



**HAL**  
open science

# ÉTUDES SPECTROSCOPIQUES DES VERRES IRRADIÉS : APPLICATION EN DOSIMÉTRIE NUCLÉAIRE

Kh. Farah

► **To cite this version:**

Kh. Farah. ÉTUDES SPECTROSCOPIQUES DES VERRES IRRADIÉS : APPLICATION EN DOSIMÉTRIE NUCLÉAIRE. Instrumentations et Détecteurs [physics.ins-det]. Université de Monastir (Tunisie), 2009. Français. NNT: . tel-02092744

**HAL Id: tel-02092744**

**<https://theses.hal.science/tel-02092744>**

Submitted on 8 Apr 2019

**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.

Public Domain

UNIVERSITE DE MONASTIR  
FACULTE DES SCIENCES DE MONASTIR

# THESE DE DOCTORAT

*Discipline*

## PHYSIQUE

*Khaled FARAH*

**ÉTUDES SPECTROSCOPIQUES DES VERRES IRRADIES :  
APPLICATION EN DOSIMETRIE NUCLEAIRE**

*Soutenue le 10 Mars 2010 devant le Jury composé de :*

**Mme Rachida SRIDI**

**Président de Jury, Rapporteur**

**M. Halim SGHAIER**

**Rapporteur**

**M. Nebil Ben NESSIB**

**Examineur**

**M. Lotfi BEJI**

**Examineur**

**M. Bruno BOIZOT**

**Invité**

**M. Hafedh Ben OUADA**

**Directeur de thèse**

## Remerciements

*Cette thèse a été réalisée au Laboratoire de Radiotraitement et au Laboratoire de Dosimétrie des Rayonnements Ionisants du Centre National des Sciences et Technologie Nucléaires (CNSTN), Sidi-Thabet. Je tiens à remercier M. Adel Trabelsi le Directeur Général du CNSTN et M. Mokhtar Kraiem le Sous-Directeur des Rayonnements Ionisants au CNSTN.*

*Mes plus sincères remerciements vont à mon Directeur de thèse, Monsieur Hafedh Ben Ouada, Professeur à la Faculté des Sciences de Monastir, pour la confiance qu'il m'a accordée tout au long de ce travail. Son expérience et ses grandes compétences autant pédagogiques que scientifiques ont permis l'accomplissement de ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de toute ma reconnaissance pour le temps et l'attention qu'il m'a accordé tout au long de ces années.*

*J'adresse également mes vives remerciements à M. Bruno Boizot pour l'accueil qu'il m'a réservé au Laboratoire des Solides Irradiés à l'école polytechnique, Palaiseau et pour m'avoir fait profiter de sa compétence dans le domaine des verres irradiés et la spectroscopie RPE et pour avoir participé à ce travail de son début à son achèvement en faisant partie de ce Jury.*

*Je remercie Madame Rachida Sridi, Professeur à la Faculté des Sciences de Monastir, pour l'intérêt qu'elle a voulu porter à ce travail en acceptant d'en être rapporteur et pour m'avoir fait l'honneur de tenir la présidence du jury de thèse.*

*J'exprime ma reconnaissance à M. Halim Sghaier, Maître de Conférence à l'Institut Supérieur d'Informatique et de Mathématique de Monastir, d'avoir accepté d'être rapporteur de mon travail de thèse et d'avoir donné son point de vue et ses conseils.*

*Je désire témoigner ma respectueuse gratitude à M. Nabil Ben Nessib, Professeur à l'Institut National des Sciences Appliquées et de Technologie de Tunis, et à M. Lotfi Béji, Professeur à la Faculté des Sciences de Monastir pour avoir accepté de participer à ce jury.*

*Je tiens à remercier tous les membres de l'équipe du Laboratoire de Radiotraitement et du Laboratoire de Dosimétrie des Rayonnements Ionisants pour leur encouragement et leur soutien moral ainsi que pour l'ambiance amicale.*

# Table des matières

<b>Introduction Générale</b>	1
<b>Chapitre 1 : Rayonnements Ionisants et Matière</b>	4
1.1. Introduction	4
1.2. Les différents types de rayonnement	4
1.3. Interaction des rayonnements ionisants avec la matière	5
1.3.1. Les aspects physiques d'absorption du rayonnement	5
1.3.1.1. Cas des photons	5
1.3.1.2. Cas des électrons	6
1.3.2. Distribution de dose en profondeur	7
1.3.2.1. Cas des photons	7
1.3.2.2. Cas des électrons	9
1.3.3. Equilibre électronique	10
1.4. Grandeurs et unités dosimétriques	11
1.4.1. Dose absorbée	11
1.4.2. Débit de dose absorbée	12
1.4.3. Coefficient massique de transfert d'énergie	12
1.4.4. Coefficient massique d'absorption d'énergie	13
1.4.5. Pouvoir massique total de ralentissement	13
1.4.6. Autre expression du Pouvoir massique total de ralentissement	13
1.5. Défauts d'irradiation dans les solides	14
1.5.1. Défauts ponctuels	14
1.5.2.1. Les processus de collisions	14
1.5.2.2. Les processus de radiolyse	15
1.6. Défauts d'irradiation dans les verres de silice	16
1.6.1. Structure de la silice amorphe	16
1.6.2. Processus de création de défauts dans les verres de silice	17
1.6.3. Les principaux défauts induits par irradiation	19

1.6.3.1. Cas de la silice amorphe	19
1.6.3.1.1. Les Excitons	19
1.6.3.1.2. Le centre E'	20
1.6.3.1.3. Le centre NBOHC	20
1.6.3.1.4. Le centre peroxyde radicalaire (PR)	21
1.6.3.2. Cas des silicates	21
<b>Chapitre 2 : Matériels et méthodes expérimentales</b>	<b>27</b>
2.1. Matériels	27
2.1.1. Les verres	27
2.1.2. Équipements d'analyse par activation prompt gamma	28
2.1.3. Dopage du verre par la technique d'échange ionique	30
2.1.4. Les spectrophotomètres	30
2.1.5. Le spectromètre à Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)	31
2.1.6. Les installations d'irradiation	31
2.1.6.1. L'installation pilote de radiotraitement au Co-60 du CNSTN	31
2.1.6.2. L'irradiateur auto-protégé au Co - 60 du CNSTN	32
2.1.6.3. L'accélérateur du type Van de Graaff	33
2.2. Méthodes expérimentales	33
2.2.1. Analyse par Activation Prompt Gamma	33
2.2.2. Spectroscopie optique en absorption	34
2.2.3. Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)	34
2.2.3.1. Principes de la résonance paramagnétique électronique	36
2.2.3.2. Conditions de Résonance	37
2.2.3.3. Spectres RPE	37
2.2.3.3.1. Centres paramagnétiques	37
2.2.3.3.2. Facteur g (position de la raie)	39
2.2.3.3.3. Structure hyperfine	39
2.2.3.3.4. Structure fine	39
2.2.3.3.5. Anisotropie	39
2.2.3.3.6. Forme et largeur de raie	40

2.2.3.3.7. Intensité du signal RPE	40
2.2.3.3.8. Signal détecté	40
2.2.3.4. RPE des espèces d'argent dans les verres	42
<b>Chapitre 3 : Etudes spectroscopiques des verres irradiés</b>	<b>45</b>
3.1. Spectroscopie optique en absorption	45
3.1.1. Introduction	45
3.1.2. Effet de la dose d'irradiation	45
3.1.2.1. Spectre d'absorption du verre non irradié	45
3.1.2.2. Spectres d'absorption du verre irradié	47
3.1.3. Stabilité thermique	51
3.1.3.1. Recuit isochrone	51
3.1.3.2. Recuit isotherme	52
3.1.4. Stabilité post-irradiation	53
3.1.4.1. Stabilité de la réponse à température ambiante	53
3.1.4.2. Stabilité de la réponse à faible température	56
3.1.4.3. Effet du traitement thermique post-irradiation sur la stabilité de la réponse à température ambiante	57
3.2. Spectroscopie RPE	59
3.2.1. Introduction	59
3.2.2. Spectres des échantillons non irradiés	59
3.2.3. Spectres des échantillons irradiés	60
3.2.2.1. Effet de la puissance de la micro-onde	60
3.2.2.1.1. Spectre du Fe <sup>3+</sup>	61
3.2.2.1.2. Spectre des défauts	63
3.2.4. Effet de la dose d'irradiation	66
3.2.4.1. Spectre du Fe <sup>3+</sup>	66
3.2.4.2. Spectre des centres NBOHCs	66
3.2.5. Effet du recuit isochrone	68
Conclusion	69

<b>Chapitre 4 : Etude par Spectroscopie UV-Visible des effets des échanges ioniques Ag<sup>+</sup>-Na<sup>+</sup> et des traitements thermiques</b>	73
4.1. Introduction	73
4.2. Résultats et discussion	73
4.2.1. Effet des conditions d'échange ionique	73
4.2.2. Effet des conditions du traitement thermique	75
4.2.2.1. La bande d'absorption autour de 305 nm	79
4.2.2.2. La bande d'absorption autour de 305 nm	81
4.2.2.3. La bande d'absorption autour de 450 nm	86
4.2.2.4. Mécanisme de coloration du verre	89
Conclusion	89
Références	90
<b>Chapitre 5 : Effets d'irradiation gamma et des traitements thermiques sur des verres silicatés dopés par échange ionique Ag<sup>+</sup>-Na<sup>+</sup></b>	93
5.1. Introduction	93
5.2. Résultats et discussion	93
5.2.1. Irradiation gamma des échantillons non recuits	93
5.2.1.1. Evolution des espèces d'argent après irradiation gamma	94
5.2.1.2. Cinétique de création des trous piégés NBOHCs	99
5.2.1.3. Effet des échanges ioniques sur la stabilité post-irradiation des NBOHCs	102
5.2.2. Traitement thermique des échantillons irradiés	103
5.2.2.1. Recuit isochrone : observation du début de la précipitation des agrégats d'argent	103
5.2.2.2. Recuit isotherme à 550°C : observation de la précipitation des agrégats d'argent	108
5.2.2.2. Effet de la dose du rayonnement gamma sur la précipitation des agrégats d'argent	112
Conclusion	116
Références	117
<b>Chapitre 6 : Application du verre en dosimétrie des rayonnements ionisants</b>	120
6.1. Introduction	120
6.2. Matériels et Méthodes	121

6.2.1. Le Verre	121
6.2.2 Les irradiateurs et les moyens de mesure	121
6.2.3. Le contrôle de la température durant l'irradiation	122
6.2.4 La méthode d'étalonnage " sur site " ou "In-plant calibration"	122
6.3. Résultats et discussion	123
6.3.1. Effet des rayons $\gamma$ et des électrons accélérés sur les spectres d'absorption	123
6.3.2. Stabilité post-irradiation	125
6.3.3. Courbes de réponse	127
6.3.3.1. Courbes de réponse aux doses de rayonnement gamma	127
6.3.3.2. Courbes de réponse aux électrons accélérés	129
6.3.4. Effet de la température durant l'irradiation	131
6.3.5. Reproductibilité et ré-utilisation du dosimètre de verre	132
6.3.6. Etalonnage " sur site " du dosimètre de verre	134
6.3.6.1. Conditions d'étalonnage	134
6.3.6.2. Etablissement de la courbe d'étalonnage	135
6.3.6.3. Estimation de l'incertitude sur la courbe d'étalonnage	137
6.3.7. Irradiations d'essai	138
Conclusion	140
Références	141
<b>Conclusion Générale</b>	<b>144</b>

# **Introduction Générale**

Le radiotraitement est un procédé utilisant les propriétés des rayonnements ionisants pour garantir et/ou améliorer certaines caractéristiques physico-chimiques des matériaux. Parmi les applications du radiotraitement dans le secteur industriel est la stérilisation des dispositifs médicaux à usage unique, la pasteurisation et la conservation des aliments, et le traitement des matériaux (coloration des verres, réticulation des thermoplastiques, le greffage d'un monomère sur un polymère, dégradation des polymères ...etc.).

Toutes les applications industrielles du traitement par rayonnements ionisants exigent un contrôle qualité. La vérification des doses absorbées est un procédé essentiel d'un tel contrôle. Presque tous les systèmes dosimétriques présentent quelques inconvénients limitables pour leur usage. Un système dosimétrique pour l'industrie doit être facile à utiliser, rapide à mesurer et à coût réduit. Parmi ces systèmes dosimétriques, le système RPE/alanine est reconnu internationalement comme étant une méthode de référence en métrologie des rayonnements ionisants. Cette technique est généralement employée grâce à son domaine de mesure étendue, son incertitude relativement peu élevée et sa mesure non destructive. Cependant, son coût élevé réduit son utilisation dans les applications de routine.

C'est dans ce contexte que se situe le présent travail qui a pour objectif d'étudier les effets des rayonnements ionisants sur des verres silicatés en vue de développer un nouveau système dosimétrique simple, précis, stable et peu coûteux. En effet, les changements des propriétés mécaniques, optiques et paramagnétiques des verres une fois soumis aux rayonnements ionisants sont largement étudiés pendant plusieurs décennies dues aux multiples applications de ce matériau en particulier comme matrice de confinement des déchets radioactifs. La prédiction du comportement à long terme, vieillissement physique sous irradiation, de ce verre est primordiale. Dès les années cinquante, des études ont portées sur les manières d'éviter d'obscurcir les verres utilisés dans des fenêtres des réacteurs nucléaires ou des cellules chaudes et des dispositifs optiques. Récemment, beaucoup de travaux ont été concentrés sur l'application de la couleur induite par irradiation pour développer un verre recyclable dans l'industrie du verre qui est de grand intérêt du point de vue économique et environnemental.

Dans cette thèse, nous allons entreprendre une série d'investigations expérimentales, par spectroscopies optique UV-visible et résonance paramagnétique électronique (RPE), sur des

verres silicatés exposés aux rayonnements gamma et aux électrons afin d'étudier les modifications induites sur la structure du verre. Ces modifications sont principalement la création des défauts ou 'centres colorés' et les changements de l'état de valence des atomes d'impuretés dans le verre. L'étude des mécanismes de formation et de relaxation de ces défauts trouve son application dans le domaine de la dosimétrie des rayonnements ionisants.

Le manuscrit est composé de six chapitres, une introduction générale et une conclusion. Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur l'interaction des rayonnements ionisants avec la matière et les notions fondamentales de la dosimétrie des rayonnements. Nous avons ensuite rappelé quelques notions sur des défauts d'irradiation dans les solides, l'accent a été mis sur les processus de création des défauts dans les verres à base de silice.

Le deuxième chapitre, est consacré aux matériels et méthodes expérimentales et les principaux détails utiles pour la discussion des résultats expérimentaux. Nous avons présenté particulièrement la méthode d'analyse du verre par une technique nucléaire « Prompt Gamma Activation Analysis » et la méthode de dopage du verre par la technique des échanges ioniques. Les installations d'irradiation par rayonnement gamma et par faisceaux d'électrons dans les quels les échantillons de verre ont été irradiés ont été aussi présentés.

Le chapitre 3 traite les propriétés optique et paramagnétique d'un verre sodo-calcique silicaté exposés à différentes doses de rayonnement gamma et aux électrons. Nous avons commencé par présenter et discuter les résultats des mesures d'absorption optiques effectuées sur les échantillons de verre irradiés par le rayonnement  $\gamma$ , aux doses entre 0,1-1200 kGy, dans la gamme 300-800 nm. On a ensuite étudié l'influence du recuit isotherme et isochrone sur la formation et la décroissance des défauts induits. Nous avons particulièrement identifié les différents mécanismes de recombinaison de ces défauts.

Dans un second temps, Nous avons présenté les résultats de la caractérisation par spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE) du même verre avant et après irradiation. La présence de fer sous la forme d'ions  $\text{Fe}^{3+}$  dans l'échantillon non irradié a été confirmée et les défauts paramagnétiques radio-induits ont été identifiés dans ceux irradiés. On a ensuite suivi la réduction du fer et l'évolution et la conversion des défauts en fonction de la dose et le recuit thermique.

Le chapitre 4 est dédié à la présentation et à la discussion des résultats d'une étude expérimentale par spectroscopie optique d'absorption, des états d'oxydation de l'argent introduit dans des échantillons d'un verre sodo-calcique silicaté immergés dans un bain du

nitrate d'argent et de nitrate de sodium fondu pour différentes conditions de concentration et de temps. Et ensuite soumis au traitement thermique à différentes températures et pour différents temps.

Dans le chapitre 5, nous avons étudié par spectroscopie optique d'absorption et par spectroscopie RPE l'effet de l'irradiation gamma et la température et du temps du traitement thermique post-irradiation sur l'évolution des espèces d'argent, particulièrement sur les propriétés des agrégats d'argents. On a aussi examiné l'effet de l'échange ionique sur la cinétique de création des défauts d'irradiation.

Dans le dernier chapitre, nous avons étudié la possibilité de l'application d'un verre sodocalcique silicaté en dosimétrie des rayonnements ionisants de doses élevées par irradiation avec des rayons  $\gamma$  du  $^{60}\text{Co}$  et comparaison des résultats à ceux obtenus avec faisceaux d'électrons d'énergies 3,4 et 8,4 MeV. On a ensuite appliqué la méthode d'étalonnage " sur site " pour établir des courbes d'étalonnage et vérifier ses performances par rapport à des dosimètres commerciaux Gammachrome et Amber Perspex.

# Chapitre 1

## Rayonnements Ionisants et Matière

### 1.1. Introduction

L'étude de l'interaction rayonnement-matière a été en grande partie effectuée au vingtième siècle et trouve son origine dans la découverte de la radioactivité par Henri Becquerel en 1896. Cette découverte a permis des avancées aussi bien fondamentales que technologiques. L'avènement du nucléaire civil à la fin des années 50 a stimulé la recherche sur les effets des rayonnements sur différents types de matériaux (alliages métalliques, semi-conducteurs, matériaux organiques, verres). Ceci nous a amené à présenter, dans la première partie de ce premier chapitre, une revue sommaire des différentes interactions rayonnement-matière en particulier des photons  $\gamma$  et des électrons ainsi que les notions fondamentales de la dosimétrie des rayonnements ionisants.

La seconde partie sera consacrée à la nature des défauts induits par irradiation dans la silice amorphe  $a\text{-SiO}_2$  et dans les verres de silicate et leurs processus de création en se référant à la littérature.

L'ensemble de ces résultats bibliographiques constituera un point de départ et la base pour comprendre, interpréter et discuter nos résultats expérimentaux.

### 1.2. Les différents types des rayonnements ionisants

Un rayonnement est défini comme un mode de propagation de l'énergie dans l'espace, vide ou matériel. On peut classer les rayonnements suivant leur nature propre, indépendamment de la matière dans laquelle ils se propagent et cèdent de l'énergie. Cette classification est basée sur la charge électrique des particules constituant le rayonnement. On peut ainsi distinguer deux types dont les premiers sont neutres (photons, neutrons) et les seconds sont chargés (électrons, ions).

Une autre classification possible des rayonnements tient compte cette fois de leur effet sur le milieu. On est ainsi amené à définir les rayonnements ionisants ou non comme suit:

*Un rayonnement est dit ionisant, s'il possède une énergie suffisante pour arracher un électron aux atomes du milieu rencontré et les transformer ainsi en ions positifs. Il est non ionisant dans le cas contraire.*

En pratique, seule les ondes électromagnétiques de longueur d'onde supérieure à 100 nm (onde radio, micro-ondes, infrarouge, visible et proche ultraviolet) sont non ionisantes. Par contre, dans nos expériences, les énergies des rayonnements gamma et électrons utilisés dans l'irradiation des verres possèdent des énergies importantes de l'ordre du MeV et par conséquent ils sont ionisants.

### **1.3. Interaction des rayonnements ionisants avec la matière**

#### **1.3.1. Les aspects physiques d'absorption du rayonnement**

Quand un rayonnement d'énergie élevée (rayonnement X,  $\gamma$  ou des électrons) interagit avec un milieu, des interactions multiples se produisent et créent des particules secondaires. Ces interactions conduisent à des ionisations pratiquement totales produisant des électrons et des photons secondaires de basses énergies [1]. Les particules régénérées se mettent à leur tour en interaction avec d'autres et ainsi de suite. Ce phénomène est appelé effet de cascade.

##### **1.3.1.1. Cas des photons**

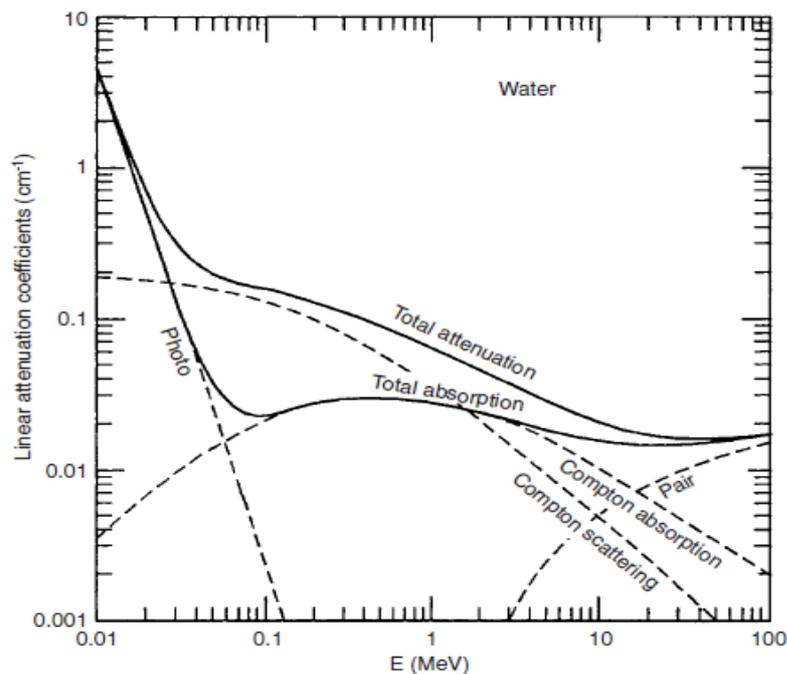
Dans le cas des photons résultants du rayonnement gamma à partir du Cobalt-60, Cs-137 et R.X, les interactions sont principalement dues à la diffusion Compton. Le photon diffusé et l'électron secondaire émergent aux divers angles dont leurs énergies cinétiques sont inférieurs à celle du photon incident. Ce processus prédomine lorsque l'énergie du photon est comprise entre 0,05 et 10 MeV. Ce phénomène est rencontré dans les milieux à faible nombre atomique tels que l'eau. Dans le cas où les photons diffusés ont une énergie suffisante, ils peuvent subir davantage des diffusions Compton.

Les photons de faibles énergies, de l'ordre de l'énergie de liaison, ne peuvent pas provoquer l'effet Compton mais régénère l'effet photoélectrique. L'énergie cinétique du photoélectron éjectée est égale à la différence entre l'énergie du photon incident et l'énergie de liaison de l'électron. L'éjection du photoélectron est accompagnée de l'émission d'un rayonnement X. Cet effet est connu sous le nom de fluorescence atomique. En concurrence avec cet effet, particulièrement pour les matériaux de faibles nombres atomiques, on rencontre l'effet Auger résultant de l'éjection d'autres électrons orbitaux pendant le réajustement des orbitales atomiques.

Dans le cas de l'irradiation des matériaux par des photons, l'effet photoélectrique est prédominant seulement pour les milieux constitués par des molécules de nombres atomiques élevés.

La production de paire peut se produire dans le cas des photons incidents d'énergies élevées ( $E_\gamma > 1,02 \text{ MeV}$ ). En effet, le photon pénétrant dans le champ coulombien du noyau se matérialise sous forme d'une paire d'électrons positif et négatif. L'énergie restante apparaît comme énergie cinétique des deux particules. La probabilité d'une telle interaction augmente avec l'énergie de photon incident et le carré du nombre atomique du matériau irradié. Après ralentissement, le positron se recombine avec un électron pour donner deux photons de même énergie égale à  $0,511 \text{ MeV}$ .

A titre d'exemple, dans le cas de l'eau, les coefficients d'atténuation linéique en fonction de l'énergie de photon pour ces trois types d'interactions sont représentés sur la figure 1.1.



### 1.3.1.2. Cas des électrons

L'interaction des électrons avec le matériau irradié provoque la création de particules secondaires qui sont principalement des électrons de faibles énergies. Ils suivent une direction

faisant un angle  $\alpha$  par rapport au faisceau incident. Ceux-ci résultent des diffusions non élastiques et des processus d'absorption d'énergie. Ces électrons secondaires continuent à produire des électrons le long de leurs trajets jusqu'à dissipation de leur énergie d'une part par excitation moléculaire et d'autre part par le processus thermiques. Les électrons d'énergie plus élevée, dépassant plusieurs millions d'électronvolts, peuvent produire un rayonnement de freinage (bremsstrahlung) composé par des photons émis suite aux pertes d'énergie des électrons rapides pendant leurs interactions avec les atomes absorbants.

Le pouvoir massique total de ralentissement de l'électron du matériau irradié, pour une énergie donnée de l'électron incident, est défini comme étant la somme de la quantité d'énergie perdue, due aux processus de rayonnement,  $(dE/dx)_{\text{rad}}$  et de collision non élastiques résultant des électrons secondaires,  $(dE/dx)_{\text{col}}$ .

Dans le cas de l'irradiation des matériaux par un faisceau d'électrons, la production de rayonnement de freinage est négligeable à l'exception des électrons dont leurs énergies sont de l'ordre de 10 MeV et irradiant des matériaux contenant des constituants ayant des nombres atomiques élevés tels que les métaux. Dans la plupart des cas, le dépôt d'énergie suite à l'irradiation par faisceaux d'électrons est principalement dû à la production d'électrons secondaires et à leurs absorptions.

### **1.3.2. Distribution de dose en profondeur**

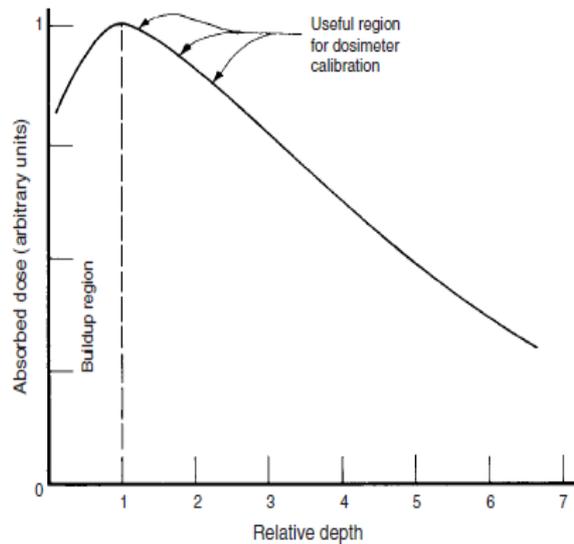
#### **1.3.2.1. Cas des photons**

Le processus de transfert d'énergie des photons incident au milieu irradié se fait en deux étapes :  
(1) Interaction des photons par l'intermédiaire de plusieurs processus comme il a été signalé précédemment (Compton, production de paire et effet photoélectrique) entraînant le mouvement des électrons secondaires. Ce transfert d'énergie s'effectue au point d'interaction.

(2) Transfert d'énergie à partir de ces électrons secondaires au milieu à travers l'excitation et l'ionisation de ses atomes. Ces transferts ont lieu à une certaine distance dans ce milieu.

Si le rayonnement incident est monoénergétique et l'angle d'incidence sur la surface irradiée est approximativement perpendiculaire et monodirectionnel, il y'aura une augmentation (buildup) du dépôt d'énergie (dose) près de la surface irradiée. Cette région s'étend jusqu'à la profondeur correspondante à la gamme de parcours moyenne des électrons secondaires de la première interaction. Excédent cette distance, une décroissance exponentielle de la dose en fonction de la

profondeur a été observée comme le montre la figure 1.2. D'ailleurs, le tableau 1.1 résume les valeurs approximatives de ces profondeurs de buildup exprimé en millimètres d'eau pour différents types et énergies de photon [2].



**Figure 1.2 :** Dépôt d'énergie de rayonnement en fonction de l'épaisseur (profondeur) dans un milieu absorbant. L'épaisseur est exprimée ici en multiples « d'épaisseur pour la dose maximale » [2].

