en centres de recombinaison.  $n$  et  $m$  sont les concentrations instantanées de populations de charges dans les pièges et les centres de recombinaison.  $n_c$  et  $m_v$  sont les concentrations instantanées en charges dans les bandes de conduction et de valence.  $A_{e1}$ ,  $A_r$  et  $A_h$  sont les coefficients de transition des charges depuis les bandes vers les pièges et les centres de recombinaison.  $P_{t1}$  est la probabilité de dépiégeage thermique des électrons, avec  $P_T = s.exp(-E/kT)$  où  $s$  est le facteur de fréquence,  $E$  l'énergie du piège, et  $k$  la constante de Boltzmann. La radioluminescence est représentée par  $h\nu$ .

énergétique du piège et  $s$  son facteur de fréquence d'échappement,  $T$  la température, et  $k$  la constante de Boltzmann ; et (iv) le taux de recombinaison radiative  $n_c \cdot A_r \cdot m$ . L'équation 3.1b décrit l'évolution temporelle de la concentration d'électrons dans le piège considéré ; quand aux équations 3.1c & 3.1d, elles représentent respectivement la dépendance en temps des concentrations en trous dans la bande de valence et dans les centres de recombinaison, et elles contiennent le taux de capture des trous par les centres de recombinaison  $m_v \cdot (M - m) \cdot A_h$ . L'équation 3.1e permet de garantir la neutralité électronique du matériau durant les simulations.

$$\begin{aligned} \frac{dn_c}{dt} = (1 - \alpha) \cdot f - n_c \cdot (N - n) \cdot A_e \\ + n \cdot s \cdot \exp\left(-\frac{E}{k \cdot T}\right) - n_c \cdot A_r \cdot m \end{aligned} \quad (3.1a)$$

$$\frac{dn}{dt} = n_c \cdot (N - n) \cdot A_e - n \cdot s \cdot \exp\left(-\frac{E}{k \cdot T}\right) \quad (3.1b)$$

$$\frac{dm_v}{dt} = (1 - \alpha) \cdot f - m_v \cdot (M - m) \cdot A_h \quad (3.1c)$$

$$\frac{dm}{dt} = m_v \cdot (M - m) \cdot A_h - n_c \cdot A_r \cdot m \quad (3.1d)$$

$$n_c + n = m_v + m \quad (3.1e)$$

Dans ce modèle mathématique, l'intensité de radioluminescence est donnée par :

$$I_{RL} \propto n_c \cdot A_r \cdot m + \alpha \cdot f \quad (3.2)$$

Le coefficient de recombinaison directe  $\alpha$  traduit la montée abrupte du signal de radio-luminescence observée en début d'irradiation. A la fin du processus de thermalisation, une fraction des électrons est assez proches de trous piégés par des centres luminescents pour que le champ coulombien de ces trous soit suffisant pour forcer la capture électronique et donc la recombinaison radiative. En outre, les transferts d'énergie depuis les excitons créés durant l'irradiation des ions  $Ce^{3+}$  ne peuvent pas être négligés. En effet, le spectre d'excitation dans le domaine VUV (Ultra-Violet du Vide) de l'émission du  $Ce^{3+}$  dans la matrice  $YPO_4$  montre clairement un pic proche de 8.5 eV qui est dû à la création d'excitons. (Dorenbos et al., 2011 ; Nakazawa & Shiga, 1977)

Ces deux canaux de luminescence, proximité spatiale et création d'excitons, conduisent à une réduction du nombre de paires électrons trous qui peuvent effectivement participer à la compétition entre le piégeage des électrons et la recombinaison radiative, les deux processus décrits dans le modèle proposé. Enfin, un autre canal d'excitation direct est la possibilité d'excitation des ions  $Ce^{3+}$  par des porteurs de charges partiellement thermalisés, avec une énergie inférieure au seuil d'ionisation. (Vasilev, 2000) Cette interprétation a été utilisée pour des simulations de luminescence de  $ZnMO_4$  aux températures cryogéniques. (Savon, Spassky, Vasilev, & Mikhailin, 2012) Cependant ce processus d'excitation apparaît assez peu probable étant donné qu'il dépend de la concentration en centres luminescents et qu'il ne devient actif uniquement lorsque cette concentration dépasse 1 % molaire. (A. N. Belsky & Krupa, 1999) Avec un autre regard, il est possible de considérer que les centres luminescents ont, avant l'irradiation, une population en trous piégée non nulle, comme cela a été décrit pour le composé  $Al_2O_3 : C$  présentant de très fortes concentrations de défauts. (Polf, Yukihiro, Akselrod, & McKeever, 2004) Dans notre cas, la concentration en pièges est moindre, de plus cette dernière explication doit s'accompagner d'une variation de l'amplitude de l'excitation directe en fonction de la population initiale de charges déjà piégées. Or, aucune différence significative de ce saut d'intensité en début d'irradiation n'a été observée entre les mesures présentées sur la figure 3.3(b) et celles réalisées après des traitements thermiques à 320 et 370 Kelvins. Cela suggère que la concentration en charges stockées dans des pièges à hautes températures est suffisamment faible pour être considérée comme négligeable dans l'équilibre électronique durant le processus de radio-sensibilisation.

L'intensité de radio-luminescence en fonction du temps, autrement dit la radio-sensibilisation, a été calculée par résolution numérique des équations 3.1 à différentes températures pour lesquelles des mesures expérimentales avaient été réalisées. Ce système d'équations contient un grand nombre de paramètres ; nombre d'entre eux sont connus ou peuvent être aisément estimés. Les concentrations nominales de néodyme et de cérium dans le matériau donne directement les concentrations en pièges et en centres de recombinaison, respectivement N et M. La profondeur énergétique du piège lié au néodyme a été calculée comme cela a déjà été cité au paragraphe précédent ; tandis que les facteurs de fréquence d'échappement ( $s$ ) a été déduit de l'équation 3.3, dans laquelle  $\beta$  représente la pente de la rampe de chauffage (en  $K/s$ ),

$E$  la profondeur du piège et  $T_m$  la température du maximum du pic de thermoluminescence. (McKeever, 1985)

$$s = \frac{\beta E}{kT_m^2} \cdot \exp\left(\frac{E}{kT_m}\right) \quad (3.3)$$

Cette formule n'est correcte que pour les pics de thermoluminescence issus de processus de recombinaison du premier ordre. Cependant l'ordre de grandeur de ce paramètre reste valide quelque soit l'ordre du processus de recombinaison. Le taux de création de paires ( $f$ ) a été estimé à partir du débit de dose dans l'air, de l'énergie moyenne du faisceau de rayons X, de la densité des phosphates d'yttrium ( $4.27g/cm^3$ ) et de l'énergie du gap ( $E_g = 10eV$ ) en considérant  $3E_g$  comme l'énergie moyenne nécessaire à la création de paires électrons trous. Le coefficient d'excitation directe a été évalué à partir de la mesure de radiosensibilisation à basse température. Les valeurs des coefficients de transitions ( $A_e$ ,  $A_r$  et  $A_h$ ) ne sont pas accessibles expérimentalement et ont été optimisées en utilisant une procédure d'ajustement basée sur la méthode des moindres carrés de sorte à avoir la meilleure reconstruction des effets mémoire mesurés expérimentalement.

Le choix des valeurs initiales des coefficients de transition avant d'effectuer l'ajustement n'est pas une problématique importante. En effet, l'intensité de radioluminescence décrite par l'équation 3.2 peut être réécrite en utilisant l'approximation de l'état quasi-stationnaire ( $|dn_c/dt| \ll |dn/dt|$  et  $|dm_v/dt| \ll |dm/dt|$ ), on obtient l'équation 3.4.

$$I_{RL} \propto \alpha f + \frac{f(1-\alpha)A_r m}{(N-n)A_e + A_r m} + \frac{A_r m n s \exp(-E/kT)}{(N-n)A_e + A_r m} \quad (3.4)$$

Cette nouvelle équation montre que, dans le cadre de cette approximation, l'intensité de radioluminescence ne dépend pas du coefficient de transition des trous vers les centres de recombinaison ( $A_h$ ). En outre, pour un système à un piège et un centre de recombinaison, seul le rapport entre  $A_e$  et  $A_r$  est révélateur de la forme de la radio-sensibilisation et non leurs valeurs absolues. Cette équation 3.4 met en évidence que l'excitation directe donne une composante de luminescence qui est complètement indépendante des variables temporelles, ainsi elle n'a aucun rôle dans la forme de la radio-sensibilisation en elle-même. Par ailleurs, à basse température, seul le second terme de l'équation 3.4 est responsable de la forme de la dépendance temporelle de l'intensité de radioluminescence. En considérant la concentration en pièges ( $N$ ) et les valeurs

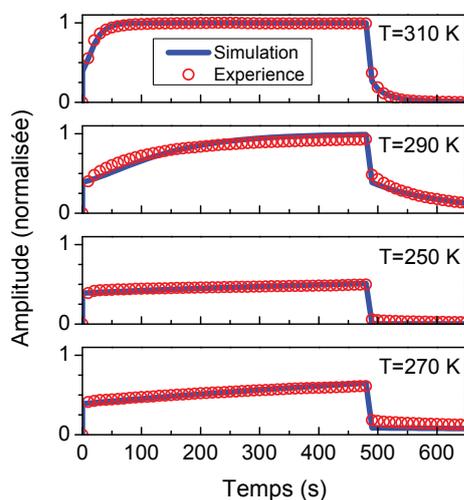
de coefficients de transitions utilisées dans les simulations (Fig. 3.6), la probabilité pour les électrons de recombiner sur un centre luminescent ( $A_r m$ ) est très faible en comparaison de la probabilité de piégeage. Ainsi, le profil temporel de la radioluminescence en cours d'irradiation est caractérisé par une augmentation graduelle de son intensité liée à la réduction de la concentration en pièges vides.

### 3.4.2 Simulation des effets mémoire

Les valeurs des paramètres qui ont été fixées lors des simulations sont notées dans le tableau 3.1, et les résultats des simulations sont présentés sur la figure 3.5 avec les données expérimentales correspondantes. Les simulations reflètent très bien les tendances expérimentales, particulièrement pour les températures les plus hautes et les plus basses. Les reconstructions apparaissent moins bonnes pour les températures intermédiaires (270 - 290 Kelvins), ainsi on remarque que la rémanence est plus lente pour les simulations que sur les mesures expérimentales. Il est important de noter que le modèle ne tient pas compte de la phosphorescence à basse température ( $< 260K$ ) qui contient la contribution du transfert de charge par effet tunnel thermo-assisté entre les ions  $Nd^{2+}$  et  $Ce^{3+}$ . (Lecointre et al., 2011) Dans le cas des plus hautes températures (270 - 290K), la rémanence expérimentale plus rapide que les simulations suggère une plus faible probabilité pour les électrons d'être re-piégés. Ainsi le rapport entre les coefficients de transitions, qui gouverne la compétition entre les processus de piégeage et de recombinaison, ne serait pas optimum.

Paramètres	Valeurs
$f$	$10^{13} \text{ cm}^{-3}$
$E$	$0.85 \text{ eV}$
$s$	$10^{13} \text{ s}^{-1}$
$N$	$5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$
$M$	$10^{19} \text{ cm}^{-3}$
$\alpha$	0.39

**Table 3.1** – Valeurs des paramètres utilisés dans les équations 3.1.

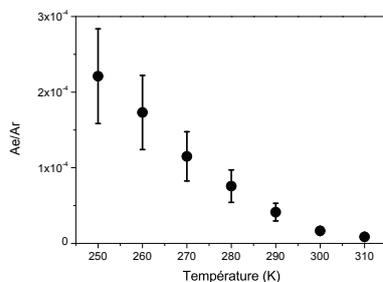


**Fig. 3.5** – Comparaison, pour quatre différentes températures, des mesures de radio-sensibilisation et de rémanence de l'émission du cérium pour l'échantillon  $YPO_4 : Ce, Nd$ , dopé 0.1 et 0.5 % molaire respectivement, avec les résultats des simulations.

L'optimisation, par la méthode des moindres carrés, du rapport entre les coefficients de transitions  $A_e$  et  $A_r$  conduit aux valeurs présentées sur la figure 3.6. Une évidente diminution d'un ordre de grandeur lorsque la température augmente est visible. Bien que l'on peut s'attendre à une telle dépendance, (McKeever, 1985) elle pourrait être liée à des imperfections du modèle plus qu'à un effet réel. Le spectre de radioluminescence présenté sur la figure 3.1(b) montre que la recombinaison de trous sur des électrons préalablement piégés est un processus non-négligeable, or cela peut être un facteur qui expliquerait les imperfections dans la reconstruction des effets mémoire. Par ailleurs, le processus de transfert de charges par effet tunnel thermo-assisté entre les ions  $Nd^{2+}$  et  $Ce^{4+}$  peut avoir un rôle, en modifiant de façon dynamique le nombre de pièges lié aux sites  $Nd^{3+}$ .

### 3.5 Limites du modèle

Le système  $YPO_4 : Ce, Nd$ , décrit dans le précédent paragraphe, est un des plus simples que l'on peut observer, or le modèle permet une très bonne reconstruction des effets mémoire. Il n'en reste pas moins limité aux températures pour lesquelles les approximations faites sont valides. D'autres études similaires peuvent être menées sur des échan-

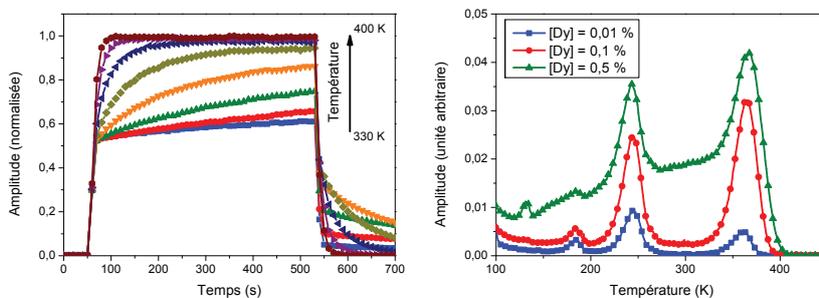


**Fig. 3.6** – Rapport des coefficients de transitions  $A_e$  et  $A_r$  calculé par ajustement numérique pour différentes températures.

tillons de  $YPO_4$  :  $Ce$  co-dopés avec d'autres terres rares. Ces matériaux sont susceptibles de donner des conditions similaires à celles décrites précédemment. Cependant d'autres processus deviennent importants, comme les transferts de charges par effet tunnel déjà décrits pour les échantillons co-dopés néodyme.

### 3.5.1 Le co-dopage dysprosium

Nous nous sommes intéressés aux échantillons de  $YPO_4$  :  $Ce, Dy$  qui présentent un piège prépondérant, dû aux sites  $Dy^{3+}$ , proche de 400 Kelvins. La même procédure que pour les échantillons co-dopés au néodyme a été utilisée : le piège a été caractérisé et une énergie de  $\approx 1.1$  eV a été avancée. Les mesures de radio-sensibilisation, sur la gamme de température 330 à 400 Kelvins, sont présentées sur la figure 3.7(a) et les tendances sont similaires à celles observées dans le paragraphe précédant. Cependant, les simulations réalisées ne permettent pas une reconstruction satisfaisante des effets mémoire. Cela peut s'expliquer par l'importance de l'effet tunnel dans ces échantillons. On remarque sur les courbes de thermoluminescence, présentées sur la figure 3.7(b), un signal significatif de thermoluminescence qui croît avec la température, depuis le début de la rampe de chauffage jusqu'au pic lié au dé-piégeage des électrons depuis le site  $Dy^{2+}$ . Ainsi ce processus de recombinaison par effet tunnel thermo-assisté est prépondérant dans les échantillons à forte concentration de dysprosium, or il n'est pas pris en compte dans le modèle utilisé alors même qu'il change radicalement les termes de l'équilibre électronique dans le matériau. Le rôle de ces processus qui conduisent à une diminution du taux de remplissage des pièges a été évoqué pour les cristaux de  $Lu_2Si_2O_7$  :  $Pr^{3+}$  afin d'expli-



(a) Radio-sensibilisation mesurée sur un échantillon de  $YPO_4 : Ce, Dy$  ( $[Ce] = 0.1\%mol.$  &  $[Dy] = 0.1\%$ ) à différentes températures.

(b) Thermoluminescence obtenue après une irradiation à 85 K pour différentes concentrations de dysprosium.

**Fig. 3.7** – Caractérisation des échantillons  $YPO_4 : Ce, Dy$ .

quer les différences de radio-sensibilisation mesurées sur les transitions  $4f^2 - 4f^2$  et  $4f^5d - 4f^2$  des ions  $Pr^{3+}$ . (Dell'Orto et al., 2013) Il est cependant possible d'étudier dans le détail les paramètres de ces effets tunnel, puis de les intégrer dans le modèle proposé. Cela se traduira par des termes supplémentaires dans les équations qu'il sera toujours possible de résoudre.

### 3.5.2 Une généralisation de ce modèle pour les scintillateurs ?

Les matériaux présentant les mêmes caractéristiques que les phosphates d'yttrium décrits dans ce chapitre sont peu nombreux. En effet, la concentration en pièges dans les scintillateurs usuels est généralement minimisée, notamment pour s'affranchir des effets mémoire. Il n'y a alors aucun piège prédominant mais plus généralement de multiples pièges de concentrations plus ou moins équivalentes. Dans le cas de la dosimétrie, les concentrations en pièges ne sont pas minimisées, car ce sont ces populations de charges piégées qui donneront l'information sur la dose absorbée, mais on retrouve là aussi des profils de thermoluminescence qui ne présentent aucun piège prédominant. (Rodriguez et al., 2011) Cependant le modèle proposé ici peut être aisément adapté à ces matériaux moyennant une très bonne connaissance de ces systèmes,

particulièrement de la caractérisation des pièges et des vitesses de remplissage. Il s'agit alors d'ajouter des niveaux de différentes énergies permettant la capture de charges. Plus le nombre de pièges nécessaire à la simulation sera important, plus le système d'équations sera complexe.

De plus, certains matériaux présentent de multiples émissions issues de processus de recombinaison bien distincts. (Gridin, Belsky, Shiran, & Gektin, 2014) Il convient alors de prendre en compte les différents processus dans le modèle pour une description complète des dynamiques de luminescence. (Gridin, 2014) Cependant ces modélisations sont très complexes et se heurtent à d'autres problématiques, dont l'impossibilité de mesure expérimentale des coefficients de transition entre les différents niveaux.

### 3.6 Conclusion

L'étude d'un matériau modèle dans lequel la concentration de l'un des pièges peut être contrôlée nous a permis de mettre en évidence le lien entre la radio-sensibilisation, les pièges électroniques, et leurs caractéristiques. Les phosphates d'yttrium co-dopés cérium et néodyme sont particulièrement bien adaptés à cet exercice. En effet le piège contrôlé est largement prédominant, la luminescence liée au cérium peut être dé-corrélée de celle du néodyme, et peu d'autres canaux de recombinaison sont efficaces.

Un modèle mathématique basé sur des équations de population a été développé pour décrire les effets mémoire. Ces équations permettent une bonne reconstruction du profil temporel de la radio-sensibilisation et de la rémanence pour ce matériau en considérant un seul piège électronique et un seul centre de recombinaison. Grâce à cette modélisation nous avons décrit les termes de la compétition entre le remplissage des pièges et la capture des charges par les centres de recombinaison.

Certains paramètres utilisés dans les équations composant le modèle ne sont pas accessibles expérimentalement. Il s'agit en particulier des coefficients de transitions entre les différents niveaux électroniques. Cependant il a été montré que, dans ce type de simulation, la valeur absolue de ces coefficients n'avait pas d'impact : seul le rapport entre ces

différentes coefficients a un rôle sur la dynamique des effets mémoire. Ce résultat est significatif : il permet de valider le modèle bien que certains paramètres soient non-mesurables, à la fois pour  $YPO_4 : Ce, Nd$  ainsi que pour d'autres matériaux scintillateur.

Cependant l'ajustement des paramètres non-mesurés ne peut se faire que dans un modèle simple tel que nous l'avons développé pour le matériau  $YPO_4 : Ce, Nd$ . Pour d'autres matériaux où les processus sont plus complexes, contenant plus de pièges, donnant lieu à des effets tunnels, ainsi qu'à d'autres canaux de recombinaison, ce modèle montre ses limites et d'autres équations, avec d'autres valeurs expérimentales, doivent être intégrées.

La prise en compte de la compétition entre pièges et centres de recombinaison dans un modèle décrivant l'ensemble de processus de scintillation, tels que ceux développés par Sebastien Kerisit (Kerisit, Rosso, & Cannon, 2008), pourrait donner de très bons résultats. Cependant le temps de calcul nécessaire serait bien plus important et certains paramètres restent inaccessibles expérimentalement.

La compétition entre pièges et centre de recombinaison pour la capture des charges n'affecte cependant pas l'ensemble des centres luminescents ; c'est pourquoi nous observons un seuil en début d'irradiation dans l'amplitude de radioluminescence. Cette composante d'excitation directe est certainement lié aux in-homogénéités dans la densité de charges créées par l'excitation. Des simulations intégrant ce paramètre pourraient, en partie, confirmer cette hypothèse.

## CHAPITRE 4

### ÉTUDE DE MONOCRISTAUX DE $CsI:Tl$

---

<b>4.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>62</b>
<b>4.2</b>	<b>Scintillation et luminescence dans <math>CsI:Tl</math></b>	<b>62</b>
<b>4.3</b>	<b>Observations &amp; construction du modèle</b>	<b>64</b>
4.3.1	Influence des paramètres d'irradiation sur la radio-sensibilisation	64
4.3.2	Variation du spectre d'émission durant la radio-sensibilisation	67
4.3.3	Récupération de la radio-sensibilisation	68
4.3.4	Corrélation effets mémoire - température	71
4.3.5	Caractérisation des pièges électroniques	74
<b>4.4</b>	<b>Équations cinétiques et simulations</b>	<b>76</b>
4.4.1	Description du modèle proposé	76
4.4.2	Mise en équations et validation	78
4.4.3	Modélisation des effets mémoire à différentes températures	81
4.4.4	Simulation de l'introduction d'un piège profond	82
<b>4.5</b>	<b>Origine des pièges dans <math>CsI:Tl</math></b>	<b>85</b>
4.5.1	Étude de la matrice	86
4.5.2	Impact de la concentration en thallium	87
<b>4.6</b>	<b>Modification de l'équilibre électronique par une excitation photonique</b>	<b>88</b>
4.6.1	Dans la gamme Infrarouge	90
4.6.2	Dans la gamme UV-visible	93
<b>4.7</b>	<b>Conclusion</b>	<b>98</b>

---

## 4.1 Introduction

Après avoir mis en évidence le rôle des pièges électroniques dans les phosphates d'Yttrium (Chapitre 3), nous allons nous intéresser à l'origine des effets mémoire dans l'iodure de césium dopé thallium. Nous nous intéressons à ce matériau du fait de sa popularité comme scintillateur : présentant un bon rendement ( $\approx 60000 \text{Photons/MeV}$ ), une résolution énergétique intéressante ( $\approx 6\%$ ), et un coût de production aujourd'hui assez faible. Sa bonne résistance aux radiations et son hygroscopicité plus faible que d'autres iodures ( $\text{CsI : Na}$ ,  $\text{NaI : Tl}$ ,...) en font un scintillateur adapté à de nombreuses applications. Étant donné que la majorité de ces applications utilisent l'iodure de césium à des températures proches de 300 Kelvins, nous focaliserons notre travail sur les effets mémoire proche à ces températures, sans oublier d'élargir le champ d'étude à chaque fois que ce sera nécessaire pour affiner notre compréhension des phénomènes étudiés. Pour cela nous allons décrire les effets mémoire observables dans les monocristaux de  $\text{CsI : Tl}$ . Une fois les similitudes avec le modèle présenté au chapitre 3 mises en évidence, il s'agira d'extraire les données expérimentales nécessaires à la modélisation puis de valider le modèle proposé avec des simulations. Nous nous intéresserons ensuite à l'origine des pièges électroniques qui donnent naissance à la majorité des effets mémoire à température ambiante. Enfin, nous chercherons à modifier l'équilibre électronique des charges dans les différents pièges en utilisant des techniques de stimulation optique connues pour la caractérisation de pièges.

## 4.2 Scintillation et luminescence dans $\text{CsI : Tl}$

L'iodure de césium est un scintillateur intrinsèque : sa luminescence est liée à la matrice. Ces cristaux non-dopés émettent majoritairement, via des excitons auto-piégés, dans la gamme de l'ultra-violet. Ce processus a déjà été étudié dans le détail, (Lamatsch, Rossel, & Saurer, 1970) et une description générale de ce type de centre émetteur dans les halogénures d'alcalins peut être trouvée dans la littérature. (Song & Williams, 1993) Cette émission est prédominante à basse température ( $< 90\text{K}$ ) où les excitons auto-piégés sont stables. Une autre émission intrinsèque existe, la luminescence intrinsèque rapide (FIL - *fast intrinsic luminescence*). (A. Belsky et al., 1994) Par ailleurs, des impuretés peuvent aussi jouer le rôle de centre luminescent et faire ap-

paraître une émission dans la gamme visible  $[400 - 800]nm$ .

Malgré cette luminescence intrinsèque, l'iodure de césium est fréquemment activé par l'introduction d'ions dopants. Il existe deux raisons majeures à ce dopage : l'émission intrinsèque subit une extinction thermique à température ambiante ce qui rend le scintillateur inutilisable pour de nombreuses applications. De plus, l'émission dans l'ultraviolet, à 320 nm, n'est pas adaptée à tous les détecteurs. Ainsi l'ajout d'ions activateurs permet de s'affranchir, dans une certaine mesure, de l'extinction thermique et de déplacer la bande d'émission dans la gamme visible. Dans cette matrice, les ions sodium et thallium sont utilisés, d'autres comme l'indium sont étudiés. Tous trois se substituent à un atome de césium dans le cristal et présentent les mêmes mécanismes de luminescence : les états fondamental et excité du dopant sont présents dans la bande interdite du matériau. Cela permet des transitions électroniques au sein de cette bande que l'on peut sonder en absorption optique et qui donnent lieu à une émission de photons.

Le dopage thallium de l'iodure de césium donne un spectre de luminescence qui est composé de deux bandes d'émission distinctes, centrées à 400 et 550 nm, qui ont été décrites dans la littérature. (Nagirnyi, Zazubovich, Zepelin, Nikl, & Pazzi, 1994) Cette seconde bande à 550 nm est prédominante à température ambiante. Elle est due à la capture séquentielle d'un trou et d'un électron par un site perturbé, centre  $V_k$ , par un atome de thallium. Il a été montré que l'ensemble des bandes composant cette émission est issu du même centre luminescent composé d'une cellule de 14 atomes, dont deux atomes d'iode, et au moins un de thallium qui introduit la perturbation. Les différentes symétries des sites perturbés ou la présence d'une impureté dans la cellule décrite, donnent à cette bande d'émission une largeur de plus de 200 nm. Par ailleurs, la présence de bandes d'absorption liées au dopant induit une dépendance du spectre de radio-luminescence en fonction de la concentration en thallium.

### 4.3 Observations & construction du modèle

#### 4.3.1 Influence des paramètres d'irradiation sur la radio-sensibilisation

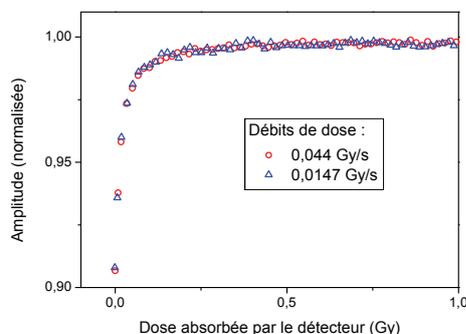
##### i. Radio-sensibilisation en fonction du débit de dose

Comme nous l'avons décrit dans le chapitre 2.1, les charges créées lors de l'irradiation d'un matériau vont soit se recombiner, de manière radiative ou non, soit être piégées.

En première approximation, pour de forts débits de dose typiquement supérieur au mGy/s, lors de l'irradiation d'un matériau la distribution spatiale des particules secondaires créées sera homogène, tout comme le piégeage de ces charges, modulo la distribution de ces pièges que l'on peut aussi considérer comme homogène à l'échelle de l'échantillon. Dès lors, si le phénomène de piégeage est à l'origine de la radio-sensibilisation, sa forme en fonction de la dose absorbée par l'échantillon ne doit pas dépendre du débit de dose.

Afin de confirmer cela, nous avons mesuré la radio-sensibilisation de monocristaux de  $CsI : Tl$  avec différents débits de dose. Pour que la comparaison soit possible, il est nécessaire que le spectre d'émission du tube à rayons X utilisé soit identique. La variation de débit de dose doit donc uniquement se faire en modifiant le courant du générateur. En effet, une modification de la haute tension ou l'ajout de filtres induisent une variation du spectre en énergie des photons incidents. De plus la variation de débit de dose ne peut se faire que dans une gamme restreinte : avec un débit de dose réduit, la quantité de lumière émise par le scintillateur est faible. A l'inverse, les forts débits de dose induisent un vieillissement rapide qui modifie la forme de la radio-sensibilisation.

La figure 4.1 montre une parfaite superposition entre les courbes de radio-sensibilisations mesurées à différents débits de dose. Les doses absorbées par le scintillateur sont calculées d'après le livre de R. Birch (Birch, Marshall, & Ardran, 1979). La très bonne superposition de ces mesures confirme l'hypothèse selon laquelle la radio-sensibilisation est directement liée au taux de création de charges dans le scintillateur, et non à un effet temporel.

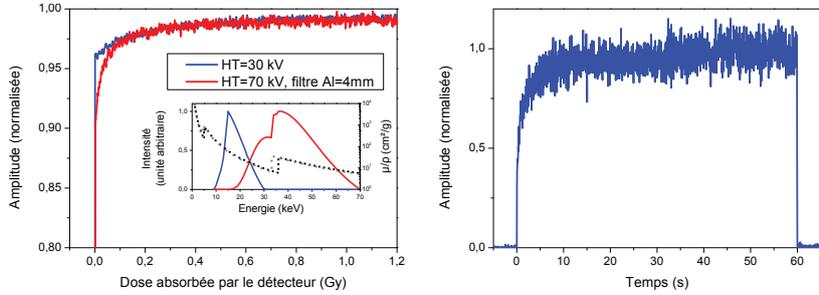


**Fig. 4.1** – *Radio-sensibilisation à température ambiante d'un monocristal de CsI : Tl dopé à 0.0125 % pour deux débits de doses différents (HT=150kV).*

## ii. La radio-sensibilisation à différentes énergies d'excitation

L'énergie d'excitation, de quelques eV à plusieurs GeV, joue un rôle important dans les processus de scintillation. Ces effets sont liés à l'énergie de liaison des électrons issus des différentes couches électroniques des atomes. Ils induisent la non-proportionnalité de certains scintillateurs ainsi que des modifications dans les volumes d'excitation. Dans les gammes d'énergie que nous étudions, les couches K sont celles qui jouent un rôle prépondérant, positionnées à 33 et 36 keV respectivement pour l'iode et le césium. (Dorenbos, de Haas, & van Eijk, 1995) La non-proportionnalité des scintillateurs s'étudie communément en mesurant le rendement de scintillation avec différents radio-isotopes émettant des particules dans différentes énergies. Cependant cette méthode, basée sur la détection d'événements uniques, n'est pas utilisable pour la caractérisation de la radio-sensibilisation étant donné les très faibles débits de dose en jeu. La spectroscopie de bande électronique (*K-deep spectroscopy*) est généralement réalisée avec un rayonnement synchrotron monochromatique. Ce type de source d'excitation est adapté à la caractérisation de la radio-sensibilisation mais il est aussi possible d'utiliser un tube à rayon X en optimisant la haute tension et l'épaisseur des filtres placés entre la source et l'échantillon.

Avec cette méthode nous avons mis en évidence une dépendance de la radio-sensibilisation avec l'énergie d'excitation (fig. 4.2(a)). La montée verticale en début d'irradiation, avant de voir l'effet de la radio-sensibilisation, est plus faible lorsque l'excitation se fait au dessus de l'énergie de liaison de la couche K de l'iodure de césium. Par ailleurs,



(a) *Radio-sensibilisations mesurées pour deux gammes d'énergies d'excitation X différentes. Dans l'encart, l'émission simulée du tube à rayons X pour les conditions d'irradiations utilisées.*

(b) *Radio-sensibilisation sous excitation UV (200nm - 6.2eV).*

**Fig. 4.2** – *Radio-sensibilisation à 293 Kelvins d'un monocristal de CsI :Tl dopé à 0.0125 % obtenus avec différentes sources d'excitation.*

pour une excitation à faible énergie (6.2 eV) on mesure un seuil en début d'irradiation bien plus faible. (fig. 4.2(b))

La différence la plus significative entre ces trois gammes d'énergie est la densité d'excitation microscopique. D'une part l'excitation dans l'ultra-violet, à 6.2 eV, ne donne pas lieu à une gerbe électronique, une unique ionisation à lieu pour chaque interaction. L'excitation est donc très homogène bien que seule l'extrême surface de l'échantillon soit excitée. D'autre part, les excitations d'énergie moyenne  $\approx 23\text{keV}$  et  $\approx 45\text{keV}$  viennent chacune créer des densités d'excitation différentes et in-homogènes. Dans la gamme des rayons X et  $\gamma$ , plus l'énergie du rayonnement incident est faible, plus la densité d'excitation est forte. Ainsi les in-homogénéités dans la densité d'excitation à l'échelle nanométrique tendent à augmenter quand l'énergie moyenne des rayons X d'excitation diminue. Or la probabilité qu'un électron thermalisé se recombine de façon radiative dépend du remplissage local des pièges. Dès lors, plus la densité locale de charges créées par l'excitation est forte, plus le remplissage local des pièges sera important. Une part plus grande des électrons sera donc disponible pour la luminescence. Ces charges, qui n'entrent plus dans la compétition entre centres de recombinaison et pièges car ces derniers sont pleins, donnent le seuil en début

d'irradiation. Ainsi, dans les zones de faible densité d'excitation, ce qui correspond aux grandes énergies de photons incidents, les pièges sont remplis de façon plus homogène que pour les fortes densités d'excitation, observable avec de plus faibles énergies de photons incidents, ce qui accentue le phénomène de radio-sensibilisation en diminuant l'amplitude du seuil en début d'irradiation.

Ces observations peuvent être liées au paramètre d'excitation direct introduit avec le matériau modèle. (Chapitre 3) Un modèle complet de simulation des effets mémoire devra ainsi tenir compte de la densité de création de charges dans le matériau.

### 4.3.2 Variation du spectre d'émission durant la radio-sensibilisation

De nombreux matériaux sont sensibles aux irradiations au sens où les interactions avec des rayonnements ionisants viennent créer des centres colorés, on parle alors de dommages par irradiation. Dans le cas des scintillateurs, ces centres colorés peuvent induire des bandes d'absorption optique et ainsi modifier le spectre d'émission. Ces effets d'absorption, autrement appelés vieillissement, vont donc diminuer l'intensité de radioluminescence détectée en sortie du cristal, pour certaines longueurs d'onde. Par ailleurs, les différents centres d'émission de  $CsI : Tl$  sont régis par leurs propres mécanismes (Chapitre 4.2). Il est donc raisonnable de penser que l'impact du remplissage des pièges ne sera pas le même suivant le centre considéré.

Cependant, de telles variations de spectre d'émission sont complexes à observer lors de la radio-sensibilisation. Mesurer un spectre d'émission requiert un signal important. Par ailleurs, le temps de saturation de la sensibilisation est proportionnel à la dose absorbée (paragraphe 4.3). Or le nombre de photons émis est directement lié à la dose absorbée par le scintillateur, ce qui interdit toute optimisation du débit de dose. De plus la mesure étant dynamique, il n'y a aucune possibilité d'augmenter le temps d'intégration. Seule l'optimisation de la collection de lumière peut aider à mesurer ces variations. Enfin, à température ambiante, la radio-sensibilisation présente une amplitude inférieure à 6 % de l'intensité de radioluminescence, ce qui rend les faibles variations difficilement détectables.

Ainsi aucune modification du spectre de radioluminescence durant la radio-sensibilisation n'a été observée à température ambiante.

### 4.3.3 Récupération de la radio-sensibilisation

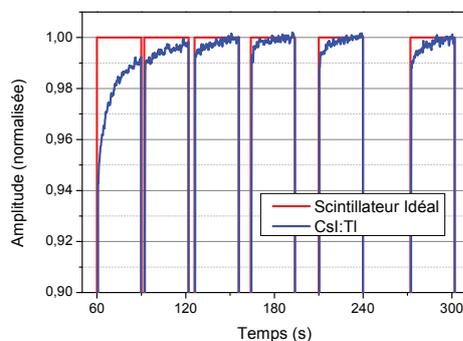
La radio-sensibilisation des scintillateurs n'est pas un phénomène définitif et une récupération, décrite dans la partie 2.2, jusqu'à la remise à l'état initial du cristal peut être observée en fonction du temps et de la température. Ce temps de récupération, critique pour les applications, peut être caractérisé par la comparaison de la sensibilisation obtenue par des irradiations successives séparées par des intervalles de relaxation de différentes durées. La figure 4.3 illustre cet effet de récupération à température ambiante. L'accélération de la récupération par l'augmentation de la température permet de faire le lien entre la rémanence et la radio-sensibilisation. Or la dynamique de récupération permet d'estimer la profondeur des pièges électroniques à l'origine de la sensibilisation. Il est, en effet, possible de calculer la profondeur énergétique de ces pièges (McKeever, 1985) en se basant sur leur demie-vie estimée  $t_{(1/2)}$  grâce aux équations 4.1, avec  $k$  la constante de Boltzmann et  $T$  la température.

La constante de temps de dépiégeage est défini par :

$$\tau = \frac{1}{s \cdot \exp \frac{-E}{k \cdot T}} \quad (4.1)$$

$$\text{D'où :} \quad E = -k \cdot T \cdot \ln \left( \frac{\ln(2)}{t_{(1/2)} \cdot s} \right)$$

Dans le cas de l'iodure de césium dopé thallium, la dynamique de récupération observée à température ambiante est de quelques secondes à quelques heures suivant les échantillons. En fixant le facteur de fréquence d'échappement  $s \approx 10^{14} s^{-1}$ , valeur confirmée dans le paragraphe 4.3.5, ainsi que le temps de demi-vie estimé entre 1 seconde et 24 heures, nous déduisons que les pièges occasionnant la radio-sensibilisation à température ambiante présentent des profondeurs énergétiques comprises entre 0.8 et 1.2 eV. Néanmoins, cette évaluation est grossière et ne permet d'envisager ni une identification des pièges res-



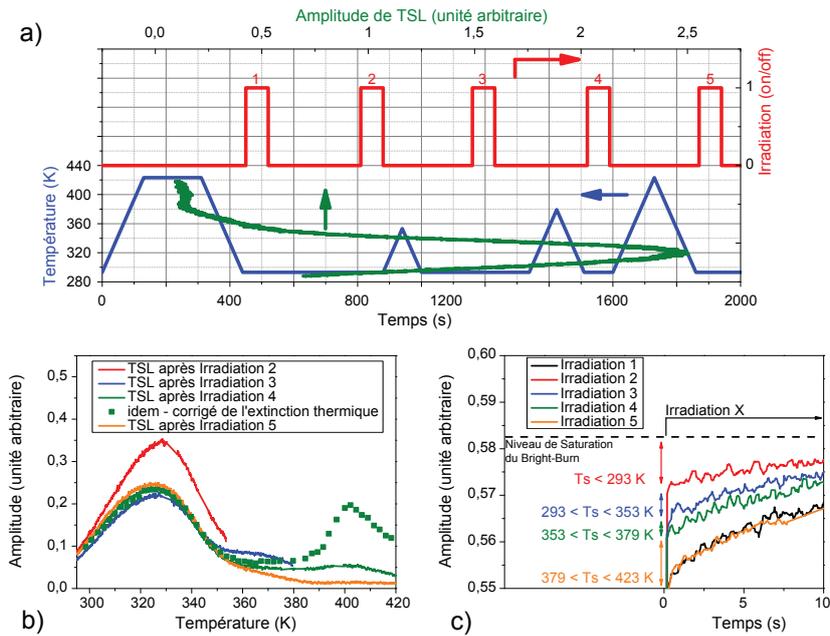
**Fig. 4.3** — *Radio-sensibilisations observées lors d'irradiations (30 secondes) séparées de temps de repos différents (de 2 à 32 secondes) sur un monocristal de CsI : TI dopé à 0.045 %.*

ponsables des effets mémoires, ni une modélisation de ces effets.

Cependant, la vitesse de récupération peut être modifiée en chauffant le scintillateur entre deux irradiations. En étudiant l'amplitude de la radio-sensibilisation après des recuits à différentes températures, et en les comparant avec la position de pics de thermoluminescence, il est possible d'identifier le rôle de chaque groupe de pièges dans cet effet mémoire.

Pour cela nous avons mis en place une séquence de mesure combinant irradiations et recuits ; cette séquence étant présentée sur la figure 4.4(a). Elle consiste en une phase de ré-initialisation du matériau par un recuit à 423 Kelvins de trois minutes, puis une série de 5 irradiations de 60 secondes séparées d'un temps de relaxation de 180 secondes. Durant ce temps de relaxation on fait varier le traitement thermique permettant de vider certains pièges (*partial cleaning*) : température ambiante pour la première période, recuit à 353, 379 et 423 Kelvins respectivement pour la seconde, la troisième et la quatrième période. La thermoluminescence est mesurée sur chacune de ces rampes (60K/min) ainsi qu'après la dernière irradiation. Ces trois seuils de température ont été choisis en s'intéressant à la courbe de thermoluminescence obtenue préalablement sur ce même échantillon : on distingue 3 groupes de pièges centrés sur 320, 364 et 420 Kelvins. (fig. 4.4(a), courbe verte)

La figure 4.4(b) montre les courbes de thermoluminescence obtenues après chaque irradiation. Le rapport d'intensité entre les différents pièges ne représente pas directement le rapport des populations



**Fig. 4.4** – Mise en évidence du rôle des pièges sur la radio-sensibilisation pour un monocristal de CsI : Tl. a) Description de la séquence de mesure alternant irradiations (de 1 à 5) et recuits à différentes températures. b) Courbes de thermoluminescence mesurées à la suite de chaque irradiation. Une de ces courbes est corrigée de l'efficacité de radioluminescence en fonction de la température. c) Comparaison des amplitudes de radio-sensibilisation pour chaque irradiation.  $T_s$  désigne la gamme de stabilité des pièges impactant une certaine amplitude de radio-sensibilisation notée par la double flèche correspondante.

de charges dans les pièges. En effet dans cette gamme de température l'extinction thermique, ou *thermal quenching*, de  $CsI : Tl$  a un rôle majeur. Ainsi une des courbes de thermoluminescence a été corrigée de cette extinction (Données extraites de (Grabmaier, 1984)). La radio-sensibilisation observée pour chaque irradiation est tracée sur la figure 4.4(c).

Étant donné le recuit en début de mesure, la radio-sensibilisation lors de la première irradiation est liée à l'ensemble des pièges instables à 423 Kelvins. La période de rémanence de 300 secondes qui suit permet aux pièges instables à température ambiante de libérer leurs charges, ainsi la seconde irradiation montre la radio-sensibilisation uniquement liée aux pièges instables à 293 Kelvins. Le recuit suivant vient vider les pièges jusqu'à 353 Kelvins. La radio-sensibilisation lors de la troisième irradiation est donc liée à tous les pièges instables à 353 Kelvins. On procède de la même manière pour les irradiations suivantes avec des recuits à 379K et 423 Kelvins qui montrent respectivement le rôle des pièges instables à ces températures.