**Tableau 1.1 :** Valeurs de la profondeur de buildup pour différents types et énergies de photon.

Type et Energie du Rayonnement	Profondeur de Buildup (mm d'eau)
$^{137}\text{Cs}$ Rayonnement $\gamma$ ( $E_\gamma = 0,66$ MeV)	3
$^{60}\text{Co}$ Rayonnement $\gamma$ ( $E_\gamma = 1,25$ MeV)	5
4 MeV R.X	10
6 MeV R.X	16
10 MeV R.X	30

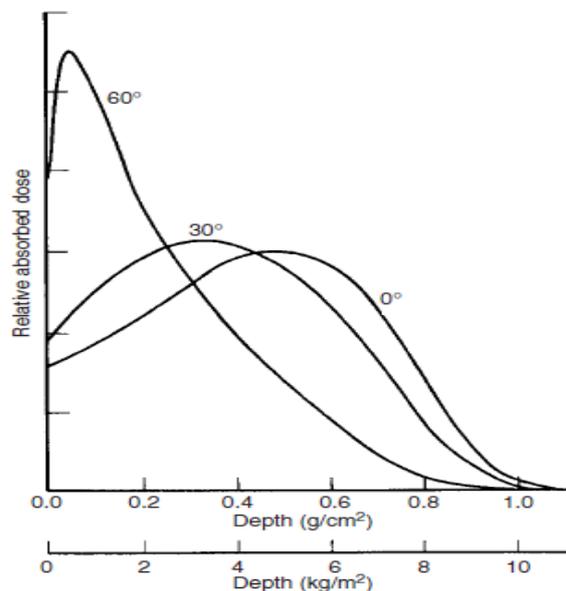
Dans le cas où le spectre d'énergies de photon incident est assez large (tel que les rayons X [3]) ou les angles d'incidence changent considérablement telle qu'une source sous forme de plaque de radionucléide), il n'y a aucune région appréciable de buildup. Cependant, il existe aussi une diminution exponentielle de la dose avec la profondeur due à l'atténuation débutant à la surface d'incidence. En fait, cette réduction est pseudo exponentielle formé par la juxtaposition d'un

ensemble de fonctions exponentielles. La forme de la distribution de dose en profondeur dans le matériau irradié dépend d'un certain nombre de facteurs. Le plus important est la géométrie de la source, la distance source-matériau et la géométrie du matériau irradié.

### 1.3.2.2. Cas des électrons

Pour les faisceaux d'électrons incidents employés pour les irradiations industrielles (0,25-10 MeV), il y a généralement une région de buildup dans les matériaux de faible nombre atomiques en raison des cascades progressifs des électrons secondaires provoquées par les pertes d'énergie par collision. Cette région de buildup s'étend jusqu'à une profondeur d'un tiers à deux tiers du parcours des électrons, à moins que l'angle d'incidence est très loin de la normale ou qu'un matériau de diffusion est placé entre la source et le matériau irradié.

La figure 1.3 montre que pour un faisceau d'électrons de 2 MeV, la profondeur de buildup maximum de la dose dans le polystyrène diminue au fur et à mesure que l'angle d'incidence augmente. Avec un faisceau balayé, l'angle d'incidence peut changer d'environ  $\pm 15^\circ$  et la distribution résultante de dose en profondeur est ainsi une superposition d'une série de courbes du même type.



**Figure 1.3 :** Les courbes expérimentales de dose en profondeur pour un large faisceau d'électrons incident monodirectionnel de 2 MeV sur le polystyrène à différents angles d'incidence [2].

### 1.3.3. Equilibre électronique

Dans le cas d'un faisceau de photons monoénergétique et monodirectionnel, la distribution de la dose près de la surface d'entrée est susceptible d'être non uniforme à cause de la dose de buildup. La valeur exacte de la dose dans cette région est sensible aux conditions extérieures.

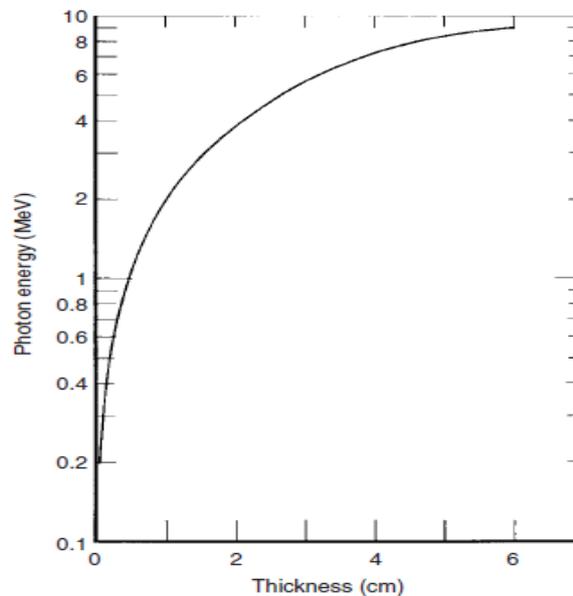
Il est facile de s'assurer de la valeur de la dose au delà de cette région où le spectre d'électrons secondaire est suffisamment constant. À cette profondeur les conditions d'équilibre électronique sont satisfaites. La région de buildup correspond approximativement à la gamme d'énergie la plus élevée des électrons secondaires générés par interactions des photons dans le milieu [2]. Dans les conditions d'équilibre électronique, la dose absorbée peut être exprimée précisément en termes d'énergie déposée par unité de masse d'un milieu donné, parce que la plupart des électrons secondaires (responsables du dépôt d'énergie) résultent des interactions dans le même milieu.

La forme de la courbe de dose en profondeur pour le rayonnement gamma dans un matériau homogène est montrée dans figure 1.2. Elle est déterminée par les coefficients d'absorption massique et le pouvoir d'arrêt massique du matériau pour l'énergie du rayonnement gamma incident. Cette distribution est rigoureusement valable pour un faisceau étroit de ce rayonnement d'incidence normale. Dans le cas d'un matériau irradié avec une source plaque étendue de rayonnement gamma ou d'un faisceau diffus de rayon X, les conditions d'équilibre électronique règnent essentiellement jusqu'à la surface. Pour les raisons indiquées ci-dessus, la partie de la courbe juste au delà de la région de buildup est considérée comme la région la plus utile pour l'étalonnage des dosimètres. En plus, la forme de cette partie de la courbe est plus prévisible que la partie dans la région de buildup en particulier dans le cas où les spectres des rayonnements et les géométries des faisceaux sont complexes et des champs de rayonnement mélangés.

Quand un dosimètre mince est irradié dans un milieu donné (pour étalonnage), il est relativement facile de le placer entre des couches d'un matériau de faible numéro atomique (par exemple, du plastique) suffisamment épais pour établir les conditions de l'équilibre électronique.

La figure 1.4 donne approximativement les épaisseurs de l'équilibre électronique dans l'eau pour différentes énergies de photon incident utilisées dans le domaine des irradiations industrielles [2]. Il est plus difficile de placer de cette manière un dosimètre épais avec un rapport surface sur volume relativement petit (tel qu'une ampoule contenant une solution de Fricke ou de dichromate).

C'est en partie en raison de l'auto-absorption par la partie sensible du matériau et son récipient donnant une distribution non uniforme de la dose dans le dosimètre. Le problème devient plus grand quand le matériau dosimètre est considérablement différent de son environnement.



**Figure 1.4 :** Épaisseurs d'équilibre électronique dans l'eau pour différentes énergies de photon [2].

## 1.4. Grandeurs et unités dosimétriques

Les définitions évoquées dans cette partie sont celles des grandeurs qui représentent l'outil nécessaire pour corréler des mesures physiques aux effets des irradiations. Ce sont des grandeurs macroscopiques se rapportant aux effets dans un milieu, pouvant être utilisées pour prévoir les conséquences d'une irradiation.

### 1.4.1. Dose absorbée

La dose absorbée,  $D$ , est le quotient  $d\bar{\mathcal{E}}$  par  $dm$ , où  $d\bar{\mathcal{E}}$  est l'énergie moyenne cédée par le rayonnement ionisant à la matière de masse  $dm$  :

$$D = \frac{d\bar{\mathcal{E}}}{dm} \quad (\text{Eq.1.1})$$

Unité S.I. :  $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$

Le nom spécial de l'unité de dose absorbée est le gray (symbole : Gy) :

$$1\text{Gy} = 1 \text{ J. kg}^{-1}$$

N.B. Pour une source de photon et sous les conditions de l'équilibre électronique, la dose absorbée,  $D$ , peut être exprimée comme suit :

$$D = \phi.E.\frac{\mu_{en}}{\rho} \quad (\text{Eq.1.2})$$

Où :

$\phi$  = fluence des particules (particules /  $\text{m}^2$ ),

$E$  = énergie du rayonnement ionisant (J), et  $(\mu_{en} / \rho)$  = Le coefficient massique d'absorption d'énergie ( $\text{m}^2 / \text{kg}$ )

#### 1.4.2. Débit de dose absorbée

Le débit de dose absorbée,  $\dot{D}$ , est le quotient de  $dD$  par  $dt$ , où  $dD$  est l'incrément de dose absorbée pendant l'intervalle de temps  $dt$  correspondant :

$$\dot{D} = \frac{dD}{dt} \quad (\text{Eq.1.3})$$

Unité S.I. :  $\text{J. kg}^{-1} . \text{s}^{-1}$

Le nom spécial, gray (Gy), peut être substitué au joule par kilogramme :

$$1\text{Gy. s}^{-1} = 1 \text{ J. kg}^{-1} . \text{s}^{-1}$$

#### 1.4.3. Coefficient massique de transfert d'énergie

Ce coefficient, pour un matériau donné, relatif à des particules ionisantes non chargées, est le quotient de  $dE_{tr}/E.N$  par  $\rho dl$ . Dans cette relation,  $E$  est l'énergie cinétique de chaque particule,  $N$  le nombre de particules incidentes, et  $dE_{tr}/E.N$  est la fraction de l'énergie des particules incidentes transférée sous forme d'énergie cinétique aux électrons du matériau traversé suite aux interactions ayant lieu dans une épaisseur  $dl$  dans le matériau de masse volumique  $\rho$  :

$$\frac{\mu_{tr}}{\rho} = \frac{1}{\rho.E.N} \frac{dE_{tr}}{dl} \quad (\text{Eq.1.4})$$

Ce coefficient s'exprime en  $\text{m}^2 . \text{kg}^{-1}$

#### 1.4.4. Coefficient massique d'absorption d'énergie

Ce coefficient, pour un matériau donné, relatif à des particules ionisantes non chargées, est le produit du coefficient massique de transfert d'énergie  $\frac{\mu_{tr}}{\rho}$  et de  $(1-g)$ , où  $g$  est la fraction de l'énergie des particules secondaires chargées perdue sous forme de rayonnement de freinage dans ce matériau.

$$\frac{\mu_{en}}{\rho} = \frac{\mu_{tr}}{\rho} (1-g) \quad (\text{Eq.1.5})$$

Ce coefficient s'exprime en  $\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$

#### 1.4.5. Pouvoir massique total de ralentissement

Le pouvoir massique total de ralentissement  $\frac{S}{\rho}$  d'un matériau, relatif à des particules chargées (en particulier les électrons «primaires» ou mis en mouvement par les photons) d'un certain type et d'une énergie donnée, est le quotient de  $dE$  par  $\rho dl$ , où  $dE$  est la perte d'énergie d'une particule chargée au cours de la traversée d'une distance  $dl$  dans un matériau de masse volumique  $\rho$ :

$$\frac{S}{\rho} = \frac{1}{\rho} \frac{dE}{dl} \quad (\text{Eq.1.6})$$

$S$  est le pouvoir linéique total de ralentissement. Ce coefficient s'exprime en  $\text{J} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ .

#### 1.4.6. Autre expression du Pouvoir massique total de ralentissement

Dans le cas où les interactions nucléaires peuvent être négligées, le pouvoir massique total de ralentissement est exprimé par :

$$\frac{S}{\rho} = \frac{1}{\rho} \left( \frac{dE}{dl} \right)_{col} + \frac{1}{\rho} \left( \frac{dE}{dl} \right)_{rad} \quad (\text{Eq.1.7})$$

Dans cette expression,  $\left(\frac{dE}{dl}\right)_{col}$  est le pouvoir linéique de ralentissement par collision et  $\left(\frac{dE}{dl}\right)_{rad}$  est le pouvoir linéique de ralentissement par rayonnement de freinage.

## 1.5. Défauts d'irradiation dans les solides

### 1.5.1. Défauts ponctuels

L'irradiation d'un solide peut provoquer le déplacement atomique, la rupture des liaisons chimiques, la formation d'autres liaisons, etc. L'échelle de ces modifications peut aller du macroscopique à l'atomique. Les types de défauts qu'une particule peut induire dans un solide sont spécifiques à leurs natures. Le processus de création des défauts dépend de la structure électronique du matériau. Ainsi les collisions électroniques induisent dans les isolants et les semi-conducteurs des défauts structuraux alors que dans le cas des métaux, l'énergie serait plutôt dissipée sous forme d'énergie thermique sans créer des défauts structuraux [4].

Un défaut ponctuel est un défaut localisé à l'échelle atomique. Il correspond à une modification de l'ordre local. Cette notion est donc réservée au cas des solides cristallins. Elle peut être aussi utilisée pour un solide amorphe dans la mesure où il existe un ordre local. Les principaux défauts ponctuels issus de déplacements atomiques sont les lacunes, les atomes interstitiels, la combinaison des deux (paires de Frenkel). La présence de tels défauts introduit nécessairement dans le solide de nouveaux états électroniques, qui peuvent avoir une grande influence sur ses propriétés physiques. Ces défauts ponctuels peuvent migrer. Cette migration est d'une part activée thermiquement et d'autre part peut donner lieu à la disparition des défauts ponctuels, à la création de défauts étendus et même à des modifications macroscopiques du matériau.

### 1.5.2. Processus de création des défauts d'irradiation

Il existe 2 types de processus à l'origine de la création de défauts dans les solides à savoir les processus de collisions et les processus de radiolyse [4].

#### 1.5.2.1. Les processus de collisions

Ils se manifestent par l'interaction directe des particules projectiles du faisceau incident avec les atomes du matériau cible. On distingue deux types de processus de collision :

- collision élastique analogue au choc entre 2 boules de billard. En effet, la particule incidente dépose une partie de son énergie cinétique sur un atome cible. Ce dernier peut ainsi se déplacer de son site conduisant à la création de paire de Frenkel, c'est-à-dire un couple lacune-interstitiel.

- collision inélastique impliquant les niveaux électroniques et conduisant à l'ionisation, ou à l'excitation. La transformation de l'énergie de la particule incidente en défauts n'a plus le caractère direct rencontré dans les collisions élastique. Les situations sont beaucoup plus variées et beaucoup plus dépendantes du solide considéré et de la particule. Ces interactions ont un rôle mineur dans les métaux, mais très importantes pour les isolants et les substances organiques.

Afin de créer des défauts par déplacements atomiques, il est nécessaire que le projectile (gamma et électrons) donne l'énergie suffisante à l'atome cible pour rompre ses liaisons et empêcher sa recombinaison avec leurs voisins. La valeur de cette énergie pour un atome donné s'appelle l'énergie de déplacement  $T_d$ . Elle est estimée, dans le cas de  $\text{SiO}_2$ , à 20 eV et 10 eV pour les atomes de Si et O respectivement. L'énergie de liaison Si-O est estimée à environ 5 eV [5].

#### ***1.5.2.2. Les processus de radiolyse***

Quand une particule (photons, électron, ion) excite les électrons d'un solide, on peut envisager schématiquement deux types d'interactions. Le premier est la création de lacunes dans les couches profondes des atomes de la cible. En plus de l'électron éjecté, la désexcitation de l'atome peut conduire à l'émission de photons ou d'électrons Auger. L'énergie emportée par ces particules n'est pas en général déposée dans le voisinage immédiat de l'atome ionisé. Le second événement est le transfert d'une énergie assez faible par excitation des électrons les moins liés, avec une probabilité assez importante. Dans ce cas, la relaxation de l'énergie se fait au voisinage immédiat de l'événement initial. A priori, il est difficile de prédire quel est l'événement le plus efficace pour créer un défaut (à énergie déposée égale). La radiolyse implique deux types de processus, à des échelles de temps très différents. Le premier processus est l'interaction primaire et les processus physiques qui en découlent directement : ionisation, excitation suivie d'une désexcitation. Suivant les cas, la désexcitation peut être très rapide (émission Auger  $\sim 10^{-12}$  s), ou lente (transitions radiatives interdites  $> 10^{-6}$  s). Le deuxième processus, plus lent est de nature chimique.

En radiolyse, la nature des dommages dépend du solide plutôt que de la particule incidente. En particulier, la présence des impuretés dans le matériau peut influencer le taux de production de défauts.

D'autre part, le piégeage de ces défauts nécessite l'utilisation de basse température qui se traduit par une diminution importante de la création de défauts en radiolyse. Ce comportement confirme l'existence d'une étape "chimique" lente, très sensible aux conditions thermodynamiques. Il semble en effet peu concevable que des processus très rapides comme l'ionisation ou la désexcitation pourraient dépendre de manière significative de la température.

Dans les verres ( $\text{SiO}_2$ ), il existe des effets de radiolyse tels que ceux induits par des électrons de moyenne énergie. Dans ce cas, les effets de seuil prévus pour les processus élastiques ne sont pas visibles expérimentalement, montrant ainsi la prédominance des processus inélastiques. La recombinaison non radiative des paires électron-trou peut en effet conduire à la formation d'un défaut ponctuel dans  $\text{SiO}_2$ . A titre d'exemple, la présence du centre E' est une lacune d'oxygène accompagné d'une relaxation des atomes voisins. Ce type de processus est favorisé lorsque le trou est formé dans la partie de la bande de valence correspondant à la liaison Si-O (énergie d'une paire électron-trou  $\sim 15 \text{ eV}$ ).

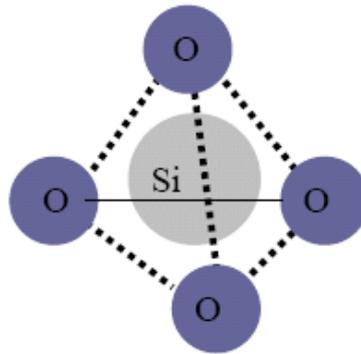
Les processus de radiolyse (excitation électronique, ionisations et rupture de liaison) prédominent pour les rayonnements gamma et électrons. Leurs efficacités sont plus importantes que les processus de collision [6]. Dans le cas des verres d'intérêt a- $\text{SiO}_2$ , l'effet prédominant produit par un rayonnement gamma issu d'une source de Cobalt-60 est dû à la radiolyse [6].

## 1.6. Défauts d'irradiation dans les verres de silice

### 1.6.1. Structure de la silice amorphe

La structure atomique de la silice amorphe a- $\text{SiO}_2$  a fait l'objet de nombreuses études. Parmi les modèles, le plus généralement admis est celui du "Réseau Continu Désordonné" [7]. Dans ce modèle, chaque atome de silicium avec des orbitales hybride  $\text{sp}^3$  est le centre d'un tétraèdre d'atomes d'oxygène. Chaque atome d'oxygène est lié à deux atomes de silicium et les tétraèdres s'assemblent entre eux par les sommets en partageant leurs quatre oxygènes pour former ainsi un réseau tridimensionnel. La distance entre les atomes de O et de Si est de  $1,61 \text{ \AA}$  avec des petites variations. L'entité de base dans les verres a- $\text{SiO}_2$  est donc le tétraèdre  $\text{SiO}_4$  caractérisé par un angle de liaison O-Si-O de  $109,5^\circ$  (figure 1.8). L'énergie de liaison entre les tétraèdres est minimisée pour un angle de  $\alpha = 145^\circ$  [8,9]. Cependant la variation d'énergie de liaison est très faible pour des angles compris entre  $120$  et  $180^\circ$ . Il existe donc dans la silice amorphe une grande variabilité dans la conformation des liaisons inter-tétraèdres. Les tétraèdres  $\text{SiO}_4$  dans la silice

amorphe ne sont pas liés aléatoirement dans le verre. Ils possèdent une structure formant des anneaux de tétraèdres [10]. Le plus petit de ces anneaux observés dans la silice amorphe est constitué de 3 Si et de 3 O.



**Figure 1.8 :** Structure de la maille élémentaire de la silice

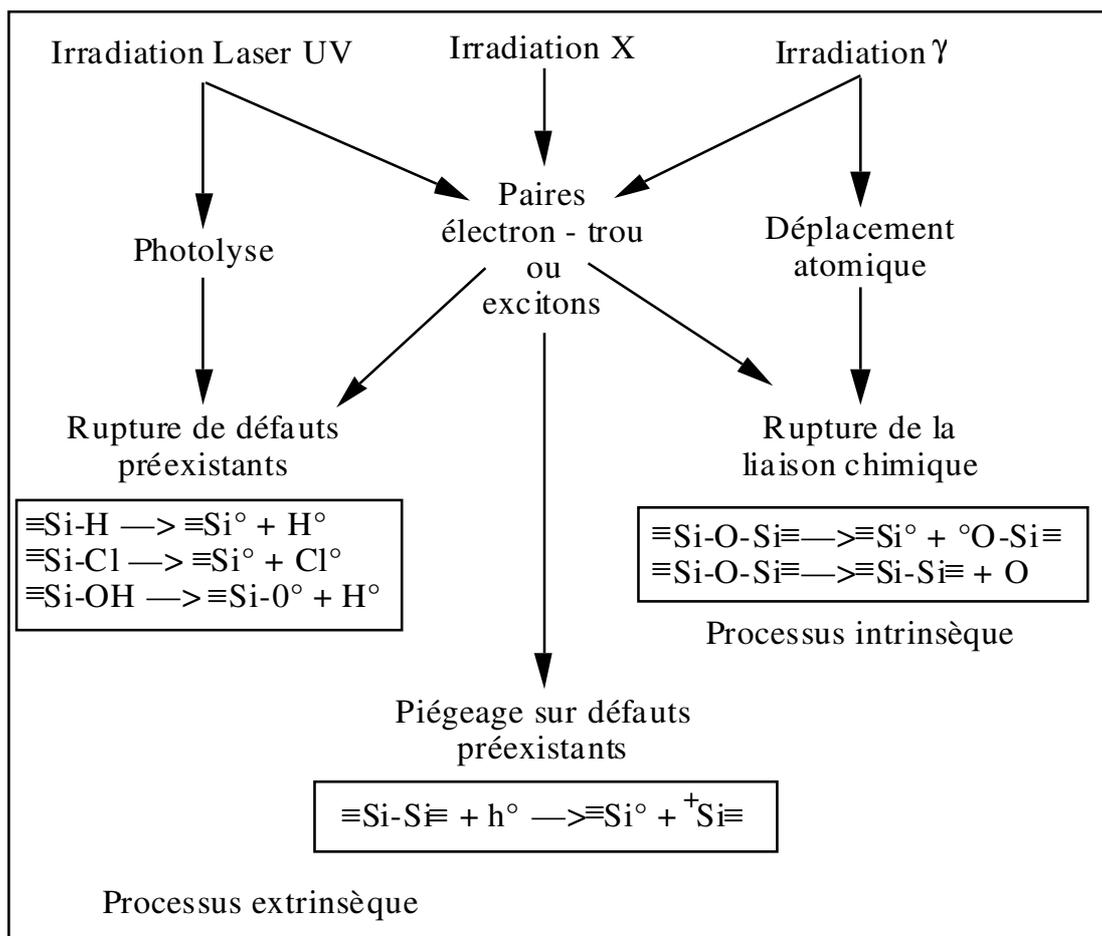
Dans le cadre du modèle de "Réseau Continu Désordonné", des défauts ponctuels sont directement définis en étendant les modèles proposés pour un cristal. En général, un défaut ponctuel peut être considéré comme une déformation locale de la structure atomique causée par une rupture de liaison (substitution homo ou hétérovalent, interstitiel, etc ...). Ces défauts sont de type 'intrinsèque' lorsque les arrangements des atomes du cristal sont irréguliers (tels que Si et O pour  $\text{SiO}_2$ ). Par contre, il est 'extrinsèque' quand ils sont liés aux impuretés (atomes différents du Si ou du O).

### 1.6.2. Processus de création de défauts dans les verres de silice

La principale modification induite lors d'une irradiation X,  $\gamma$  ou bien des électrons accélérés sur la structure du verre  $\text{SiO}_2$  est la création de défauts ponctuels stables associés à une variation de l'ordre à courte distance dans le tétraèdre  $\text{SiO}_4$  ou bien dans la liaison entre les tétraèdres. Dans une première étape (figure 1.10), une irradiation produit des paires électron-trou (excitons) qui peuvent être piégés dans le verre. Ces défauts ne sont pas stables normalement à température ambiante. La création de défauts ponctuels stables à température ambiante dans la silice amorphe n'intervient le plus souvent que dans une seconde étape grâce à l'énergie apportée lors de la recombinaison des paires électron-trou formant un exciton. L'efficacité de ce mode de création n'excède pas 1 % de la totalité des excitons formés [11]. L'énergie peut être également

directement utilisée à la création de défauts par photolyse ou par déplacement atomique. Deux processus différents interviennent dans la création des défauts engendrés par irradiation dans les verres.

Le premier est un processus intrinsèque au matériau correspondant à la rupture de la liaison chimique Si-O-Si ou bien à la formation d'un défaut de type Frenkel composé d'une lacune d'oxygène et d'un oxygène en position interstitielle. Le second processus est extrinsèque, il est lié à la présence d'impuretés et de dopants dans le verre ou à une non-stœchiométrie du matériau amorphe (excès ou déficience en oxygène). Ces deux processus de création étant différents, la nature, la stabilité et la concentration des défauts peuvent fortement varier d'un échantillon à l'autre pour une même dose d'irradiation. Les défauts d'irradiation dépendent donc majoritairement de la nature et de la concentration en impuretés dans le verre de silice ou en dopants dans des verres plus complexes.



**Figure 1.10 :** Processus intrinsèque et extrinsèque de création des défauts dans les verres lors d'une irradiation [12,13].

### 1.6.3. Les principaux défauts induits par irradiation

#### 1.6.3.1. Cas de la silice amorphe

Les défauts ponctuels majeurs dans la silice amorphe, ainsi que leurs précurseurs induits par une irradiation avec des photons ou des particules énergétiques sont présentés dans le Tableau 1.1 On peut distinguer deux types de défaut suivant la comportement magnétique de celui-ci: (1) les défauts paramagnétiques possédant un électron non apparié (centres STH, E', NBOHC et PR) qui ont été caractérisés principalement par la spectroscopie de Résonance Paramagnétique Électronique (RPE) et (2) les défauts diamagnétiques comme les paires de Frenkel caractérisés principalement par spectroscopie optique en absorption et en luminescence.

**Tableau 1.4 :** Nature des différents défauts induits par irradiation dans  $a\text{-SiO}_2$  [12].

centre	défauts	précurseur
STH	$\equiv\text{Si-O}^+\text{-Si}\equiv$	$\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$
Paires de Frenkel	$\equiv\text{Si-Si}\equiv$	Excitons et
	$\equiv\text{Si-O-O-Si}\equiv$	$\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$
E'	$\equiv\text{Si}^\circ$	$\equiv\text{Si-Si}\equiv$
		$\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$
		$(\equiv\text{Si-O-Si}\equiv)^*$
		$\equiv\text{Si-H}$
		$\equiv\text{Si-Cl}$
		$\equiv\text{Si-OH}$
NBOHC	$\equiv\text{Si-O}^\circ$	$\equiv\text{Si-OH}$
PR	$\equiv\text{Si-O-O}^\circ$	$\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$
		$\equiv\text{Si}^\circ$
		$\equiv\text{Si-O-O-Si}\equiv$

la notation  $\equiv\text{Si}$  représente un atome de silicium lié à 3 voisins oxygènes, le symbole  $^\circ$  est utilisé pour un électron non apparié.

##### 1.6.3.1.1. Les Excitons

L'énergie d'une irradiation par des photons ou des particules énergétiques permet une excitation électronique de la bande de valence vers la bande de conduction ( $E_{\text{gap}} \approx 9$  eV) et entraîne la formation d'une paire électron-trou (exciton) dans  $a\text{-SiO}_2$ . La génération d'exciton auto-piégés STE (self-trapped excitons) dans  $a\text{-SiO}_2$  est associée à un déplacement d'un oxygène de 0,3 Å vers une position interstitielle dans la silice amorphe de très haute pureté. Ce déplacement d'un atome d'oxygène mène à la rupture de la liaison  $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ . Le trou est localisé sur l'atome

d'oxygène alors que l'électron reste localisé sur une orbitale hybridée  $sp^3$  d'un des atomes de silicium (analogue à un centre E'). L'autre atome de silicium associé à la lacune d'oxygène est relaxé vers le plan formé par les trois atomes d'oxygène en premier voisins [14]. Les STE ne sont pas stables thermiquement et se recombinent à des températures de l'ordre de 100 K.

Ce type d'exciton auto-piégé est présumé être un précurseur possible pour le défaut de type Frenkel dans  $a\text{-SiO}_2$ . Par ailleurs, l'énergie de la recombinaison thermique des paires électron-trou est utilisée pour rompre la liaison  $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ . Le trou auto piégé sur un atome d'oxygène a été analysé en spectroscopie RPE par Griscom [15]. Des temps de formation de l'ordre de 200 fs pour les STE ont été analysés par spectroscopie optique par Guizard et al. [16].

#### 1.6.3.1.2. Le centre E'

Le centre E' est le défaut ponctuel le plus simple induit par irradiation dans la silice amorphe. La caractérisation de la nature et de l'environnement autour de ce centre a été effectuée par RPE [17-19]. Le modèle pour le centre E' décrivant les résultats de RPE est un électron non apparié localisé à 80% dans une liaison pendante d'hybridation  $sp^3$  d'un groupement pyramidal  $\text{SiO}_3^{3-}$ . Le centre E' est noté dans la littérature sous la forme  $\equiv\text{Si}^\circ$ . Il est caractérisé en RPE par son spin électronique  $S=1/2$ , par des facteurs de Landé  $g_1=2.00179$ ;  $g_2=2.00053$  et  $g_3=2.00030$  et par des interactions hyperfine ( $A=40,4$  mT) avec  $^{29}\text{Si}$  (spin nucléaire  $I=1/2$ , abondance 4.67%). Le signal RPE du centre E' est aisément séparable de celui des autres défauts paramagnétiques car il est facilement saturable ( $10^{-2}$  mW) en fonction de la puissance de la micro-onde appliquée lors de la mesure.

#### 1.6.3.1.3. Le centre NBOHC

Dans les verres de silice le centre NBOHC (Non bridging Oxygen Hole Center) est associé à la création d'un centre E' lors de la rupture intrinsèque de la liaison  $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$  ou bien à la présence de groupements  $\equiv\text{Si-OH}$  dans  $a\text{-SiO}_2$  irradié. La caractérisation de la nature et de l'environnement autour de ce centre a été effectué par RPE [20, 21]. Ce centre paramagnétique est analysé comme un trou piégé sur un orbitale 2p d'un oxygène non pontant du verre et est noté  $\equiv\text{Si-O}^\circ$ . Les paramètres RPE de ce centre sont  $g_1=2.0010$ ;  $g_2=2.0095$  et  $g_3=2.078$  et l'interaction hyperfine ( $A=10.95$  mT) avec  $^{17}\text{O}$  ( $I=5/2$ , abondance 0.038%). Le centre NBOHC est stable jusqu'à des températures de recuit de 300°C.

#### 1.6.3.1.4. Le centre peroxyde radicalaire (PR)

Le centre peroxyde radicalaire est formé à partir d'un oxygène piégé en position interstitielle dans  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> dans une paire de Frenkel ( $\equiv\text{Si-O-O-Si}\equiv$ ). Ce centre noté  $\equiv\text{Si-O-O}^\circ$  a été caractérisé par spectroscopie RPE par les valeurs du facteur de Landé suivantes :  $g_1=2.0014$ ;  $g_2=2.0074$  et  $g_3=2.067$  [20]. La stabilité thermique du centre PR est analogue à celle du centre NBOHC (300°C). Cependant la concentration en centre PR augmente pour des faibles températures de recuit à cause de la conversion du centre E' en centre PR par piégeage d'une molécule d'oxygène O<sub>2</sub> dissoute [22].

#### 1.6.3.2. Cas des silicates

L'étude des défauts créés par les rayonnements ionisants (X,  $\gamma$ , et UV) dans plusieurs types de verre, comme les borates, les silicates et les phosphates a fait l'objet de plusieurs travaux [23]. Un intérêt particulier a été porté sur les verres de silicate et spécifiquement le silicate de sodium.

La caractérisation de ces défauts a été révélée par les spectroscopies optique UV-visible et résonance paramagnétique électronique (RPE). En effet, les spectres d'absorption UV dans les verres silicatés d'alcalins et d'alcalino-terreux présentent trois bandes qui se situent aux environs de 300, 400 et 600 nm. Les caractéristiques de ces bandes (position, intensité et largeur) dépendent de la composition du verre [24,25].

Pour expliquer la nature des bandes visibles, Stroud [26,27] a étudié l'effet du dopage de ces verres par Ce<sup>3+</sup> et Ce<sup>4+</sup> sur leurs intensités. Il a montré que ces bandes sont dues aux trous piégés. Ce résultat a été confirmé plus tard par Mackey et al. [28,29].

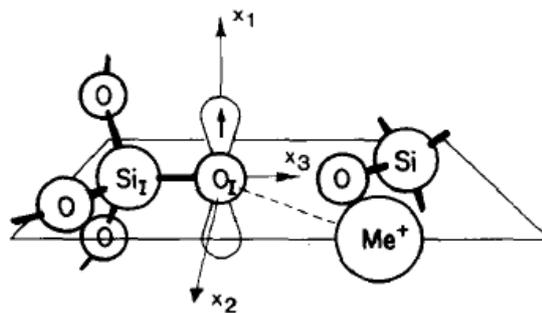
Pour affirmer d'avantage ce résultat, des études ont été réalisées par Tucker [30] et Schreurs et al. [31] en utilisant la technique RPE. Ils ont montré que la raie se trouvant approximativement à  $g = 2,01$  était dû aux trous piégés alors que la raie autour de  $g=1,97$  correspond aux électrons piégés. D'ailleurs, la corrélation entre les résultats d'analyse des défauts obtenus par RPE et UV-visible en fonction de la dose, la température de recuit et la composition de verre, a montré que ces défauts sont dus aux mêmes trous piégés [32].

Une analyse plus fine de l'effet du rapport de la concentration (NaO<sub>2</sub>)/(SiO<sub>2</sub>) sur la forme de la raie RPE à  $g=2,01$  dans des verres de silicate de sodium, a permis de montrer que le spectre RPE est une superposition de deux composantes distinctes [33].

Cette superposition a été aussi observée par Schreurs et al. [31] après recuit thermique et en variant la puissance injectée dans la cavité du spectromètre RPE. Pour différents alcalins, Schreurs [34] a montré que le nombre de composante est en général indépendant de la nature de l'alcalin utilisé mais le rapport alcalin / SiO<sub>2</sub> influe sur la concentration de ces deux centres. L'utilisation d'un jeu de double cavité lui a permis de séparer ces composantes, qu'il les a nommés HC<sub>1</sub> et HC<sub>2</sub>. Ces centres prédominent respectivement dans les verres contenant de faible et de forte concentration d'alcalins [34]. Il est à noter que la nomenclature "HC" signifie "Hole Centre".

La détermination des structures des centres HC<sub>1</sub> et HC<sub>2</sub> à l'échelle atomique a fait l'objet de plusieurs travaux dans la littérature [34-36]. Bien qu'ils soient en accord sur les caractéristiques principales de ces défauts, de petites anomalies sont restées.

Sur la base des études expérimentales et par simulation [35,37], le centre HC<sub>1</sub> a été considéré comme un trou piégé sur un seul oxygène non pontant (figure 1.11).

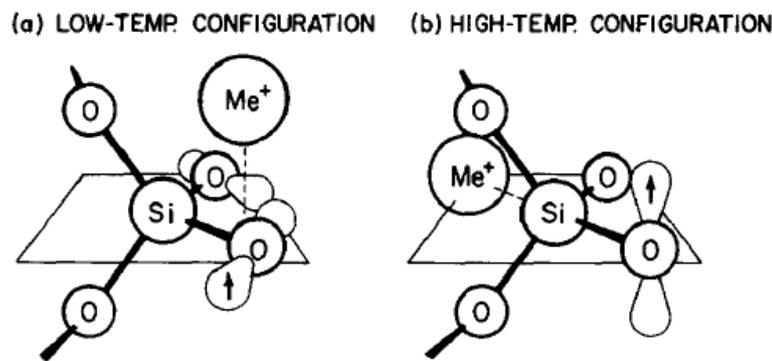


**Figure 1.11 :** Représentation du modèle du centre HC<sub>1</sub>. Un trou est piégé dans un orbital  $2p_{x1}$  de l'oxygène non ponté  $O_1$ . L'axe de  $x_3$  est défini par la liaison  $Si_1 - O_1$ ; on assume que le plan  $x_2 - x_3$  est déterminé par la position d'un ion alcalin voisin  $Me^+$  [38].

Les études portées sur des échantillons enrichis en <sup>29</sup>Si ont confirmé que les oxygènes en question doivent être liés sur un silicium simple du réseau vitreux [35,37], alors que les études effectuées sur des échantillons enrichis en <sup>17</sup>O [39,40] démontrent éventuellement que le trou occupe une orbitale 2p pure d'un oxygène simple. Antérieurement, Schreurs [35] a remarqué que les largeurs naturels des raies des centres HC<sub>1</sub> et HC<sub>2</sub> dépendent du type d'alcalin. Il a déduit que cet élargissement pourrait provenir des interactions hyperfines non résolues avec les noyaux d'alcalins. Néanmoins, il a indiqué que la position exacte de l'ion alcalin le plus proche ne peut pas être déterminée seulement à partir des mesures de largeur des raies, contrairement à ce qui a été suggérée par Griscom [39]. Il reste probablement que HC<sub>1</sub> est stabilisé par diffusion loin de

l'alcalin voisin le plus proche, comme la montre une étude de recuit thermique [35] et par analogie avec le comportement des trous piégés semblables dans le  $\alpha$ -quartz [41].

Le centre HC<sub>2</sub> n'est pas aussi bien caractérisé comme le centre HC<sub>1</sub>, car les études concluantes sur des échantillons enrichis en <sup>17</sup>O n'ont pas été encore réalisées. Cependant, les résultats d'enrichissement en <sup>29</sup>Si semblent se diriger vers un modèle où le trou est délocalisé sur deux oxygènes non pontant liés au même silicium (figure 1.12) [37].



**Figure 1.12. :** Représentation du modèle du défaut de HC<sub>2</sub>. Dans la configuration à basse température (a), un trou est piégé sur deux oxygènes non pontant liés au même silicium, et le cation compensateur de charge est symétriquement disposé au-dessus ou au-dessous du plan défini par le silicium et ses deux oxygènes non pontant. À températures élevées, le cation se déplace vers une position dans le plan (b), repoussant le trou sur un oxygène non pontant plus éloigné et ayant pour résultat une structure électronique similaire au centre "HC<sub>1</sub>" [40].

En plus, Schreurs [34] a mis en évidence deux propriétés importantes de HC<sub>2</sub>: (1) sa prédominance par rapport à HC<sub>1</sub> lorsque la teneur en alcalin dans le verre élevée et (2) contrairement au centre HC<sub>1</sub>, les valeurs principales de la matrice g ne sont pas proches de la valeur de g de l'électron libre (2,0023).

Une troisième propriété a été observée par Griscom [40]. Dans le cas d'un verre de composition K<sub>2</sub>O.5SiO<sub>2</sub>, le centre HC<sub>2</sub> peut se convertir réversiblement vers le centre HC<sub>1</sub> aux températures élevées (~150°C) (Cette conversion aura lieu ou non dans des verres de compositions différentes ne met pas la validité du modèle du centre HC<sub>2</sub> en cause [35]).

Sur la base de ces trois observations, Griscom a proposé un modèle pour HC<sub>2</sub> [35] où la position d'un ion alcalin proche-voisin dépend de la température (figure 1.12). Aux faibles températures, le modèle envisage que l'ion alcalin, symétriquement localisé, contraint le trou à se délocaliser sur deux oxygènes non pontant liés sur le même silicium (figure 1.12a). Cette configuration

proposée est capable de tenir compte des propriétés (1) et (2) mentionné ci-dessus. Aux températures élevées, l'alcalin subi un mouvement local stimulés thermiquement contraignant le trou à se déplacer. Ainsi si l'ion chargé positivement devrait se déplacer pour occuper la position illustrée dans la figure 1.12b, le trou serait repoussé vers l'oxygène non pontant le plus éloigné.

## Références

- [1] F. H. ATTIX, 1986. Introduction to Radiological Physics and Radiation Dosimetry, Wiley, New York.
- [2] IAEA, 2002. Dosimetry for food irradiation. Technical Reports Series N° 409.
- [3] F. BALESTIC, 1995. Rayonnements et Traitements Ionisants Ed. Masson, Paris
- [4] Lehman C., 1977. Interaction of Radiation with solids and Elementary Defect production, North-Holland Publishing Company.
- [5] R. P. Gupta, 1985. Electronic structure of crystalline and amorphous silicon dioxide. *Phys. Rev. B*, 32, 8278.
- [6] Devine R.A.B. and Arndt J., 1989. Correlated defect creation and dose-dependent radiation sensitivity in amorphous SiO<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B*, 39, 5132-5138.
- [7] Y. Tu, J. Tersoff, G. Grinstein and D. Vanderbilt, 1998. Properties of a continuous-random-network model for amorphous systems. *Phys. Rev. Lett.* 81, 4899-4902.
- [8] R. Elliott, 1995. Evidence for rings in the dynamics of tetrahedral glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, 182, 1-8.
- [9] D. L. Griscom, M. Cook, 1995. <sup>29</sup>Si superhyperfine interactions of the E' center : a potential probe of range-II ordre in silica glass. *J. Non-Cryst. Solids*, 182, 119-134.
- [10] L.W. Hobbs, 1995. Network topology in aperiodic networks. *J. Non-Cryst. Solids*, 192-193,79-91.
- [11] A. N. Trukhin, 1980. Study of excitons in SiO<sub>2</sub>. *Phys. Stat. Sol.*, 98, 541-549.
- [12] B. Boizot. Défauts d'irradiation dans la silice amorphe a-SiO<sub>2</sub>, 1997. Rapport Bibliographique CEA-R-5749.
- [13] H. Imai and H. Hirashima, 1994. Intrinsic- and extrinsic-defect formation in silica glasses by irradiation. *J. Non-Cryst. Solids*, 179, 202-213.
- [14] Shluger A. and Stefanovitch E., 1990. Models of the self-trapped exciton and nearest-neighbor defect pair in SiO<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B*, 42 , 9664-9673.

- [15] Griscom D.L., 1992. Electron spin resonance characterization of self-trapped holes in amorphous silicon dioxide. *J. Non-Cryst. Solids*, 149, 137-160.
- [16] Guizard S., Martin P., Petite G., D'Oliveira P. and Meynadier P., 1996. Time-resolved study of laser-induced colour centers in SiO<sub>2</sub>. *J. Phys.: Condens. Matter*, 8, 1281-1290.
- [17] Griscom D.L., 1979. *E'* center in glassy SiO<sub>2</sub>: microwave saturation properties and confirmation of the primary <sup>29</sup>Si hyperfine structure. *Phys. Rev. B*, 20, 1823-1834.
- [18] Griscom D.L., 1980. *E'* center in glassy SiO<sub>2</sub>: <sup>17</sup>O, <sup>1</sup>H, and "very weak" <sup>29</sup>Si superhyperfine structure. *Phys. Rev. B*, 22, 4192-4202
- [19] Weeks R.A., 1994. The many varieties of *E'* centers: a review. *J. Non-Cryst. Solids*, 179, 1-9.
- [20] Griscom D.L. and Friebele E.J., 1981. Fundamental defect centers in glass: <sup>29</sup>Si hyperfine structure of the nonbridging oxygen hole center and the peroxy radical in a-SiO<sub>2</sub>. *Phys. Rev. B*, 24, 4896-4898.
- [21] Imai H., Arai K., Isoya J., Hosono H., Abe Y., and Imagawa H., 1993. Generation of *E'* centers and oxygen hole-centers in synthetic silica glasses by  $\gamma$  irradiation. *Phys. Rev. B*, 48, 3116-3123.
- [22] L. Zhang, V. A. Mashkov, R. G. Leisure, 1995. Multiple interconversions of the *E'* and oxygen-hole defect centers in high-purity amorphous silica during anneal-interrupted X irradiation. *Phys. Rev. Lett.*, 74, 1605-1608.
- [23] A. Bishay, 1970. Radiation induced color centers in multicomponent glasses, *J. Non-Crystalline Solids*, 3, 54-114.
- [24] R. Yokota, 1954. Colour centres in alkali silicate and borate glasses. *Phys. Rev.* 95, 1145-1148.
- [25] R. Yokota, 1956. Colour centres in alkali silicate glasses containing alkaline earth ions. *Phys. Rev.* 101, 522-525.
- [26] J. S. Stroud, 1961. Photoionization of Ce<sup>3+</sup> in glass. *J. Chem. Phys.* 35, 844-850
- [27] J. S. Stroud, 1962. Color centers in a cerium-containing silicate glass. *J. Chem. Phys.* 37, 836-841.
- [28] J. H. Mackey, H. L. Smith and A. Halpein, 1966. Optical Studies in X-Irradiated high purity sodium silicate glasses. *J. Phys. Chem. Solids.* 27, 1759-1772.

- [29] J. H. Mackey, H. L. Smith and J. NAHUM, 1966. Competitive trapping in sodium disilicate glasses doped with eu<sup>3+</sup>. *J. Phys. Chem. Solids*. 27, 1773-1782.
- [30] R.F. Tucker, 1966. Proceedings of the sixth international congress on glass. Plenum Press, Inc., New York, 121-130.
- [32] J.W.H. Schreurs and R.F. Tucker, 1964. Proceedings of the international conference on the physics of non-crystalline solids. North-Holland Publisher Co., Amsterdam, 616-624.
- [32] J.S. Stroud, J.W.H. Schreurs and R.F. Tucker, 1966. Proceedings of the seventh international congress on glass. Gordon and Breach Science Publishers, Inc., New York.
- [33] G. O. Karapetyan and D. M. Yudin, 1963. Electron paramagnetic resonance study of the effect of ionizing radiation on glasses belonging to the Na<sub>2</sub>O.B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.SiO<sub>2</sub> system. *Soviet Phys. Solid State*, 4, 1943.
- [34] J. W. H. Schreurs, 1967. Study of some trapped hole centres in X-irradiated alkali silicate glasses. *J. Chem. Phys.* 47, 818-830.
- [35] D. L. Griscom, 1978. Defects in amorphous insulators, *J. Non-Crystalline Solids*, 31, 241-266.
- [36] G. Cordas, B. Camara and H. J. Oel, 1982. Electron spin resonance studies of radiation damage in silicate glasses, *J. Non-Crystalline Solids*, 50, 79-95.
- [37] D. L. Griscom, 1976. Defects and their structure in non-metallic solids. Eds. B. Henderson and A. E. Hughes, Plenum Press, Inc., New York, 323-326.
- [38] D. L. Griscom, 1984. Electron spin resonance studies of trapped hole centers in irradiated alkali silicate glasses: A critical comment on current models for HC<sub>1</sub> and HC<sub>2</sub>, *J. Non-Crystalline Solids*, 64, 229-247.
- [39] D. L. Griscom, 1984. Electron spin resonance in glasses, *J. Non-Crystalline Solids*, 40, 211-272.
- [40] R. Cases and D. L. Griscom, 1984. On the structure of defect centers in gamma irradiated alkali silicate glasses, *Nucl. Instrum. and Meth. B* 1, 503-510.
- [41] J.H. Mackey Jr, 1963. EPR study of impurity-related color centers in germanium-doped quartz. *J. Chem. Phys.* 39, 74-83.

# Chapitre 2

## Matériels et méthodes expérimentales

Ce chapitre sera consacré pour décrire les matériaux utilisés dans cette thèse et les traitements que les échantillons ont subis. Les principaux détails utiles pour la discussion des résultats expérimentaux sont rapportés. Les propriétés des instruments et des méthodes expérimentales utilisées dans ce travail de thèse avec la description détaillée des principaux paramètres expérimentaux sont récapitulées.

### 2.1. Matériels

#### 2.1.1. Les verres

Les échantillons de verre utilisés dans cette thèse sont d'origine commerciale. Ils ont été obtenus à partir des mêmes lames de verre de fenêtre achetées du marché local et ont été découpés en morceaux de même dimension de  $11 \times 30 \times 3 \text{ mm}^3$  pour les mesures d'absorption optique et en morceaux de même dimension de  $11 \times 3 \times 0,5 \text{ mm}^3$  pour les mesures en RPE.

Pour éviter la contamination sur les surfaces qui peuvent affecter les mesures d'absorbance, les échantillons ont été nettoyés avec de l'acétone, puis avec de l'eau distillée et finalement avec de l'alcool méthylique et séchés à l'aide d'un papier absorbant et puis stockés dans un endroit obscur sans poussière pour éviter des effets de la lumière.

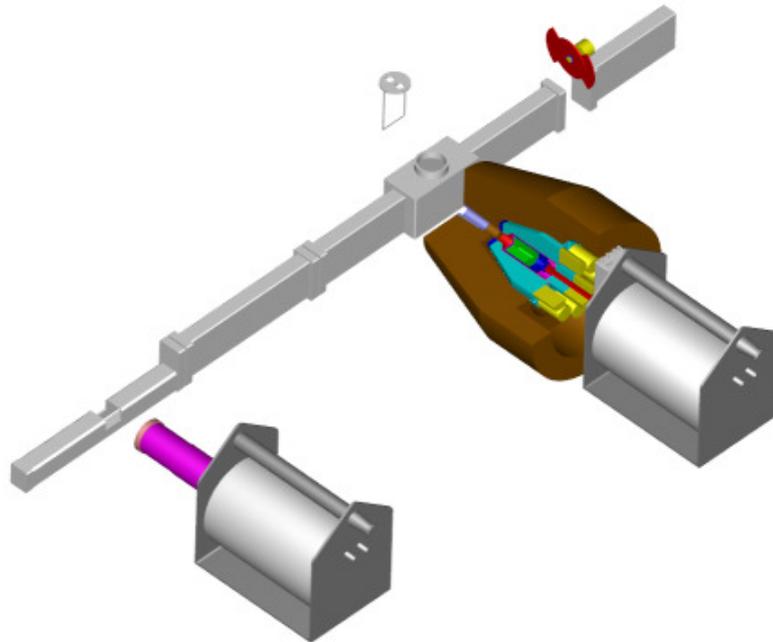
La nature et la composition chimique de ces verres ont été déterminées par la technique d'analyse d'Activation Prompt Gamma (PGAA) [1]. Dans le tableau 2.1 on a présenté les résultats des analyses appliquées à deux lots de provenances différentes. Il s'agit de deux verres silicatés de composition très proches contenant essentiellement des alcalins (Na, K), des alcalino-terreux (Ca, Mg), des Eléments de Transitions (Fe), des modificateur du réseau (Al), des Halogènes (F),....

**Tableau 2.1** : Composition chimique des verres déterminés par la technique

PGAAA		
	Lot 01	Lot 02
Eléments	C (%) ox/ox	C (%) ox/ox
H	0,037	0,04
O	0	0
F	3,161	1,917
Na	13,77	14,11
Mg	4,34	4,298
Al	1,003	1,185
Si	68,52	69,08
S	0,201	0,249
Cl	0,013	0,013
K	0,588	0,487
Ca	8,19	8,433
Ti	0,051	0,017
Mn	0,027	0,028
Fe	0,105	0,124
Sm	$4 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$
Gd	$6 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$
Co	-	$8 \cdot 10^{-4}$
Ni	-	0,021

### 2.1.2. Équipements d'analyse par activation prompt gamma

Deux instruments sont situés à la fin du guide de neutron (figure 2.1) : (1) l'installation d'analyse par activation prompt gamma sert pour l'analyse non-destructive de la composition élémentaire des échantillons. (1) l'installation d'analyse spectroscopique des rayons prompts gamma induits par des neutrons (NIPS) a été conçue pour une grande variété d'expériences comportant des réactions nucléaires induisant des rayonnements gamma prompts et retardés, incluant des coïncidences  $\gamma$ - $\gamma$ .



**Figure 2.1 :** *Vue 3-D des équipements PGAA-NIPS*

Le secteur expérimental est un endroit de  $3 \times 5 \text{ m}^2$ , soutenu par le mur arrière du hall du guide. L'obturateur pneumatique du faisceau, se trouvant à l'extrémité du guide, laisse entrer les neutrons dans un tube d'aluminium de longueur 3m sous vide se prolongeant à travers le secteur expérimental, vers le bas jusqu'à l'arrêt du faisceau par le mur arrière du hall du guide.

Le faisceau guidé est divisé en deux faisceaux de plus petit diamètre par des collimateurs adaptés. Le faisceau supérieur est employé pour des mesures de PGAA. Un absorbeur de neutron au delà de la chambre de la cible de PGAA arrête le faisceau supérieur, alors que le faisceau inférieur traverse la station d'analyse spectroscopique (NIPS).

La chambre de cible de PGAA est à une distance de 1,5m de l'extrémité du guide. Il est possible de maintenir le vide,  $1^4\text{He}$  ou toute autre atmosphère gazeuse dans la boîte à échantillons, pour diminuer le bruit de fond induit par les neutrons. Un absorbeur de neutron placé horizontalement empêche la dispersion depuis le faisceau inférieur jusqu'à l'échantillon de PGAA. Les cibles sont suspendues sur une armature mince d'aluminium par des cordes minces de téflon.

La station d'analyse spectroscopique est placée à une distance de 1m de la station de PGAA, le long du tube de faisceau, et est protégée avec des briques de plomb pour réduire au minimum le rayonnement de bruit de fond provenant de l'autre mesure.

La section du tube d'aluminium comprenant la chambre des échantillons NIPS est assez étroite, de sorte que plusieurs détecteurs puissent être placés près de l'échantillon. Chacune des trois sections du système du tube en aluminium peut être facilement enlevé et mis en arrière si besoin. C'est essentiel quand des échantillons plus grands que la chambre de la cible doivent être étudiés. Pour des expériences spéciales un découpeur de faisceau est également fourni.

### 2.1.3. Dopage du verre par la technique d'échange ionique

D'une manière générale, lorsqu'un verre contenant des ions mobiles A est mis en contact avec un milieu (solide, liquide ou gazeux) contenant des ions B de même charge que A, un échange entre ces deux ions est possible. L'ion B diffuse alors dans le matériau, sous l'effet d'une différence de concentration. Il faut noter que cet échange peut être réversible. La diffusion de l'ion dopant provoque une modification locale de la composition du verre. Lorsque l'ion B est plus polarisable que l'ion A, ce phénomène a pour effet d'augmenter l'indice de réfraction et de créer une structure guidante à gradient d'indice avec une géométrie bien définie.

La cinétique de l'échange ionique fait intervenir trois facteurs importants : (1) la concentration du milieu extérieur, (2) la réaction chimique à l'interface du verre et du milieu extérieur et (3) la mobilité des ions dans le verre.

Cette technique de dopage a été choisie dans cette thèse car c'est une méthode simple et économique.

L'introduction de l'argent dans la surface du verre de silicate par échange ionique a été effectué par une immersion des échantillons dans un bain de sels fondus formés par un mélange de 10g de ( $\text{AgNO}_3$  :  $\text{NaNO}_3$ ) dans un creuset d'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . La concentration en  $\text{AgNO}_3$  est comprise entre 0,25 et 10%. Les échanges ioniques ont eu lieu à une température de  $320^\circ\text{C}$  pendant 2, 5, 10, 15, 20, 30, 40 et 60 minutes pour chacune des concentrations donnée. Les échantillons ont été ensuite retirés du bain, à la température ambiante, lavés avec de l'eau distillée et de l'éthanol pour enlever les résidus et en fin séchés à l'air.

### 2.1.4. Les spectrophotomètres

Les expériences d'absorption optiques ont été réalisées avec un spectrophotomètre de la marque Shimadzu (modèle PharmaSpec UV-1700) dans une gamme de longueurs d'ondes 300 à 800 nm. La mesure est faite en double faisceau. Tous les spectres optiques des échantillons ont été

mesurés par référence à l'échantillon non irradié afin d'obtenir les changements d'absorbance induits par les traitements appliqués précédemment.

Les absorbances spécifiques (Abs/Epaisseur) des échantillons de verre ont été mesurés, pour des longueurs d'ondes fixes, à l'aide de la chaîne de mesure « Aerial Optical Dosimetry Equipement » constituée d'un logiciel, d'un spectrophotomètre Genesys 5 (UV –VIS) et d'une jauge d'épaisseur Käfer MFT 30 couplés à un compatible PC [2].

### **2.1.5. Le spectromètre à Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)**

Les expériences de résonance paramagnétique électronique (RPE) ont été effectuées sur un spectromètre Bruker EMX au Laboratoire des Solides Irradié de l'Ecole Polytechnique, Palaiseau- France, utilisé dans bande X ( $\nu = 9,78$  GHz) à la température ambiante en utilisant : une modulation du champ magnétique de 100 kHz. La valeur du gain est ajustée afin que, d'une part, le signal ne soit pas noyé dans le bruit et que, d'autre part, il ne sature pas la diode de mesure. La comparaison des spectres n'est possible qu'après division par le gain et la masse de l'échantillon. De plus, le spectromètre étant très sensible aux impuretés présentes dans la cavité, une acquisition du blanc (mesure sans échantillon, toutes conditions de mesures égales par ailleurs) est faite régulièrement afin de pouvoir le soustraire aux spectres. Tous les spectres RPE ont été enregistrés à température ambiante.

### **2.1.6. Les installations d'irradiation**

Dans cette partie nous rapportons les procédures d'irradiation utilisées dans cette thèse et les traitements thermiques. Nous notons que des séries de 3-5 échantillons sont utilisés pour chaque dose d'irradiation et chaque traitement effectué. Pour aboutir aux conditions d'équilibre électronique, les échantillons de verre sont placés dans des fantômes en polystyrène lors des irradiations gamma.