La récupération de la radio-sensibilisation due aux 300 secondes de rémanence à température ambiante est d'environ 30 % de l'amplitude globale : il y a donc un rôle significatif des pièges stables à 293K. La différence d'amplitude de radio-sensibilisation entre les irradiations 2 & 3 correspond au pic de thermoluminescence proche de 320 Kelvins et représente environ 20 % de l'amplitude de l'effet mémoire ; le pic proche de 360 Kelvins n'influe qu'à hauteur d'environ 5 %. Enfin, la radio-sensibilisation de l'irradiation 5 correspond exactement à celui de la première irradiation. On a donc intégralement restauré la radio-sensibilisation par une montée en température à 423 Kelvins. Ce dernier recuit permet de vider le piège à 400 Kelvins qui représente environ 30 % de l'amplitude de la radio-sensibilisation. L'impact similaire des pièges à 320 et 420 Kelvins est confirmé par la thermoluminescence corrigée de l'extinction thermique 4.4(b) qui montre que ces deux pièges ont des amplitudes équivalentes. Le rôle respectif de chaque groupe de pièges est bien mis en évidence par cette séquence de mesure.

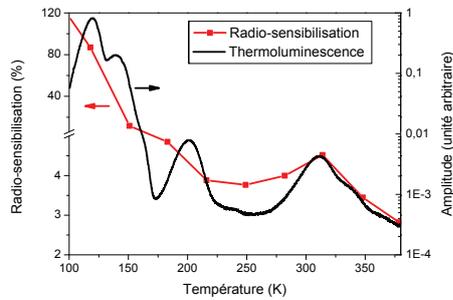
#### 4.3.4 Corrélation effets mémoire - température

Les paragraphes précédents apportant de nombreux éléments qui confirment le rôle des pièges électroniques dans l'apparition des effets

mémoire, il reste à montrer cette corrélation pour une large gamme de température. Il s'agit donc de comparer la courbe de thermoluminescence, montrant la profondeur et la concentration de chaque piège ou groupe de pièges, avec la radio-sensibilisation et la rémanence. Dans le cas de la radio-sensibilisation, nous comparons sur la figure 4.5 le pourcentage de sensibilisation avec la thermoluminescence entre 100 et 380 Kelvins. La corrélation est significative : plus la concentration en pièges proche de la température de mesure est grande, plus la sensibilisation est importante. Pour les températures inférieures à 160 Kelvins, les pièges liés au dopant prédominent et leur forte concentration fait logiquement apparaître une importante sensibilisation, supérieure à 20 %, qui atteint 120 % à 100 Kelvins.

En outre on constate un fort lien entre la température d'irradiation et le saut d'intensité en début d'irradiation, décrit comme une excitation directe dans le chapitre 3. Cela appuie l'interprétation donnée au paragraphe 4.3.1. En effet, les pièges dont la durée de vie à la température d'irradiation ne dépasse pas la microseconde ne peuvent pas participer à la radio-sensibilisation aux temps longs, car la population de charges présente dans ces pièges est faible, tout comme la dose de saturation nécessaire pour atteindre l'équilibre électronique entre ces pièges et le reste du système. On peut alors négliger l'impact de ces pièges peu profonds, ainsi une partie des centres de recombinaison ne sont plus en compétition avec des pièges. Cela se traduit par une augmentation de l'amplitude du seuil en début d'irradiation. Pour un cristal donné, l'évolution de la part d'excitation directe en fonction de la température est donc inversement proportionnelle à la concentration de pièges dont la durée de vie dépasse la seconde à la température d'irradiation.

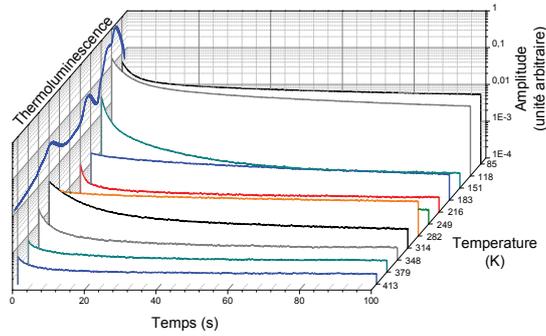
La figure 4.6 montre la corrélation entre la courbe de thermoluminescence et la rémanence à différentes températures. Pour chaque piège, ou groupe de pièges, on observe trois phases différentes. Quand le piège est très stable, il se remplit rapidement et les charges restent piégées, cela donne lieu à une rémanence de très faible amplitude mais qui persiste sur de très longues périodes. Lorsque la température de mesure est proche de la stabilité thermique du piège considéré, celui-ci laisse s'échapper les charges piégées, donnant lieu à une rémanence intense durant quelques secondes. Enfin lorsque le piège est instable lors de la mesure, la compétition entre le remplissage et l'échappement ther-



**Fig. 4.5** – Corrélation entre la courbe de thermoluminescence sur un monocristal de CsI : TI dopé à 0.1 % et le pourcentage de radio-sensibilisation à différentes températures, soit le rapport d'intensité de radioluminescence après 1 et 120 secondes d'irradiation.

mique est à la défaveur du premier. Ainsi la population moyenne dans ce piège est très faible et la rémanence induite s'estompe en quelques millisecondes ou microsecondes. Pour l'échantillon considéré, la rémanence à 249 Kelvins présente une intensité très faible et constante sur une centaine de secondes car les pièges chargés sont très stables et à 249 Kelvins il n'y a aucun impact des pièges à plus basse température, car leur trop faible stabilité ne leur permet pas de conserver des populations de charges significatives sur une longue durée. De brutales variations de rémanence sont observées proches du maximum des pics de thermoluminescence. Trois températures sont significatives : 282, 314 et 348 Kelvins. Dans cette gamme le groupe de pièges centré à 314 Kelvins est prédominant. A 282 Kelvins, la plus basse température, le dé-piégeage est lent ce qui donne une rémanence qui varie très faiblement durant les 100 premières secondes. Plus la température augmente plus ce dé-piégeage est rapide et la rémanence diminue rapidement. En contre partie de cette accélération le niveau de rémanence durant les premiers instants après l'irradiation est bien plus important. Pour les mêmes raisons que la radio-sensibilisation, la rémanence pour les températures inférieures à 160 Kelvins est très importante.

Ainsi, que ce soit pour la radio-sensibilisation ou la rémanence, l'émission de thermoluminescence des pièges électroniques, qui induisent l'essentiel des effets mémoires à température ambiante, sont compris dans la gamme de température 250 - 350 Kelvins.



**Fig. 4.6** – Corrélation entre la courbe de thermoluminescence sur un monocristal de CsI :Tl dopé à 0.1 % et la rémanence à différentes températures.

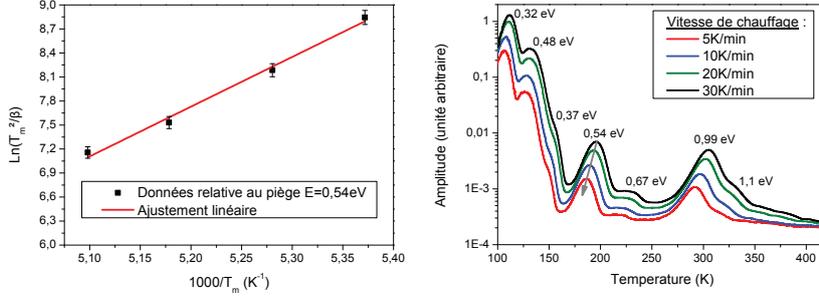
### 4.3.5 Caractérisation des pièges électroniques

Une fois le lien entre les effets mémoire et les pièges électroniques démontré, il devient nécessaire de caractériser leurs paramètres physiques. Pour cela, différentes méthodes d'analyse de la thermoluminescence peuvent être utilisées. (McKeever, 1985) Nous avons utilisé la méthode des différentes vitesses de chauffage (Chen & Winer, 1970; Chen, 1976). Cette méthode exploite les variations du maximum d'intensité de chaque pic de thermoluminescence en fonction de la vitesse de chauffage pour déterminer la profondeur des pièges correspondants.

#### i. Méthode d'analyse

Cette méthode s'appuie sur l'équation 4.2 (Randall & Wilkins, 1945) qui décrit la température  $T_m$  qui correspond au maximum d'un pic de thermoluminescence en fonction des caractéristiques du piège étudié,  $E$  sa profondeur énergétique,  $s$  son facteur de fréquence d'échappement, et d'un paramètre de mesure : la vitesse de chauffage  $\beta$ . Cette équation vient du point de dérivée nulle de l'équation décrivant l'intensité de thermoluminescence d'un pic du premier ordre.

$$\frac{\beta E}{kT_m^2} = s \cdot \exp(-E/kT_m) \quad (4.2)$$



(a) Ajustement linéaire permettant le calcul de la profondeur énergétique d'un piège électronique.

(b) Mesures de thermoluminescence à différentes vitesses de chauffage et les profondeurs de piège calculées grâce à elles.

**Fig. 4.7** — Caractérisation de la profondeur des pièges électroniques par thermoluminescence sur un monocristal de CsI : Tl dopé à 0.1 %.

$$\ln\left(\frac{T_m^2}{\beta}\right) = \frac{E}{k} \cdot \frac{1}{T} - \ln\left(\frac{sk}{E}\right) \quad (4.3)$$

En partant de l'équation 4.2, il est aisé de montrer qu'une réécriture sous forme de fonction affine dépendante de  $1/T_m$  est possible (équation 4.3). Pour chaque pic de thermoluminescence, la courbe  $\ln(T_m^2/\beta)$  en fonction de  $1/T_m$  permet donc de calculer la profondeur énergétique du piège grâce à la pente de la droite,  $E/k$ . (fig. 4.7(a))

## ii. Résultats

Les mesures de thermoluminescence, entre 100 et 420 Kelvins, à différentes vitesses de chauffage sont présentées sur la figure 4.7(b). Le décalage vers les hautes températures du maximum de chaque pic est bien visible. Nous avons réalisé l'ajustement linéaire présenté sur la figure 4.7(a) pour chacun des pics de thermoluminescence. Les pentes calculées nous donnent donc l'énergie correspondant à chaque piège. Le facteur de fréquence d'échappement est calculé grâce à l'équation 4.2. Les valeurs obtenues (Tableau 4.1) sont cohérentes, et confirmées par d'autres méthodes d'analyse de la thermoluminescence, comme la méthode de la montée initiale (*initial rise method*). Il est important de

noter que si la thermoluminescence mesurée est différente d'un échantillon à l'autre, tous les monocristaux de  $CsI : Tl$  présentent les mêmes caractéristiques globales. Nous avons choisi de focaliser l'étude de thermoluminescence et la modélisation qui suit sur un échantillon présentant de bonne performance de scintillation, avec un rendement de 60 000 Photons/MeV et 7 % de résolution en énergie. Or cet échantillon ne présente pas le piège électronique proche de 400 Kelvins mis en évidence sur la figure 4.4.

Energie (eV)	Facteur de fréquence ( $s^{-1}$ )
0.32	$3 \cdot 10^{13}$
0.48	$4 \cdot 10^{17}$
0.37	$5 \cdot 10^{10}$
0.54	$6 \cdot 10^{12}$
0.67	$2 \cdot 10^{13}$
0.99	$1 \cdot 10^{15}$
1.1	$3 \cdot 10^{15}$

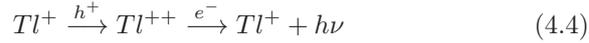
**Table 4.1** – *Caractéristiques des pièges présents entre 100 et 420 Kelvins dans un monocristal de CsI : Tl dopé à 0.1 %.*

## 4.4 Équations cinétiques et simulations

### 4.4.1 Description du modèle proposé

Étant donné le rôle des pièges électroniques dans l'apparition des effets mémoire dans l'iodure de césium dopé thallium, le modèle proposé au Chapitre 3 pour simuler les effets mémoires dans les phosphates d'Yttrium peut être appliqué. Au vu de l'absence de modification de spectre de radioluminescence durant la sensibilisation de ce matériau, les mécanismes de luminescence propres à  $CsI : Tl$  ne semblent pas jouer de rôle significatif dans les effets mémoire. C'est pourquoi ils ne seront pas discutés. On considérera la luminescence comme venant uniquement de recombinaison d'électrons sur des centres de recombinaison

ayant déjà piégé un trou. (eq. 4.4)



De plus, le piégeage de ces trous ne sera pas un facteur limitant. Par ailleurs, contrairement à  $YPO_4 : Ce, Nd$ , l'iodure de césium ne présente aucun piège dominant et isolé. Il sera donc nécessaire de considérer le rôle de plusieurs niveaux pouvant piéger des charges avec des dynamiques différentes. Le modèle proposé est décrit, avec deux pièges à électrons, sur la figure 4.8.

Dans ce modèle, on retrouve le taux de création de paires  $f$ , autrement dit le débit de dose d'irradiation. Il se divise en deux fractions. L'une est notée  $\alpha f$  et correspond à la part des charges qui peuvent se recombiner sans entrer en compétition avec les pièges. Sa valeur peut être fixée grâce aux observations faites aux paragraphes 4.3.1 et 4.3.4 à 70 % pour une irradiation à température ambiante. Ces charges donnent lieu à la création *immédiate* de photons (*CRD* : Centre de Recombinaison Direct). La seconde fraction des charges créées est notée  $(1 - \alpha)f$ . Elle correspond aux charges qui subissent la compétition entre les différents centres.  $N_1$ ,  $N_2$ , et  $M$  sont les concentrations totales de ces centres : pièges et centres de recombinaison. De même, on appelle  $n_1$ ,  $n_2$  et  $m$  les populations de charges dans ces mêmes centres. Enfin,  $n_c$  et  $m_v$  sont les concentrations en charges respectivement dans les bandes de conduction et de valence. Comme pour le modèle proposé pour  $YPO_4$ , les coefficients de transition depuis les bandes de valence et de conduction vers les pièges et les centres de recombinaison,  $A_{e1}$ ,  $A_{e2}$ ,  $A_r$  et  $A_h$ , ne sont pas accessibles expérimentalement. Cependant, il a été mis en évidence que leur valeurs absolues n'avaient pas d'influence sur les résultats de la simulation : seul l'équilibre entre ces coefficients joue un rôle sur la compétition entre les pièges et les centres de recombinaison. De plus, on note  $P_{t1}$  et  $P_{t2}$  les probabilités de dépiégeage thermique des électrons, avec  $P_T = s \cdot \exp(-E/kT)$  où  $s$  est le facteur de fréquence d'échappement,  $E$  l'énergie du piège, et  $k$  la constante de Boltzmann. L'intensité de radioluminescence est donnée par la somme des photons émis  $h\nu$ .

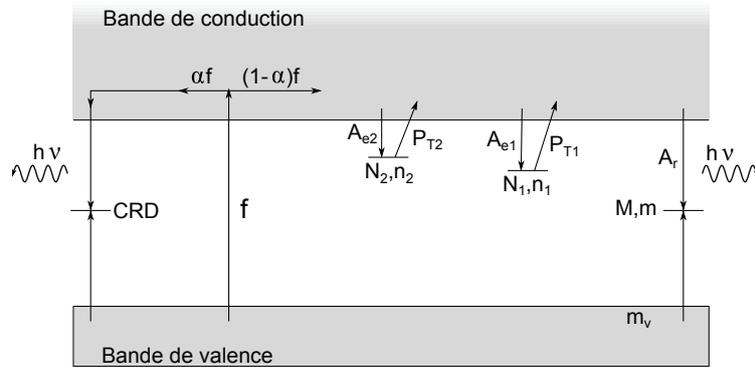


Fig. 4.8 – Diagramme de bande représentant les transitions utilisées dans le cas d'un modèle à deux pièges.

#### 4.4.2 Mise en équations et validation

La mise en équation du modèle décrit sur la figure 4.8 est proche de celle proposée pour  $YPO_4 : Ce, Nd$  dans le précédent chapitre. Seul le nombre de pièges intégrés à la simulation varie. Nous avons réalisé des simulations avec un nombre de pièges variant entre 1 et 5 pièges, cependant les équations 4.5a à 4.5e présentent le modèle à deux pièges. Le logiciel libre de calcul *Scilab* a été utilisé pour résoudre numériquement ces systèmes, et particulièrement le solveur d'équations différentielles ordinaires (ODE). Les paramètres qui ne sont pas déterminés expérimentalement sont ajustés manuellement dans le modèle. Une équation supplémentaire est utilisée pour lier l'évolution de la température au temps afin de simuler la thermoluminescence.

$$\begin{aligned} \frac{dn_c}{dt} = & (1 - \alpha) \cdot f - n_c \cdot (N - n_1) \cdot A_{e1} + n_1 \cdot s_1 \cdot \exp\left(-\frac{E_1}{k \cdot T}\right) \\ & - n_c \cdot (N - n_2) \cdot A_{e2} + n_2 \cdot s_2 \cdot \exp\left(-\frac{E_2}{k \cdot T}\right) - n_c \cdot A_r \cdot m \end{aligned} \quad (4.5a)$$

$$\frac{dn_1}{dt} = n_c \cdot (N - n_1) \cdot A_{e1} - n_1 \cdot s_1 \cdot \exp\left(-\frac{E_1}{k \cdot T}\right) \quad (4.5b)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = n_c \cdot (N - n_2) \cdot A_{e2} - n_2 \cdot s_2 \cdot \exp\left(-\frac{E_2}{k \cdot T}\right) \quad (4.5c)$$

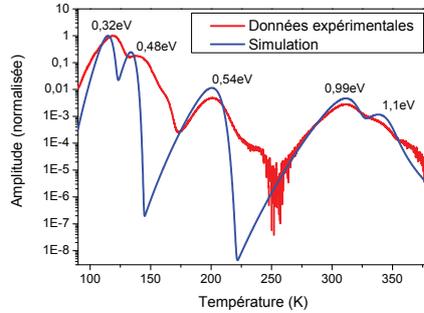
$$\frac{dm_v}{dt} = (1 - \alpha) \cdot f - m_v \cdot (M - m) \cdot A_h \quad (4.5d)$$

$$\frac{dm}{dt} = m_v \cdot (M - m) \cdot A_h - n_c \cdot A_r \cdot m \quad (4.5e)$$

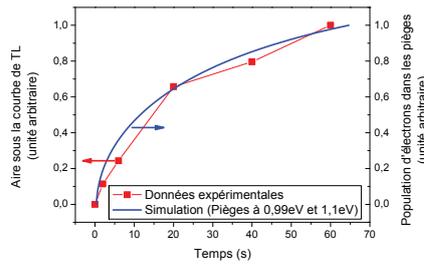
$$n_c + n_1 + n_2 = m_v + m \quad (4.5f)$$

Avant de simuler des processus cinétiques tels que la rémanence ou la radio-sensibilisation, il est important de vérifier la validité des paramètres introduits dans le modèle. Pour cela nous avons comparé les courbes de thermoluminescence expérimentales avec la simulation. De plus, nous utilisons cette méthode pour ajuster les concentrations relatives de pièges en comparant l'amplitude des pics de thermoluminescence simulés avec les données expérimentales. Cela permet d'obtenir une assez bonne reconstruction de la courbe de thermoluminescence avec cinq pièges à électrons. (figure 4.9)

La cinétique de dé-piégeage est gouvernée par deux caractéristiques intrinsèques au piège considéré : son énergie et son facteur de fréquence d'échappement, ainsi que par la température. L'amplitude de la rémanence ainsi que le poids relatif de ses différentes composantes, sont donnés par la population de charges dans ces différents pièges. Cependant la simulation de la radio-sensibilisation nécessite un contrôle de la vitesse de remplissage des pièges. Pour valider le choix des paramètres nous nous sommes intéressés à la population de charges dans le groupe de pièges à 0.99 et 1.1 eV. La figure 4.10 permet de comparer l'évolution de la population simulée dans ce groupe de piège avec une mesure expérimentale de cette population : l'aire sous la courbe de



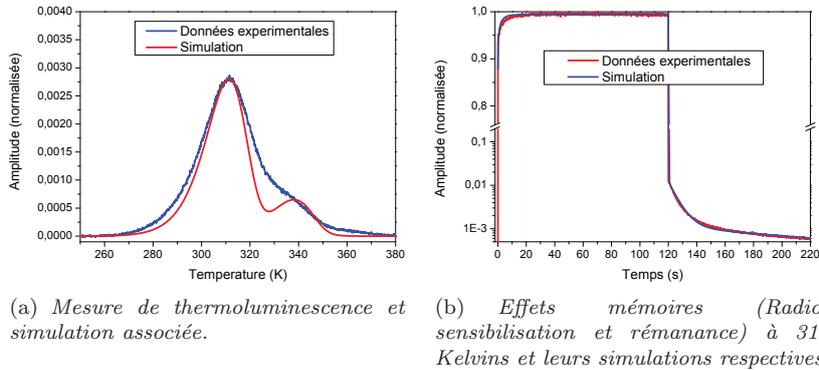
**Fig. 4.9** – Comparaison entre la courbe de thermoluminescence d'un monocristal de CsI : Tl dopé à 0.1 % et une simulation des 5 principaux pièges dans la gamme 90 à 380 Kelvins. Les données expérimentales sont corrigées de l'efficacité de radioluminescence.



**Fig. 4.10** – Corrélation entre l'aire sous la courbe de thermoluminescence entre 260 et 380 Kelvins pour différents temps d'irradiation sur un monocristal de CsI : Tl dopé à 0.1 % et la population d'électrons dans les pièges à 0.99 et 1.1 eV issue de simulation.

thermoluminescence dans la gamme de température correspondant à ces deux pièges (fig. 4.7). La très bonne corrélation obtenue permet de confirmer l'ensemble des valeurs choisies pour les coefficients de transitions, soit  $10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  pour les pièges, et respectivement  $10^{-7}$  et  $10^{-8} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$  pour la capture des trous et des électrons sur les centres de recombinaison, et le taux de création de paires de charges ( $10^{12} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

De plus, les mêmes simulations de populations de charges dans les pièges nous confirment que, durant une irradiation à température ambiante, les pièges très instables ont une population de charges d'équilibre négligeable, avec un remplissage proche de  $10^{-15} \%$ .



**Fig. 4.11** – Comparaison entre simulations et mesures sur un monocristal de  $CsI : Tl$  dopé à 0.1 %.

#### 4.4.3 Modélisation des effets mémoire à différentes températures

Nous avons mis en œuvre des simulations d'effets mémoire n'utilisant qu'un seul piège, cependant ni la radio-sensibilisation, ni sa cinétique de récupération, et encore moins la rémanence, n'ont été reconstruit de façon acceptable. Ce résultat était attendu au vu de la proximité énergétique des pièges dans  $CsI : Tl$ . En s'intéressant aux effets mémoires à 314 Kelvins, quelques degrés au dessus de la température ambiante, on note la prédominance de deux pièges à 0.99 et 1.1 eV. Nous avons donc utilisée les paramètres expérimentaux de ces deux pièges électronique dans le modèle décrit précédemment. En s'appuyant sur ces deux pièges (figure 4.11(a)), il est possible de très bien simuler à la fois la rémanence et la radio-sensibilisation (figure 4.11(b)). De plus, la récupération de la radio-sensibilisation est bien décrite par la différence de cinétique de dé-piégeage thermique entre ces niveaux.

Les paramètres utilisés pour ces simulations sont données dans le tableau 4.2, les données qui ne sont pas accessibles expérimentalement ont été ajustées manuellement. Par ailleurs, bien que le seuil en début d'excitation soit d'environ 92 % de l'amplitude maximum de radio-luminescence, le coefficient d'excitation directe  $\alpha$  n'excède pas 70 %. Cette différence s'explique par la faible stabilité à 314 Kelvins du piège de profondeur 0.99 eV : une partie de ce piège se remplit ainsi

très rapidement et donne lieu à une radio-sensibilisation très rapide, inaccessible avec la résolution temporelle de notre instrumentation.

Paramètres	Valeurs	Paramètres	Valeurs
$E_1$	1.1 eV	$E_2$	0.99 eV
$s_1$	$3 \times 10^{15} s^{-1}$	$s_2$	$1.4 \times 10^{15} s^{-1}$
$A_{e1}$	$10^{-14} cm^3.s^{-1}$	$A_{e2}$	$10^{-14} cm^3.s^{-1}$
$N_1$	$1.5 \times 10^{15} cm^{-3}$	$N_2$	$10^{16} cm^{-3}$
$f$	$10^{12} cm^{-3}$	$\alpha$	0.7
$M$	$10^{19} cm^{-3}$	$A_h$	$10^{-7} cm^3.s^{-1}$
$A_r$	$10^{-8} cm^3.s^{-1}$		

**Table 4.2** – Valeurs des paramètres utilisés dans les équations 4.5 pour réaliser les simulations présentées sur la figure 4.11.

Ces résultats nous permettent de suggérer qu'une part de la radio-sensibilisation a lieu à très courte échelle de temps, quelques centaines de micro-secondes, par le remplissage des pièges peu stables à température ambiante. Cela suppose un coefficient d'excitation directe bien plus faible que celui utilisée dans ces simulations si les pièges à basses températures sont considérés.

Afin de lever les incertitudes concernant ce coefficient, une étude poussée de la radio-sensibilisation à courte échelle de temps est nécessaire. Pour cela nous pouvons suggérer l'utilisation de sources de rayonnements ionisants sans obturateur mécanique afin d'obtenir un début d'irradiation le plus près possible d'une fonction d'Heaviside. Il pourrait s'agir d'un canon à électron pulsé ou d'un tube à rayons X photo-sensible déclenché par une diode émettant des impulsions de quelques microsecondes.

#### 4.4.4 Simulation de l'introduction d'un piège profond

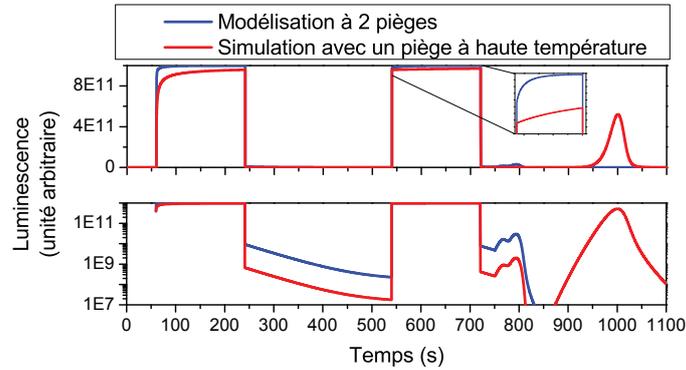
Après avoir mis en évidence le rôle des pièges dans les effets mémoire, il semble logique de considérer qu'une réduction des effets mé-

moire passe par une diminution de la concentration de pièges. Cependant, nous proposons, ci-dessous, une démarche alternative pouvant mener à la réduction des effets mémoire.

Ainsi, si l'on considère un matériau, tel que  $CsI : Tl$ , avec un groupe de pièges de concentration donnée proche de la température ambiante, ce matériau présentera des effets mémoire directement liés au peuplement de ces pièges. Ces effets seront présents à chaque irradiation à cause de la courte durée de vie de ces pièges (dé-piégeage thermique). Inversement des charges piégées dans un piège profond ne participeront aux effets mémoires que lors d'une irradiation initiale (Patton et al., 2014). Un piège profond n'est donc pas un obstacle vis à vis des applications et peut être bénéfique. La population de charges dans les pièges est dirigée par une compétition entre l'ensemble des centres pouvant capturer ces charges. Avec l'introduction d'un nouveau piège il est donc possible de modifier cette compétition et de la rendre favorable aux contraintes liées aux applications telles que l'imagerie.

Nous cherchons donc à simuler l'introduction, dans le système décrit au paragraphe précédent, d'un piège à la fois très stable et avec une forte concentration. La figure 4.12 permet de comparer, sur une séquence d'irradiation complexe, une modélisation d'un échantillon réel et une simulation utilisant les mêmes paramètres excepté l'introduction d'un hypothétique piège à  $2.5eV$  avec une concentration équivalente à celle des centres luminescents. Comme attendu ce piège profond cause une très forte radio-sensibilisation lors d'une première irradiation. Cependant lors d'une seconde irradiation, la radio-sensibilisation est bien plus faible que pour la simulation sans ce piège. En effet le nouvel équilibre donné par la compétition avec ce nouveau piège profond joue en défaveur des populations dans les pièges moins profonds, comme on l'observe sur les simulations de thermoluminescence (fig. 4.12b). Cela se traduit donc par un faible taux de remplissage, donc un phénomène d'hystérésis induit par la radio-sensibilisation moins visible, et par une rémanence d'un niveau bien moindre. Par ailleurs, la grande profondeur énergétique de ce piège permet de considérer qu'il est très stable à température ambiante, et ce à l'échelle de  $10^{19}$  années.

Dès lors, l'impact de la radio-sensibilisation peut être réduit en utilisant une dose de marquage avant une séquence d'images. Étant donné la stabilité de l'hypothétique piège ajouté dans ce modèle, la

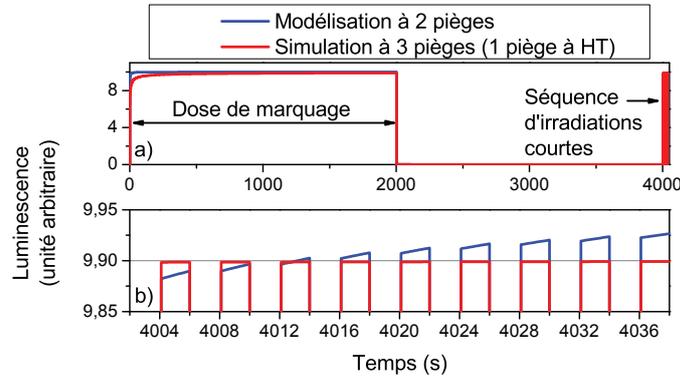


**Fig. 4.12** – *Simulations d’une séquence Irradiation - Rémanence - Irradiation - Thermoluminescence pour une modélisation à deux pièges s’approchant d’un cristal standard, et pour la même simulation avec ajout d’un piège à haute température. L’échelle linéaire (a) permet de comparer la radio-sensibilisation des deux simulations et l’échelle logarithmique (b) permet de comparer la rémanence et l’intensité de thermoluminescence. L’encart est une grossissement de la radio-sensibilisation lors de la seconde irradiation.*

dose de marquage pourrait être délivrée plusieurs jours ou semaines avant l’utilisation réelle du capteur. Cela est simulé sur la figure 4.13 : après une forte dose de marquage on observe une très faible radio-sensibilisation lorsque le piège profond est présent, alors qu’elle est évidente lorsque ce piège n’est pas introduit dans la simulation. L’amplitude de radio-sensibilisation est réduite d’un facteur 56 avec l’introduction de ce piège profond. De plus environ un ordre de grandeur est gagné sur la rémanence grâce à ce même piège, conséquence de plus faible remplissage des pièges instable à température ambiante.

Lorsque ce piège à  $2.5eV$  est rempli, on retrouve les caractéristiques du matériau simulé avec deux pièges. Cependant ce remplissage est très lent, en effet après une irradiation simulée d’environ  $250mGy$  seuls  $10^{-4}\%$  des pièges sont remplis avec les concentrations utilisées dans le modèle. Enfin, la perte de rendement de scintillation due à l’introduction de ce piège (Patton et al., 2014) est estimée à environ 4% après une irradiation de marquage (fig. 4.13).

Le paramètre important pour les applications est la différence



**Fig. 4.13** — Simulations avec et sans piège à haute température. a) Présente la séquence complète de simulation : marquage durant 2000 unités de temps, puis une série de courtes irradiations entre 4000 et 4040 unités de temps. Cette série de courtes irradiations est présentée sur (b). Les unités sont arbitraires mais aucune normalisation n'est utilisée.

d'intensité de luminescence d'un échantillon suivant s'il a été, ou non, masqué par un élément absorbant (par exemple un os en radiographie X). Lorsque, au sein d'une séquence d'irradiations courtes, un élément absorbant est placé entre la source X et le scintillateur, la dose absorbée par le scintillateur sera différente, ce qui modulera le remplissage des pièges. Cela induit une variation du nombre de photons émis lors de l'irradiation suivante ainsi qu'un changement dans l'intensité de la rémanence. Mais ces effets sont majoritairement dus aux pièges instables à la température d'irradiation. L'ajout d'un piège à haute température permet donc aussi de limiter l'impact de ces variations de dose.

## 4.5 Origine des pièges dans $CsI : Tl$

Dans les monocristaux d'iodure de césium dopés thallium étudiés, le rôle des pièges donnant un signal de thermoluminescence entre 250 et 400 Kelvins est prépondérant dans l'apparition des effets mémoire. Afin d'envisager une diminution radicale de la concentration de ces pièges, il est crucial d'identifier leur origine.

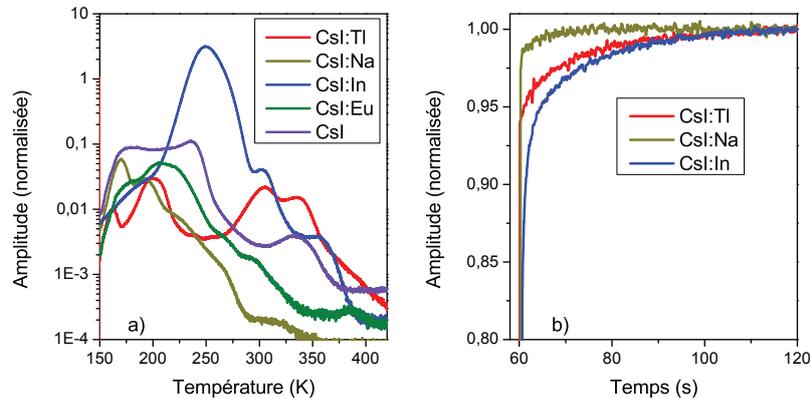
### 4.5.1 Étude de la matrice

La matrice d'iodure de césium est utilisée avec de nombreux dopants autres que le thallium ; dans chaque cas les propriétés physico-chimiques ainsi que la luminescence sont différentes. L'étude de la thermoluminescence de monocristaux de *CsI* purs ou activés avec d'autres ions nous permet de dé-corréler les pièges intrinsèques à la matrice des pièges liés à l'activateur. La comparaison des effets mémoire dans les différents matériaux présentant les mêmes mécanismes de luminescence permet de mettre en évidence le rôle de certains pièges sur ces effets.

Nous avons donc étudié la thermoluminescence d'échantillons non dopés, dopés au thallium, à l'indium, au sodium, et enfin un échantillon dopé à l'euporium. (Fig. 4.14 a)) Les effets mémoire des échantillons non-dopés et dopé à l'euporium n'ont pas été comparés avec les autres cristaux. En effet l'activateur euporium induit des différences significatives dans les processus de scintillation. Par ailleurs, dans le cas de l'iodure de césium pur nous nous sommes intéressés aux émissions dans le domaine du visible dues aux impuretés et non à l'émission intrinsèque dans l'ultra-violet, ainsi l'amplitude des effets mémoire n'est pas comparable avec celle des cristaux dopés Tl, Na, ou In.

Tout d'abord il est important de noter que la courbe de thermoluminescence de l'échantillon dopé à l'indium est caractéristique de par la présence d'un piège proche de 240 Kelvin. Ce piège est lié à l'activateur et donne naissance à de très importants effets mémoire à température ambiante. (Fig. 4.14 b)) La faible profondeur de ce piège permet une récupération de la radio-sensibilisation très rapide, de l'ordre de quelques secondes. (Gridin et al., 2014)

Concernant les pics de thermoluminescence proches de la température ambiante, qui ont été étudiés dans les paragraphes précédents, ces mesures mettent en évidence leur présence quelque-soit le dopant. En effet, on observe un pic proche de 300 Kelvins pour l'ensemble des échantillons, excepté le cristal pur. De même un pic proche de 340 Kelvins apparait pour les échantillons sans activateur, dopé à l'indium et dopé au thallium. Il semble donc que ce groupe de piège est lié à la matrice iodure de césium. Néanmoins la concentration respective de ces pièges est différentes suivant le dopant étudié.



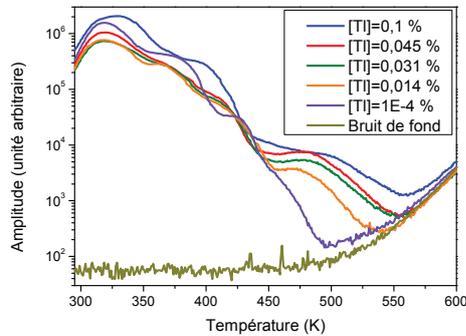
**Fig. 4.14** – a) Thermoluminescence sur des monocristaux de  $CsI$  dopés avec différents activateurs. b) Radio-sensibilisation dans le cas des dopants thallium, sodium et indium. Pour a) et b), les mesures ont été réalisées sur les émissions caractéristiques de dopants, à l'exception de  $CsI$  pur pour lequel seule l'émission due aux impuretés a été prise en compte.

Ces variations de concentration induisent des amplitudes d'effets mémoire différentes selon l'activateur. Ainsi la très faible concentration en pièges de l'échantillon dopé au sodium laisse apparaître des effets mémoire bien inférieurs à ceux des autres cristaux.

#### 4.5.2 Impact de la concentration en thallium

L'étude de thermoluminescence sur une série d'échantillons d'iodure de césium avec différentes concentrations de dopant est présentée sur la figure 4.15. La gamme de concentration étudiée correspond à celle accessible avec les monocristaux. En effet, les concentrations supérieures à 0.1 % donnent lieu à une ségrégation du dopant dans des agrégats de thallium.

Tout comme pour les effets mémoire à température ambiante, aucune corrélation n'a pu être mise en évidence entre la concentration en activateur et la thermoluminescence entre 175 et 450 Kelvins. L'origine des pièges dont sont issus les effets mémoire à température ambiante est donc à chercher soit du côté des impuretés présentes dans les matières



**Fig. 4.15** – Thermoluminescence entre 295 et 600 K pour une série de monocristaux de CsI : Tl avec différentes concentration de dopant. Le bruit de fond permet de discriminer l'impact de l'émission du corps noir visible après 475 K.

premières ou introduites lors de la croissance, soit du côté des défauts de surfaces, induits par le clivage des échantillons, par le polissage ou par une action chimique de l'atmosphère.

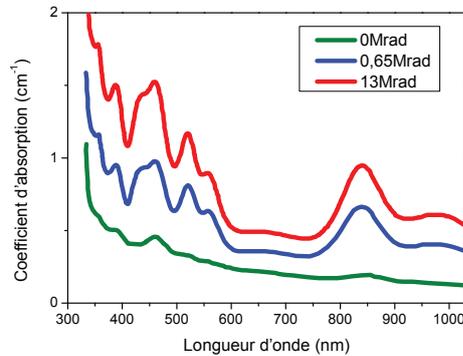
Toutefois un effet de la concentration en thallium sur la thermoluminescence peut être observé pour d'autres gammes de température. (figure 4.15) Ainsi, pour les températures inférieures à 150 Kelvins, on trouve un piège directement lié à la présence de thallium et plusieurs qui lui sont indirectement liés (centre  $V_K$ ). A 480 Kelvins nous avons mis en évidence la présence d'un piège qui semble lui aussi lié à la concentration en thallium. Ce piège est difficile à étudier car son intensité est très faible. L'extinction thermique de luminescence de CsI : Tl (Grabmaier, 1984) induit une sous-évaluation de la concentration de ce piège dans le matériau. Par conséquent, bien que ce piège présente une très faible intensité de thermoluminescence, il peut donc jouer un rôle important dans les effets mémoire, y compris à température ambiante.

#### 4.6 Modification de l'équilibre électronique par une excitation photonique

Une fois piégées, les charges ne peuvent être libérées que si une énergie suffisante leur est apportée. Cette énergie peut être thermique, c'est le principe de la thermoluminescence, mais il est possible d'exciter le matériau avec un flux de photons. Cet apport d'énergie est sélectif au sens où le photon d'excitation doit être absorbé par une charge piégée, contrairement au dé-piégeage thermique qui apporte de l'énergie à

l'ensemble du matériau. En outre la stimulation optique demande généralement plus d'énergie que la stimulation thermique car la charge dé-piégée doit avoir assez d'énergie pour s'échapper du rayon de capture du piège (rayon d'Onsager). Il est donc possible, dans certains matériaux, d'exciter les charges de tel ou tel piège afin d'obtenir un dé-piégeage sélectif. La photo-stimulation donne généralement lieu à une luminescence résultant de la recombinaison des charges libérées sur les centres luminescents. Cette luminescence photo-stimulée (OSL) est, en tant que telle, une méthode de caractérisation de la structure électronique d'un matériau. (Botter-Jensen, McKeever, & Wintle, 2003) Cependant cette technique ne sera pas utilisée à cette fin. En effet, il s'agit, dans ce chapitre, d'utiliser la stimulation optique pour modifier les populations de charges dans les pièges électroniques, sans passer par une excitation thermique et d'étudier l'impact de cette stimulation sur les effets mémoire. Par ailleurs le mécanisme de photo-stimulation peut être complexe et affecter différemment chaque type de centre de recombinaison. Dans le cas de notre matériau la stimulation peut éventuellement dé-piéger les trous capturés par  $Tl^+$  et ainsi diminuer le rendement de luminescence.

Afin de définir les gammes de longueurs d'onde qu'il est pertinent d'utiliser, il est nécessaire de calculer la profondeur optique des pièges considérés. D'après les énergies thermiques calculées dans le tableau 4.1, l'excitation doit avoir une longueur d'onde maximale de  $1.1\mu m$  pour permettre l'excitation des pièges stables à température ambiante. Notons que l'énergie optique nécessaire au dé-piégeage est généralement plus importante que l'énergie thermique. De plus il est nécessaire d'étudier le spectre d'absorption de notre matériau. (figure 4.16) On note une très faible absorption dans le domaine de l'infra-rouge. Cependant une bande d'absorption radio-induite a été mise en évidence à 840 nm. (M. Chowdhury, Holmes-Siedle, McKemey, Watts, & Imrie, 1998 ; H. Chowdhury, Watts, Imrie, McKemey, & Holmes-Siedle, 1999) Dans le domaine de l'infra-rouge, on peut donc espérer un maximum d'efficacité de photo-stimulation près de cette longueur d'onde. La gamme de 500 à 650 nm correspond à la plus forte bande d'émission de  $CsI : Tl$ , nous l'avons donc mise de côté. Par ailleurs, les excitations de longueurs d'onde inférieures à 310 nm sont à même d'exciter directement le thallium. Il reste donc la gamme entre 310 et 500 nm qui est exploitable pour la photo-stimulation. On note une absorption plus importante dans cette gamme UV-visible que dans l'infra-rouge.

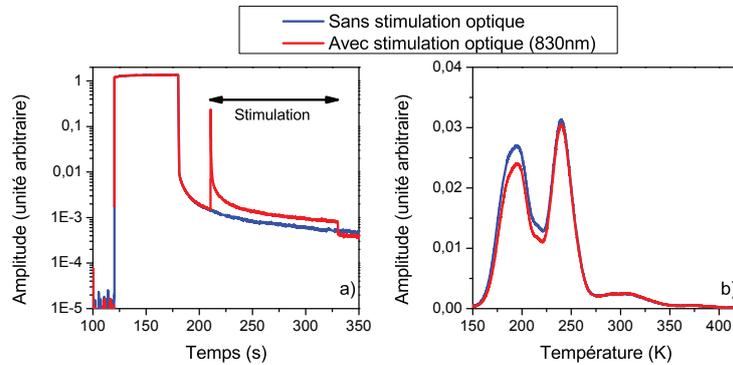


**Fig. 4.16** – Spectres d'absorption d'un monocristal de CsI :Tl mesurés après trois différentes irradiations. Extrait de (M. Chowdhury et al., 1998)

#### 4.6.1 Dans la gamme Infrarouge

##### i. Mise en évidence de la stimulation optique

La stimulation est réalisée avec une diode laser émettant dans l'infrarouge (830 nm). La luminescence est détectée grâce à un photomultiplicateur qui n'est pas sensible à la longueur d'onde d'excitation ce qui permet de parfaitement dé-corréler la luminescence de l'échantillon et la stimulation. Sur la figure 4.17, on compare deux mesures qui ne diffèrent que par la présence ou non de la photo-stimulation. Après chaque irradiation, destinée à remplir les pièges électroniques, 180 secondes sont consacrées à la rémanence, et éventuellement à la photo-stimulation, puis une mesure de thermoluminescence est effectuée. La luminescence photo-stimulée est visible durant la rémanence et présente les mêmes caractéristiques spectrales que la rémanence. La comparaison des deux courbes de thermoluminescence permet de mettre en évidence l'impact de la stimulation sur la population de charges dans les pièges observés. On note que la variation d'intensité des pics dépend fortement de leur température. En effet, le signal aux températures inférieures à 220 Kevins est significativement réduit par la stimulation, alors que le pic à 240K est plus faiblement affecté. A contrario, l'amplitude des pics à plus hautes températures ne diminue pas avec la photo-stimulation : elle augmente. Cela semble être dû au "re-piégeage" de charges libérées lors de la photo-stimulation.