#### **2.1.6.1. L'installation pilote de radiotraitement au Co-60 du CNSTN**

C'est une source scellée radioactive de rayons gamma contenant du cobalt - 60. Elle est installée au Centre National des Sciences et Technologies Nucléaires à Sidi-Thabet (CNSTN). L'unité de radiotraitement est multidisciplinaire, elle est destinée aux traitements de produits de différentes natures comme les produits agro-alimentaires, les dispositifs médicaux et différents autres produits et matériaux [3,4]. La source est télescopique, elle est constituée de deux cylindres encastrables chacun contient 4 crayons de cobalt-60 de 45,2 cm de long et sont disposés et

encapsulés suivant une symétrie axiale. Le stockage de cette source se fait à sec dans un conteneur cylindrique dans lequel elle a été transportée. Il est constitué d'acier et de plomb. L'activité initiale de la source est de 98.000 Ci (9/4/99). Un dispositif spécial dédié aux irradiations des échantillons pour la recherche a été installé [5]. Il est constitué de 4 plateaux de 19 cm de diamètre installés sur un cercle de rayon 42 cm autour de la source à une hauteur de 171 cm par rapport au sol (figure 2.2).

Le débit de dose sur les plateaux a été déterminé par le dosimètre de référence de Fricke [6]. Les échantillons de verre ont été irradiés au débit de dose égale à 30 Gy/minute.



**Figure 2.2 :** *l'irradiateur gamma*

#### **2.1.6.2. L'irradiateur auto-protégé au Co - 60 du CNSTN**

L'irradiateur auto-protégé est adapté au traitement des échantillons pour la recherche et pour l'étalonnage des dosimètres. Il s'agit d'un équipement de type B01 (Transelektro Ltd, Budapest) intégrant 24 crayons source de Cobalt 60 d'une activité globale de l'ordre de 18000 Ci (31/12/2001), d'un système de convoyage du conteneur d'irradiation et d'un mécanisme de chargement/déchargement. Un automate permet de programmer la durée d'irradiation. Le débit de dose et le transit dose point de référence ont été déterminés par le dosimètre de référence de Fricke. Les échantillons de verre ont été irradiés au débit de dose égale à 100 Gy/minute.

### **2.1.6.3. L'accélérateur du type Van de Graaff**

Cet accélérateur est installé au Laboratoire des Solides Irradiés, Ecole Polytechnique, Palaiseau-France. C'est une machine du type Van de Graaff fonctionne à des énergies allant jusqu'à 2,5 MeV et avec une intensité pouvant atteindre 250  $\mu$ A. Les irradiations ont été effectués sous atmosphère d'hélium à la température ambiante ( $\sim 22^\circ\text{C}$ ) aux doses 10, 100 et 1000 kGy et au débit de dose égale à 100 kGy/heure.

## **2.2. Méthodes expérimentales**

### **2.2.1. Analyse par Activation Prompt Gamma**

Dans le but de bien comprendre et interpréter les spectres observés en RPE et en absorption optique des verres irradiés et non irradiés, nous avons déterminés le type et la composition chimique de ces verres en employant la technique d'Analyse par Activation Prompt Gamma.

Quand un noyau capture un neutron, l'énergie de liaison du neutron est émise promptement sous forme de rayonnement gamma. Ce rayonnement est caractéristique, parce que les énergies des photons gamma sont spécifiques au noyau, alors que leurs nombres sont proportionnels à la quantité de ce nucléide. En analysant le spectre d'énergies du rayonnement gamma prompt émis, le contenu isotopique et élémentaire de l'échantillon irradié peut être déterminé. C'est l'essence de la méthode PGAA.

La PGAA est une technique très largement applicable pour déterminer qualitativement et quantitativement les éléments présents dans des échantillons s'étendant dans la taille des microgrammes aux grammes. C'est une méthode non destructive, la forme et les natures chimiques de l'échantillon sont relativement sans importance. Les mesures typiques prennent de quelques minutes à plusieurs heures par échantillon.

La technique peut être décrite comme suit : l'échantillon est irradié sans interruption avec un faisceau des neutrons dans un réacteur nucléaire. Les éléments constitutifs de l'échantillon absorbent certains de ces neutrons et émettent des rayonnements gamma prompt qui sont mesurés par spectrométrie gamma à haute résolution. Les énergies de ces rayons gamma identifient les éléments qui ont captures les neutrons, alors que les intensités des crêtes à ces énergies indiquent leurs concentrations. La quantité de l'élément analysé est indiquée par le rapport du taux de comptage de la crête caractéristique dans l'échantillon au taux dans une masse connue standard appropriée irradiée dans les mêmes conditions. Typiquement, l'échantillon

n'acquerra pas une radioactivité significative à long terme, et l'échantillon peut être enlevé de l'installation et être employé pour d'autres buts.

### 2.2.2. Spectroscopie optique en absorption

La présence d'un défaut ponctuel dans le matériau introduit de nouveaux niveaux électroniques qui n'appartiennent ni à la bande de valence ni à la bande de conduction. Ces niveaux pourraient être trouvés dans le gap des énergies interdites et, par conséquent, l'excitation électronique entre elles peut être induite par un rayonnement électromagnétique avec une énergie inférieure au gap. De telles transitions provoquent des bandes d'absorption qui en principe devraient avoir la forme d'une Lorentzienne. Cependant, dans le cas d'un système électronique encastré dans un solide, les interactions avec les vibrations atomiques et les inhomogénéités de la structure locale, particulièrement lorsque le solide est amorphe, mènent aux bandes d'absorption qui peuvent être rapprochées par des formes Gaussienne.

Selon la loi empirique de Beer-Lambert l'intensité  $I$  (énergie par unité surface et unité du temps) du rayonnement émergent de l'échantillon est liée à l'intensité  $I_0$  incidente par la formule macroscopique [7]:

$$I(E) = I_0(E) \exp(-\alpha(E).d) \quad (\text{Eq. 2.1})$$

Où  $\alpha(E)$  est le coefficient d'absorption linéique pour l'énergie  $E$  et  $d$  est l'épaisseur de l'échantillon traversé par la lumière. Le coefficient d'absorption exprime l'inverse de la distance traversée par la lumière avant qu'il soit atténué par un facteur  $1/e$ , et est habituellement mesuré en  $\text{cm}^{-1}$ . La quantité sans dimensions  $A(E) = \text{Log} [I_0(E)/I(E)]$  est souvent appelée l'absorbance. Elle représente une mesure absolue de l'intensité d'absorption et elle est liée au coefficient d'absorption par la formule :

$$\alpha(E) = 2,303 A(E)/d \quad (\text{Eq. 2.2})$$

Pour relier les quantités expérimentales à la théorie nous considérons deux états électroniques non-dégénérés  $\psi_i$  et  $\psi_f$  des défauts avec des énergies  $E_i$  et  $E_f$ . Du point de vue interaction rayonnement-matière un système atomique peut être considéré comme dipôle électrique avec le moment

$M = \sum_i e_i r_i$ , où  $e_i$  sont les charges électriques et  $r_i$  sont leurs positions.

Puis, selon la théorie de la mécanique quantique, la probabilité pour que un rayonnement électromagnétique induit une transition électronique entre les niveaux  $E_i$  et  $E_f$  est proportionnel au coefficient d'Einstein pour l'absorption [8]:

$$B_{if} = \frac{2\pi}{3\hbar^2 c} |M^{fi}|^2 \quad (\text{Eq. 2.3})$$

Où  $c$  est la vitesse de la lumière et  $M^{fi}$  est l'élément de matrice dipôle électrique,  $\int \psi_f^* M \psi_i d\tau$ , dans le quel  $\psi^*$  est le complexe conjugué de la fonction d'onde et  $d\tau$  est un élément de volume. L'intégrale du coefficient d'absorption est reliée au coefficient d'Einstein  $B_{if}$  et au  $M^{fi}$  par la formule :

$$\int \alpha(E) dE = \frac{NB_{if} \hbar w_{fi}}{c} = \frac{2\pi w_{fi}}{3\hbar c^2} N |M^{fi}|^2 \quad (\text{Eq. 2.4})$$

Où  $N$  est le nombre d'atome par unité de volume dans l'état  $\psi_i$  et  $w_{fi} = \frac{(E_f - E_i)}{h}$

est la fréquence de Bohr.

L'importance du résultat de l'équation 2.4 c'est que l'intensité de l'absorption mesurée expérimentalement peut donner des informations utile sur  $|M^{fi}|$  et, probablement, sur les fonctions d'onde des états quantiques impliqués dans la transition électronique.

La force  $f$  d'oscillateur de la transition électronique est une quantité appropriée habituellement utilisée pour comparer les intensités des bandes d'absorption. C'est une quantité sans dimension définie comme rapport de l'absorption intégrée sous une bande expérimentale ayant un pic à la fréquence  $w_{fi}$  et de l'absorption théorique calculée en rapprochant le système atomique comme un oscillateur harmonique avec la fréquence  $w_{fi}$ . On peut montrer que la force d'oscillateur pour la transition  $\psi_i \rightarrow \psi_f$  est donnée par :

$$f = \frac{2mw_{fi}}{3\hbar^2 e} |M^{fi}|^2 \quad (\text{Eq. 2.5})$$

Où  $m$  est la masse de l'électron et  $M^{fi}$  est l'élément de matrice dipôle de la transition réelle.

La force de l'oscillateur est un paramètre relié aux règles de sélection de la transition électronique par  $M^{fi}$ . La détermination de ce paramètre peut donner des informations sur les orbitales électroniques impliquées. En particulier, l'influence des propriétés de symétrie ou la multiplicité

du spin des états impliqués dans la transition établissent la valeur de  $M^{\text{fi}}$  et, par conséquent, si une transition donnée est possible ou pas. Par exemple,  $f \sim 1$  est signature d'une transition fortement permise de dipôle électrique tandis que le  $f \ll 1$  caractérise une transition interdite. Nous notons que pour la majorité de la transition électronique considérée dans la thèse actuelle  $f \sim 0,2$  [9] qui correspond à une transition dipolaire permise.

Il existe une relation simple entre  $f$  et la quantité expérimentale  $\alpha_{\text{max}}$  donnée par la formule de Smakula [10]:

$$N f = 0,87 \times 10^{17} n \alpha_{\text{max}} \Delta / (n^2 + 2)^2 \quad (\text{eV cm}^{-2}) \quad (\text{Eq. 2.6})$$

Où  $N$  est la concentration du centre d'absorption est exprimée en  $\text{cm}^{-3}$ ,  $n$  est l'indice de réfraction du verre,  $\alpha_{\text{max}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) est la hauteur de la bande d'absorption et  $\Delta$  (eV) est la largeur à mi-hauteur de la bande d'absorption. Cette équation a été déduite en acceptant le modèle Gaussien pour les bandes d'absorption pour les verres dus à des inhomogénéités intrinsèques. Elle permet de déduire aussi la concentration des centres absorbants une fois que la force d'oscillateur est connue ou, réciproquement, la force d'oscillateur à partir de la concentration.

Une autre quantité utilisée pour l'effet d'absorption est la section efficace  $\sigma(E)$ . C'est la probabilité totale d'absorption pour une espèce absorbante donnée, elle est mesurée en  $\text{cm}^2$  et est liée au coefficient d'absorption par la formule :

$$\alpha(E) = N\sigma(E) \quad (\text{Eq. 2.7})$$

La section efficace est liée à la force d'oscillateur par l'équation 2.6, à cet égard les deux quantités peuvent être échangées pour caractériser un centre optiquement actif quand son coefficient d'absorption a été mesuré.

Dans cette thèse, des mesures optiques seront réalisées pour monter la présence des défauts ponctuels ou centres colorés. Les bandes d'absorption optiques présentes dans le matériau seront caractérisées, et les effets des traitements thermiques sur ces bandes seront considérés afin d'étudier la cinétique de la variation de ces défauts.

### 2.2.3. Résonance Paramagnétique Electronique (RPE)

Dans ce travail nous étudierons les effets des irradiations par des rayons gamma issus du Cobalt-60 et par faisceau d'électrons issus des accélérateurs dans un verre silicaté. Un des effets de ce traitement est l'endommagement de la matrice avec piégeage dans certains sites des électrons ayant un moment angulaire de spin non apparié. A ce dernier est associé un dipôle magnétique

permanent qui est l'origine du paramagnétisme de la substance et est détectable par résonance paramagnétique électronique (RPE). Cette technique spectroscopique est extrêmement puissante, elle fournit habituellement beaucoup d'information sur l'état fondamental électronique du centre actif et la c'est raison pour laquelle elle est largement appliquée pour caractériser des défauts ponctuels dans les solides. En raison de l'utilisation de cette technique dans ce travail une brève introduction à la résonance paramagnétique est nécessaire pour expliquer correctement les données expérimentales.

### **2.2.3.1. Principes de la résonance paramagnétique électronique**

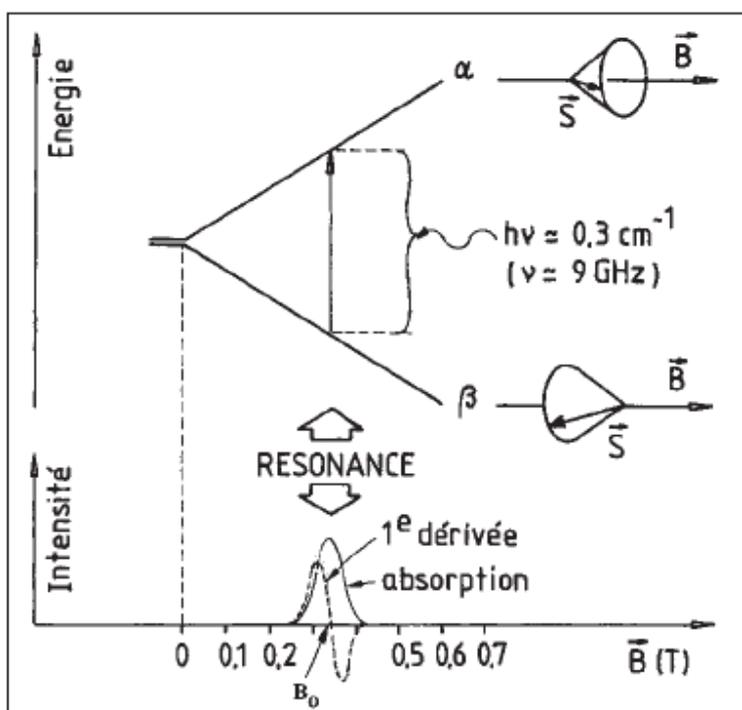
La résonance paramagnétique électronique permet d'observer l'énergie absorbée par un système (électrons) immergé dans un fort champ magnétique homogène. Rappelons que l'électron possède un spin (moment angulaire de la particule en rotation sur elle-même) et un moment magnétique (il se comporte comme une aiguille aimantée): en présence d'un champ magnétique extérieur ( $B$ ), les deux orientations permises du spin ( $\alpha$  et  $\beta$ ) déterminent deux niveaux d'énergie. On peut susciter le retournement du spin, c'est-à-dire induire une transition  $\alpha \rightarrow \beta$ , en appliquant un rayonnement électromagnétique de fréquence appropriée, et détecter l'absorption d'énergie qui résulte de cette transition. L'éclatement des deux niveaux d'énergie varie proportionnellement avec le champ magnétique. En pratique, l'expérience de RPE est réalisée en maintenant constante la fréquence de la source d'ondes électromagnétiques et en faisant varier continûment le champ extérieur. Lorsque l'écart entre les niveaux  $\alpha$  et  $\beta$  devient égal à l'énergie  $h\nu$  des photons, ceux-ci sont absorbés (phénomène de résonance). Ceci est illustré sur la figure 2.3.

### **2.2.3.2. Conditions de Résonance**

Pour qu'une transition RPE ait lieu il faut :

- (1) un champ magnétique statique  $H_0$  provoquant la levée de dégénérescence (Effet Zeeman électronique),
- (2) envoyer une onde électromagnétique ( $H_1 \cos 2\omega t$ ) perpendiculairement à  $H_0$ . La transition a lieu lorsque la condition de résonance  $\Delta E = h\omega = E_\alpha - E_\beta = g\beta H_0$  est réalisée. Généralement, compte tenu de la valeur de  $g\beta$ , on travaille à fréquence fixe (diode Gunn délivrant une onde HF stable) et on balaie en champ. Pour une fréquence d'environ 9.5 GHz, la condition de résonance

est vérifiée lorsque  $H_0$  est voisin de 3300 G (0,3 Tesla) caractéristiques des spectromètres, les plus répandus, travaillant «en bande X». L'intensité du signal sera d'autant plus grande que le niveau inférieur sera plus peuplé. D'après la distribution de Boltzmann à température ambiante et en bande X:  $N_\beta/N_\alpha = \exp(h\nu/kT) = \exp(10/6240) = 1.0016$ . La différence de population est donc faible et tout phénomène qui tendra à diminuer ce faible écart de population aura un effet drastique sur l'intensité du signal (par saturation par exemple).



**Figure 2. 3 :** Eclatement des niveaux d'énergie de spin de l'électron dans un champ magnétique et spectre de RPE correspondant [11].

### 2.2.3.3. Spectres RPE

#### 2.2.3.3.1. Centres paramagnétiques

Un spectre RPE révèle uniquement la présence de centres paramagnétiques (possédant un moment magnétique permanent). Il ne peut donc s'observer qu'avec une substance contenant des électrons à spins non couplés (électrons célibataires), notamment des atomes et molécules à nombre impair d'électrons (par ex. NO), des molécules à nombre pair d'électrons dans des états de multiplicité supérieure (triplet, O<sub>2</sub>), ions à couches électroniques internes incomplètes (ions de transition, Mn<sup>2+</sup>), radicaux produits par les rayonnements ionisants,... Si l'on veut obtenir un

maximum de renseignements sur l'espèce paramagnétique individuelle, celle-ci doit être diluée dans une matrice diamagnétique afin d'éviter les interactions magnétiques avec les radicaux voisins.

#### 2.2.3.3.2. Facteur $g$ (position de la raie)

Le premier renseignement qui peut être extrait d'un spectre de RPE est la position de la raie. Cette position est définie par la condition de résonance:  $h\nu = g\beta H_0$  où  $h$  est la constante de Planck et  $\beta$  une quantité également constante appelée magnéton de Bohr. La valeur du champ magnétique à laquelle il y a résonance,  $H_0$ , dépendant de la fréquence  $\nu$  des ondes électromagnétiques utilisée par l'expérimentateur, la raie est plutôt identifiée par la valeur du paramètre  $g$  qui, lui, ne dépend pas des conditions expérimentales mais uniquement de la structure électronique de l'espèce paramagnétique et de son environnement local.

#### 2.2.3.3.3. Structure hyperfine

Un spectre RPE ne comporte généralement pas qu'une seule raie: il peut présenter une structure résultant de l'interaction hyperfine de l'électron avec des noyaux porteurs de moment magnétique. Le nombre de raies hyperfines est de  $2I+1$  ( $I$  étant le nombre quantique de spin nucléaire) et correspond au nombre d'orientations possibles du spin nucléaire dont chacune détermine un champ local particulier au niveau de l'électron. Le radical NO, par exemple, présente un triplet hyperfin à cause du spin nucléaire de l'azote ( $I=1$ ). Le nombre de raies permet de déterminer le nombre et la nature des noyaux avec lesquels interagit l'électron non apparié. De plus, la valeur de la constante hyperfine (distance entre deux raies hyperfines consécutives) donne de précieux renseignements sur l'orbitale moléculaires de l'électron célibataire.

#### 2.2.3.3.4. Structure fine

Lorsqu'un centre paramagnétique possède plus d'un électron célibataire ( $S$ , nombre quantique de spin électronique,  $> 1/2$ ), une structure supplémentaire, appelée «structure fine», apparaît.

Le nombre de raies fines vaut  $2S$ . Ainsi le spectre de l'ion  $Mn^{2+}$  est composé de 30 raies [5 raies fines ( $S = 5/2$ ) subdivisées en 6 raies hyperfines ( $I = 5/2$ )].

#### 2.2.3.3.5. Anisotropie

Le spectre se complique souvent par l'anisotropie des interactions que nous venons de mentionner. La position des raies dépend souvent de l'orientation du centre par rapport au champ

magnétique extérieur. Une étude sur un monocristal que l'on fait tourner entre les pôles de l'électro-aimant, permet de déterminer les éléments des tenseurs (matrices)  $g$  et de structures hyperfine et fine. Alors qu'une seule valeur caractérise complètement un radical isotrope (par ex.  $g = 2.0037$  pour le DPPH), trois valeurs «principales» ( $g_x$ ,  $g_y$  et  $g_z$ ) sont nécessaires pour le radical anisotrope. Parfois  $g_x = g_y$  et on a le cas axial avec deux paramètres:  $g_{//}$  et  $g_{\perp}$ . Dans le cas d'une poudre, les centres sont orientés au hasard dans l'échantillon et le spectre RPE est l'enveloppe d'un grand nombre de raies correspondant à toutes ces orientations. Ces enveloppes ont des formes caractéristiques qui dépendent du degré d'anisotropie des tenseurs et les valeurs principales correspondent à des positions bien particulières du spectre (extrema, intersection avec la ligne de base).

#### 2.2.3.3.6. *Forme et largeur de raie*

La forme (Gaussienne ou Lorentzienne) et la largeur de la raie sont également des paramètres importants qui dépendent du type de mouvement que subissent les radicaux. A l'instar de la RMN, deux processus de relaxation sont opérants: le processus spin-réseau représenté par le temps de relaxation spin-réseau (ou longitudinal)  $T_1$  qui implique des retournements du spin électronique, et le processus spin-spin qui provient de fluctuations dans les énergies des états électroniques et à qui on associe un temps de relaxation spin-spin (ou transverse)  $T_2$ . Au plus les temps de relaxation sont longs, au plus les raies sont étroites.

#### 2.2.3.3.7. *Intensité du signal RPE*

La surface du signal d'absorption, que l'on peut obtenir par ordinateur en intégrant deux fois le signal de première dérivée, est proportionnelle au nombre total de spins. Une détermination absolue de concentration nécessite l'utilisation d'une substance de référence de concentration connue et mesurée dans les mêmes conditions expérimentales. Le nombre minimum de spins que l'on peut détecter en bande X est de l'ordre de  $10^{10}$  à  $10^{12}$  ( $\sim 10^{-10}$  M).

#### 2.2.3.3.8. *Signal détecté*

Le signal de RPE est la dérivée de l'absorption résonante, ainsi qu'on l'a vu. C'est la puissance absorbée par l'échantillon, qui correspond à la valeur moyenne de l'énergie électromagnétique reçue par l'échantillon. Le signal RPE est donc proportionnel au volume de l'échantillon. Il est en fait proportionnel à la partie imaginaire (partie dissipative de la réponse) de la susceptibilité magnétique :

$$\chi = \chi' + i\chi'' \quad (\text{Eq. 2.8})$$

A partir des équations de Bloch, on peut montrer que la puissance absorbée moyenne est de la forme :

$$P_{abs}(w) = \frac{1}{2} w \chi'' B_1^2 = \frac{1}{2} w w_0 \chi f(w - w_0) B_1^2 \quad (\text{Eq. 2.9})$$

Dans cette expression,  $\chi$  est la susceptibilité statique de l'échantillon mesuré,  $\omega_0$  est la fréquence de résonance (fréquence de Larmor) et  $f(\omega - \omega_0)$  est la forme de raie:

$$f(w - w_0) = \frac{2T_2}{1 + T_2^2 (w - w_0)^2 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2} \quad (\text{Eq. 2.10})$$

Si  $\gamma^2 B_1^2 T_1 T_2 \ll 1$  (facteur de saturation), alors la forme de raie simplifiée est Lorentzienne. Lorsqu'on superpose plusieurs raies Lorentziennes, on obtient une gaussienne. Un signal RPE aura toujours une forme comprise entre ces deux formes limites. En général une raie d'un solide possède une forme Lorentzienne, alors qu'une raie de molécule en solution est une Gaussienne. On constate qu'on a une réponse proportionnelle à la susceptibilité magnétique statique de l'échantillon, avec une forte amplification proportionnelle au carré de la fréquence de résonance. Par conséquent, on peut utiliser la technique pour déterminer le nombre de spins d'un échantillon paramagnétique, par comparaison avec un échantillon étalon de nombre de spin connu. La RPE est en fait la technique la plus sensible qui puisse exister pour déterminer des propriétés paramagnétiques.

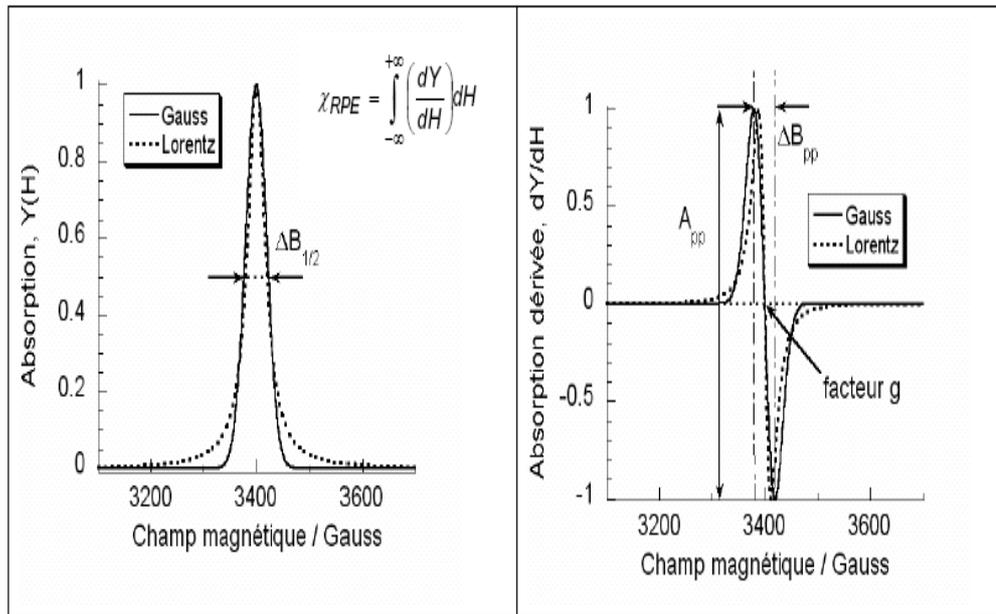
En conclusion de ce qui a été dit sur la signification physique du signal d'absorption RPE, les paramètres obtenus par la mesure sont (voir figure 2.4):

(1) pour la dérivée du signal d'absorption,  $dY/dH$  :

- l'amplitude pic-à-pic,  $A_{pp}$ ,
- la largeur de raie pic-à-pic,  $\Delta B_{pp}$
- la position de la résonance, facteur  $g$

(2) pour le signal d'absorption (intégrale du signal mesuré),  $Y(H)$  :

- la demi-largeur de raie à mi-hauteur,  $\Delta B_{1/2}$
- l'intensité (intégrale de la courbe d'absorption), susceptibilité RPE =  $\chi_{RPE}$



**Figure 2.4 :** Paramètres obtenus par la mesure le signal d'absorption et la dérivée du signal d'absorption [11].

Compte tenu de la forme de la réponse  $f(w - w_0)$  à partir des équations de Bloch, on remarque qu'on peut utiliser celle-ci pour déterminer les temps de relaxation  $T_1$ ,  $T_2$  (ou plus exactement le produit  $T_1 T_2$ ). Pour ce faire, il faut avoir une raie de forme Lorentzienne issue d'un élargissement homogène. On effectue une étude en saturation, c'est-à-dire qu'on fait varier le terme en augmentant la puissance HF.

Un étalonnage de la cavité en champ  $B_1$ , à l'aide d'un standard, permet de déterminer  $T_1 T_2$ .

#### 2.2.3.4. RPE des espèces d'argent dans les verres

Un certain nombre d'espèces mono et polyatomiques de l'argent sont visibles en RPE.

En effet :

**Ag<sup>0</sup> :** La configuration électronique de l'argent neutre est  $4d^{10}5s^1$ . Il possède alors un caractère paramagnétique qui peut être détecté par RPE. Etant donné que le noyau de cet élément est de spin nucléaire  $I = 1/2$ , une interaction hyperfine entre son électron célibataire et son noyau s'effectue dont l'effet est visualisé par un dédoublement du pic RPE de Ag<sup>0</sup> ( $2I+1 = 2$ ). Ce dernier va être important du fait du caractère de l'électron non apparié sur la sous couche « s »

(probabilité non nulle d'être sur le noyau). De plus, cet orbitale « s » étant isotrope, l'interaction hyperfine va être aussi isotrope (A est scalaire).

**Ag<sup>+</sup>** : Dans le verre non irradié, l'argent est sous forme ionique Ag<sup>+</sup> de configuration 4d<sup>10</sup>5s<sup>0</sup>. En absence d'électron célibataire, le Ag<sup>+</sup> ne sera pas donc visible en RPE.

**Ag<sup>2+</sup>** : L'argent peut se trouver également sous forme Ag<sup>2+</sup> de configuration 4d<sup>9</sup>5s<sup>0</sup>. Il possède alors un électron non apparié dans une orbitale d. Etant donné que la distance entre l'électron et le noyau est plus grande, l'interaction hyperfine sera beaucoup moins importante que dans le cas de Ag<sup>0</sup>. De plus, l'orbitale d est anisotrope, il est donc probable que l'interaction hyperfine le soit aussi.