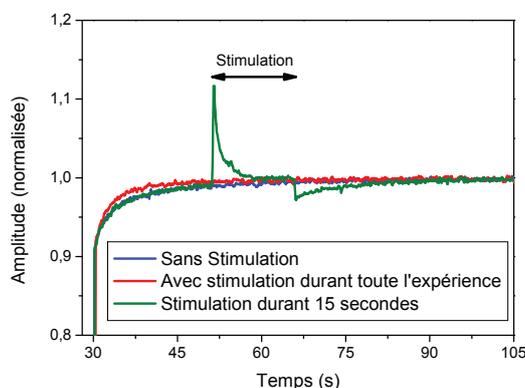


**Fig. 4.17** – Radioluminescence, rémanence (a) et thermoluminescence (b) d'un monocristal de  $CsI : Tl$  dopé à 0.0125 % avec et sans stimulation optique.

Les résultats présentés sur la figure 4.17 ont été obtenus pour une irradiation à 150 Kelvins. Cependant, à des températures plus élevées, les observations sont similaires. On remarque que les pièges les plus affectés sont toujours ceux de plus basses énergies. De plus, différentes longueurs d'onde ont été utilisées : les mêmes effets ont été observés de 780 à 980 nm, mais un maximum d'efficacité a été défini près de 830 nm. Toutefois, cette efficacité de photo-stimulation est très faible sur  $CsI : Tl$ . Les diodes lasers utilisées nous ont permis une densité d'excitation proche de  $10^{13}$  photons absorbés par seconde et par  $mm^2$  d'échantillon. Il faut alors, à température ambiante, environ 400 secondes, soit  $10^{16}$  photons absorbés par  $mm^2$ , pour vider 80 % des pièges liés au pics de thermoluminescence à 320 Kelvins.

## ii. Impact sur les effets mémoire

Après avoir confirmé l'effet de la photo-stimulation sur les populations électroniques dans les pièges, il devient évident que l'on peut changer la cinétique et l'amplitude de la radio-sensibilisation par une illumination laser durant l'irradiation. En libérant continuellement les charges piégées, la photo-stimulation permet d'amener le matériel vers une situation favorable à la réduction des effets mémoire où peu de pièges sont actifs. On s'attend à observer, lors de la photo-stimulation



**Fig. 4.18** – Impact de la photo-stimulation infrarouge (830 nm) sur la radio-sensibilisation sur un monocristal de CsI : Tl dopé à 0.0125 % à 293 Kelvin. On compare la radio-sensibilisation dans trois cas : sans stimulation, avec une stimulation durant toute l'irradiation, et avec une courte stimulation.

pendant l'irradiation, une intensité égale au niveau de saturation de la radio-sensibilisation. Ce phénomène a été décrit sur d'autres matériaux avec un seul piège électronique de concentration contrôlée. (Poolton, Bos, Wallinga, et al., 2010 ; Poolton, Bos, Jones, & Dorenbos, 2010)

La figure 4.18 montre trois différentes irradiations durant lesquelles l'illumination n'a pas été déclenchée au même moment. On observe bien une modulation de l'intensité de radioluminescence avec la photo-stimulation. Lorsque la photo-stimulation commence pendant l'irradiation, on observe un pic assez intense qui correspond à une brutale libération de charges depuis les pièges électroniques, puis à une stabilisation de l'amplitude de radio-luminescence au niveau de saturation de la radio-sensibilisation. Après la fin de la stimulation, on observe à nouveau la radio-sensibilisation due aux pièges vidés durant la stimulation. Si la photo-stimulation est active durant toute l'irradiation, la concentration en pièges est virtuellement réduite, la sensibilisation est donc plus faible.

La photo-stimulation offre donc un moyen actif de réduction des effets mémoire sur les matériaux scintillateurs. Néanmoins dans le cas de CsI : Tl, cette stimulation infrarouge demande d'importantes puissances optiques.

### 4.6.2 Dans la gamme UV-visible

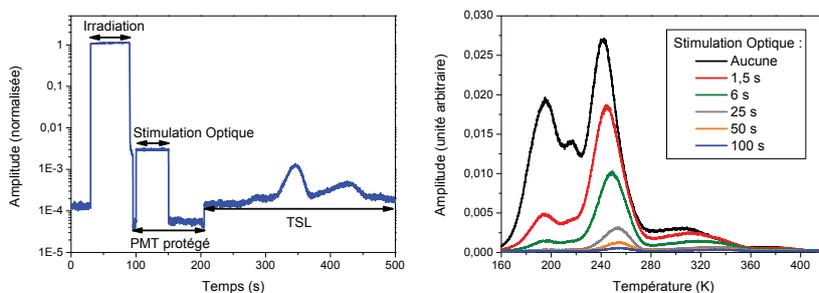
#### i. Dé-piégeage optique

La stimulation optique dans la gamme UV-visible présente deux avantages principaux : une meilleure absorption (fig. 4.16) et une énergie supérieure permettant d'envisager un dé-piégeage plus efficace que dans l'infrarouge et sur des pièges plus profonds. En raison de la proximité entre la longueur d'onde d'excitation et l'émission, il est difficile de dé-corréler la luminescence de la stimulation. De plus, la combinaison entre la sensibilité maximale du photo-multiplicateur proche de 420 nm et les fortes densités de photons utilisées pour la stimulation, nous oblige à protéger le photo-multiplicateur par un obturateur durant la stimulation.

La figure 4.19(a) présente la séquence utilisée pour la mesure. Comme pour la photo-stimulation dans l'infrarouge, nous réalisons des séquences irradiation, rémanence, stimulation, thermoluminescence. On s'intéresse ensuite à l'intensité de la thermoluminescence en fonction de la durée de stimulation. (fig. 4.19(b)) La diode utilisée permet des densités d'excitation proches de  $10^{12}$  photons absorbés par seconde et par  $mm^2$ . Il faut alors 10 secondes pour vider 80 % des pièges liés aux pics de thermoluminescence à 320 Kelvins, soit  $10^{13}$  photons absorbés par  $mm^2$ . Le dé-piégeage photo-stimulé est donc trois ordres de grandeur plus efficace à 420 nm que dans l'infrarouge (830 nm). Il est donc possible de très rapidement résorber la radio-sensibilisation d'un échantillon tout en gardant le scintillateur à température ambiante.

#### ii. Thermoluminescence induite

La photo-stimulation dans la gamme UV-visible est donc efficace pour vider les pièges peuplés durant une irradiation. Mais on observe également un signal de thermoluminescence induit par la stimulation UV-visible alors même que l'échantillon n'a pas été irradié précédemment. L'efficacité de ce mécanisme est relativement faible : malgré un flux de photons comparable au nombre de charges créées par une irradiation aux rayons X, cette thermoluminescence photo-induite est deux



(a) Principe de mesure pour l'observation de l'impact de la photo-stimulation sur la population de charges dans les pièges.

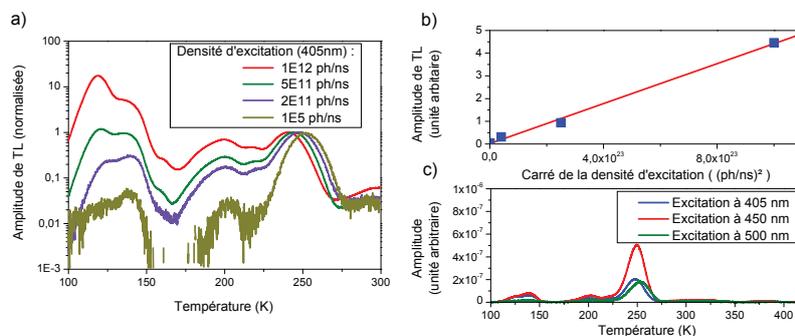
(b) Comparaison des différentes courbes de thermoluminescence obtenues à partir de la mesure décrite figure 4.19(a) en faisant varier le temps de photo-stimulation.

**Fig. 4.19** – Effet de dé-piégeage optique par excitation à 420 nm sur un monocristal de CsI : Tl dopé à 0.045 %. Irradiation : 30kV 12mA (0.08mGy/s), Illumination : 0.2mW/mm<sup>2</sup>.

ordres de grandeur moins intense que celle observée après une irradiation. Par ailleurs, le rapport d'intensité entre les pièges diffère. Ainsi, dans le cas de la stimulation UV-visible, le pic proche de 250 Kelvins est bien plus prononcé.

S'agissant d'une stimulation très efficace pour dépeupler les pièges (fig. 4.19), l'hypothèse que des charges soient libérées depuis des pièges profonds ( $E > 1.2eV$ ) et capturées par d'autres pièges moins profonds a été envisagée. Cependant un recuit à hautes températures, à même de vider les pièges profonds, ne change en rien la dynamique de piégeage induite par la stimulation UV-visible. En outre, si cette hypothèse était valide, une stimulation de longue durée devrait limiter le nombre de charges stockées dans ces pièges à haute température et par conséquent changer la vitesse d'apparition de la thermoluminescence induite. Ce signal de thermoluminescence n'est donc pas dû au "re-piégeage" de charges libérées par la stimulation optique.

La capture de charges par des pièges suggère que les longueurs d'onde d'excitation sont susceptibles d'ioniser des atomes. Or une ionisation directe depuis la bande de valence nécessite des énergies plus importantes ( $\approx 6eV$ ) que celles de la gamme utilisée dans le cas de



**Fig. 4.20** – Effet de piégeage par illumination UV-visible dans un monocristal de  $CsI : Tl$  ( $[Tl] = 0.045\%$ ). a) Thermoluminescences consécutives à des illuminations de différentes densités ( $\lambda = 405\text{nm}$ ,  $T = 90\text{K}$ ). b) Évolution quadratique avec la puissance d'excitation des pics de thermoluminescence entre 100 et 210 K. c) Thermoluminescence consécutive à des illuminations à différentes longueurs d'onde à 90 Kelvins. Les amplitudes sont comparatives et corrigées de la densité d'excitation pour chaque longueur d'onde.

la stimulation UV-visible (de 2.5 à 3.5 eV). Ces quantités d'énergie ne sont pas suffisantes pour une ionisation des ions  $Tl^+$  ( $\approx 4$  eV). Il s'agit donc d'un autre mécanisme.

Dans cette gamme de longueur d'onde, 355 à 500 nm, l'absorption à deux photons est possible dans  $CsI : Tl$ . Néanmoins cela nécessite une forte densité d'excitation difficilement accessible avec une source continue comme les diodes utilisées pour la photo-stimulation (fig. 4.19). Pour étudier ces phénomènes nous avons comparé les courbes de thermoluminescences obtenues pour différentes densités d'excitation à 405 nm. Les fortes densités ont été obtenues grâce à un laser pulsé accordable. Les résultats sont présentés sur la figure 4.20 a). Plus la densité d'excitation est importante, plus l'effet de l'absorption à deux photons est significative; cela est confirmé par l'évolution quadratique de l'intensité de thermoluminescence sur la gamme 100 - 200 Kelvins. (Fig. 4.20 b)) L'utilisation d'une large gamme de densité d'excitation permet donc de dé-corréler le peuplement dû à l'absorption à deux photons de celui lié à un éventuel autre effet. Pour les très fortes densités ( $10^{12}\text{photons/s}$ ), donc majoritairement avec de l'absorption à deux photons, la courbe de thermoluminescence est similaire à celle obtenue

nue sous irradiation X. A l'inverse, la courbe de thermoluminescence obtenue avec une faible densité d'excitation présente une forme très différente avec le piège proche de 250 Kelvins préférentiellement rempli ; cela suggère un processus ne permettant pas aux charges de se déplacer librement dans la bande de conduction.

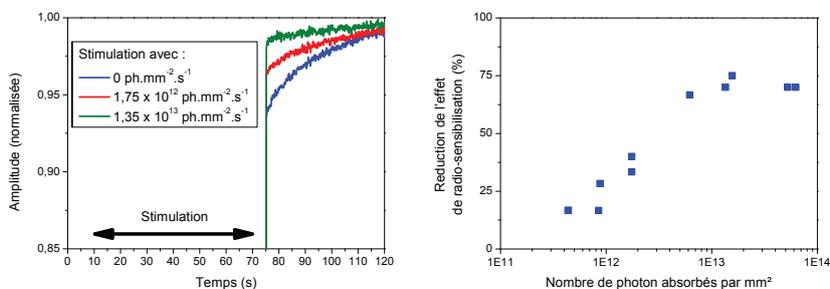
Par ailleurs la figure 4.20 c) permet de mettre en évidence qu'une large gamme de longueurs d'onde permet de peupler les pièges de cet échantillon, avec un maximum d'efficacité de ce piégeage, sans absorption à deux photons, proche de  $450\text{nm}$ . La concentration en thallium semble jouer un rôle clef dans ce processus : l'efficacité de piégeage sous stimulation UV-visible est d'autant plus importante que la concentration en dopant est importante. Ajoutons que la thermoluminescence que nous observons sous stimulation UV-visible n'est pas l'exact reflet de la probabilité de piégeage, en effet nous assistons à une compétition entre le piégeage et le dé-piégeage déjà discuté au paragraphe précédent.

### iii. Réduction de la radio-sensibilisation par illumination UV-visible préalable

Une réduction de la radio-sensibilisation peut être obtenue par irradiation préalable d'un scintillateur par des rayons X. Dès lors, une partie des pièges est remplie et ne participe plus à la compétition entre centres de recombinaison radiatifs et pièges. Cependant cette méthode présente des inconvénients majeurs, comme le vieillissement prématuré du scintillateur s'il est continuellement irradié ou encore les risques radiologiques vis à vis des utilisateurs en cas d'irradiations prolongées.

Sur le même principe, il est possible d'utiliser ce remplissage des pièges présents dans  $\text{CsI} : \text{Tl}$  via une excitation de faible énergie, dans la gamme visible ou UV comme cela est présentée dans le précédent paragraphe, afin de réduire les effets de la radio-sensibilisation dans ce matériau. En comparaison des stratégies d'irradiations préliminaires, cela présente l'avantage de ne pas accentuer le vieillissement du matériau et de ne pas augmenter les risques radiologiques.

Afin de mettre en évidence l'impact de ce pré-remplissage des pièges sur la radio-sensibilisation, nous avons utilisé une diode émettant à  $420\text{nm}$  telle que décrite dans le paragraphe précédent. Une série



(a) Mesure de radio-sensibilisation après différentes, en durée et puissance, stimulations préliminaires.

(b) Relation entre la part de radio-sensibilisation éliminé par la stimulation optique préliminaire et le nombre de photons absorbés.

**Fig. 4.21** – Impact, sur *CsI : TL*, d'une stimulation optique préliminaire (420 nm) sur l'amplitude de la radio-sensibilisation.

d'irradiations, séparées d'une ré-initialisation thermique de la population de charge dans les pièges, a été réalisée sur un échantillon de *CsI : TL*. Avant chaque irradiation, l'échantillon a été illuminé avec la diode avec un nombre de photons différent. Pour cela nous avons fait varier à la fois le temps de stimulation, entre 0 et 60 secondes, et la puissance lumineuse émise par la diode, entre 0 et 12.5 mW.

L'impact de cette stimulation est présentée sur la figure 4.21(a) : une réduction importante, jusqu'à 75 %, de la radio-sensibilisation est obtenue. Cette réduction de la radio-sensibilisation est liée au nombre de photons absorbés par l'échantillon jusqu'à un certain nombre de photons absorbés. Cependant un effet de saturation est observé proche de 10<sup>13</sup> photons absorbés par mm<sup>2</sup>. (Fig. 4.21(b)).

Cet effet de saturation s'explique par la compétition entre le piègeage induit par cette illumination et le dépiégeage stimulé optiquement, décrit au paragraphe précédent. Le lien entre les deux effets est démontré par le nombre de photons de stimulation nécessaire à la saturation des deux effets, dépiégeage ou piègeage, similaire ( $\approx 10^{13}$  photons absorbés par mm<sup>2</sup>). Il n'est donc pas possible d'atteindre une annulation totale de la radio-sensibilisation par cette méthode, tout comme il n'est pas possible d'obtenir une récupération totale de cet effet mémoire

par dépiégeage optique, mais on constate qu'il peut être significativement réduit.

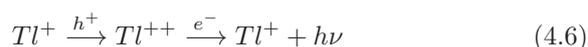
## 4.7 Conclusion

L'iodure de césium dopé thallium, matériau scintillateur usuel, présente des différences significatives vis à vis du matériau modèle étudié dans le précédent chapitre. En effet, l'amplitude des effets mémoire est bien plus faible : excepté pour les températures inférieures à 100 Kelvins, très peu explorées, la radio-sensibilisation n'excède pas 6 %. De plus l'absence de piège dominant entre 100 et 450 Kelvins, couplée à la présence d'un continuum de pièges de faibles concentrations, conduit à de très faibles variations de l'effet de radio-sensibilisation en fonction de la température d'irradiation. Enfin, les processus de scintillation sont complexes dans ce matériau : il y a différents centres émetteurs, et la capture des charges par les centres de recombinaison peut se faire suivant la séquence trou puis électron ainsi que électron puis trou.

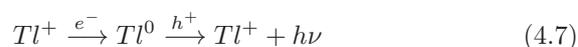
Cependant nous avons mis en évidence que le rôle des pièges dans l'apparition des effets mémoire était le même que dans le matériau modèle, notamment via la corrélation entre la radio-sensibilisation et la dose absorbée par le scintillateur. L'impact de la stabilité des pièges sur la sensibilisation a été étudié par la mesure du temps de récupération de cet effet : seuls les pièges dont la stabilité autorise une population de charge non négligeable impacte l'amplitude de la radio-sensibilisation. L'influence respective de ces pièges a été mise en évidence via l'étude de la sensibilisation consécutive à des traitements thermiques à différentes températures.

Après avoir pleinement caractérisé les pièges électroniques observés sur les courbes de thermoluminescence dans la gamme de 90 à 420 Kelvins, nous avons cherché à utiliser le modèle de simulation présenté au chapitre précédent. Bien que *CsI : Tl* présente des mécanismes de scintillation complexes, la luminescence à température ambiante ne présente qu'une bande d'émission dominante, à 550 nm. Nous n'avons donc considérés, pour la modélisation, qu'un seul type de centre de recombinaison radiatif. De plus, nous avons fait l'hypothèse que seule la

séquence de luminescence suivante était possible (équation 4.6),



et cela avec une vitesse de capture des trous par  $Tl^+$  grande devant celle des électrons. Enfin seuls des pièges à électrons ont été considérés. A noter que le modèle est strictement identique en considérant des pièges à trous et le processus de luminescence inverse (équation 4.7).



Le nombre de pièges électroniques différents présent dans  $CsI : Tl$  rend caduc toute modélisation ne prenant en compte qu'un seul piège. Cependant des simulations avec plusieurs pièges, deux ou trois suivant les températures considérées, permettent une bonne reconstruction des effets mémoires. Les incertitudes sur certains paramètres non accessibles expérimentalement pourraient être partiellement levées en intégrant dans ces simulations une description plus précise des mécanismes propres à  $CsI : Tl$ . Par ailleurs, l'indétermination du paramètre de recombinaison directe pourrait être levée via une étude poussée de la radio-sensibilisation aux petites échelles de temps.

Si l'origine des pièges est difficile à appréhender, il est néanmoins possible de mettre en avant différentes méthodes de réduction des effets mémoire. La réduction de la concentration en pièges électroniques dans les cristaux est un travail continu de la part de la communauté scientifique et des industriels. Nous proposons une action sur le matériau à l'opposé de cette démarche : les simulations réalisées permettent de suggérer l'ajout d'un piège présentant une forte stabilité à température ambiante ainsi qu'une concentration similaire à celle du dopant. Cette modification de l'équilibre électronique fait apparaître une très forte radio-sensibilisation lors d'une première irradiation mais diminue drastiquement les effets mémoire, rémanence et sensibilisation, lors des irradiations suivantes. L'ajout d'une forte concentration de pièges stables à température ambiante va diminuer le rendement de scintillation, cependant après l'irradiation initiale cette perte de rendement est largement compensée.

Par ailleurs nous avons mis en évidence l'intérêt de la stimulation optique pour accélérer la récupération de la sensibilisation. Avec

certaines longueurs d'ondes, correspondant à l'absorption optique du matériau, il est possible de résorber la radio-sensibilisation en quelques secondes. Enfin le processus inverse apparait pour des énergies comprises entre 2.5 et 3.5 eV : un remplissage partiel des pièges permet de réduire significativement l'impact de la radio-sensibilisation. Les processus conduisant à ce remplissage sont encore mal compris, des investigations doivent être menées afin d'identifier quelle transitions électroniques sont actives.

## CHAPITRE 5

# EXALTATION DE RENDEMENT DANS UN SCINTILLATEUR

---

<b>5.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>102</b>
<b>5.2</b>	<b>Étude d'une céramique scintillatrice : l'aluminate de baryum</b>	<b>103</b>
5.2.1	Synthèse des aluminates de baryum	103
5.2.2	Caractéristiques de luminescence et scintillation	105
<b>5.3</b>	<b>Effets mémoire dans <math>BaAl_4O_7</math></b>	<b>110</b>
5.3.1	Caractérisation des effets mémoire	110
5.3.2	Exaltation du rendement de scintillation	112
<b>5.4</b>	<b>Conclusion</b>	<b>114</b>

---

## 5.1 Introduction

Une grande variété de scintillateurs inorganiques a déjà été identifiée, une liste non exhaustive a par exemple été donnée par Derenzo en 2003 (Derenzo et al., 2003) et de multiples applications permettent de tirer parti des avantages de nombre d'entre eux. (Lecoq, 2006) (Rodnyi, 1997) Cependant de nouveaux matériaux peuvent apporter des réponses intéressantes à certains besoins. Les scintillateurs inorganiques communément utilisés sont des mono-cristaux dont la production est généralement complexe et onéreuse. Le développement de céramiques transparentes est très prometteur car leur coût de production est a priori inférieur et des compositions non accessibles pour les monocristaux peuvent être envisagées. Ainsi elles pourraient remplacer avantageusement de nombreux monocristaux dans certaines applications. Dans cet esprit, de multiples sesquioxides, grenats et hafnates ont été produits sous forme de céramiques transparentes via différentes techniques. Citons les céramiques d'oxyde de lutécium obtenues par frittage, (Lempicki et al., 2002) les grenat d'yttrium et d'aluminium, (Yanagida et al., 2007) et des hafnates de strontium et de baryum obtenues par pressage à chaud. (van Loef et al., 2007) Bien que ces céramiques présentent un rendement de scintillation intéressant, leurs performances de scintillations globales sont encore loin des monocristaux commerciaux. Du fait de la cristallinité insuffisante et, ou, de la présence de joints de grains, on observe fréquemment un niveau de rémanence élevé et des performances temporelles dégradées. Cela a, par exemple, été mis en évidence dans des céramiques de  $Lu_2O_3 : Eu$  (Brecher, Bartram, & Lempicki, 2004) (Bartram, Lempicki, Kappers, & Hamilton, 2004)

L'importance des pièges électroniques dans la dégradation des performances de tels scintillateurs est donc critique. En nous appuyant sur le travail mené sur les phosphates d'yttrium et l'iodure de césium (Chapitre 3 & 4), nous proposons dans ce chapitre une optimisation des performances des scintillateurs présentant de fortes concentrations en pièges grâce à une irradiation préliminaire. Ce travail a été mené sur une céramique transparente,  $BaAl_4O_7 : Eu^{2+}$ , dont les caractéristiques de scintillation ont préalablement été démontrées. (Patton et al., 2014)

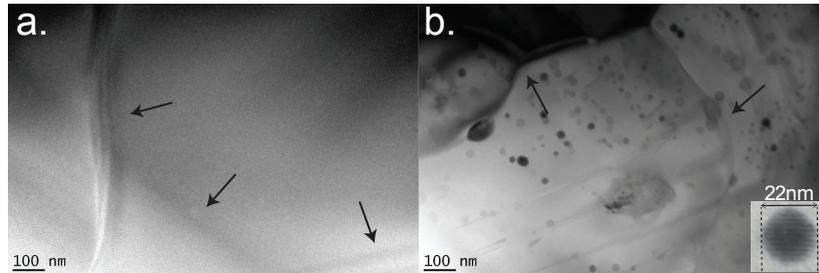
## 5.2 Étude d'une céramique scintillatrice : l'aluminate de baryum

### 5.2.1 Synthèse des aluminates de baryum

Les céramiques étudiées ont été synthétisées par l'équipe de Mathieu Allix du laboratoire Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation (Université d'Orléans) et ont fait l'objet d'un brevet. (Alahrache et al., 2013) Le processus de production commence par le mélange des matériaux précurseurs dans les proportions appropriées afin de former des pastilles de poudre. Puis une bille de verre est produite en focalisant deux lasers  $CO_2$  sur une pastille en lévitation aérodynamique. (Winborne, Nordine, Rosner, & Marley, 1976) (Krishnan et al., 1997) Ce procédé permet un chauffage à  $2100^\circ C$  ainsi qu'un refroidissement très rapide à près de  $300^\circ C/s$ . La lévitation, couplée au flux d'argon, permet de s'affranchir des contaminations parfois liées aux contacts avec le creuset lors de la production d'échantillons. Les billes ainsi mises en forme sont de petite taille ( $\approx 0.05g$  par pièce). Un traitement thermique, de quelques minutes à quelques dizaines d'heures, à  $1100^\circ C$  permet une cristallisation complète des échantillons depuis le verre tout en conservant une bonne transparence dans la gamme du visible. (Allix et al., 2012)

Des ions de terres rares peuvent être introduits dans ces céramiques afin de leur procurer des propriétés de luminescence. Ainsi, les échantillons de  $BaAl_4O_7$  étudiés ont été dopées par l'ajout de  $Eu_2O_3$  dans les matières premières. Ces ions sont présents dans la matrice sous leur forme divalente  $Eu^{2+}$  sans aucun traitement thermique en atmosphère réducteur, comme dans le cas d'autres aluminates de baryum, (Peng, Pei, Hong, & Su, 2003) ni stratégie de compensation de charge par co-dopant comme dans certains aluminates de strontium. (Rezende, Montes, Soares, dos Santos, & Valerio, 2013) Cette valence indique une substitution de certains ions  $Ba^{2+}$  par des ions  $Eu^{2+}$ .

Cette méthode de synthèse permet l'élaboration de nombreuses compositions différentes. Les phases  $\alpha$  et  $\beta$  peuvent être produites en changeant la température de recuit. Cependant, seule la phase  $\beta$  présente des propriétés de luminescence attractives. Pour chaque phase, différents rapports de matériaux précurseurs peuvent être utilisés. La proportion d'oxyde de baryum peut varier de 33 à 37 %. Notons que la



**Fig. 5.1** – Images obtenues par microscopie électronique à transmission des céramiques de composition (a)  $33.33\text{BaO} - 66.67\text{Al}_2\text{O}_3$  et (b)  $34\text{BaO} - 66\text{Al}_2\text{O}_3$  avec un traitement thermique de 2 h. Les flèches pointent sur les joints de grains. L'encart sur (b) montre un agrandissement des nanostructures de  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  observées pour la composition  $34\text{BaO} - 66\text{Al}_2\text{O}_3$ .

synthèse du verre est plus aisée lorsqu'un excès d'oxyde de baryum est introduit, tout préservant la transparence de la céramique finale.

Une étude structurale a été menée au microscope électronique à transmission (TEM) dont les images sont présentées sur la figure 5.1. Quelque soit la composition, les cristallites mesurent quelques micromètres et les joints de grains sont de l'ordre du nanomètre. Les échantillons stœchiométriques présentent des cristallites très homogènes. Cependant dans le cas des compositions sur-stœchiométriques l'excès d'oxyde de baryum conduit à la formation de nano-domaines. Une caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) permet néanmoins de confirmer la très bonne cristallinité de l'ensemble des échantillons, stœchiométriques ou non, ainsi que la présence de la phase  $\text{BaAl}_4\text{O}_7$ . Par ailleurs, des pics de diffraction, à  $19.75^\circ$ ,  $20.31^\circ$  ainsi que l'épaulement à  $22.23^\circ$ , révèlent la présence d'une phase  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  dans les nano-domaines observés en microscopie électronique. Ces domaines représente environ 4 % de la masse des échantillon pour la composition  $34\text{BaO} - 66\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Il est important de remarquer que le temps de recuit entre 2 et 24 heures, n'influe pas de manière significative ni sur la cristallinité, ni sur la taille des cristallites, ni sur la géométrie des nano-domaines. On ne peut cependant pas exclure un rôle de la durée de ces recuits à des échelles non accessibles par ces instruments (TEM et DRX).

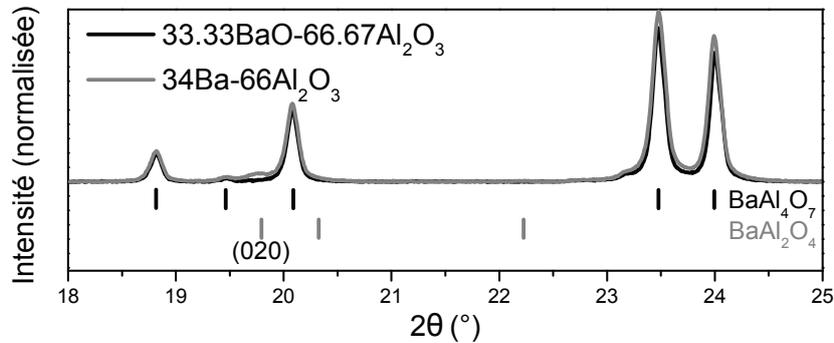


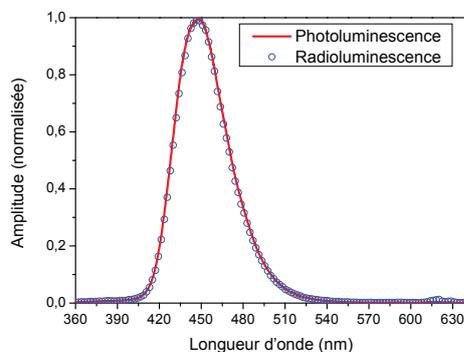
Fig. 5.2 – Diagrammes de diffraction X des céramiques de compositions  $33.33\text{BaO} - 66.67\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $34\text{BaO} - 66\text{Al}_2\text{O}_3$ .

### 5.2.2 Caractéristiques de luminescence et scintillation

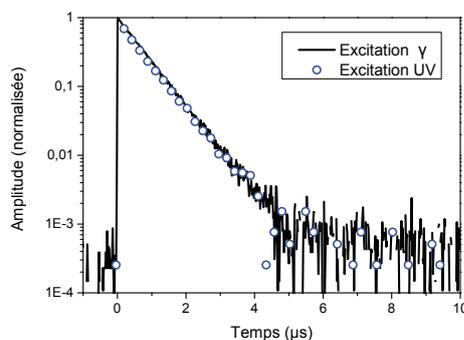
#### i. Luminescence

Quelque soit le rapport de concentration entre les compositions  $\text{BaAl}_4\text{O}_7$  et  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$ , ces céramiques présentent le même spectre d'émission. (Fig. 5.3) L'émission principale, centrée à 488 nm, correspond à la transition permise à l'ordre dipolaire électrique  $4f^65d \rightarrow 4f^7$ , transition bien connue pour l' $\text{Eu}^{2+}$ . (Blasse, 1994) Le spectre d'excitation de ces échantillons, dans la gamme 200 à 420 nm, a été mesuré. En raison d'une très forte absorption, un phénomène de saturation apparaît et le spectre d'excitation ne présente pas de structuration significative : l'excitation de la transition  $4f^65d \rightarrow 4f^7$  qui est efficace entre 230 et 420 nm. La présence d'une émission proche de 612 nm est attribuée à la présence d'ions  $\text{Eu}^{3+}$  résiduels, elle a été mise en évidence pour des longueurs d'onde d'excitation proches de 220 nm. Le spectre de radio-luminescence obtenu sous irradiation X présente la même forme. Cependant cette excitation n'est pas sélective, ainsi les émissions liées à l' $\text{Eu}^{2+}$  et à l' $\text{Eu}^{3+}$  sont toutes deux visibles. Étant donnée la très faible intensité de l'émission liée à l' $\text{Eu}^{3+}$ , nous ne nous intéresserons, dans la suite, uniquement à l'émission à 488 nm, liée à l' $\text{Eu}^{2+}$ .

Les déclins de luminescence ont été caractérisés sous excitation UV, à l'aide d'une diode laser pulsée émettant des impulsions de 15



**Fig. 5.3** – Spectre d'émission des céramiques  $BaAl_4O_7$  excitées, à température ambiante, à 380 nm pour la photo-luminescence et avec des rayons X pour la radio-luminescence.



**Fig. 5.4** – Déclins mesurés sous excitation laser pulsée à 380 nm et sous irradiation  $\gamma$  (source  $^{137}Cs$ , 662 keV) pour des céramiques  $BaAl_4O_7$ .

ps à 380 nm ainsi que sous excitation  $\gamma$ , en utilisant une source de  $^{137}Cs$  émettant des photons à 662 keV. (Fig. 5.4) Ces déclin, de photo-luminescence et de scintillation, sont identiques quelque-soit la composition de la céramique et se présentent sous une forme mono-exponentielle. En effet, le déclin de scintillation ne présente ni temps de montée, ni composante lente sur les 10 premières microsecondes dans la limite de sensibilité de notre instrumentation. L'ajustement d'une fonction exponentielle permet de calculer un temps de déclin de  $670 \pm 14 ns$ .

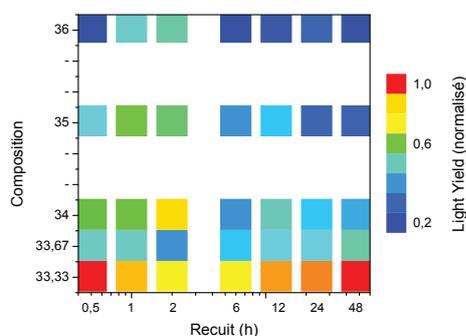
Ce déclin suggère un rapide transfert des charges vers les centres luminescents sans autre processus de diffusion. (A. Belsky et al., 2013) (Bizarri & Dorenbos, 2007) (Nikl, 2005) Par ailleurs, l'absence de variabilité du déclin de luminescence avec la composition ou le recuit suggère que le rendement quantique de luminescence n'est pas affecté

par ces paramètres. Cela est confirmé par des rendements de photoluminescence similaires d'un échantillon à l'autre.

## ii. Optimisation de la composition et du temps de recuit

Afin d'identifier les compositions intéressantes pour la scintillation ainsi que pour optimiser les temps de recuit, nous nous sommes intéressés au rendement de scintillation de 35 échantillons. (Fig. 5.5) Étant donné les faibles dimensions de ces céramiques, nous avons utilisé une source américium ( $^{241}\text{Am}$ ) émettant des  $\gamma$  de 59.9 keV. Cette source de relativement basse énergie, comparée aux 662 keV émis par le  $^{137}\text{Cs}$  habituellement utilisé, permet de maximiser le nombre d'interactions photo-électriques afin d'identifier plus facilement la position du pic photo-électrique. (Chapitre 2) En contre-partie, la profondeur d'excitation est bien plus faible, de l'ordre de quelques centaines de micromètres. Ce faible volume d'interaction maximise l'impact de la transmission optique de l'échantillon ainsi que des in-homogénéités du matériau car la détection s'effectue par la face opposée à l'excitation. Ces mesures mettent en évidence deux comportements différents. Premièrement toutes les compositions, excepté  $33.67\text{BaO} - 66.33\text{Al}_2\text{O}_3$ , présentent un temps de recuit optimal, assez faible, qui évolue avec la composition : de 30 min pour la céramique stœchiométrique à 2 ou 3 heures pour les compositions sur-stœchiométriques. Deuxièmement, pour la composition stœchiométrique, le maximum de rendement à 30 minutes de recuit est transitoire : la tendance globale est plutôt une augmentation de son rendement de scintillation avec le temps de recuit. Ainsi après avoir présenté un bon rendement après 30 min de recuit, la composition stœchiométrique voit son rendement diminuer brutalement puis augmenter à nouveau pour des durées de recuits supérieures à 12 heures.

Notons que, en dehors des échantillons stœchiométriques, seule la composition  $34\text{BaO} - 66\text{Al}_2\text{O}_3$ , après un recuit de 2 heures, présente un rendement relativement élevé. Les autres compositions présentant un excès d'oxyde de baryum ont un rendement de scintillation bien plus faible. On remarque néanmoins un temps de recuit optimal entre 1 et 2 heures pour les compositions  $34\text{BaO} - 66\text{Al}_2\text{O}_3$  à  $36\text{BaO} - 64\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ainsi nous nous sommes focalisés sur quatre différents échantillons : les compositions  $33.33\text{BaO} - 66.67\text{Al}_2\text{O}_3$ , stœchio-



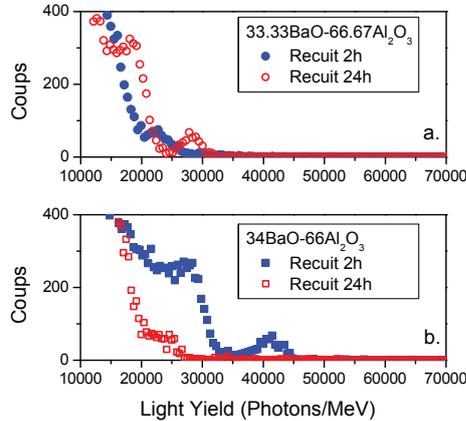
**Fig. 5.5** – Comparaison du rendement de scintillation de céramiques  $BaAl_4O_7$  obtenues avec différentes compositions de verre et différents temps de recuit. La mesure a été effectuée avec une source américium ( $E_\gamma = 59.5keV$ ) et les valeurs sont normalisées au meilleur rendement obtenu.

métrique, et  $34BaO - 66Al_2O_3$ , recuites 2 heures et 24 heures.

### iii. Caractérisation des performances de scintillation

L'utilisation d'une source radioactive de  $^{137}Cs$  ( $E_\gamma = 662keV$ ) pour la mesure de l'histogramme d'amplitude de scintillation (*pulse height spectrum*) permet une comparaison aisée des résultats avec les performances des scintillateurs standards afin d'évaluer le potentiel des céramiques  $BaAl_4O_7$ . Pour les échantillons stœchiométriques, (Fig. 5.6 a)) un rendement de scintillation de 28 000 photons par MeV est mesuré. On observe un impact drastique de la durée de recuit : le rendement augmente de 22 000 à 28 000 photons par MeV et le pic photo-électrique devient plus prononcé. Dans le cas d'un recuit de 24 heures nous mesurons une résolution en énergie de 12 %. La composition  $34BaO - 66Al_2O_3$  présente un comportement opposé vis à vis du temps de recuit. (Fig. 5.6 b)) Le meilleur rendement de scintillation a été mesuré pour un traitement thermique de 2 heures : 42 000 photons par MeV et 12 % de résolution en énergie ont été calculés. En augmentant le temps de recuit à 24 heures, le rendement de scintillation est dégradé jusqu'à environ 25 000 photons par MeV et le pic photo-électrique est partiellement confondu avec le fond Compton, ce qui traduit une détérioration de la résolution en énergie.

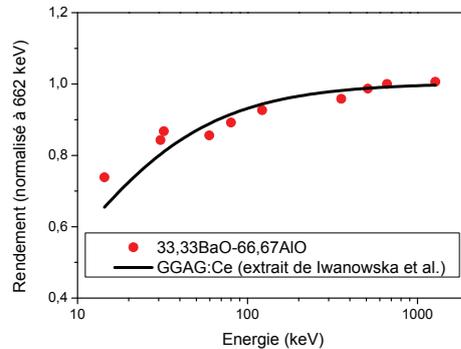
La résolution en énergie calculée à partir des histogrammes d'amplitudes de scintillation (Fig. 5.6) est, à la fois, l'image des qualités intrinsèques du matériau et de la qualité des échantillons. (Chapitre



**Fig. 5.6** – Histogrammes d'amplitudes de scintillation, ou pulse height spectrum, sous irradiation de 662 keV ( $^{137}\text{Cs}$ ) de céramique  $\text{BaAl}_4\text{O}_7$  de composition stœchiométrique et sur-stœchiométrique à différents temps de recuit.

2) Afin de quantifier la résolution énergétique maximale liée aux qualités intrinsèques de  $\text{BaAl}_4\text{O}_7$ , nous nous sommes intéressés à la non-proportionnalité de son rendement de scintillation en fonction de l'énergie d'excitation.

Pour cela des sources de molybdène ( $^{93}\text{Mo}$ ,  $E_\gamma = 16.6 \text{ keV}$ ), d'américium ( $^{241}\text{Am}$ ,  $E_\gamma = 59.54 \text{ keV}$ ), de baryum ( $^{133}\text{Ba}$ ,  $E_\gamma = 30.8; 80; 356.02 \text{ keV}$ ), de cobalt ( $^{57}\text{Co}$ ,  $E_\gamma = 122.06 \text{ keV}$ ) de sodium ( $^{22}\text{Na}$ ,  $E_\gamma = 511; 1274.5 \text{ keV}$ ) et de césium ( $^{137}\text{Cs}$ ,  $E_\gamma = 662 \text{ keV}$ ) ont été utilisées. Les positions du pic photo-électrique mesurées avec ces différentes sources radioactives ont été normalisées par rapport au rendement de scintillation obtenu avec la source de césium. La non-proportionnalité est d'environ 30 % entre 662 keV et 16.6 keV (Fig. 5.7), cette variation est comparable à celle mesurée sur des mono-cristaux de  $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}$  : *Ce*. (Iwanowska et al., 2013) Or ce cristal est connu pour sa très bonne résolution en énergie, proche de 5 %; le matériau  $\text{BaAl}_4\text{O}_7$  peut donc prétendre à atteindre cette gamme de résolution en énergie après optimisation des conditions de synthèse. La faible résolution en énergie mesurée sur ces échantillons, proche de 12 %, est donc liée aux in-homogénéités du matériau.



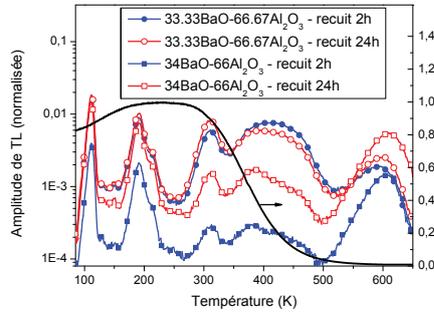
**Fig. 5.7** – Courbe de non-proportionnalité du rendement de scintillation mesurée sur une céramique  $BaAl_4O_7$ , comparée avec la non-proportionnalité mesurée sur un échantillon de GGAG:Ce.

### 5.3 Effets mémoire dans $BaAl_4O_7$

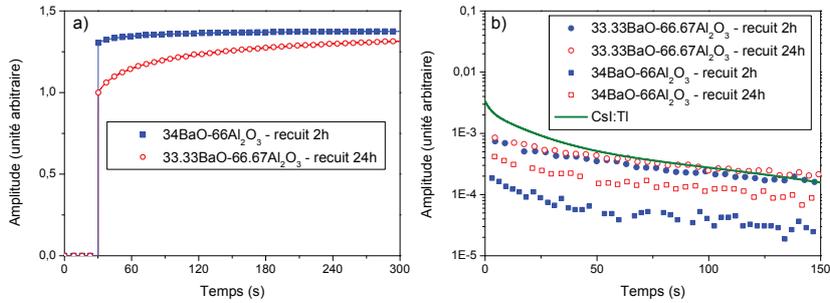
#### 5.3.1 Caractérisation des effets mémoire

Nous avons investigué la distribution de profondeur des pièges par des mesures de thermoluminescence. Quatre différents échantillons sont présentés sur la figure 5.8. Chaque courbe présente une forme similaire où l'on identifie au moins neuf pièges entre 90 et 650 Kelvins. Cependant on observe une différence d'un ordre de grandeur sur l'intensité de ces pics suivant la composition de la céramique et le temps de recuit. Par ailleurs, nous avons caractérisé l'extinction thermique de luminescence. (Fig. 5.8) Ces céramiques présentent un maximum d'efficacité de radio-luminescence proche de 250 Kelvins et une forte extinction, suivant une loi d'Arrhenius, après 350 Kelvins. Ainsi l'amplitude de thermoluminescence mesurée pour les hautes températures ( $> 350K$ ) n'est pas représentative de la concentration en piège : cette amplitude doit être corrigée de l'extinction thermique. Pour les pièges proches de 450 Kelvins, l'amplitude de thermoluminescence devra être corrigée d'un ordre de grandeur ; quand au piège à 600 Kelvins, une correction de deux ordres de grandeur est nécessaire.