**Ag<sub>2</sub><sup>+</sup>** : On peut également rencontrer des espèces de nucléarité plus grande comme par exemple Ag<sub>2</sub><sup>+</sup>. L'électron célibataire est délocalisé sur les deux atomes d'argent de spin nucléaires I = 1/2 : il voit un spin I=1. Le pic correspondant sera donc un triplet (2I+1 = 3).

D'autre part, il est à remarquer que l'argent possède deux isotopes naturelles d'abondance équivalente (<sup>107</sup>Ag 51,8 % et <sup>109</sup>Ag 48,2 %) et chacun de spin nucléaire 1/2. Il est donc nécessaire de prendre en compte cet effet dans l'interprétation des spectres.

La valeur du gain est ajustée afin que, d'une part, le signal ne soit pas noyé dans le bruit et que, d'autre part, il ne sature pas la diode de mesure. La comparaison des spectres n'est possible qu'après division par le gain. De plus, le spectromètre étant très sensible aux impuretés présentes dans la cavité, une acquisition du blanc (mesure sans échantillon, toutes conditions de mesures égales par ailleurs) est faite régulièrement afin de pouvoir le soustraire aux spectres.

Les puissances des micro-ondes utilisées pour l'enregistrement des spectres sont 1 mW pour les défauts d'irradiation et 10 mW pour les espèces d'argent.

## Références

[1] D. L. Anderson, T. Belgya, R. B. Firestone, Zs. Kasztovsky, R. M. Lindstrom, G. L. Molnár, Zs. Révay, C. Yonezawa, 2004. Handbook of Prompt Gamma Activation Analysis. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands. EWARD, III

[2] Aerial. <http://www.aerial-crt.com>.

[3] K. Farah, T. Jerbi, F. Kuntz, A. Kovacs, 2006. Dose measurements for characterization of a semi-industrial cobalt-60 gamma-irradiation facility. Radiation Measurements 41, 201–208.

- [4] K. Farah, I. Barkallah, T. Jerbi, H. Ben Kraiem and F. Kuntz, 2003. Radiation Dosimetry for Commissioning of Gamma irradiation Plant. Proceeding of the Sixth Arab Conference of the peaceful uses of Nuclear Energy. Vol. IV, 125-143.
- [5] K. Farah, N. Bettaieb, O. Kadri, T. Jerbi, F. Gharbi, K. Manai, 2005. Dosimetry characterization of the Tunisian Cobalt-60 gamma irradiation Pilot Plant for the irradiation of the Mediterranean fruit fly. FAO/IAEA International Conference on Area-Wide Control of Insect Pests: Integrating the Sterile Insect and Related Nuclear and other Techniques. Vienna International Centre, Vienna, Austria.
- [6] International Atomic Energy Agency, 2002. Dosimetry for food irradiation. Technical Reports Series N° 40.
- [7] H. H. Jaffe and M. Orchin, 1970. Theory and application of UV spectroscopy, J. Wiley and sons, New York.
- [8] B. H. Bransden and C.J. Joachaim, 1983. Physics of atoms and Molecules, Longman Scientific and Technical, UK.
- [9] S. Agnello and B. Boizot, 2003. Transient visible-UV absorption in beta irradiated silica. Journal of Non-crystalline solids 322, 84-89.
- [10] W. B. Fowler, 1968. The physics of colour centers, Academic Press, New York.
- [11] R. Debuyst, B. Gallez, B. Tilquin, 1999. Résonance paramagnétique électronique : principes et applications biomédicales. Louvain Med., 205-213.

# Chapitre 3

## Etudes spectroscopiques des verres irradiés

### 3.1. Spectroscopie optique en absorption

#### 3.1.1. Introduction

Les changements des propriétés optiques des verres, soumis à la radiation ionisante, ont été largement étudiés pendant plusieurs décennies à cause des applications multiples de ces matériaux. Dès les années cinquante, des études ont été réalisées dans le but d'éviter la coloration des fenêtres en verres des réacteurs nucléaires ou des cellules chaudes et les dispositifs optiques utilisés [1, 2].

Récemment, beaucoup de travaux ont été concentrés sur l'application de la couleur induite par irradiation pour développer un verre recyclable industriellement. Cette méthode de coloration présente un plus value étant donné qu'elle préserve l'environnement et réduit le coût de ces matériaux [3, 4].

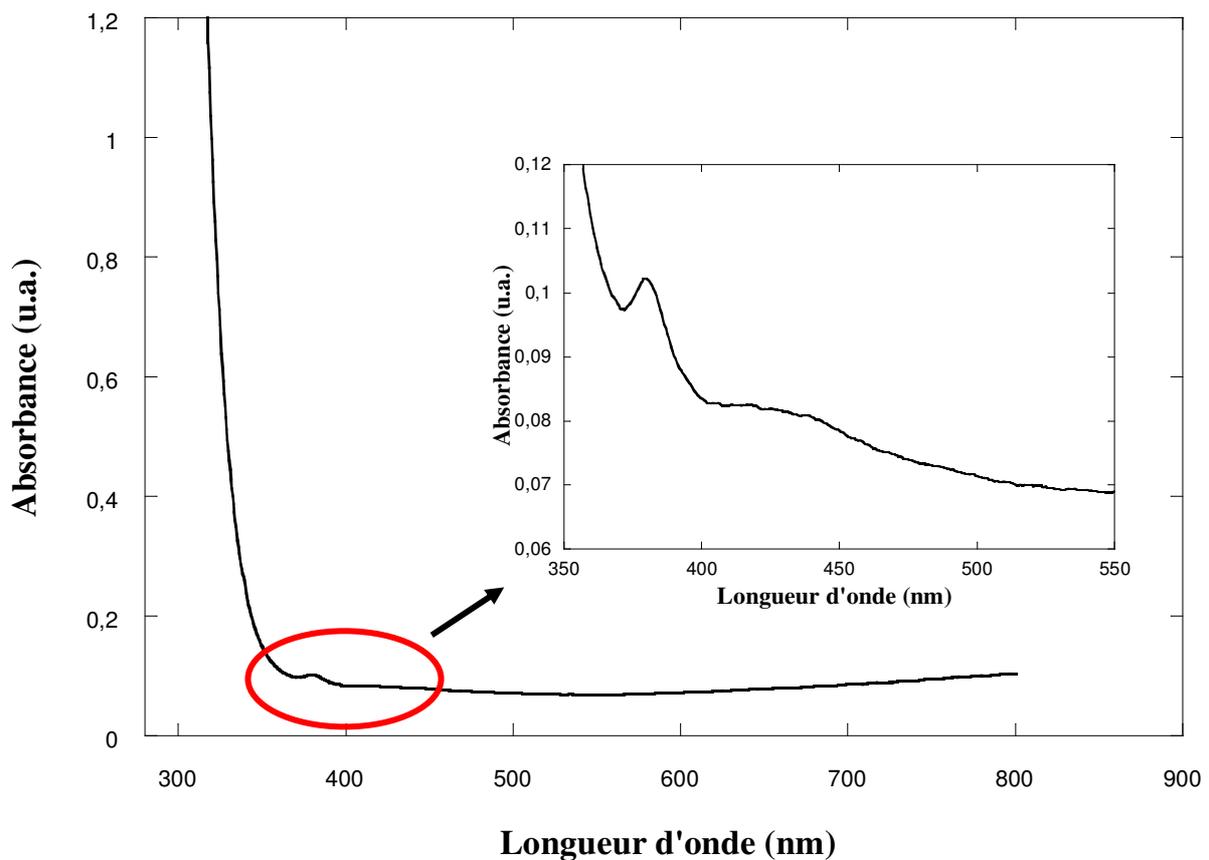
Dans ce contexte, nous avons entrepris, dans une première partie de ce chapitre, une série d'investigations expérimentales sur un verre silicaté commercial exposés aux différentes doses de rayonnement gamma et différents traitements thermiques afin d'étudier ses propriétés optiques particulièrement en raison de son application comme dosimètre dans les applications des irradiations industrielles.

#### 3.1.2. Effet de la dose d'irradiation

##### 3.1.2.1. Spectre d'absorption du verre non irradié

Les mesures optiques, effectuées par rapport à l'air, sur le verre non irradié ont mis en évidence la présence simultanée des ions ferrique ( $\text{Fe}^{3+}$ ) à 380 nm, présent dans les verres commerciaux, et des ions nickel et/ou manganèse ( $\text{Ni}^{2+}$  /  $\text{Mn}^{2+}$ ) à 420-440 nm (figure 3.1). L'analyse de composition du verre par la méthode d'activation prompt gamma (PGAA) a montré l'existence d'une concentration d'environ 0,13 % de fer dans l'échantillon ainsi qu'une très faible concentration de nickel et manganèse de l'ordre de 0,03 %. Les impuretés comme les métaux de transition pourraient participer à l'absorption optique et à la chimie de rayonnement du verre. En effet, quand le verre est exposé aux rayonnements, il y a formation

des défauts intrinsèques qui seront piégés dans le réseau [5]. Toutes les impuretés en métaux de transition dans le verre concurrenceront les défauts intrinsèques pour piéger les électrons et les trous produits par l'irradiation. Dans les verres de silicate, ces impuretés peuvent être dans la structure en occupant différentes positions. Il existe généralement trois possibilités : (1) un cation en position de modificateur du réseau entourée par six oxygènes ou plus, (2) un cation en position de formateur du réseau de coordination quadruple avec l'oxygène, substituant  $\text{Si}^{4+}$  et (3) un anion en position de formateur du réseau, substituant un oxygène.



**Figure 3.1 :** *Spectre d'absorption du verre silicate avant irradiation*

Le fer est présent en état de trace dans tous les verres d'oxyde comme impureté. Il est responsable de la teinte verdâtre indésirable dans beaucoup de verres commerciaux. Cet élément existe sous la forme de  $\text{Fe}^{2+}$  ( $d^6$ ) ou de  $\text{Fe}^{3+}$  ( $d^5$ ). L'ion  $\text{Fe}^{2+}$  montre une large et forte absorption en infrarouge situé à environ de 1050 nm [3].

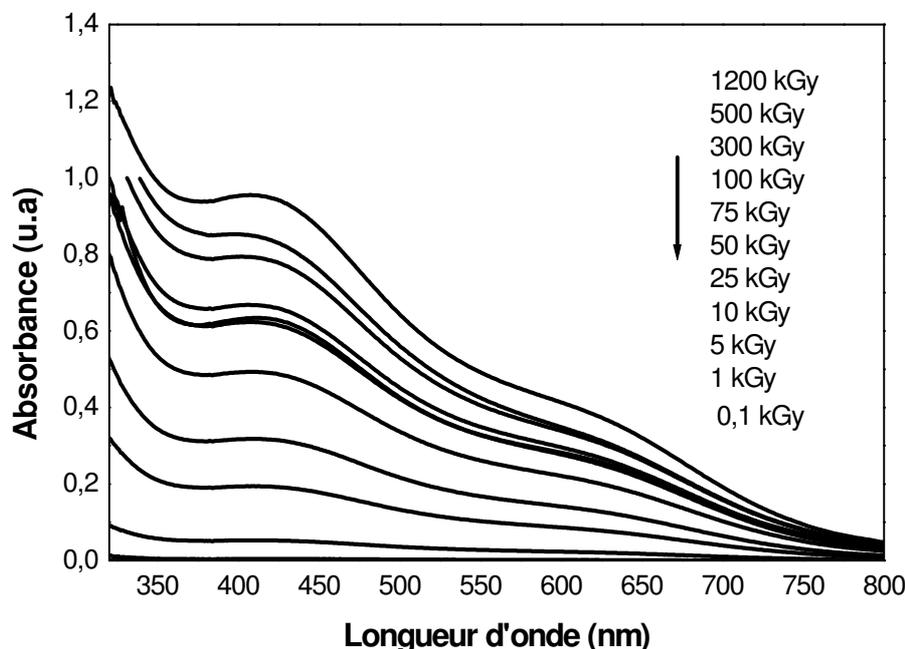
L'absorption du fer dans les verres de silicate a été étudiée par plusieurs auteurs. Steel et Douglas [6] ont suggéré que la coordination tétraédrique de  $\text{Fe}^{3+}$  est la plus conforme aux mesures optiques effectuées sur des silicates. Pour confirmer cette coordination tétraédrique

de  $\text{Fe}^{3+}$  dans ces verres, Kurkjian et Sigety [7] ont combinés les techniques spectroscopiques Mössbauer, optiques, et RPE.

### 3.1.2.2. Spectres d'absorption du verre irradié

Dans le but d'observer les changements induits par l'irradiation gamma pour les doses comprises entre 0,1 et 1200 kGy, des mesures d'absorption optiques ont été effectuées sur des échantillons de verre irradiés. La référence et la gamme spectrale utilisées sont respectivement l'échantillon non irradié et 300-800 nm. Les spectres obtenus sont représentés sur les figures 3.2 et 3.3. Ils montrent la présence de deux bandes d'absorption situées respectivement autour de 410 et 600 nm. Leurs intensités augmentent progressivement avec la dose. De plus, la bande large à 600 nm est moins sensible au rayonnement que celle à 410 nm.

L'absorption dans le domaine du visible induite par le rayonnement dans les verres de silicate a été attribuée par beaucoup d'auteurs [1, 2, 8, 9] aux centres NBOHCs (Non Bridging Oxygen Hole Centres). Ce centre est un trou piégé sur un orbitale 2p d'un oxygène non pontant du verre comme il a été signalé précédemment dans la littérature. Dans les verres silicatés, il existe deux types de NBOHCs dont le premier est analogue à NBOHC de la silice amorphe ( $\text{HC}_1$ ) et le second implique deux ou trois NBOs sur le même silicium ( $\text{HC}_2$ ) [10, 11].



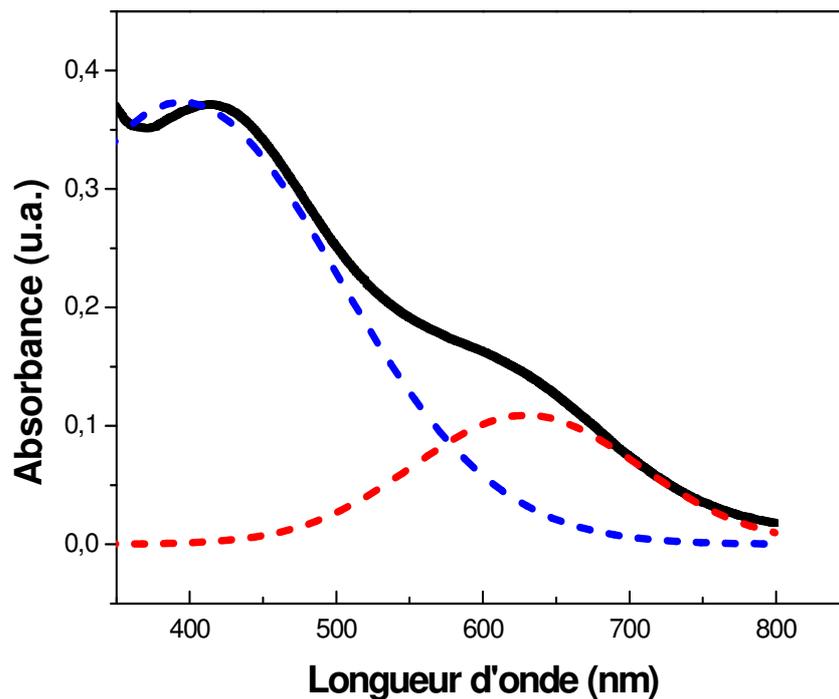
**Figure 3.2:** Spectres d'absorption du verre de silicate irradié au rayonnement gamma dans d'intervalle de dose 0,1-1200 kGy.

Dans le but de séparer les deux bandes d'absorption, un ajustement a été effectué. La figure 3.3 illustre les résultats de séparation de ces deux bandes dans la gamme du visible allant de 380 à 800 nm pour un échantillon de verre irradié à 10 kGy. Chaque bande est ajustée par une gaussienne avec un coefficient de corrélation ( $R^2$ ) de 0,999.

Le tableau 3.1 regroupe les résultats de la séparation des bandes 410 et 600 nm pour les doses 1, 10, 100 et 1200 kGy. Un calcul de la surface ainsi que la largeur à mi-hauteur a été élaboré pour chaque bande.

Ces résultats montrent que l'augmentation de la dose n'affecte pas les positions des deux pics et leurs largeurs à mi-hauteur. Seulement les intensités et les aires des bandes ont augmentés significativement, montrant ainsi que de la dose d'irradiation affecte seulement le nombre de entres colorés radio-induits. Ce nombre croît lorsque la dose augmente.

Ces observations prouvent que ce verre est un matériau sensible au rayonnement et par conséquent il pourrait être employé en dosimétrie des rayonnements gamma dans une gamme étendue de dose.



**Figure 3.3:** Séparation des pics du spectre d'absorbance du verre irradié à 10 kGy au rayonnement gamma. Chaque pic est ajusté par une Gaussienne.

**Tableau 3.1 :** Résultats de séparation des bandes des spectres d'absorption Optique des verres irradiés aux rayonnements gamma.

Dose (kGy)	$\lambda$ (nm)	FWHM (nm)	A
1	402	163,93	10,57
	598	174,93	4,50
10	405	162,42	62,31
	599	182,78	29,04
100	403	156,12	140,48
	602	174,82	43,93
1200	403	165,50	200,88
	603	182,07	60,31

$\lambda$  est le pic de la longueur d'onde (nm), FWHM est la largeur à mi-hauteur de la bande (nm) et A est l'air sous la bande.

Sur la figure 3.4 on a représenté les courbes de réponse correspondant à l'évolution de l'absorbance en fonction de la dose pour les deux longueurs d'ondes 410 et 600 nm. L'ajustement de ces courbes par l'équation de Mashkov (Eq. 3.1) [12, 13] permet de déterminer les paramètres d'ajustement répertoriés dans le tableau 3.2.

$$Q(d) = Q_c (kD)^b + Q_a [1 - \exp[-(kD)^b]] \quad (\text{Eq. 3.1})$$

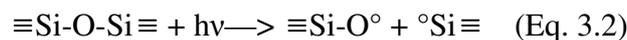
Où :

\*  $Q(D)$ ,  $Q_a(D)$  et  $Q_c(D)$  représentent les quantités mesurées (absorption optique) proportionnelles respectivement à la concentration totale des centres colorés pour une dose accumulée  $D$ , la concentration des centres leur créés par un processus extrinsèque d'activation et la concentration des centres créés pendant un processus intrinsèque de rupture,

\*  $k$  est une constante cinétique,

\*  $b$  est un nombre entre 0 et 1.

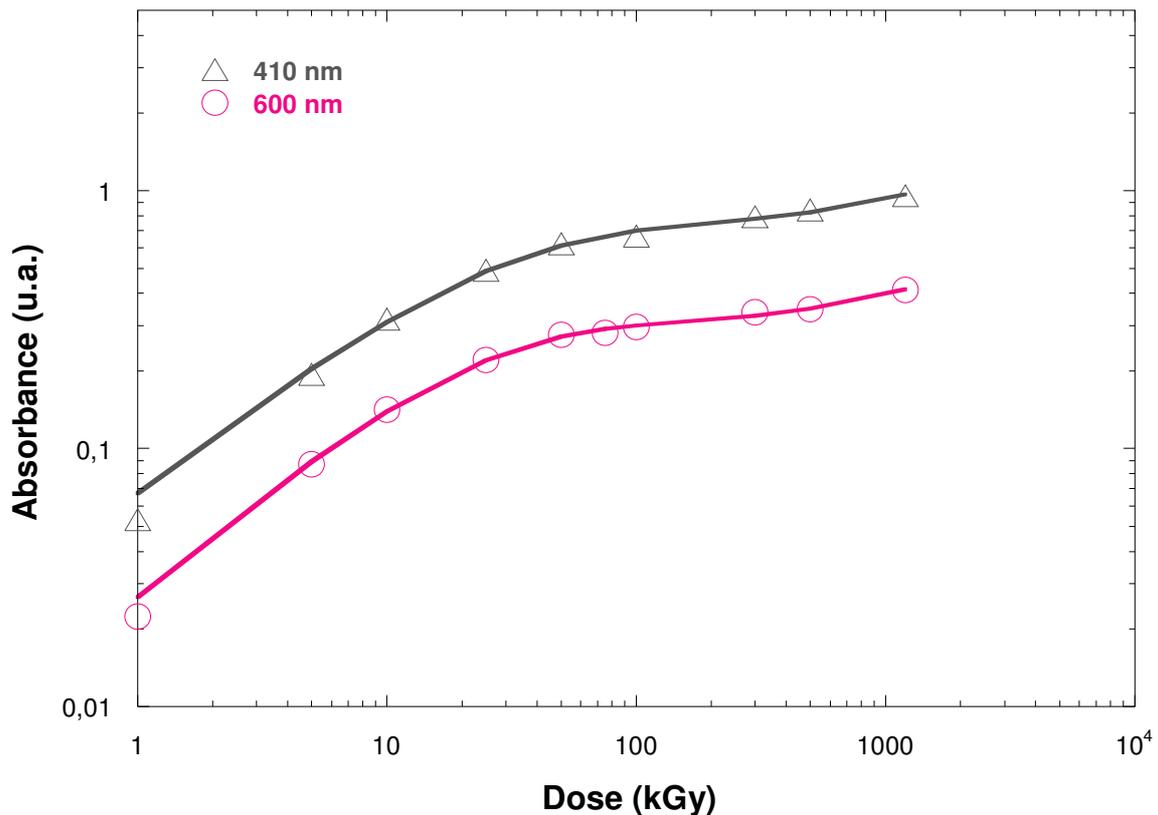
Le premier terme de l'équation représente la création "illimitée" de nouveaux centres de couleur du réseau de verre selon la réaction suivante :



Le second terme de l'équation représente l'activation d'un nombre fixe de précurseurs préexistants selon la réaction suivante :



Où X représente les éléments et les groupements tels que H, Cl, OH, ...



**Figure 3.4:** Courbe de réponse du verre de silicate irradié au rayonnement gamma.

**Tableau 3.2 :** Paramètres d'ajustement de la figure 3.4.

Paramètres d'ajustement	Longueur d'onde	
	410 nm	600 nm
$R^2$	0,995	0,996
$k$ ( $\text{kGy}^{-1}$ )	$0,049 \pm 0,007$	$0,052 \pm 0,005$
$b$	$0,72 \pm 0,06$	$0,86 \pm 0,07$

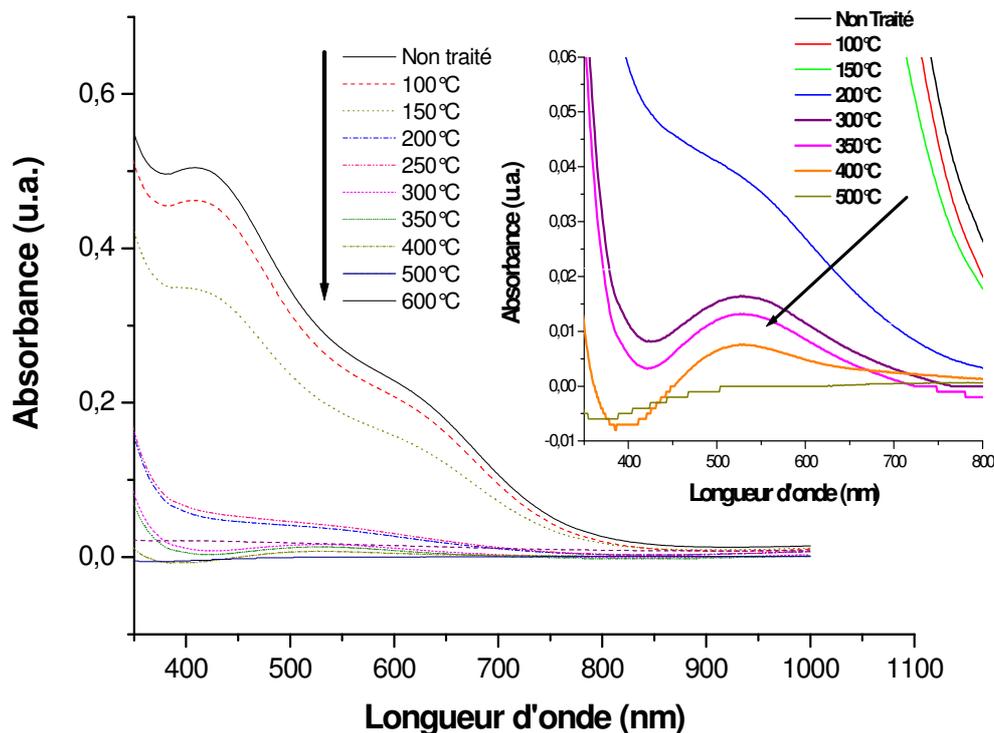
Il est également nécessaire de tenir compte, dans les processus extrinsèques, de la présence des impuretés cationiques qui peuvent être des éléments formateur de réseau vitreux tel que ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ge}^{3+}$ ) ou modificateur de réseau tels que les alcalins, les alcalins terreux, et les ions de transition. Lorsque l'irradiation apporte assez d'énergie ( $\approx 30$  eV) pour entraîner la rupture de la liaison  $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ , la concentration des centres colorés croît linéairement en fonction de la dose. En revanche, la création de défauts induits par activation de défauts précurseurs doit saturer en fonction de la dose car leur concentration dans le verre est limitée. L'énergie nécessaire pour ce second processus d'activation est en général faible ( $<1$  eV). Il n'existe donc

pas une croissance linéaire de la concentration d'un défaut d'irradiation en fonction de la dose à cause de la présence simultanée de deux processus différents intervenant dans leur création. Les résultats de l'ajustement de nos données expérimentales par le modèle de Mashkov montrent aussi que les valeurs obtenues pour le paramètre  $k$  (taux de formation des défauts) sont égales à  $0,049$  et  $0,052 \text{ kGy}^{-1}$  pour les deux bandes à  $410$  et  $600 \text{ nm}$  respectivement (tableau 3.2). La similitude de cette quantité pour ces deux bandes permet de suggérer que les transitions optiques relatives correspondent au même type de trous piégés.

### 3.1.3. Stabilité thermique

#### 3.1.3.1. Recuit isochrone

Les spectres d'absorption des échantillons du verre irradiés à une dose de  $30 \text{ kGy}$  et soumis immédiatement après aux recuits isochrones (20 minutes) à des températures variant de  $100$  à  $600^\circ\text{C}$  sont représentés sur la figure 3.5.



**Figure 3.5 :** Spectres d'absorption de recuit isochronique des échantillons de verre.

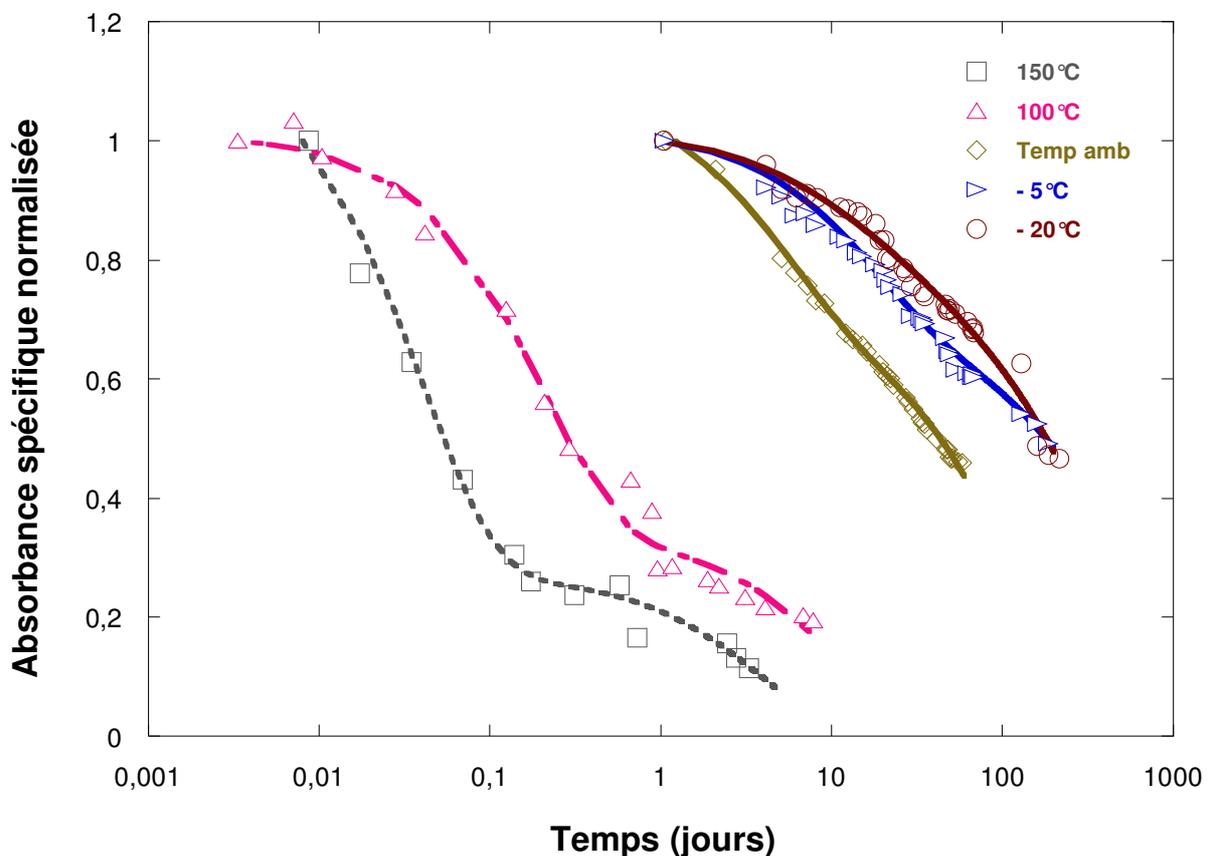
L'intensité de la couleur radio-induite diminue progressivement avec l'augmentation de la température jusqu'à sa disparition totale à  $500^\circ\text{C}$ . Il est aussi à remarquer l'apparition, à partir de la température de recuit de  $200^\circ\text{C}$ , d'une nouvelle bande de très faible intensité au voisinage de  $529 \text{ nm}$  accompagnant la disparition simultanée des deux bandes à  $410$  et  $600$

nm. L'intensité de cette bande diminue avec l'augmentation de la température de recuit jusqu'à sa disparition totale à 500°C.