Nous avons mis en évidence des différences significatives sur l'amplitude des effets mémoire entre certains échantillons. Concernant la radio-sensibilisation on note particulièrement une importante différence entre les échantillons  $34BaO - 66Al_2O_3$  recuit 2 heures et  $33.33BaO - 66.67Al_2O_3$  recuit 24 heures. (Fig. 5.9a) Étant donné le temps de récupération de cette sensibilisation, les pièges stables à température am-



**Fig. 5.8** – Axe de gauche : Mesures comparatives de thermoluminescence pour différents échantillons de  $BaAl_4O_7$ . Axe de droite : Intensité de radio-luminescence en fonction de la température d'irradiation.



**Fig. 5.9** – Mesure des effets mémoire à température ambiante sur différentes céramiques de  $BaAl_4O_7$ . (a) Radio-sensibilisation pour deux échantillons typiques. (b) Comparaison de la rémanence après une irradiation de 180 secondes ( $HT=30kV$ ,  $I=20mA$ ). En trait plein, la rémanence de  $CsI:Tl$  dans les mêmes conditions. Chaque courbe est normalisée au maximum d'intensité de radio-luminescence.

biente semblent jouer un rôle prédominant pour cet effet. La corrélation entre l'amplitude de radio-sensibilisation et l'intensité des pièges entre 340 et 650 Kelvins est évidente. Par ailleurs nous avons comparé la rémanence à température ambiante des quatre échantillons étudiés. (Fig. 5.9b)) Le niveau de rémanence durant les 150 premières secondes post-irradiation est corrélé avec l'amplitude de thermoluminescence proche de la température d'irradiation.

Les différences observées sur l'amplitude de thermoluminescence et sur les effets mémoire ne sont pas directement explicables par les différences structurales observées sur ces échantillons. (Paragraphe 5.2.1)

En effet la présence des nano-domaines ne semble pas induire de nouveaux pièges électroniques dans la gamme de température investiguée. Par ailleurs ni la taille des cristallites, ni celle des joints de grains, ne varie avec le temps de recuit. Enfin, la cristallinité, sondée par DRX, ne semble pas changer quelque-soit la composition ou le temps de recuit.

On remarque que les échantillons stœchiométriques présentent une amplitude de thermoluminescence similaire quelque soit le recuit. La plus faible amplitude de thermoluminescence observée pour les échantillons sur-stœchiométriques suggère un rôle de "réducteur" de pièges des nano-particules de  $BaAl_2O_4$ . Ces nano-domaines peuvent être, à la fois, capteurs d'impuretés et zones de relaxation pour les contraintes mécaniques qui s'exercent sur la matrice. À l'inverse de la composition stœchiométrique, ces échantillons présentent une augmentation de la concentration de pièges d'un ordre de grandeur lors de l'accroissement de la durée de recuit de 2 heures à 24 heures. On attribue ce phénomène à une diffusion, dans les cristallites, des pièges capturés par les nano-domaines.

### 5.3.2 Exaltation du rendement de scintillation

Le rendement de scintillation peut être décrit comme un processus à trois étapes : l'efficacité de la création des charges et de leur relaxation, l'efficacité de transfert des charges vers les centres de recombinaison, et le rendement quantique des centres luminescences. (Paragraphe 2.3) La très faible variabilité d'intensité de photo-luminescence ainsi que la parfaite similitude des déclins sous excitation UV entre les échantillons permet de considérer le rendement quantique des centres luminescents comme constant quelque-soit la composition de la céramique et la durée de recuit appliquée. Par ailleurs, le facteur de conversion entre l'énergie du rayon ionisant incident et les paires électrons-trous relaxées n'est dépendante que de la largeur de la bande interdite du matériau. Nous pouvons donc le considérer comme constant sur l'ensemble des échantillons. Les fluctuations du rendement de scintillation observées d'un échantillon à l'autre ne peuvent donc être corrélées qu'à l'efficacité de transfert des charges vers les centres de recombinaison, ions  $Eu^{2+}$  dans ce cas.

Cette efficacité de transfert est fortement liée à la présence dans le

matériau de pièges pouvant capturer des charges. Ces niveaux électroniques ralentissent le processus de diffusion de quelques microsecondes pour les plus instables à des durées pratiquement infinies à température ambiante ( $> 10^{19}$  années) pour les niveaux les plus profonds. Ces pièges ont été en partie étudiés par thermoluminescence. (Fig. 5.8) Une comparaison entre l'amplitude des pics dans la gamme 320 à 650 Kelvins et le rendement de scintillation démontre une très bonne corrélation. Or dans cette gamme de température, les pièges électroniques peuvent être considérés comme des centres "tueurs" qui capturent les charges sur de très longues durées, supérieures à plusieurs heures. On peut donc émettre l'hypothèse que ces pièges sont à l'origine des fortes variations de rendement de scintillation observées.

Comme il l'a été démontré dans les précédents chapitres, les pièges électroniques induisent un rendement de scintillation en début d'irradiation moindre que la valeur optimale obtenue après radio-sensibilisation. Dans les cas abordés aux chapitres 3 et 4, la radio-sensibilisation était en grande partie due à des pièges partiellement instables à la température d'irradiation. Dans le cas des céramiques de  $BaAl_4O_7 : Eu^{2+}$ , cette radio-sensibilisation est majoritairement due à des pièges stables. (Fig. 5.9a) & 5.8) La récupération de cet effet mémoire est donc très lente, ainsi il est envisageable de sensibiliser le matériau avant la mesure de son rendement.

Pour cela nous avons développé une séquence de mesure qui permet de coupler radio-sensibilisation sous irradiation X et mesure de rendement de scintillation sous excitation  $\gamma$ . Il s'agit de mesurer le rendement de scintillation après différents temps d'irradiation sur un banc optimisé pour la reproductibilité des mesures afin de s'affranchir des variations induites par d'autres facteurs que la radio-sensibilisation, tel que le positionnement de l'échantillon, la température du détecteur, etc. La méthode de mesure, via une acquisition de chaque événement et un traitement informatique des données, permet de s'affranchir de l'effet de la rémanence lors de la mesure du rendement. Par ailleurs, à l'inverse de la radio-sensibilisation sous X mesurée jusqu'ici, la mesure de cet effet mémoire par excitation  $\gamma$  demande une sensibilisation homogène sur l'ensemble du volume de l'échantillon. Or avec le spectre d'émission des rayons X utilisé, d'énergie moyenne  $\approx 23keV$ , l'essentiel de la dose est déposé sur les quelques premières centaines de micromètres. Afin de favoriser l'homogénéité de la dose, chaque échantillon,

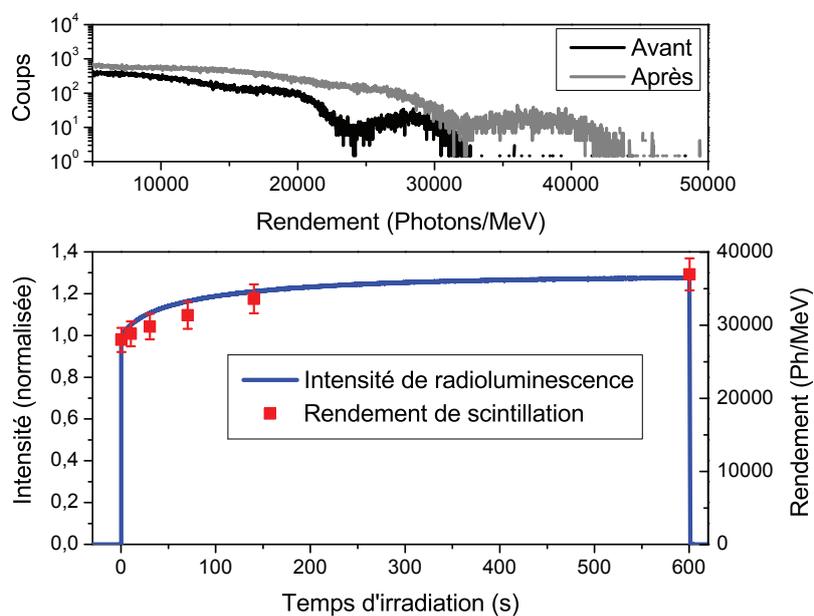
dont l'épaisseur ne dépasse pas le millimètre, a été irradié sur les deux faces. Les mêmes mesures de radio-sensibilisation avec des échantillons de taille plus importante devront passer par l'utilisation de sources de rayonnement bien plus pénétrants.

La figure 5.10a) présente deux spectres d'amplitude de scintillation : le premier avec l'échantillon non-irradié et le second après une irradiation de 600 secondes correspondant à un Gray dans l'air devant l'échantillon. La radio-sensibilisation permet une exaltation du rendement d'environ 30 %. On observe en outre une dégradation de la résolution en énergie probablement due à l'in-homogénéité du dépôt de dose discuté ci-dessus. De plus on observe une bonne corrélation entre la radio-sensibilisation mesurée sous excitation  $\gamma$ , via un décalage du pic photo-électrique, et la radio-sensibilisation mesurée via l'amplitude de luminescence sous irradiation X. (Fig. 5.10b) La faible différence de forme de cette sensibilisation est liée aux pièges instables à température ambiante : ces derniers participent à la radio-sensibilisation mesurée sous X mais sont partiellement dépeuplés lors de la mesure de rendement post-irradiation.

Ces mesures mettent en évidence le rôle clef qu'ont les pièges électroniques dans le rendement de scintillation. La radio-sensibilisation de l'échantillon stœchiométrique recuit 24h, présentant un rendement de scintillation initial de 28 000 Photons/MeV, permet d'obtenir après une irradiation d'un gray dans l'air d'obtenir un rendement similaire au meilleur des échantillons mesurés, soit la céramique de composition  $34aO - 66Al_2O_3$  recuite 2h. Ce résultat est en accord avec la radio-sensibilisation mesurée sous X et présentée sur la figure 5.9a). Les différentes concentrations de pièges observées sur les céramiques étudiées sont donc à l'origine des forte variation de rendement de scintillation mesurées.

## 5.4 Conclusion

En concurrence avec les monocristaux pour de nombreuses applications, tels que les lasers ou les scintillateurs, les céramiques pour l'optique présentent de nombreux avantages : coût de production potentiellement plus faible, mise en forme lors de la croissance, fort taux



**Fig. 5.10** – Pour un échantillon de composition  $33.33\text{BaO} - 66.67\text{Al}_2\text{O}_3$  recuit 24 heures : (a) Histogrammes d'amplitudes de scintillation, ou pulse height spectrum, avant et après une irradiation (rayons X). (b) Comparaison entre la radio-sensibilisation sous rayon X ( $HT = 36 \text{ kV}$ ) et le rendement de scintillation sous excitation  $\gamma$  (source  $^{137}\text{Cs}$ ,  $662 \text{ keV}$ ) après différents temps d'irradiation (rayon X). La courbe de radioluminescence a été normalisée à l'amplitude de radio-luminescence du début d'irradiation ( $t=0\text{s}$ ). L'incertitude a été déduite d'un ensemble de 5 mesures.

de dopage, etc. Cependant seuls des matériaux de symétrie cubique peuvent généralement être synthétisés sous forme de céramiques transparentes. Avec la synthèse de  $BaAl_4O_7$ , l'équipe de Mathieu Allix au laboratoire CEMHTI a démontré la possibilité de synthétiser des céramiques avec des structures cristallines non cubique, complètement cristallisées et transparentes. Ce résultat ouvre la voie à de nombreuses céramiques de différentes compositions dont certaines pourraient offrir de bonnes performances optiques.

Les aluminates de baryum caractérisés dans cette étude présentent des propriétés de scintillation compétitives avec de nombreux scintillateurs commerciaux. Nous nous sommes attachés à la comparaison avec l'iodure de césium dopé thallium en terme de rendement de scintillation, déclin de scintillation et effets mémoire. Le rendement de scintillation, inférieur de 30 % à celui de  $CsI : Tl$ , est compensé par un déclin ne présentant pas, ou peu, de composante lente ainsi que par un niveau de rémanence un ordre de grandeur inférieur. Après la démonstration des bonnes performances de scintillation, il est nécessaire d'envisager la synthèse d'échantillon de grande taille, ce qui passera sans doute par l'utilisation de techniques de céramisation plus classiques, tel que le pressage iso-statique à chaud (*Hot Isostatic Pressing - HIP*).

Par ailleurs, nous avons montré que la perte de rendement de scintillation due aux pièges électroniques stables pouvait être minimisée par une irradiation de sensibilisation préalable à l'utilisation du scintillateur. Cet effet de radio-sensibilisation explique dans le cas de  $BaAl_4O_7$  les fortes variations de rendement de sensibilisation en fonction de la composition et du temps de recuit de chaque échantillon.

Contrairement aux effets mémoire décrit au chapitre 4, la radio-sensibilisation de ces céramiques est stable à température ambiante : l'effet mémoire a alors un impact positif sur les performances de scintillation. Ce procédé de sensibilisation du rendement de scintillation par irradiation X est applicable à d'autres scintillateurs, et particulièrement à ceux utilisés à basse température.

## CHAPITRE 6

CONCLUSION

- 
- 6.1 Explorer la compétition entre les centres luminescents et les pièges via le matériau  $YPO_4 : Ce, Nd$  et le développement du modèle mathématique . . . . . 118
  - 6.2 Comprendre, analyser, puis réduire l'impact des effets mémoire du scintillateur  $CsI : Tl$  . . . . . 119
  - 6.3 Utiliser la radio-sensibilisation pour exalter le rendement de scintillation . . . . . 120
  - 6.4 Perspectives . . . . . 120
-

### 6.1 Explorer la compétition entre les centres luminescents et les pièges via le matériau $YPO_4$ : $Ce, Nd$ et le développement du modèle mathématique

Des phosphates d'yttrium, co-dopés cérium & néodyme, ont été utilisés comme matériau étalon afin de décrire, via un modèle simple, le profil temporel de la radio-sensibilisation et de la rémanence. Ce matériau possède les caractéristiques requises pour développer un modèle mathématique. En effet, les rôles de centres luminescents et de pièges sont joués, respectivement, par le cérium et le néodyme dont les concentrations sont contrôlées lors de la synthèse des échantillons. La concentration en pièges liés au néodyme peut donc être prédominante sur celles des autres pièges présents dans le matériau et être modifiée. En s'appuyant sur les résultats expérimentaux issus de l'étude des effets mémoire et de la thermoluminescence de ces phosphates, nous avons développé un modèle basé sur des équations de population.

Une partie des paramètres nécessaires à la résolution de ces équations proviennent des données expérimentales. Grâce à l'étude de la thermoluminescence des échantillons, la profondeur énergétique des pièges, leur facteur de fréquence d'échappement, ainsi que leur concentration relative, sont accessibles. Mais les coefficients de transition entre la bande de valence, et/ou de conduction, et les différents niveaux disponibles, pièges et centres de recombinaison, demeurent inaccessibles expérimentalement. Un ajustement numérique a permis de montrer que seul le rapport entre ces coefficients joue un rôle dans la compétition.

Ce modèle mathématique autorise de très bonnes simulations des effets mémoire dans  $YPO_4$  :  $Ce, Nd$ . Et les termes de la compétition entre les centres de recombinaison radiatifs et les pièges ont été identifiés. Cependant nous avons mis en évidence certaines limites à ce modèle pour les matériaux qui présentent des singularités, tels qu'un transfert de charge par effet tunnel.

## 6.2 Comprendre, analyser, puis réduire l'impact des effets mémoire du scintillateur *CsI : Tl*

L'iodure de césium dopé thallium est un matériau bien connu et largement utilisé dans de nombreuses applications où un scintillateur est nécessaire. A ce titre les cristaux offrent de très bonnes performances, y compris en terme d'effet mémoire : la concentration en pièges y est très réduite. Cependant on observe une radio-sensibilisation de quelques pourcent à température ambiante.

Nous nous sommes, dans un premier temps, consacrés à identifier les pièges qui jouent un rôle significatif dans ces effets mémoire à température ambiante; nous les avons caractérisés via une étude de la thermoluminescence. Un développement du modèle présenté au chapitre 3 a été utilisé pour simuler les effets mémoire dans *CsI : Tl*.

Dans un second temps, nous avons exploré différentes méthodes permettant de réduire l'impact des effets mémoire. Une diminution de la concentration en piège est bien entendu envisageable, mais nous ne nous y sommes pas attardé car c'est un processus en cours depuis de nombreuses années sur ce matériau avec un succès mitigé. De plus, il est toujours extrêmement difficile, et très onéreux, d'obtenir des matières premières ultra pures. Ainsi nous avons démontré que d'autres stratégies pour la réduction des effets mémoires pouvaient être mises en place. Les simulations développées ont permis de montrer que l'ajout d'un piège stable à température ambiante, avec une concentration similaire à celle du dopant, était en mesure de modifier l'équilibre électronique dans le matériau jusqu'à réduire l'impact des effets mémoire. Bien sûr ce piège conduit à une très forte radio-sensibilisation, mais celle-ci peut être éliminée par une irradiation préalable à toute utilisation du scintillateur. Cette stratégie pourrait être mise en place via l'ajout de co-dopants dans le matériau et pourrait permettre une réduction d'un à deux ordres de grandeur des effets mémoire. Par ailleurs, d'autres approches afin de réduire l'impact de ces effets ont été étudiées; il s'agit de la stimulation optique des pièges. Deux alternatives, concurrentes, sont possibles : le dépiégeage optique qui va permettre une récupération plus rapide des effets mémoire ou, au contraire, un piège de charges photo-induit afin de garder une majorité de pièges pleins entre deux irradiations. Nous avons démontré que ces deux techniques pouvaient être applicables. Cependant les puissances lumineuses

requis pour obtenir l'effet désiré sont importantes, particulièrement pour la photo-stimulation dans l'infrarouge, et peuvent être une limite pour les applications.

### 6.3 Utiliser la radio-sensibilisation pour exalter le rendement de scintillation

La mise en évidence des bonnes propriétés de scintillation des aluminates de baryum,  $BaAl_4O_7 : Eu^{2+}$ , est un résultat intéressant à plusieurs titres : il montre que de nouveaux matériaux scintillateurs peuvent encore être découverts, et il permet de mettre en avant les céramiques en lieu et place des cristaux, chers et contraignants à produire. De plus, ces céramiques présentent des singularités intéressantes dans le cadre de l'étude des effets mémoire. En effet, de faibles variations dans leur composition et/ou leur temps de recuit conduisent à de très fortes fluctuations de la concentration en pièges. Et cela sans en changer leur distribution énergétique, ni modifier les autres caractéristiques de scintillation.

Nous avons utilisé cette particularité afin de démontrer la possibilité d'une exaltation du rendement de scintillation via une irradiation homogène d'un scintillateur. En effet, les pièges stables à température ambiante dans ces céramiques sont, comme les autres pièges, en compétition avec les centres luminescents. Or leur stabilité ne permet pas aux charges de s'échapper. Ils participent donc à l'extinction de la luminescence. Une fois la population de charges dans ces pièges à l'équilibre, soit après l'absorption d'une dose suffisamment importante, le rendement de luminescence est équivalent à un échantillon ne présentant pas ces pièges à hautes températures.

### 6.4 Perspectives

Les méthodes de caractérisation des effets mémoire mises en œuvre, et particulièrement celle présentée sur la figure 4.4, sont en mesure d'offrir une réponse rapide pour l'identification des pièges à l'origine de la radio-sensibilisation dans un scintillateur.

Par ailleurs, le modèle développé est une base sur laquelle nous pouvons envisager différents développements. Ainsi, le facteur d'excitation directe pourrait être expliqué par la prise en compte des inhomogénéités d'excitation, liées à l'énergie des particules incidentes. De même, les différents effets tunnel, pièges à trous, voir photo-stimulation, pourraient être ajoutés afin de décrire des systèmes et des situations plus complexes.

Cependant, ces simulations ont d'ores et déjà permis de suggérer l'ajout de pièges stables à température ambiante pour la réduction des effets mémoire. Ce travail de simulation doit être approfondi sur d'autres matériaux que  $CsI : Tl$ , et des solutions de co-dopages devront être envisagées pour les matériaux d'intérêt.

Enfin, la radio-sensibilisation du rendement de sensibilisation, démontré sur les céramiques de  $BaAl_4O_7 : Eu^{2+}$ , pourrait être une voie d'amélioration du rendement de certains scintillateurs utilisés en comptage d'événements. La difficulté sera l'identification de ces scintillateurs, ainsi que l'utilisation de méthodes permettant de minimiser les inhomogénéités issues de l'irradiation. Pour cela nous pourrions tirer parti des outils utilisés en radiothérapie, telle que la radiothérapie conformationnelle.



## CHAPITRE 7

## BIBLIOGRAPHIE

### Références

- Alahrache, S., Allix, M., Matzen, G., Millot, F., Licheron, M., Cardinal, T., ... Al, S. (2013, June). *Verres, vitroceramiques et ceramiques d'aluminates transparents*. (WO Patent App. PCT/EP2012/074,171)
- Allix, M., Alahrache, S., Fayon, F., Suchomel, M., Porcher, F., Cardinal, T., & Matzen, G. (2012). Highly transparent  $BaAl_4O_7$  polycrystalline ceramic obtained by full crystallization from glass. *Advanced Materials*, *24*, 5570-5575.
- Bartram, R., Lempicki, A., Kappers, L., & Hamilton, D. (2004, MAR). Hole traps in  $Lu_2O_3 : Eu$  ceramic scintillators. II. Radioluminescence and thermoluminescence. *Journal of Luminescence*, *106*(2), 169-176.
- Becquerel, H. (1896). Sur les radiations invisibles émises par les corps phosphorescents. *Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, 501-502.
- Belsky, A., Ivanovskikh, K., Vasilev, A., Joubert, M., & Dujardin, C. (2013). Estimation of the electron thermalization length in ionic materials. *Journal of Physical Chemistry Letter*, *4*, 3534-3538.
- Belsky, A., Vasilev, A., Mikhailin, V., Gektin, A., Martin, P., Pedrini, C., & Bouttet, D. (1994). Experimental study of the excitation

- threshold of fast intrinsic luminescence of CsI. *Physical Review B*, 49, 13197-13200.
- Belsky, A. N., & Krupa, J. C. (1999). Luminescence excitation mechanisms of rare earth doped phosphors in the VUV range. *Displays*, 19, 185 - 196.
- Birch, R., Marshall, M., & Ardran, G. (1979). *Catalogue of spectral data for diagnostic X-rays*. Hospital Physicists' Association.
- Bizarri, G., & Dorenbos, P. (2007). Charge carrier and exciton dynamics in  $LaBr_3 : Ce^{3+}$  scintillators : Experiment and model. *Physical Review B*, 75, 184302.
- Bizarri, G., Moses, W., Singh, J., Vasilev, A., & Williams, R. (2009). An analytical model of nonproportional scintillator light yield in terms of recombination rates. *Journal of Applied Physics*, 105, 044507.
- Blasse, G. (1994). *Luminescent materials*. Springer-Verlag.
- Bos, A. J. J., Dorenbos, P., Bessiere, A., Lecointre, A., Bedu, M., Bettinelli, M., & Piccinelli, F. (2011). Study of TL glow curves of  $YPO_4$  double doped with lanthanide ions. *Radiation Measurements*, 46, 1410-1416.
- Botter-Jensen, L., McKeever, S., & Wintle, A. (2003). *Optically stimulated luminescence dosimetry* (Elsevier, Ed.).
- Brecher, C., Bartram, R., & Lempicki, A. (2004, MAR). Hole traps in  $Lu_2O_3 : Eu$  ceramic scintillators. I. Persistent afterglow. *Journal of Luminescence*, 106(2), 159-168.
- Bulin, A., Vasil'ev, A., Belsky, A., Amans, D., Ledoux, G., & Dujardin, C. (2015). Modelling energy deposition in nanoscintillators to predict the efficiency of the X-ray-induced photodynamic effect. *Nanoscale*, 7, 5744-5751.
- Cecilia, A., Rack, A., Pelliccia, D., Douissard, P.-A., Martin, T., Couchaud, M., ... Baumbach, T. (2009). Studies of LSO :Tb radio-luminescence properties using white beam hard X-ray synchrotron irradiation. *Radiation Effects & Defects in Solids*, 164, 517-522.
- Chen, R. (1976). Methods for kinetic analysis of thermally stimulated processes. *Journal of Materials Science*, 11, 1521-1541.
- Chen, R., & Winer, S. (1970). Effects of various heating rates on glow curves. *Journal of Applied Physics*, 41, 5227-5232.
- Chowdhury, H., Watts, S., Imrie, D., McKemey, A., & Holmes-Siedle, A. (1999). Studies of radiation tolerance and optical absorption bands of CsI(Tl) crystals. *Nuclear Instruments and Methods in*

- Physics Research A*, 432, 147-156.
- Chowdhury, M., Holmes-Siedle, A., McKemey, A., Watts, S., & Imrie, D. (1998). Radiation effects in CsI(Tl) crystals from a controlled growth process. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res.*, 413, 471-474.
- Clabau, F. (2005). *Phosphorescence : Mécanismes et nouveaux matériaux* (Thèse de doctorat non publiée). Université de Nantes.
- Crookes, W. (1878). On the illumination of lines of molecular pressure, and the trajectory of molecules. *Philos. Trans. R. Soc.*, 170, 135-164.
- Danevich, F., Kobychiev, V., Kobychiev, R., Kraus, H., Mikhailik, V., Mokina, V., & Solsky, M. (2014). Impact of geometry on light collection efficiency of scintillation detectors for cryogenic rare event searches. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 336, 26-30.
- de Haas, J., & Dorenbos, P. (2008). Advances in yield calibration of scintillators. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 55, 1086-1092.
- Dell'Orto, E., Fasoli, M., Ren, G., & Vedda, A. (2013). Defect-driven radioluminescence sensitization in scintillators : The case of  $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  : Pr. *J. Phys. Chem. C*, 117, 20201-10108.
- Derdzian, M., Ovanesyan, K., Petrosyan, A., Belsky, A., Dujardin, C., Pedrini, C., ... Pauwels, K. (2012). Radiation hardness of LuAG :Ce and LuAG :Pr scintillator crystals. *Journal of Crystal Growth*, 361, 212-216.
- Derenzo, E., Weber, M., Bourret-Courchesne, E., & Klintonberg, M. (2003). The quest for the ideal inorganic scintillator. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 505, 111-117.
- Dorenbos, P., Bos, A., & Poolton, N. (2010). Carrier recombination processes and divalent lanthanide spectroscopy in  $\text{YPO}_4$  :  $\text{Ce}^{3+}$ ;  $\text{L}^{3+}$  ( $L = \text{Sm}, \text{Dy}, \text{Tm}$ ). *Physical Review B*, 82, 195127.
- Dorenbos, P., Bos, A., & Poolton, N. (2011). Electron transfer processes in double lanthanide activated  $\text{YPO}_4$ . *Optical Materials*, 33, 1019-1023.
- Dorenbos, P., de Haas, J., & van Eijk, C. (1995). Non-proportionality in the scintillation response and the energy resolution obtainable with scintillation crystals. *IEEE Transactions On Nuclear Science*, 42, 2190.
- Dujardin, C., Pedrini, C., Blanc, W., Gacon, J., van't Spijker, J., Frijns, O., ... Petrosyan, A. (1998). Optical and scintillation properties

- of large  $\text{LuAlO}_3 : \text{Ce}^{3+}$  crystals. *J. Phys. : Condens. Matter*, *10*, 3061-3073.
- Fasoli, M., Chiodini, N., Lauria, A., Moretti, F., & Vedda, A. (2007). Effect of deep traps on the optical properties of  $\text{Tb}^{3+}$  doped sol-gel silica. *Phys. Status Solidi C*, *4*, 1056-1059.
- Grabmaier, B. (1984). Crystal scintillators. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, *NS-31*, 372.
- Gridin, S. (2014). *Channels of energy loss and relaxation in CsI :A (A= Tl, In) scintillation crystals* (Thèse de doctorat non publiée). Université Claude Bernard Lyon 1.
- Gridin, S., Belsky, A., Shiran, N., & Gektin, A. (2014). Channels of energy losses and relaxation in CsI :A scintillators (A= Tl, In). *IEEE Transactions On Nuclear Science*, *61*, 246.
- Iwanowska, J., Swiderski, L., Szczesniak, T., Sibczynski, P., Moszynski, M., Grodzicka, M., ... Yoshikawa, A. (2013). Performance of cerium-doped  $\text{Gd}_3\text{Al}_2\text{Ga}_3\text{O}_{12}(\text{GAGG} : \text{Ce})$  scintillator in gamma-ray spectrometry. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, *712*, 34-40.
- Kerisit, S., Rosso, K., & Cannon, B. (2008). Kinetic monte carlo model of scintillation mechanisms in CsI and CsI(Tl). *IEEE Transactions On Nuclear Science*, *55*, 1251.
- Kirkin, R., Mikhailin, V., & Vasil'ev, A. (2012). Recombination of correlated electron-hole pairs with account of hot capture with emission of optical phonons. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, *59*, 2057-2064.
- Klein, O., & Nishina, Y. (1929). Über die streuung von strahlung durch freie elektronen nach der neuen relativistischen quantendynamik von dirac. *Zeitschrift fur Physik*, *52*, 853-868.
- Kononets, V., Benamara, O., Patton, G., Dujardin, C., Gridin, S., Belsky, A., ... Lebbou, K. (2015). Growth of Ce-doped LGSO fiber-shaped crystals by the micropulling down technique. *Journal of Crystal Growth*, *412*, 95-102.
- Krishnan, S., Felten, J. J., Rix, J., Weber, J. K. R., Nordine, P. C., Beno, M. A., ... Price, D. L. (1997). Levitation apparatus for structural studies of high temperature liquids using synchrotron radiation. *Rev. Sci. Instrum.*, *68*, 3512-3518.
- Lamatsch, H., Rossel, J., & Saurer, E. (1970). Localized and self-trapped excitons in CsI. *phys. stat. sol.*, *41*, 605.
- Lecointre, A., Bessiere, A., Bos, A. J. J., Dorenbos, P., Viana, B., & Jaquart, S. (2011). Designing a red persistent lumines-

- cence phosphor : The example of  $YPO_4 : Pr^{3+}, Ln^{3+}$  ( $Ln = Nd, Er, Ho, Dy$ ). *J. Phys. Chem. C*, 115, 4217 - 4227.
- Lecoq, P. (2006). *Inorganic scintillators for detector systems : Physical principles and crystal engineering*. Springer.
- Lecoq, P., Dafinei, I., Auffray, E., Schneegans, M., Korzhik, M., Missevitch, O., ... Ligun, V. (1995). Lead tungstate ( $PbWO_4$ ) scintillators for LHC EM calorimetry. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section A - Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment*, 365, 291-298.
- Lempicki, A., Brecher, C., Szupryczynski, P., Lingertat, H., Nagarkar, V., Tipnis, S., & Miller, S. (2002). A new lutetia-based ceramic scintillator for X-ray imaging. *Nuclear Instrument & Methods in Physics Research SECTION A - Accelerators Spectrometers and Associated Equipment*, 48, 579-590.
- Lempicki, A., Wojtowicz, A., & Berman, E. (1993). Fundamental limits of scintillator performance. *Nucl. Inst. Meth.*, A333, 304.
- Li, Q., Grim, J., Williams, R., Bizarri, G., & Moses, W. W. (2011). A transport-based model of material trends in nonproportionality of scintillators. *Journal of Applied Physics*, 109, 123716.
- Li, Q., Lu, X., & Williams, R. (2014). Toward a user's toolkit for modeling scintillator nonproportionality and light yield. *Proc. of SPIE*, 9213, 0K-1.
- Makhov, V. N., Kirikova, N. Y., Kirm, M., Krupa, J. C., Liblik, P., Lushchik, A., ... Zimmerer, G. (2002). Luminescence properties of  $YPO_4 : Nd^{3+}$  : a promising VUV scintillator. *Material. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, 486, 437-442.
- McKeever, S. (1985). *Thermoluminescence of solids* (C. U. Press, Ed.).
- Mihokova, E., Fasoli, M., Moretti, F., Nikl, M., Jary, V., Ren, G., & Vedda, A. (2012). Defect states in  $Pr^{3+}$  doped lutetium pyrosilicate. *Optical Materials*, 34, 872.
- Moretti, F., Patton, G., Belsky, A., Fasoli, M., Vedda, A., Trevisani, M., ... Dujardin, C. (2014). Radioluminescence sensitization in scintillators and phosphors : Trap engineering and modeling. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118, 9670-9676.
- Moses, W. (2002). Current trends in scintillator detectors and materials. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section A - Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment*, 487, 123-128.
- Moses, W., Derenzo, S., & Budinger, T. (1994). Pet detector modules based on novel detector technologies. *Nuclear Instruments & Me-*

- thods in Physics Research Section A - Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment*, 353, 189-194.
- Moszynski, M., Kapusta, M., Mayhugh, M., Wolski, D., & Flyckt, S. (1997). Absolute light output of scintillators. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 44.
- Nagarkar, V., Gaysinskiy, V., Ovechkina, E., Thacker, S., Miller, S., Brecher, C., & Lempicki, A. (2007). Suppression of afterglow in CsI(Tl) by codoping with  $\text{Eu}^{2+}$ : Fabrication of microcolumnar films for high-resolution high-speed imaging. *IEEE Transactions On Nuclear Science*, 54, 1378.
- Nagirnyi, V., Zazubovich, S., Zepelin, V., Nikl, M., & Pazzi, G. (1994). A new model for the visible emission of the CsI :Tl crystal. *Chemical Physics Letters*, 227, 533-538.
- Nakazawa, E., & Shiga, F. (1977). Vacuum ultraviolet luminescence-excitation spectra of  $\text{RPO}_4 : \text{Eu}^{3+}$  (R = Y, La, Gd and Lu). *Journal of Luminescence*, 15, 255-259.
- Nikl, M. (2005). Energy transfer phenomena in the luminescence of wide band-gap scintillators. *Physica Status Solidi A*, 202, 201-206.
- Papadopoulos, L. (1997). Rise time of scintillation emission in inorganic and organic scintillators. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 401, 322-328.
- Patton, G., Moretti, F., Belsky, A., Al Saghir, K., Chenu, S., Matzen, G., ... Dujardin, C. (2014). Light yield sensitization by X-ray irradiation of the  $\text{BaAl}_4\text{O}_7 : \text{Eu}^{2+}$  ceramic scintillator obtained by full crystallization of glass. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16, 24824-24829.
- Payne, S. A., Moses, W., Sheets, S., Ahle, L., Cherepy, N. J., Sturm, B., ... Choong, W.-S. (2011). Nonproportionality of scintillator detectors: Theory and experiment. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 58, 3392-3402.
- Peng, M., Pei, Z., Hong, G., & Su, Q. (2003). The reduction of  $\text{Eu}^{3+}$  to  $\text{Eu}^{2+}$  in  $\text{BaMgSiO}_4 : \text{Eu}$  prepared in air and the luminescence of  $\text{BaMgSiO}_4 : \text{Eu}$  phosphor. *Journal of Materials Chemistry of Materials*, 13, 1202-1205.
- Polf, J., Yukihiro, E., Akselrod, M., & McKeever, S. (2004). Real-time luminescence from  $\text{Al}_2\text{O}_3$  fiber dosimeters. *Radiation Measurements*, 38, 227-240.
- Poolton, N., Bos, A., Jones, G., & Dorenbos, P. (2010). Probing electron transfer processes in  $\text{YPO}_4 : \text{Ce}, \text{Sm}$  by combined synchrotron

- laser excitation spectroscopy. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 22.
- Poolton, N., Bos, A., Wallinga, J., deHaas, J., Dorenbos, P., deVries, L., ... Drozdowski, W. (2010). Non-resonant X-ray / laser interaction spectroscopy as a method for assessing charge competition, trapping and luminescence efficiency in wide band-gap materials. *Journal of Luminescence*, 130, 1404.
- Randall, J. T., & Wilkins, M. H. F. (1945). Phosphorescence and electron traps. I. The study of trap distributions. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 184, 365-389.
- Rezende, M. V. d. S., Montes, P. J. R., Soares, F. M. d. S., dos Santos, C., & Valerio, M. E. G. (2013). Influence of co-dopant in the europium reduction in  $SrAl_2O_4$  host. *Journal of Synchrotron Radiation*, 21, 143-148.
- Rodnyi, P. (1997). *Physical processes in inorganic scintillators*. CRC Press.
- Rodriguez, M., Denis, G., Akselrod, M., Underwood, T., & Yukihiro, E. (2011). Thermoluminescence, optically stimulated luminescence and radioluminescence properties of  $Al_2O_3 : C, Mg$ . *Radiation Measurements*, 46, 1469-1473.
- Röntgen, W. C. (1898). Ueber eine neue art von strahlen. *Annalen der Physik*, 300, 12-17.
- Savon, A., Spassky, D., Vasilev, A., & Mikhailin, V. (2012). Numerical simulation of energy relaxation processes in a  $ZnMoO_4$  single crystal. *Optics and Spectroscopy*, 112, 72-78.
- Shiran, N., Gektin, A., Vasyukov, S., Tkachenko, S., & Sofronov, D. (2011). Afterglow suppression in CsI crystal by  $Eu^{2+}$  doping. *Functional Materials*, 18, 438.
- Song, K. S., & Williams, R. T. (1993). Self-trapped excitons. *Springer Series in Solid-State Sciences*, 105.
- Van den Eeckhout, K., Bos, A., Poelman, D., & Smet, P. (2013). Revealing trap depth distributions in persistent phosphors. *Physical Review B*, 87, 045126.
- van Loef, E. V., Higgins, W. M., Glodo, J., Brecher, C., Lempicki, A., Venkataramani, V., ... Shah, K. S. (2007). Scintillation properties of  $SrHfO_3 : Ce^{3+}$  and  $BaHfO_3 : Ce^{3+}$  ceramics. *IEEE Transactions on Nuclear Sciences*, 54, 741-743.
- Vasilev, A. N. (1996). Polarization approximation for electron cascade in insulators after high-energy excitation. *Nuclear Instruments &*

- Methods in Physics Research B*, 107, 165-171.
- Vasilev, A. N. (2000). Relaxation of hot electronic excitations in scintillators : Account for scattering, track effects, complicated electronic structure. In *Proceedings of the 5th international conference on inorganic scintillators and their applications (scint99)*.
- Vasilev, A. N. (2008). From luminescence non-linearity to scintillation non-proportionality. *IEEE Transactions On Nuclear Science*, 55, 1054.
- Wieczorek, H., & Overdick, O. (1999). Afterglow and hysteresis in CsI :Tl. In *Proceedings of the 5th international conference on inorganic scintillators and their applications (SCINT99)*.
- Williams, R., Grim, J., Li, Q., Ucer, K., & Moses, W. (2011). Excitation density, diffusion-drift, and proportionality in scintillators. *Phys. Status Solidi B*, 248, 426-438.
- Winborne, D., Nordine, P., Rosner, D., & Marley, N. (1976). *Metall. Mater. Trans. B*, 7, 711-713.
- Yanagida, T., Roh, T., Takahashi, H., Hirakuri, S., Kokubun, M., Makishima, K., . . . Ito, T. (2007, AUG 21). Improvement of ceramic YAG(Ce) scintillators to  $(Y\text{Gd})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}(\text{Ce})$  for gamma-ray detectors. *Nuclear Instrument & Methods in Physics Research SECTION A - Accelerators Spectrometers and Associated Equipment*, 579(1), 23-26.



## Résumé

L'intérêt des matériaux scintillateurs est la conversion de rayonnements de hautes énergies (particule  $\gamma$ , particules  $\alpha$ , électrons,...) en photons de basse énergie détectables par les photo-détecteurs habituels. Ils sont utilisés dans de nombreuses applications : recherche en physique des hautes énergies, spectrométrie gamma pour la recherche ou la radioprotection, imagerie médicale ou technique, ainsi que pour la sécurité intérieure.

Les propriétés de scintillation de ce type de matériau sont dépendantes de l'historique d'irradiation. Ce comportement, appelé effets mémoire, influe directement sur les performances des instruments utilisant ces matériaux. Trois effets mémoire différents peuvent être distingués : le vieillissement qui est une diminution du rendement de scintillation après une absorption de rayonnements ionisants, la rémanence qui est la persistance de l'émission lumineuse après la fin de l'excitation, et enfin la radio-sensibilisation qui est une augmentation, temporaire ou non, du rendement de scintillation en fonction de la dose absorbée par le scintillateur.

Ce travail s'attache principalement à la compréhension du phénomène de radio-sensibilisation et à la rémanence dans les scintillateurs. Un matériau modèle,  $YPO_4 : Ce, Nd$ , a été utilisé afin de mettre en évidence la corrélation entre les pièges électroniques présents dans le matériau et les effets mémoire. Une fois ce lien mis en évidence, une étude sur un matériau commercial largement utilisé dans de nombreuses applications, l'iodure de césium dopé thallium, a été menée. Sur la base de mesures de thermoluminescence, un modèle numérique a été développé afin de simuler les effets mémoire dans ces matériaux, puis de prédire leurs comportements en cas de modification des pièges électroniques. Par ailleurs, des méthodes de réduction des effets mémoire ont été étudiées via l'introduction de nouveaux pièges aux caractéristiques précises ou via la stimulation optique du matériau en parallèle de son irradiation. Enfin, le rôle de la radio-sensibilisation sur le rendement de scintillation sous excitation gamma a été mis en évidence sur des céramiques de  $BaAl_4O_7 : Eu^{2+}$ . Ces résultats suggèrent une voie d'amélioration des performances de certains scintillateurs par l'exaltation de rendement via une irradiation préalable.

**Mots-clés** : Scintillateur, Radio-luminescence, Rendement de scintillation, Pièges électroniques, Thermoluminescence, Population de charges.

## Summary

The interest of scintillating materials is the conversion of high energy radiations ( $\gamma$  or  $\alpha$  particles, electrons, ...) in low energy photons detectable by usual photo-detectors. They are used in many applications : research in high energy physics, gamma spectrometry for research or radiation protection, medical and technical X-ray imaging, as well as for homeland security.

The scintillation properties of this materials is dependent on the history of irradiation. This behavior, called memory effect, directly affects the performance of instruments using these materials. Three different memory effects can be distinguished : aging is a decrease in the scintillation yield after an absorption of ionizing radiation, the afterglow is the persistence of light emission after excitation, and finally radio-sensitization which is an increase of scintillation yield depending on the dose absorbed by the scintillator.

This work mainly focus on the understanding of radio-sensitization phenomenon and afterglow in the scintillators. A model material,  $YPO_4 : Ce, Nd$ , was used to highlight the correlation between charges carrier traps present in the material and memory effects. Once this link is highlighted, a study of a commercial material widely used in many applications, thallium doped cesium iodide, was lead. Based on thermoluminescence measures, a numerical model was developed to simulate the memory effects in these materials and to predict their behavior in case of modification of charge carrier traps. Furthermore, several methods to reduce memory effects were investigated through the introduction of new traps with specific characteristics or through optical stimulation of the material in parallel to its irradiation. Finally, the role of radio-sensitization in the scintillation efficiency under gamma excitation was highlighted on  $BaAl_4O_7 : Eu^{2+}$  ceramics. These results suggest a way to improve performance of some scintillating performance by the exaltation via prior irradiation.

**Keywords** : Scintillator, Radio-luminescence, Light Yield, Thermoluminescence, Charges Carriers, Traps.