Les mécanismes de formation et de relaxation de cette bande aussi bien que sa nature ne sont pas encore élucidés. Une investigation en RPE pourrait éclaircir ce phénomène.

### 3.1.3.2. Recuit isotherme

La figure 3.6 montre la cinétique de recuit pour des températures variant entre (-20)°C et 150°C des verres irradiés à 30 kGy. Le processus de recuit peut être décrit par la somme de deux fonctions exponentielles ( $-t/\tau$ ) où  $t$  est le temps de recuit et le  $\tau$  est une constante de temps appropriée.



**Figure 3.6:** Recuit isotherme des échantillons de verre pour des températures allant de (-20) jusqu'à 150 °C.

L'énergie d'activation caractéristique du processus de recuit a été calculée selon l'équation d'Arrhenius. Les valeurs obtenues pour les composantes rapides et lentes des pics à 410 et 600 nm sont présentées dans le tableau 3.3. La similitude de cette quantité pour les deux pics permet de suggérer que les transitions optiques relatives correspondent au même type de NBOHCs dans différentes configurations (centres HC<sub>1</sub> et HC<sub>2</sub>) [3, 4].

Jin et Chang [14] ont proposé un mécanisme de diffusion des ions d'oxygènes interstitiels dans la silice amorphe générés à partir des molécules d'oxygènes sous irradiation UV. Les énergies d'activation calculées sont respectivement 0,27 pour  $O^-$  et 0,11 eV pour  $O^{2-}$ . La première valeur est identique, dans les limites des erreurs expérimentales, à nos valeurs des énergies d'activation calculées à partir de l'équation d'Arrhenius correspondant au recuit thermique à long terme (tableau 3.3). Approximativement la même valeur d'énergie d'activation a été trouvée par Tsai et al. [15] pour un recuit thermique à long terme des atomes d'hydrogènes radiolytiques dans la silice amorphe contenant des groupements OH.

**Tableau 3.3 :** *Energie d'activation pour les deux composantes rapide et lente des deux bandes d'absorption*

Longueur d'onde (nm)	Energie d'activation (eV)	
	Composante rapide ( $\tau_1$ )	Composante lente ( $\tau_2$ )
410	0,310 ± 0,015	0,251 ± 0,022
600	0,353 ± 0,030	0,261 ± 0,022

### 3.1.4. Stabilité post-irradiation

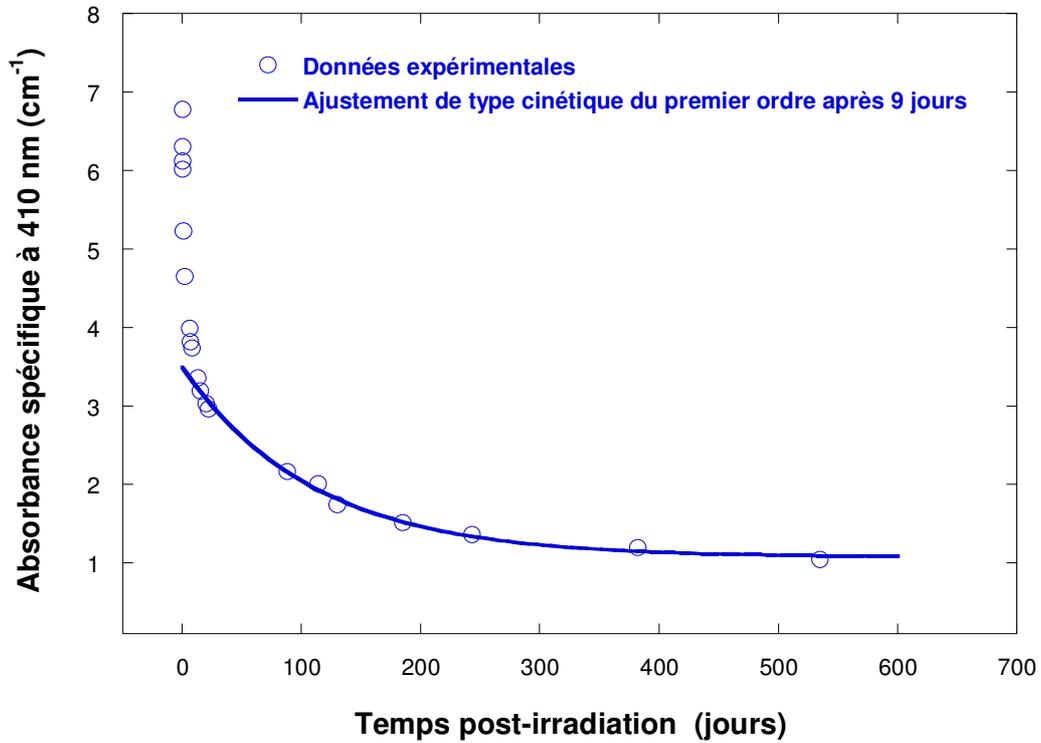
#### 3.1.4.1. Stabilité de la réponse à température ambiante

Afin d'analyser la stabilité de la réponse du verre en fonction du temps, cinq échantillons de verre ont été irradiés à 30 kGy. Les échantillons de verre ont été ensuite stockés dans des conditions ambiantes de température (20-25°C), d'obscurité et d'humidité relative (40–60 %). Le suivi de l'absorbance optique de ces échantillons a été effectué pendant 535 jours. La figure 3.7 présente le déclin de la réponse des échantillons de verre observé pour la bande d'absorption optique 410 nm à température ambiante. Cette courbe montre la présence de deux zones de décroissance. La première rapide et débute dès les premières minutes et se poursuit jusqu'au dixième jour. La seconde lente et commence juste après pour s'étaler sur toute la période de l'expérience (537 jours).

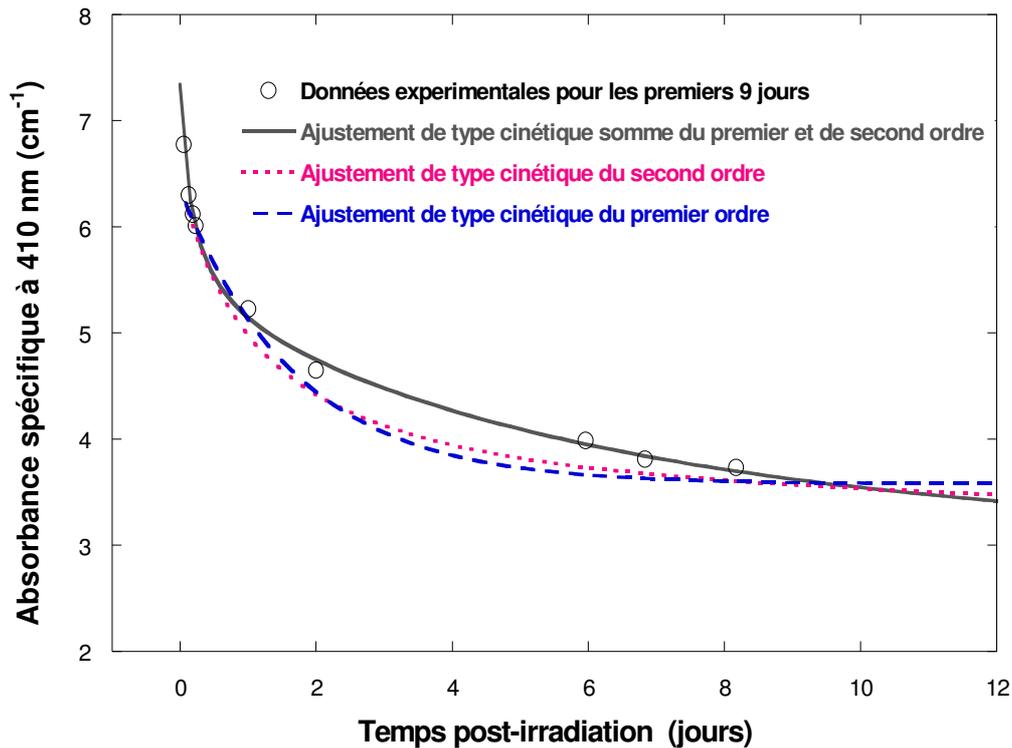
Dans le but d'analyser le comportement de déclin de la réponse de ces verres irradiés et stocké aux conditions ambiantes, deux modèles de cinétique ont été adoptés. La première période (0-10 jours) peut être modélisée par la somme de deux fonctions cinétiques de

premier ordre ( $\exp(-t/\tau)$ ) et de second ordre  $[1 + k(t/\kappa)]^{-1}$  où  $t$  est le temps de recuit,  $\tau$  et  $\kappa$  sont des constantes de temps appropriées et  $k$  est un paramètre d'ajustement (figure 3.8).

La deuxième zone (10-60 jours) a été modélisée par une fonction cinétique de premier ordre ( $\exp(-t/\tau')$ ). Les coefficients de corrélation ( $R^2$ ) sont de 0,99 (figure 3.7).



**Figure 3.7 :** Déclin de la réponse du verre irradié à 30 kGy et stocké à température ambiante.



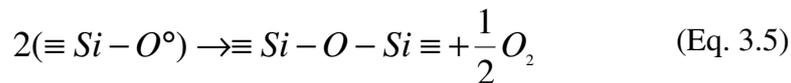
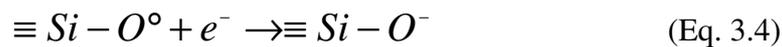
**Figure 3.8 :** Modélisation du déclin rapide de la réponse du verre irradié à 30 kGy et stocké à température ambiante.

La stabilité des centres colorés induits par la radiation gamma, à la température ambiante, est principalement contrôlée par le processus de recombinaison initial rapide. Ce premier processus semble suivre ni une simple cinétique de premier ordre ni de second ordre, mais il peut être bien décrit par la somme de ces deux fonctions.

La recombinaison des centres colorés après irradiation est principalement contrôlée par la diffusion des espèces dans la matrice vitreuse. Elle est généralement attribuée au processus de diffusion limitée [16-18]. Agnello et Boizot [16] ont spéculé que la réaction des espèces libres induites par irradiation, par exemple les ions d'oxygène et les impuretés cationiques et anioniques libérées par cassure des liaisons, avec les centres colorés est à l'origine de leurs recombinaisons. En fait, de nombreuses études ont démontré que les ions alcalins sont mobiles et diffusent sous irradiation. L'association des ions alcalins avec les NBOs limite leur mouvement, tandis que l'absence des liaisons avec les NBOs leur permet d'explorer plus facilement leur environnement [19,20]. Moyennant la combinaison des spectroscopies (MAS RMN) et (XPS), Boizot et al. ont fourni une autre preuve en faveur de la migration à long échelle du sodium dans les verres [21].

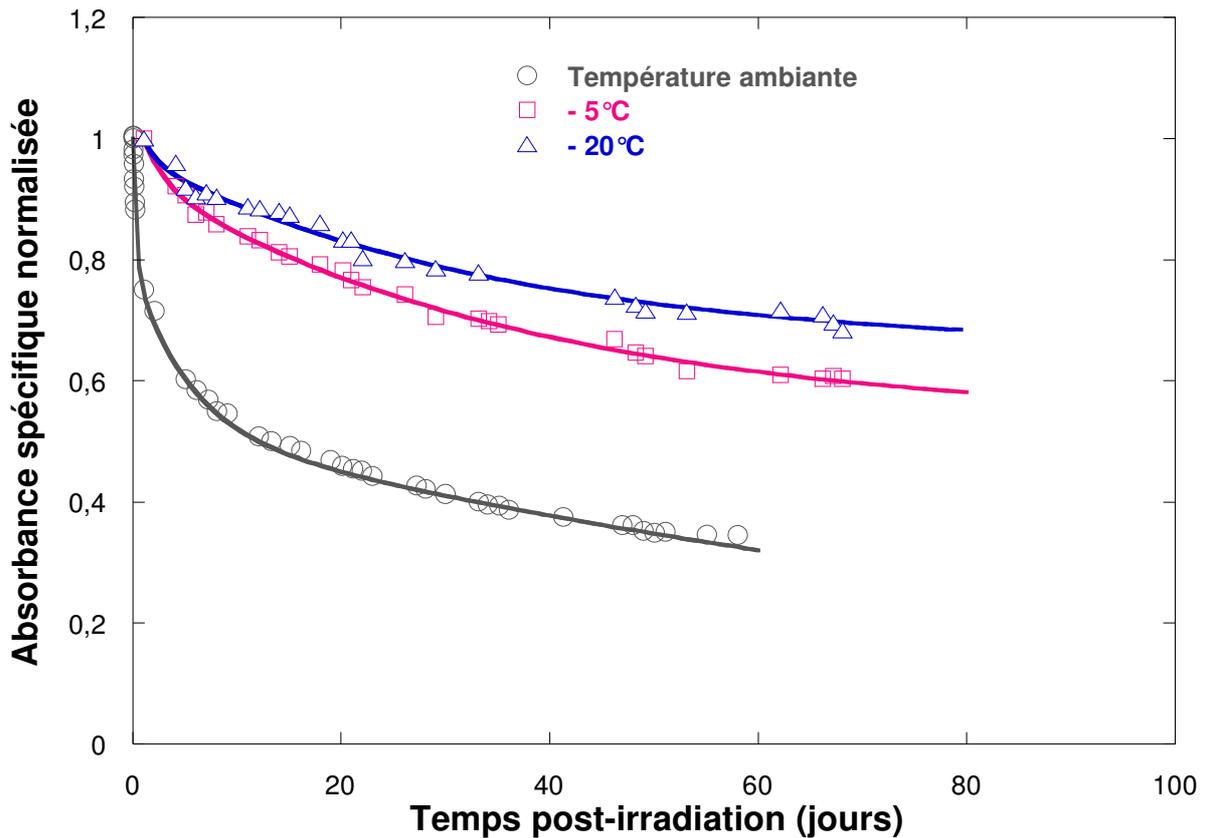
Dans ce travail, nous avons montré que le processus de recombinaison à long terme des centres de couleur est dominé par la cinétique de premier ordre, alors que les deux cinétiques

du premier et du second ordre jouent un rôle dans le processus de recombinaison à court terme [22]. En effet, chaque NBOHC induit par irradiation gamma est entouré par des électrons et d'autres NBOHCs. Les électrons sont mobiles et diffusables dans le réseau de verre, alors que les NBOHCs sont immobiles. La recombinaison des NBOHCs est contrôlée par la diffusion des électrons dans le réseau vitreux (Eq.3.4) et/ou par la réaction de NBOHC avec NBOHCs voisins (Eq.3.5) [1]. Il est évident que la réaction décrite par l'équation 3.5 domine le processus de recombinaison à court terme car initialement les NBOHCs sont très proches les uns des autres [17]. La réaction décrite par l'équation 3.4 traduit la diffusion des électrons dans le réseau vitreux. Ce processus de diffusion d'électrons obéit à une loi cinétique de premier ordre [18]. Par conséquent, la cinétique de recombinaison de premier ordre existe le long du processus de recombinaison et contrôle le comportement à long terme. Tandis que l'équation 3.5 obéit à une loi la cinétique de second ordre. Ces résultats sont en concordance avec les travaux de Sheng et al. sur un verre sodo-calcique silicaté irradié par des R.X [17].



#### 3.1.4.2. Stabilité de la réponse à faible température

Pour déterminer l'effet des faibles températures sur la stabilité de la réponse du verre utilisé, deux groupes constitués chacun de 3 échantillons ont été irradiés à 30 kGy et refroidis à (-5) et (-20°C) respectivement. Les mesures de l'absorbance optique, effectuées à 410 nm, ont été réalisées durant 70 jours. Les résultats expérimentaux sont illustrés dans la figure 3.9. Elle montre que la réduction de la réponse n'accède pas 5% après le premier jour pour ces faibles températures alors qu'elle est de 25% pour la température ambiante (tableau 3.4). Il est ainsi à remarquer que plus la température diminue plus la perte de la réponse diminue.



**Figure 3.9 :** Effet du stockage à faible température sur la stabilité post-irradiation du verre irradié à 30 kGy pour la bande 410nm.

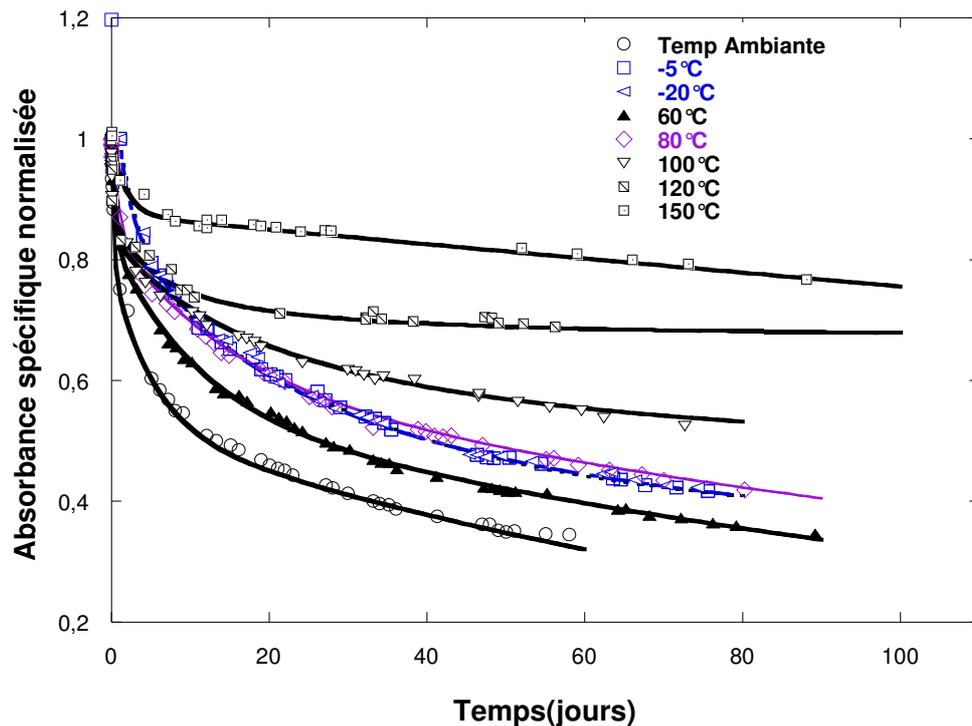
### 3.1.4.3. Effet du traitement thermique post-irradiation sur la stabilité de la réponse à température ambiante

L'effet des traitements thermiques post-irradiation sur la décroissance de la réponse du verre à la température ambiante a été étudié sur une gamme de température allant de 60 à 150°C. Cette étude a été réalisée sur cinq groupes constitués chacun de 3 échantillons de verre irradiés à la même dose de 30 kGy.

Les échantillons ont été immédiatement soumis aux traitements thermiques pendant 20 minutes, qui s'est avéré le meilleur temps de traitement, et ont été stockés après irradiation dans l'obscurité à la température ambiante. Des mesures d'absorbance optiques ont été effectuées durant deux mois. Les valeurs d'absorbances spécifiques ont été normalisées aux premières mesures prises 5 minutes après les traitements thermiques. Les résultats sont présentés dans la figure 3.10 et les déterminations des réductions relatives de l'absorbance spécifique sont répertoriées dans le tableau 3.4.

Les constantes de temps  $\tau$  et  $\kappa$  des cinétiques de premier et de second ordre, relatives aux données expérimentales du recuit à court terme, ont été calculées pour chaque température et résumées dans le tableau 3.5. Ces résultats montrent que le comportement de déclin des

échantillons de verre est remarquablement différent pour les diverses conditions de stockage et de traitements thermiques. Ces traitements thermiques sont à l'origine de la disparition de la coloration induite par l'accélération de la recombinaison des défauts et des impuretés présents dans la matrice de verre. Par ailleurs, le stockage post-irradiation aux basses températures ( $-5^{\circ}\text{C}$ ) et ( $-20^{\circ}\text{C}$ ) ne fait que bloqué les réactions de ces entités instables, il ralentie les processus de recombinaison des défauts.



**Figure 3.10 :** Effet des traitements thermiques sur la stabilité post-irradiation du verre irradié à 30 kGy et stocké à température ambiante.

**Tableau 3.4 :** Effet du traitement thermique sur la réduction relative de l'absorbance spécifique des verres après irradiation gamma à 30 kGy.

Temps de stockage	Réduction relative de l'absorbance spécifique (%)							
	Température Ambiante	$-5^{\circ}\text{C}$	$-20^{\circ}\text{C}$	$60^{\circ}\text{C}$	$80^{\circ}\text{C}$	$100^{\circ}\text{C}$	$120^{\circ}\text{C}$	$150^{\circ}\text{C}$
24 h	25	5	5	17	16	15	12	7
20 jours	54	40	39	49	45	35	29	15
60 jours	65	66	65	60	54	45	31	19

**Tableau 3.5 :** Calcul des constantes de temps  $\tau$  et  $\kappa$  en heure pour les deux fonctions (premier et second ordre) adoptées pour l'ajustement des données des recuits ((-20) - 150°C).

T °C	cinétique du premier ordre $\tau$ (heures)	cinétique du second ordre $\kappa$ (heures)
-20	2184	117
-5	1128	60
Temperature ambiante	189,6	30,9
60	169,5	7,5
80	168	0,43
100	110,4	0,024
130	6,25	0,0006
150	3,15	0

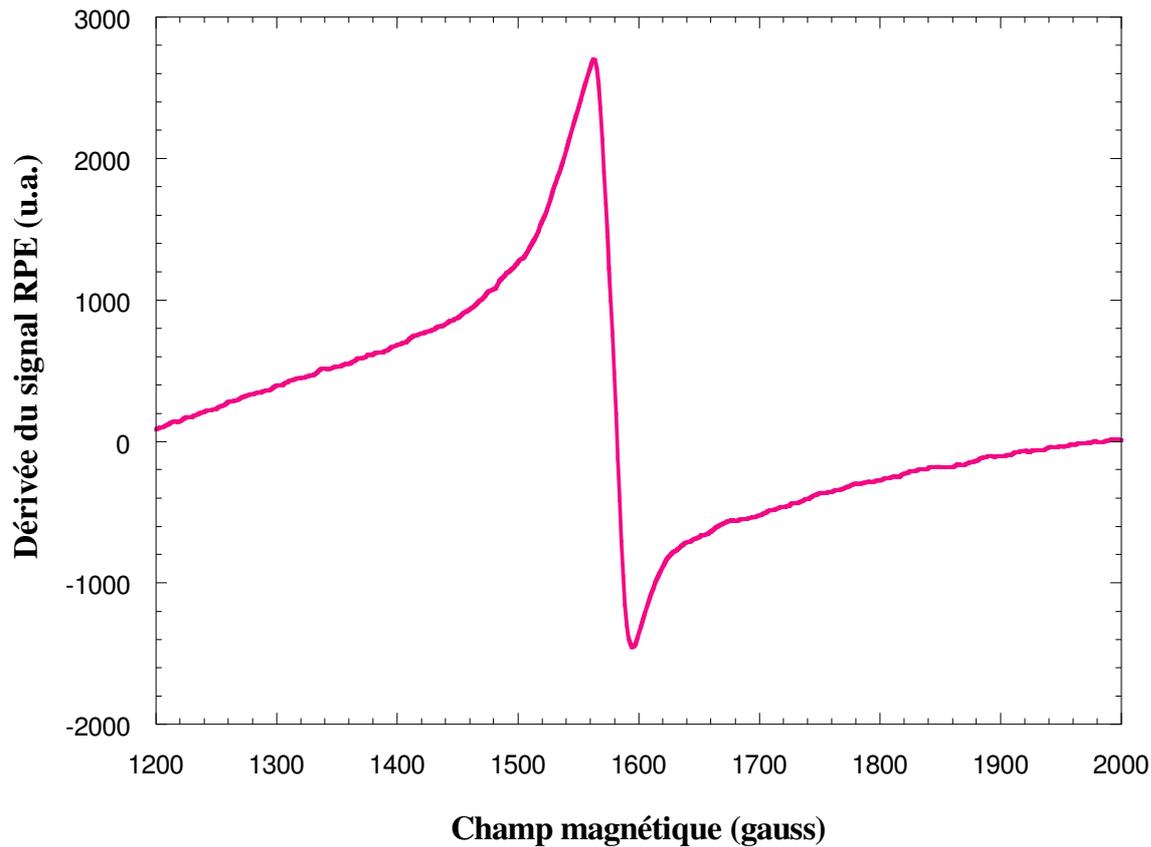
## 3.2. Spectroscopie RPE

### 3.2.1. Introduction

La spectroscopie RPE est une technique spectroscopique puissante utilisée pour étudier les défauts paramagnétiques induits par les rayonnements dans les verres. En plus, c'est une méthode unique pour étudier les ions de fer même à très faible concentration. L'information peut être déduite des spectres RPE au sujet de la nature chimique, de la structure, des interactions avec la matrice et de la quantité de centres paramagnétiques. En général une combinaison de la spectroscopie optique, de la spectroscopie RPE et du recuit thermique pourrait donner une vision plus profonde sur la nature des centres responsables des propriétés optiques des verres irradiés.

### 3.2.2. Spectres des échantillons non irradiés

Les expériences de Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) ont été effectuées sur un spectromètre Bruker EMX en bande X ( $\nu = 9,428$  GHz) à la température ambiante en utilisant une modulation du champ magnétique de 100 kHz. Les paramètres du spectromètre RPE utilisés pour enregistrer le spectre du  $\text{Fe}^{3+}$  : la puissance de la micro-onde est de 80 mW, l'atténuation est égale 4 dB et un gain de  $2 \cdot 10^4$ . Les échantillons analysés par RPE avant irradiation (figure 3.11), ne montrent aucune résonance à l'exception d'un signal à  $g = 4,3$  (0,158 T) correspondant à des ions  $\text{Fe}^{3+}$  dilués dans le verre [23].



**Figure 3.11 :** Spectre RPE du verre non irradié

### 3.2.3. Spectres des échantillons irradiés

Les irradiations aux électrons des verres ont été réalisées au Laboratoire des Solides Irradiés (LSI) de l'Ecole Polytechnique - Palaiseau en France, avec un accélérateur de type Van de Graff. Les échantillons ont été irradiés avec des électrons de 2,5 MeV sous atmosphère d'hélium à la température ambiante ( $\sim 22^\circ\text{C}$ ) aux doses 10, 100 et 1000 kGy et au débit de dose égale à 100 kGy/heure ( $\sim 16667\text{Gy/minute}$ ). Les irradiations gamma ont été effectuées au Laboratoire de Radiotraitement du Centre National des sciences et Technologie Nucléaires (CNSTN) dans l'irradiateur de recherche au Cobalt-60 à la température ambiante ( $\sim 30^\circ\text{C}$ ) et au débit de dose égale à 100 Gy/minute.

#### 3.2.2.1. Effet de la puissance de la micro-onde

Parmi les divers réglages de l'instrument, la puissance de micro-onde est d'une importance expérimentale particulière. Il est nécessaire de travailler dans la condition où le facteur de saturation obéit à la relation  $\gamma^2 B_1^2 T_1 T_2 \ll 1$  pour pouvoir corréler l'absorption de résonance avec la concentration des centres paramagnétiques. En outre, si cette condition n'est pas

satisfaite l'intensité de d'absorption atteint une valeur constante et la raie s'élargie quand la puissance augmente excessivement et comme il a été montré dans les équations 2.9 et 2.10. Les distorsions affectent la détermination exacte des valeurs de tenseur de g, comme il a été expliqué dans le chapitre 2, et de l'exploitation de la raie expérimentale de résonance. Ainsi le mauvais réglage de la puissance compromis les deux informations appropriées pour les mesures RPE.

L'origine de ces distorsions est liée aux processus de relaxation spin-réseau. En particulier, ils surgissent quand le taux de relaxation du spin n'est pas assez rapide pour équilibrer le taux d'excitation par le champ de la micro-onde. La saturation est une particularité d'une espèce paramagnétique donnée et elle est liée spécifiquement à un système solide, puisqu'elle dépend des temps de relaxation  $T_1$  et  $T_2$ . Ainsi, l'étude des propriétés de saturation des raies de résonance peut être utile pour distinguer les différents centres paramagnétiques.

Un procédé expérimental a été suivi pour identifier les propriétés de saturation de micro-onde d'une raie de résonance donnée. Il consiste à détecter le signal RPE en fonction de la puissance de micro-onde. Ce signal obéit à la proportionnalité suivante :  $|\Delta E_r| \propto \chi'' \sqrt{P}$ .

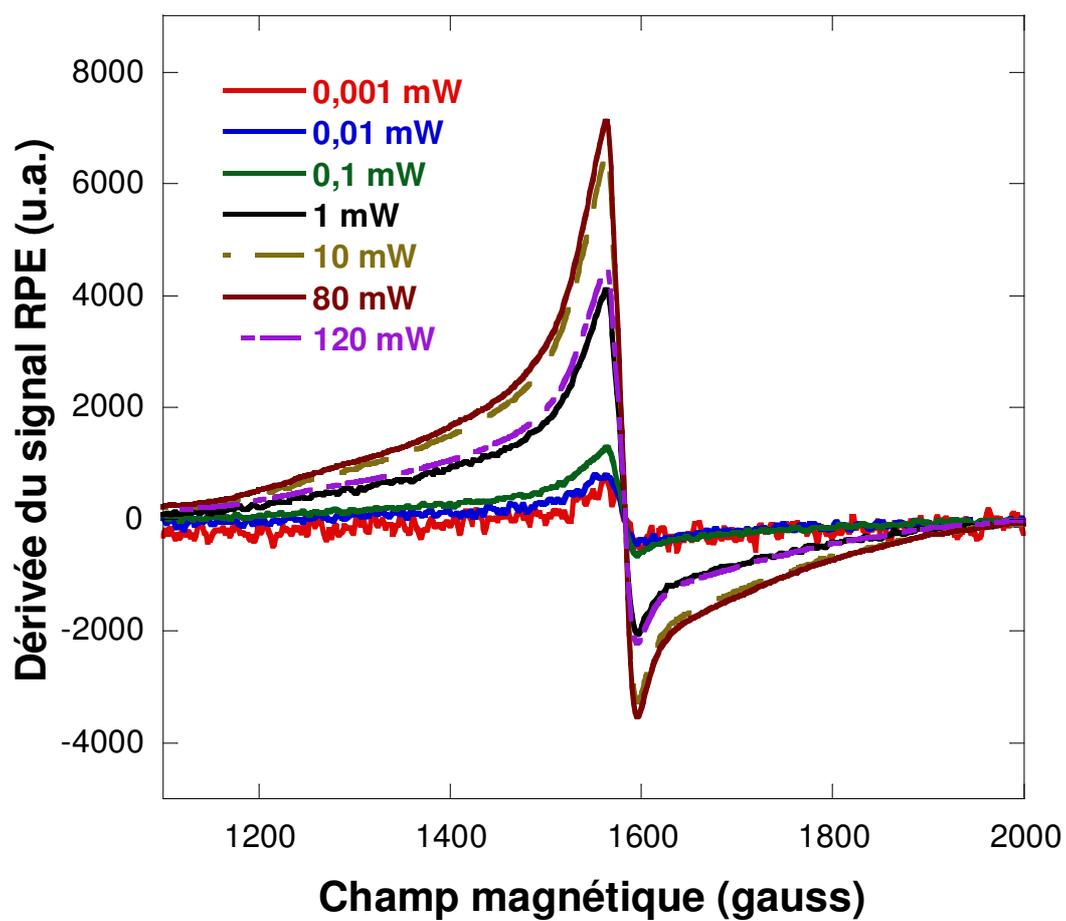
Ainsi, dans le régime de non-saturation,  $\gamma^2 B_1^2 T_1 T_2 \ll 1$ , le carré du signal RPE est proportionnel à puissance de la micro-onde, puisque  $\chi''$  dépend seulement de B, tandis qu'aux puissances élevées cette proportionnalité est perdue.

En traçant  $(\Delta E_r)^2$  en fonction de P, le régime de non saturation est identifié par sa région linéaire. Ceci est suivi d'un régime de distorsion qui finit typiquement avec une valeur constante de  $(\Delta E_r)$ . Cette procédure a été utilisée pour différencier les divers signaux RPE sans compter que cela permettra de trouver la puissance appropriée pour les valeurs du centre paramagnétique g et la concentration.

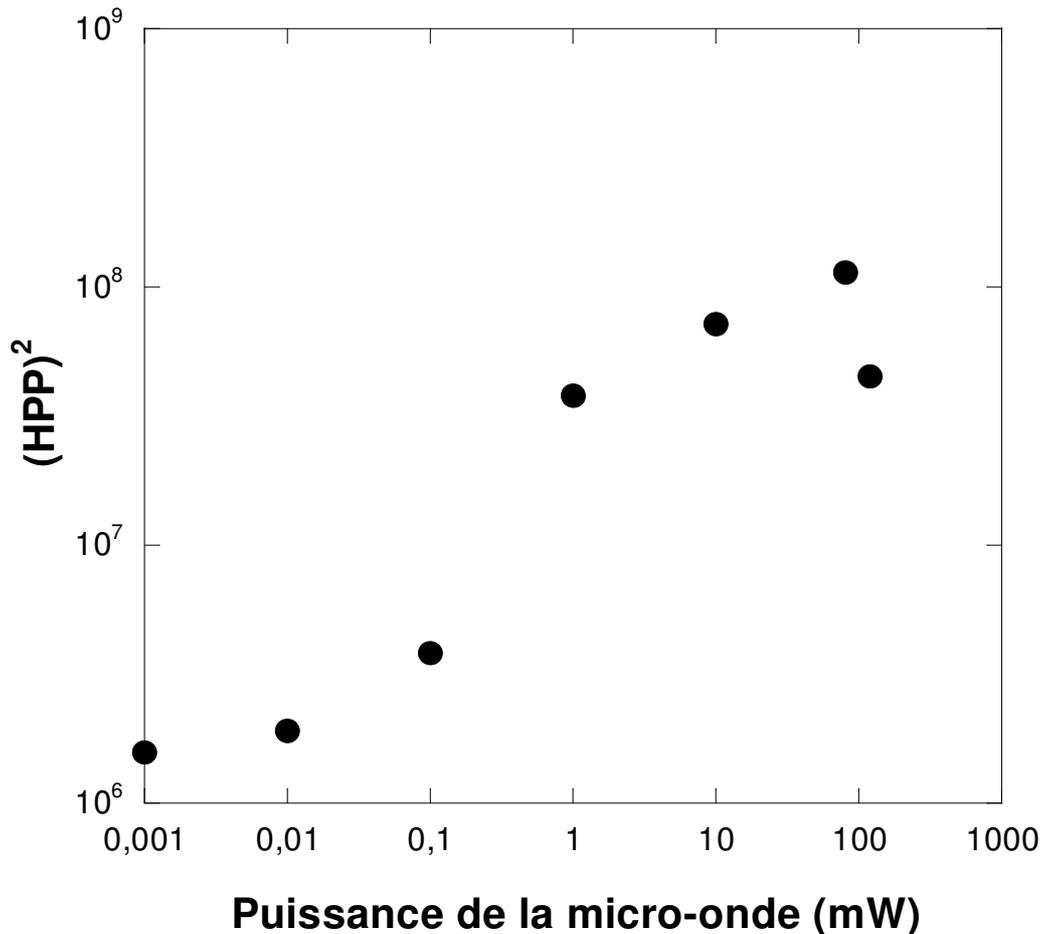
### 3.2.2.1.1. Spectre du $Fe^{3+}$

La figure 3.12 présente les spectres RPE du  $Fe^{3+}$  du verre irradié au rayonnement gamma pour une dose cumulée de 6000 kGy enregistrés pour différentes puissance de la micro-onde allant de 0,001 jusqu'à 120 mW.

A partir de ces données expérimentales on a pu déterminer, pour le signal  $Fe^{3+}$ , la variation du carré de la hauteur pic à pic (HPP) de la dérivée du signal RPE en fonction de la puissance schématisé sur la figure 3.13. Cette dernière montre que ce signal a augmenté rapidement jusqu'à 10 mW et la saturation est atteinte à 80 mW. De plus une atténuation du signal au delà de 80 mW a été aussi observée.



**Figure 3.12 :** Effet de la puissance de la micro-onde sur la saturation du signal RPE du  $\text{Fe}^{3+}$  dans un verre irradié avec une dose de 6000 kGy.

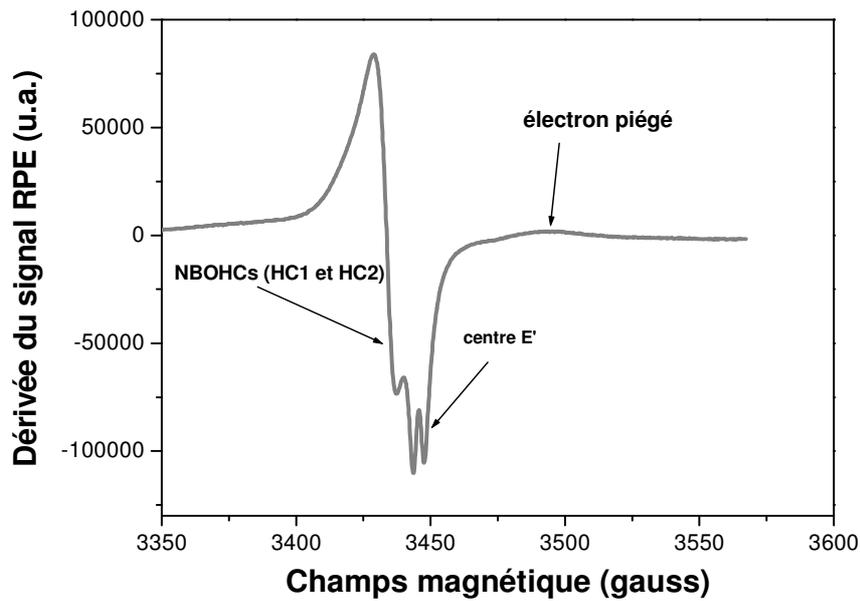


**Figure 3.13 :** Effet de la puissance de la micro-onde sur la saturation du signal RPE du  $Fe^{3+}$  dans un verre irradié avec une dose de 6000 kGy.

#### 3.2.2.1.2. Spectre des défauts

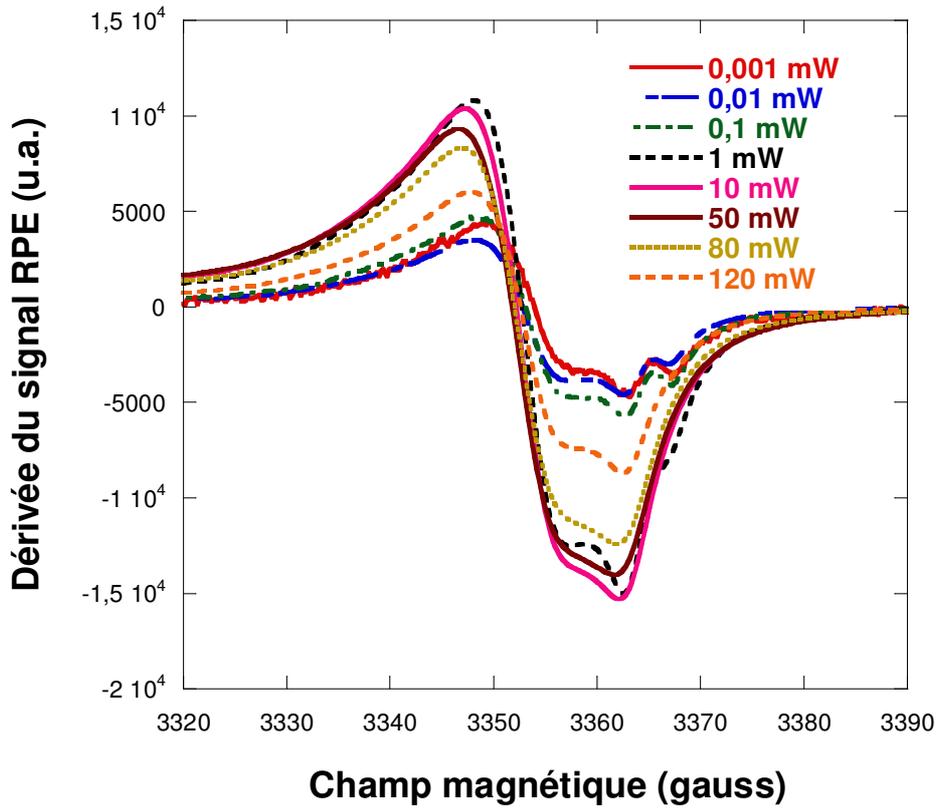
La figure 3.14 montre la forme du spectre RPE d'un échantillon de verre irradié aux électrons pour une dose de 1000 kGy à la température ambiante. Ce spectre a été enregistré pour une puissance de la micro-onde de 2,5 mW.

Sur ce spectre on a pu identifier les centres NBOHCs ( $g = 1,99-2,00$  ;  $HC_1$  corrélée avec la bande d'absorption à 410 nm et  $HC_2$  corrélée avec la bande d'absorption à 600 nm observées en optique) [24-26]. Malheureusement, l'identification de  $HC_1$  et  $HC_2$  sur ce spectre est difficile. Le signal à  $g = 1,992$  pourrait être attribué au centre  $E'$  [27-29]. Tandis que la raie qui correspond à  $g = 1,93-1,94$  a été attribué par plusieurs auteurs [30-33] aux ions  $Zr^{3+}$  et/ ou  $Ti^{3+}$ . Il est à noter que le titane se trouve dans le verre comme une impureté ( $\sim 0,05\%$ ) uniquement sous forme  $Ti^{4+}$ . Il semble qu'il se comporte comme un piège pour les électrons excités dans le verre par l'irradiation comme dans le cas du fer.

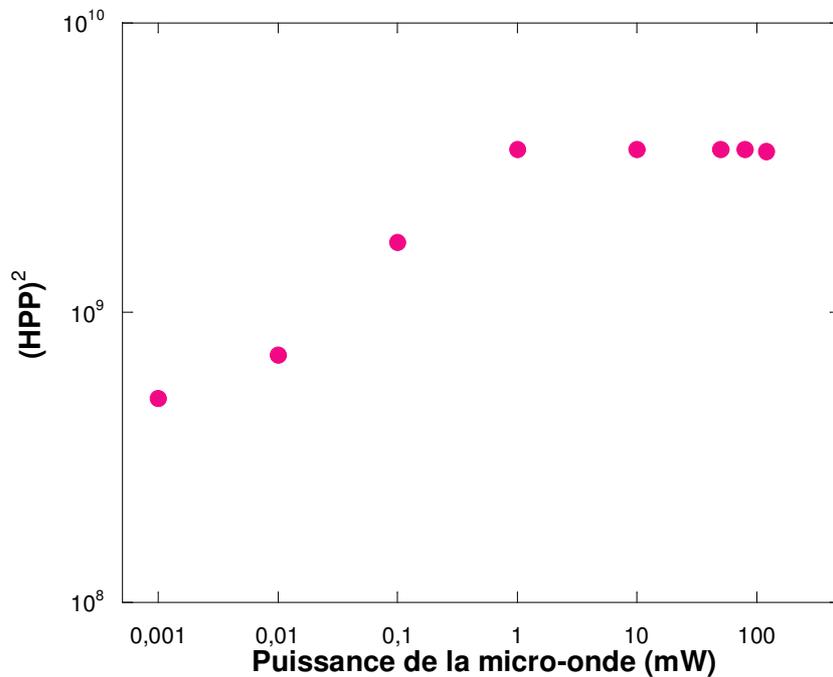


**Figure 3.14 :** Spectre RPE du verre irradié aux électrons avec une dose de 1000 kGy.

Les spectres RPE des différents défauts d'irradiation dans le verre par rayonnement gamma à une dose cumulée de 6000 kGy enregistrés pour différentes puissances allant de 0,001 jusqu'à 120 mW sont représentés sur la figure 3.15. Le signal RPE du centre E' est aisément séparable de celui des autres défauts paramagnétiques car il est saturé en lorsque la puissance appliquée dépasse 0,01 mW. Il est aussi à signaler la présence d'une augmentation rapide du signal jusqu'à la saturation à 1 mW. Cette observation a été déduite à partir de la représentation graphique de la variation du carré de la hauteur pic à pic (HPP) du signal RPE en fonction de la puissance pour les centres NBOHCs (figure 3.16).



**Figure 3.15 :** Effet de la puissance de la micro-onde sur la saturation des signaux RPE des différents défauts dans un verre irradié avec une dose de 6000 kGy.

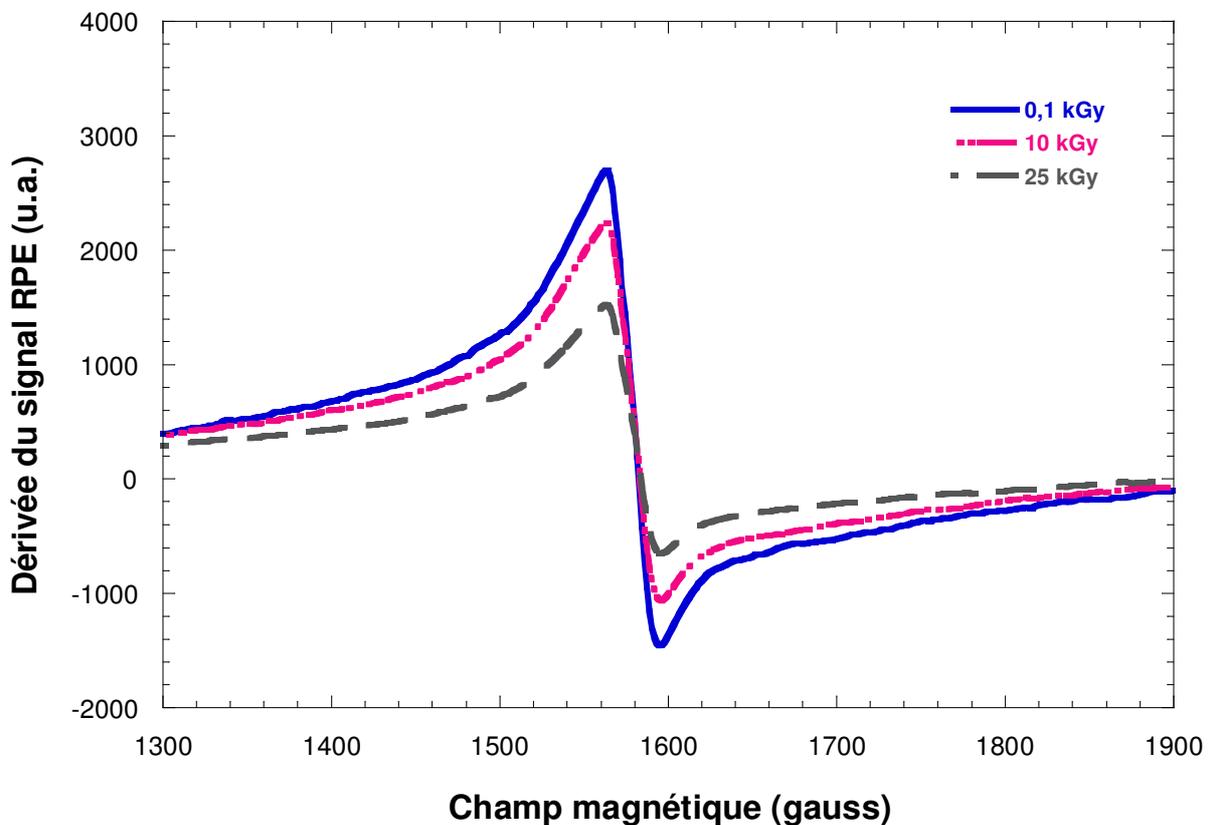


**Figure 3.16 :** Effet de la puissance de la micro-onde sur la saturation du signal RPE des centres NBOHCs

### 3.2.4. Effet de la dose d'irradiation

#### 3.2.4.1. Spectre du $Fe^{3+}$

L'étude de l'effet de la dose sur l'intensité du signal RPE du  $Fe^{3+}$  a été réalisée en irradiant des échantillons de verre à 0,1 ; 10 et 25 kGy. Les résultats sont schématisés sur la figure 3.17. Elle montre que l'intensité du signal RPE du  $Fe^{3+}$  diminue lorsque la dose augmente. Etant donné que l'intensité d'un signal RPE est proportionnelle à la concentration du centre paramagnétique, on observe donc une diminution de la concentration en  $Fe^{3+}$  corrélée avec l'augmentation de la dose absorbée dans le verre. Ce phénomène est certainement dû à des processus de piégeage d'électrons qui interviennent durant l'irradiation suivant la réaction :  $Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$ .

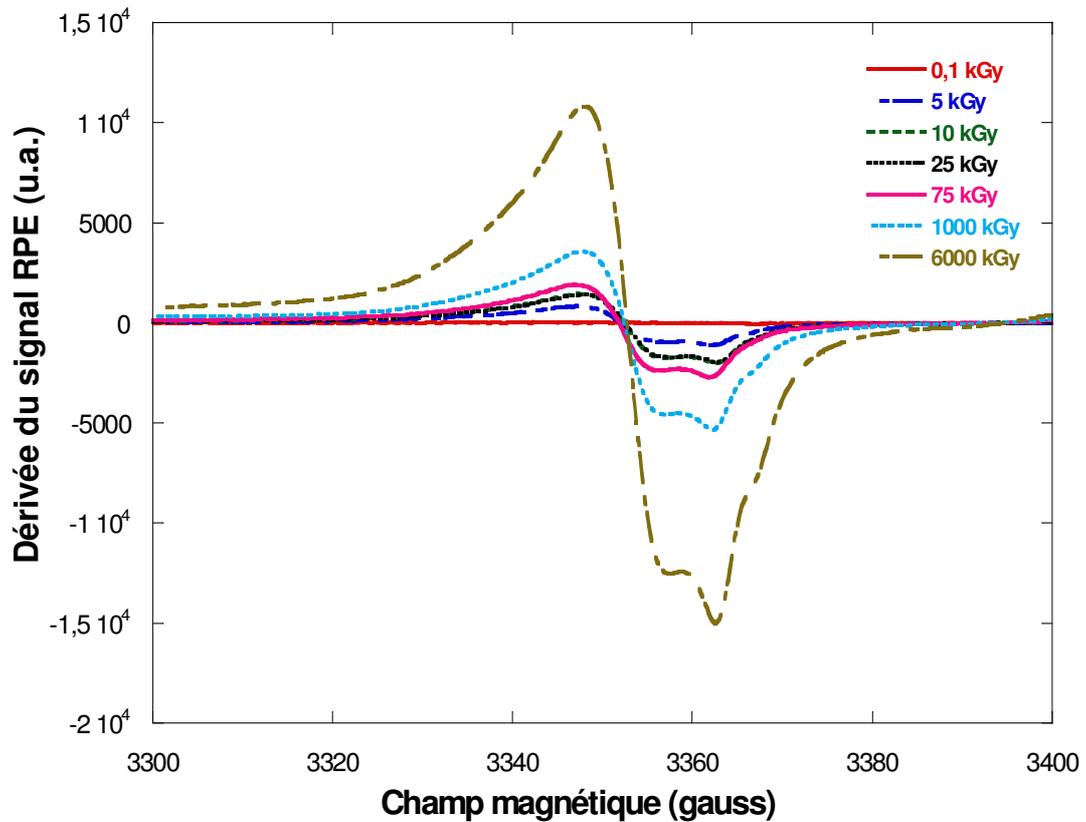


**Figure 3.17 :** Evolution du signal RPE du  $Fe^{3+}$  en fonction de la dose

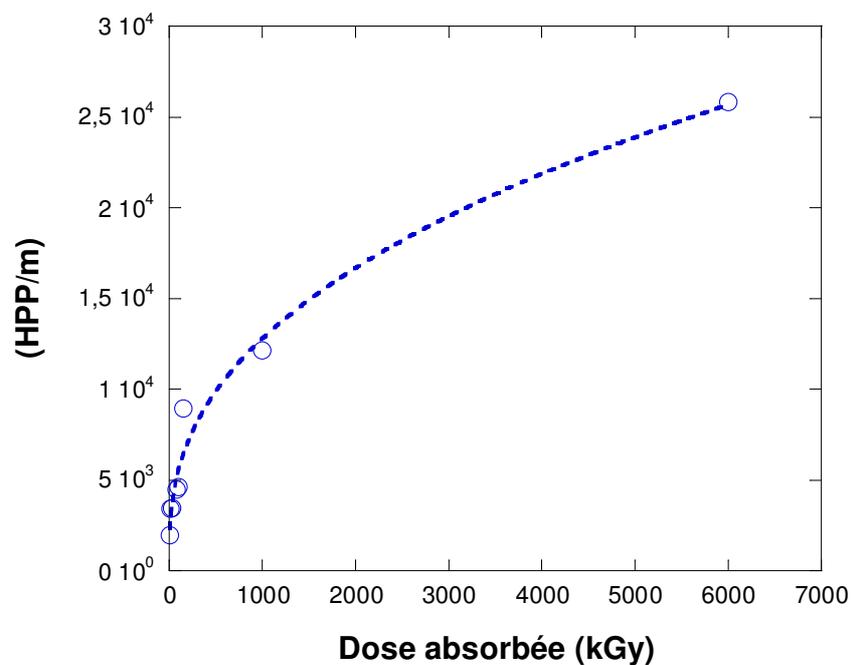
#### 3.2.4.2. Spectre des centres NBOHCs

La figure 3.18 montre une augmentation progressive de l'intensité des spectres RPE avec l'augmentation de la dose dans l'intervalle 0,1-6000 kGy. On a constaté aussi que les positions des pics étaient relativement constantes. La détermination des hauteurs pic à pic (HPP) des échantillons irradiés de 5 à 6000 kGy normalisée par leurs masses ont été déduites en utilisant

leurs spectres RPE. Il est aussi à noter que la courbe d'évolution du signal RPE des centres NBOHCs en fonction de la dose obéit au modèle de Mashkov caractérisé par l'équation 3.1.



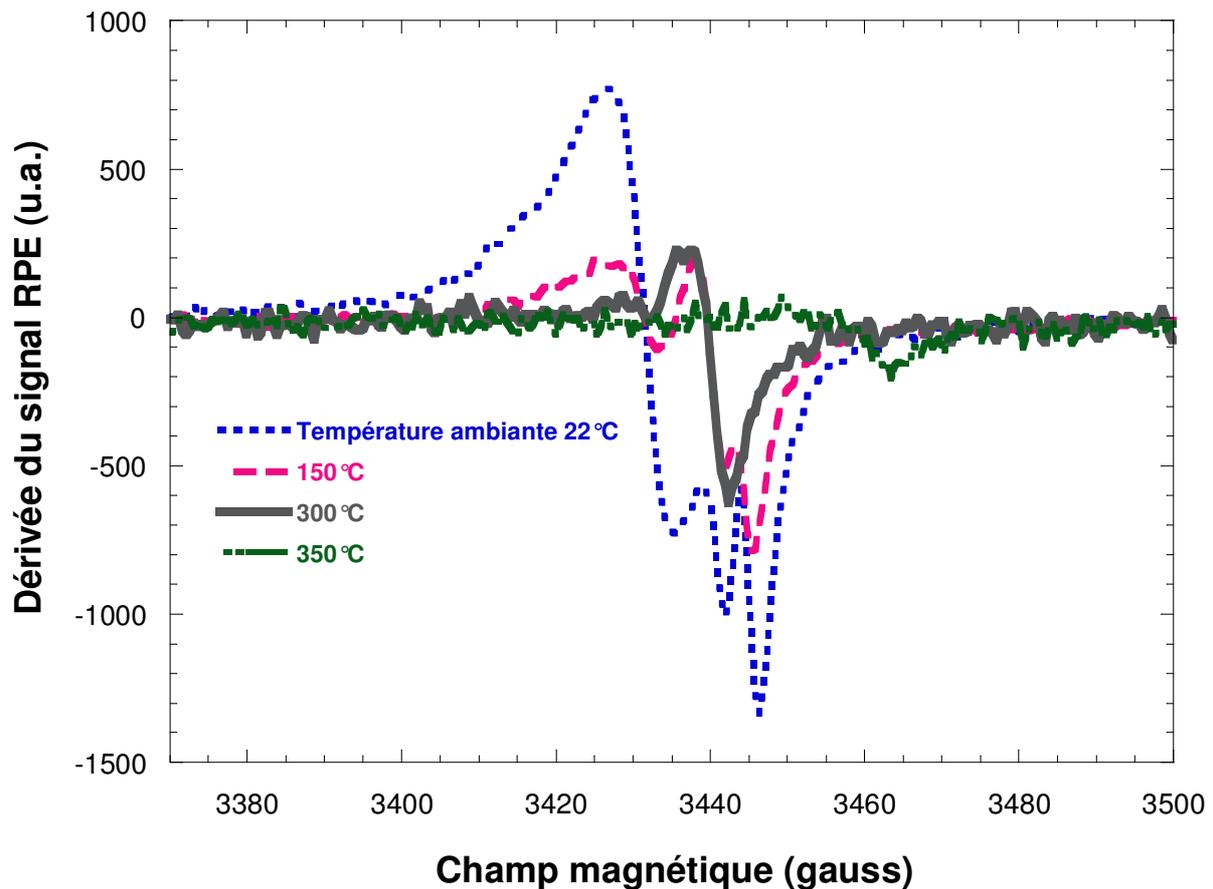
**Figure 3.18 :** Spectres RPE des centres NBOHCs en fonction de la dose



**Figure 3.19 :** Evolution du signal RPE des centres NBOHCs dans la plage de dose 5-6000 kGy ajustée par la fonction de Mashkov.

### 3.2.5. Effet du recuit isochrone

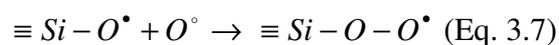
Les spectres RPE des échantillons du verre irradiés aux électrons à une dose de 1000 kGy et soumis immédiatement après à un recuit isochrone de 20 minutes sont représentés sur la figure 3.20. Ce traitement thermique est réalisé avec des températures variant de 22 à 350°C.

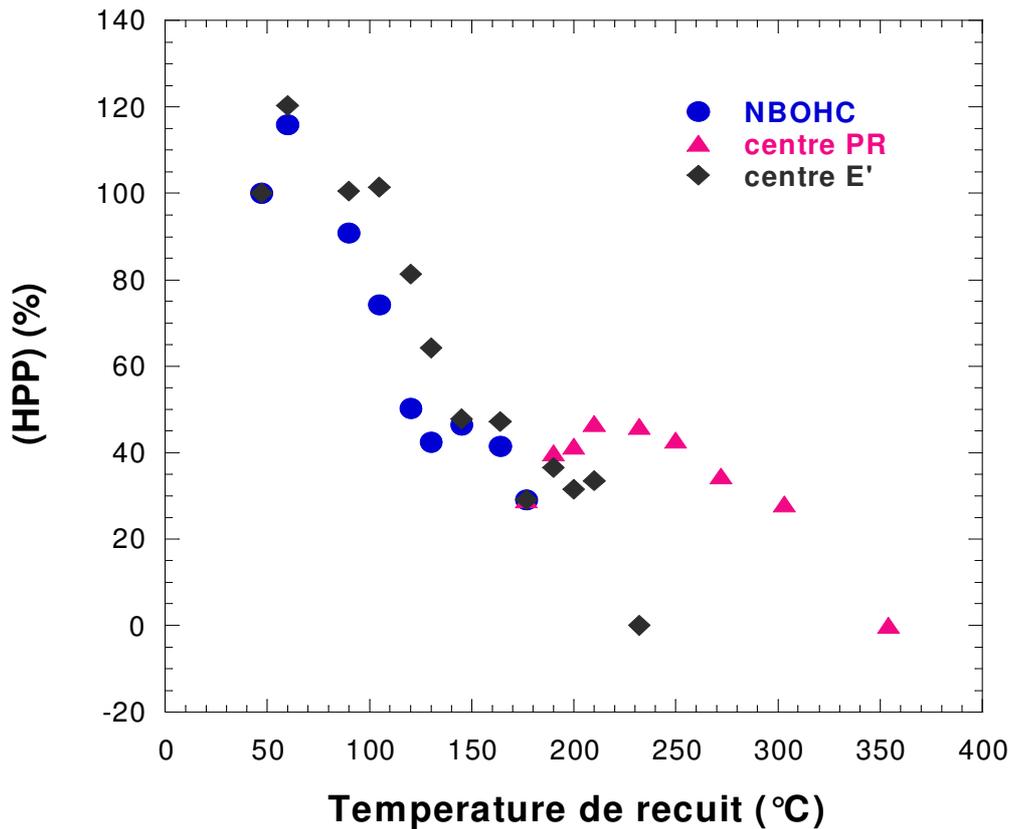


**Figure 3.20 :** Effet du recuit isochrone sur le spectre RPE d'un verre silicate irradié aux électrons pour une dose de 1000 kGy.

Sur la figure 3.21 on a rapporté les hauteurs pic à pic (HPP) des échantillons en fonction de la température de recuit.

Cette étude a montré que les centres E' sont plus stables que les centres NBOHCs. Le recuit isochrone a montré également que les centres NBOHCs se convertissent en Proxy Radicaux (PR) selon le mécanisme suivant [8] :





**Figure 3.21 :** Effet du recuit isochronique sur la décroissance et la formation des défauts dans un verre silicaté

Cette réaction peut être expliquée par le fait que le rayonnement peut provoquer la rupture de liaison  $O_2 \rightarrow 2O^\circ$  et par la suite les NBOHCs peuvent piéger des oxygènes radiolytiques pour former des centres PR. Des investigations sont en cours pour corrélérer ce centre avec la bande à 539 nm observée en optique lors d'un recuit isochrone.

## Conclusion

L'absorption optique induite par irradiation gamma dans la gamme du visible de ce verre de silicate est due à la génération de deux trous piégés NBOHCs :  $HC_1$  à 410 nm et  $HC_2$  à 600 nm. Nos résultats ont montrés que l'augmentation de la dose n'affecte pas les positions des deux pics et leurs largeurs à mi-hauteur. Seulement les intensités et les aires des bandes ont augmentés significativement, montrant ainsi que de la dose d'irradiation affecte seulement le nombre de trous piégés.

La modélisation de la cinétique de formation des trous piégés NBOHCs a mis en évidence deux différents processus intervenant dans l'interaction entre le rayonnement et le verre : La rupture intrinsèque de la liaison chimique et l'interaction avec les impuretés et les dopants du verre.

La cinétique de création des deux trous piégés en fonction de la dose d'irradiation et la cinétique de leurs relaxation par recuit thermique ont permis de suggérer que les transitions optiques relatives correspondent au même type de NBOHCs dans différentes configurations.

La modélisation des cinétiques des processus de relaxation des trous piégés à température ambiante a montré qu'elle est principalement contrôlée par le processus initial rapide. Ce premier processus semble suivre la somme de deux fonctions cinétique de premier ordre et de second ordre.

Les défauts paramagnétiques ont été identifiés par spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE). La caractérisation préliminaire des échantillons avant irradiation a confirmé la présence de fer sous la forme d'ions  $Fe^{3+}$ . La réduction du fer et l'apparition des défauts ont été suivis en fonction de la dose. Après irradiation, trois défauts apparaissent : le centre E', les centres NBOHCs et les électrons piégés.

Une étude de recuit post irradiation a été également menée et a montré que les centres E' sont plus stables que les centres NBOHCs. Ces derniers se convertissent en PR par recuit thermique.

## Références

- [1] Friebele, E.J., 1991. Radiation effects. In: Uhlmann, D.R., Kreidl, N.J. (Eds.), *Optical Properties of Glass*, American Ceramic Society Westerville, 205–261.
- [2] Marshall, C.D., Speth, J.A., Payne, S.A., 1997. Induced optical absorption in gamma, neutron and ultraviolet irradiated fused quartz and silica. *J. Non-Cryst. Solids* 212, 59–73.
- [3] M. Suszynska, B. Macalik, 2001. Optical studies in gamma-irradiated commercial soda-lime silicate glass. *Nuc. Instr. And meth. B*, 179, 379-381.
- [4] B. Macalik, T. Morawska-Kowal, 2002. Coloration process in soda-lime silicate glasses. *Nuc. Instr. And meth. B*, 191, 383-388.
- [5] E. J. Friebele and D. L. Griscom, 1979. In *treatise on material science and technology*. Vol.17. Edited by M. Tomozawa and R.H. Doremus. Academic Press, New York. 257-351.
- [6] F. N. Steel and R. W. Douglas, 1965. *Phys.Chem.Glasses* 6, 246.
- [7] C. R. Kurkjian and E. A. Egety, 1968. *Phys.Chem.Glasses* 9, 73.
- [8] D. L. Griscom, M. Mizuguchi, 1998. Determination of the visible range optical absorption spectrum of peroxy radicals in gamma-irradiated fused silica. *J. Non-Cryst. Solids* 239, 66–277.

- [9] J. Bartoll, M. Nofz, R. Stober, 2000. Complementarity of ESR and optical absorption of  $\gamma$ -irradiated silicate glasses. *Phys. Chem. Glasses* 41, 140–149.
- [10] Schreurs, J.W.H., 1967. Study of some trapped hole centers in X- irradiated alkali silicate glass. *J. Chem. Phys.* 47 (2), 818–829.
- [11] D. L. Griscom, 1984. Electron spin resonance studies of trapped hole centers in irradiated alkali silicate glasses: A critical comment to current models for HC1 and HC2. *J. Non-Cryst. Solids* 64, 229–247.
- [12] V. A. Mashkov, Wm. R. Austin, Lin Zhang, and R. G. Leisure, 1996. Fundamental role of creation and activation in radiation-induced defect production in high-purity amorphous SiO<sub>2</sub>. *Phys. Rev. Lett.*, 76, 2926-2929.
- [13] D. L. Griscom, 2001. Fractal kinetics of radiation-induced point –defect formation and decay in amorphous insulators : Application to colour centers in silica-based optical fibers. *Phys. RevB.*, 64, 174201.
- [14] Y.G. Jin and K.J. Chang, 2001. Mechanism for the Enhanced Diffusion of Charged Oxygen ions in SiO<sub>2</sub>. *Phys. Rev. Lett.* 86, 1793.
- [15] T.E. Tsai, D.L. Griscom, and E.J. Friebele, 1989. Medium-range order and fractal annealing kinetics of radiolytic atomic hydrogen in high-purity silica. *Phys. Rev. B* 40, 6374.
- [16] S. Agnello, B. Boizot, 2003. Transient visible-UV absorption in beta irradiated silica. *J. Non-Cryst. Solids* 332, 84.
- [17] J. Sheng, K. Kadona, T. Yazawa, 2002. Fading behaviour of X-ray induced color centers in soda-lime silicate glass. *Appl. Radiat. Isotop.* 57, 813.
- [18] T.R. Waite, 1957. Diffusion-limited annealing of radiation damage in germanium. *Phys. Rev.* 107, 471.
- [19] M.I. Ojovan and W.E. Lee. 2004, Alkali ion exchange in  $\gamma$ -irradiated glasses. *J. Nucl. Mater.* 335, 425.
- [20] H. Jain and A. Sharma, 2002. New evidence for the point defect model of ion transport in glasses. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4, 3232.
- [21] B. Boizot, G. Petite, D. Ghaleb, N. Pellerin, F. Fayon, B. Reynard, G. Calas, 2000. Migration and segregation of sodium under  $\beta$ -irradiation in nuclear glasses. *Nucl. Instrum. and Meth. B* 166-167, 500.

- [22] K. Farah, A. Kovács, A. Mejri, and H. Ben Ouada, 2007. Effect of post-irradiation thermal treatments on the stability of gamma-irradiated glass dosimeter Radiat. Phys. and Chem. 76, 1523.
- [23] R. Stöß, G. Scholz, M. Nofz, T. Grande T. and S. Aasland. 1996. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 100, 1588.
- [24] A. Bishay, 1970. Radiation induced color centers in multicomponent glasses. *J. Non-Cryst. Solids* 3, 54–114.
- [25] D. L Griscom, 1984. Electron spin resonance studies of trapped hole centers in irradiated alkali silicate glasses: A critical comment to current models for HC1 and HC2. *J. Non-Cryst. Solids* 64, 229–247.
- [26] J.W.H. Schreurs, 1967. Study of some trapped hole centers in X-irradiated alkali silicate glass. *J. Chem. Phys.* 47, 818–829.
- [27] D. L Griscom, 1979.  $E'$  center in glassy  $\text{SiO}_2$ : microwave saturation properties and confirmation of the primary  $^{29}\text{Si}$  hyperfine structure. *Phys. Rev. B*, 20, 1823-1834.
- [28] D. L Griscom, 1980.  $E'$  center in glassy  $\text{SiO}_2$ :  $^{17}\text{O}$ ,  $^1\text{H}$ , and "very weak"  $^{29}\text{Si}$  superhyperfine structure. *Phys. Rev. B*, 22, 4192-4202
- [29] R.A. Weeks, 1994. The many varieties of  $E'$  centers: a review. *J. Non-Cryst. Solids*, 179,1-9.
- [30] M. Mazur, J. Lesny, P. Pelikan, M. Liska and P. Simurka, 1995. *J. Non-Cryst. Solids*, 192-193, 199-202.
- [31] D. L Griscom and R.J. Ginther, 1989. *J. Non-Cryst. Solids*, 113, 146.
- [32] B. Boizot, G. Petite, D. Ghaleb, and G. Calas, 1998. Radiation induced paramagnetic centers in nuclear glasses by EPR spectroscopy. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B* 141 580.
- [33] B. Boizot, G. Petite, D. Ghaleb, and G. Calas, 2001. Dose, dose rate and irradiation temperature effects in  $\beta$ -irradiated simplified nuclear glasses by EPR spectroscopy. *J. Non-Cryst. Solids*, 283, 179-185.

## Chapitre 4

# Etude par Spectroscopie UV-Visible des effets des échanges ioniques $\text{Ag}^+$ - $\text{Na}^+$ et des traitements thermiques

### 4.1. Introduction

L'introduction des métaux dans les matrices vitreuses est à l'origine d'une variété de phénomènes intéressants. En particulier, la présence des ions d'argent dans les verres a été le sujet de nombreux travaux de recherche en raison de leurs diverses applications. Celles-ci incluent la coloration des verres [1-4], la dosimétrie des rayonnements ionisants [5] et récemment la fabrication de dispositifs optiques [6]. Les propriétés utiles dans toutes les applications mentionnées dépendent en grande partie de l'état d'oxydation et du degré d'agrégation de l'argent dans le verre. Cependant, le rôle joué par l'argent n'est pas toujours clair en raison de la complexité de l'interaction argent-verre et des difficultés inhérentes à l'identification des états de valence et à l'agrégation possible de l'argent. La spectroscopie d'absorption optique est une méthode adéquate pour une telle étude parce qu'elle permet de détecter les centres actifs de l'argent à différents états d'oxydation.

Peu d'informations sont disponibles dans la littérature concernant les caractéristiques spectrales UV-Visible de tels verres pendant les différentes étapes du procédé de coloration et de leur relation avec les différents états de l'argent [7].

Dans ce chapitre, nous avons étudié par spectroscopie optique d'absorption, des états d'oxydation de l'argent introduit dans des échantillons d'un verre sodo-calcique silicaté immergés dans un bain du nitrate d'argent et de nitrate de sodium fondu pour différentes conditions de concentration et de temps. Et ensuite soumis au traitement thermique à différentes températures et pour différents temps. Les résultats obtenus ont été discutés et comparés à ceux publiés dans la littérature.

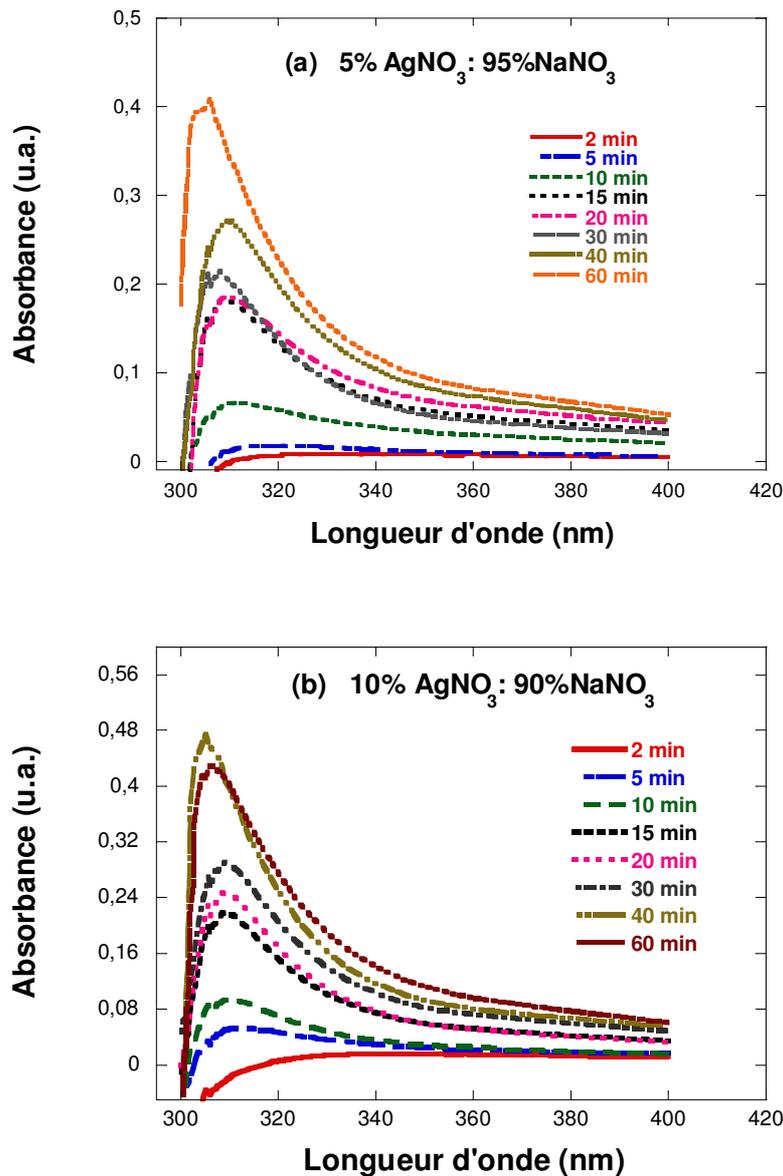
### 4.2. Résultats et discussion

#### 4.2.1. Effet des conditions d'échange ionique

L'échange ionique a été effectué par une immersion des échantillons de verre dans un bain de sels fondus formés par un mélange de 10 g de ( $\text{AgNO}_3$  :  $\text{NaNO}_3$ ) dans un creuset d'alumine.

La composition du mélange est de (1%AgNO<sub>3</sub>:99%NaNO<sub>3</sub>), (5%AgNO<sub>3</sub>:99%NaNO<sub>3</sub>) et (10%AgNO<sub>3</sub>:90%NaNO<sub>3</sub>). Les échanges ioniques ont eu lieu à une température du 320°C pendant 2, 5, 10, 15, 20, 30, 40 et 60 minutes pour chacune des concentrations donnée.

Après le processus de l'échange ionique réalisé avec le verre, initialement incolore, une faible coloration jaune apparaît. Elle s'intensifie, tout en restant faible, avec l'augmentation du temps d'échange ionique et du pourcentage du nitrate d'argent dans le mélange AgNO<sub>3</sub>:NaNO<sub>3</sub>. Les résultats obtenus, résumés dans la figure 4.1, montrent l'effet de ces deux paramètres sur le spectre d'absorption.



**Figure 4.1 :** Spectres d'absorption des verres après l'échange ionique à 5% (figure 4.1.a) et 10% (figure 4.1.b) de AgNO<sub>3</sub> en fonction du temps de séjour dans le mélange AgNO<sub>3</sub>:NaNO<sub>3</sub>.

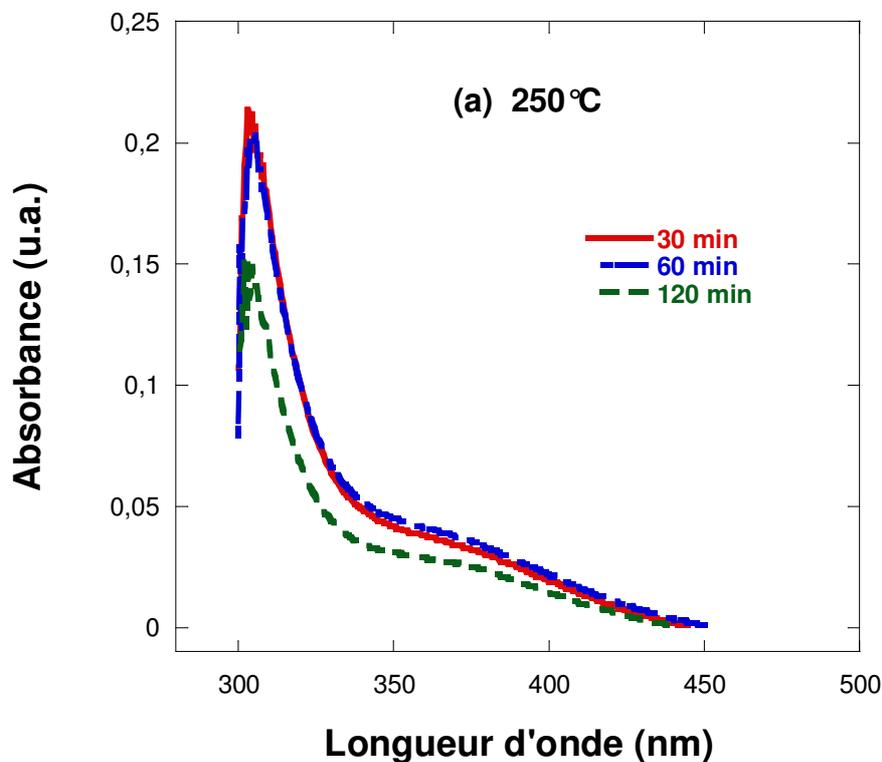
En général, les spectres sont caractérisés par une bande d'absorption étroite et asymétrique, semblables à ceux obtenus par Ahmed et al. [7] pour un verre silicaté de composition similaire. La forme asymétrique de cette bande est peut être due au fait que le maximum qu'on mesure ne correspond pas au maximum de la bande mais seulement à la perte de sensibilité du spectromètre en dessous de 300 nm. Cette bande est plus prononcée pour des temps d'échange ionique supérieur à 10 minutes. Son intensité augmente avec l'augmentation du temps de l'échange ionique. Le maximum de cette bande se situe entre 305 et 309 nm.

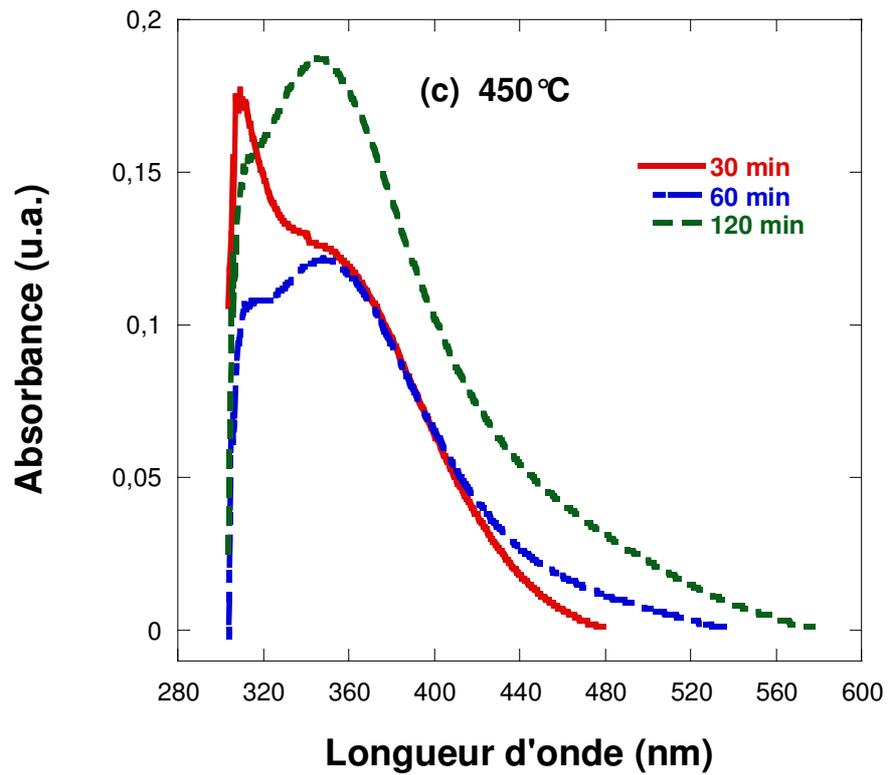
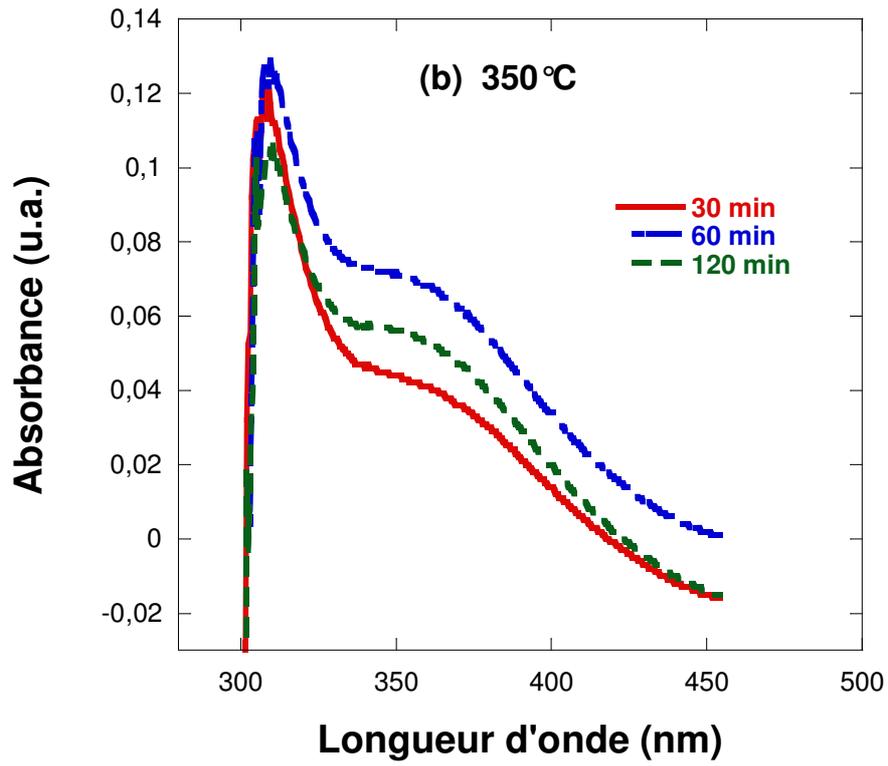
#### 4.2.2. Effet des conditions du traitement thermique

L'effet du traitement thermique a été réalisé seulement sur les échantillons préalablement préparés à 60 min de séjour dans les mélanges à 1 et 10% de AgNO<sub>3</sub>. Ces échantillons ont été traités thermiquement dans un four à la température désirée comprise entre 250 et 550°C. Le temps du traitement a été fixé à 30, 60 et 120 minutes pour chaque température choisie.

Il est à remarquer que l'augmentation de la température ou du temps du traitement thermique se manifeste par un changement de la couleur du verre : du jaune pâle (avant traitement thermique) au jaune vif ou au brun.

Les spectres UV-visible des verres soumis à un traitement thermique sont schématisés sur les (figures. 4.2 et 4.3).





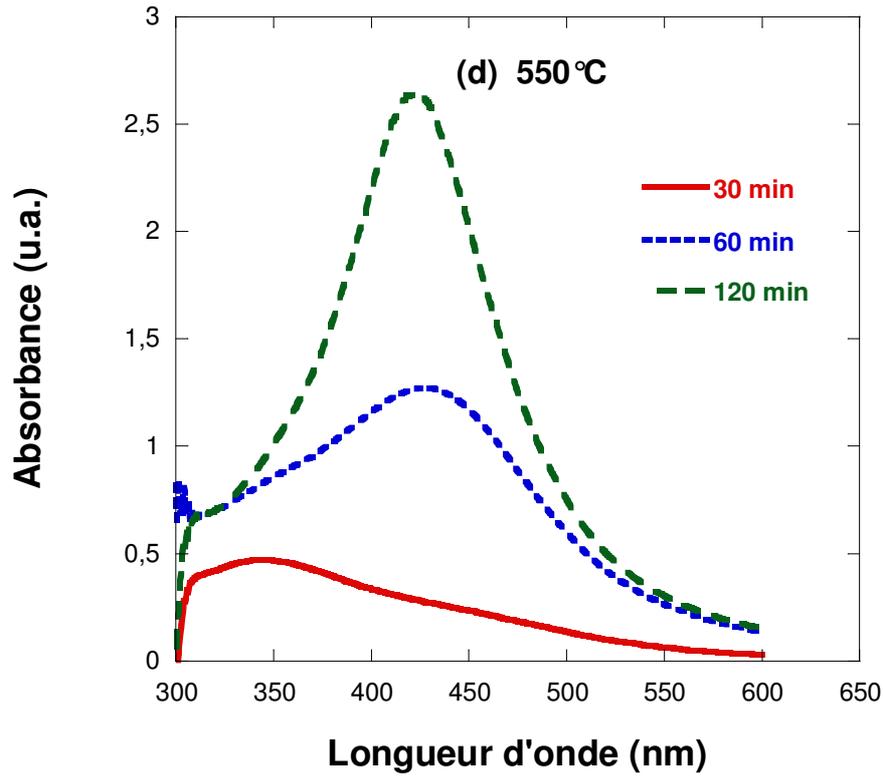
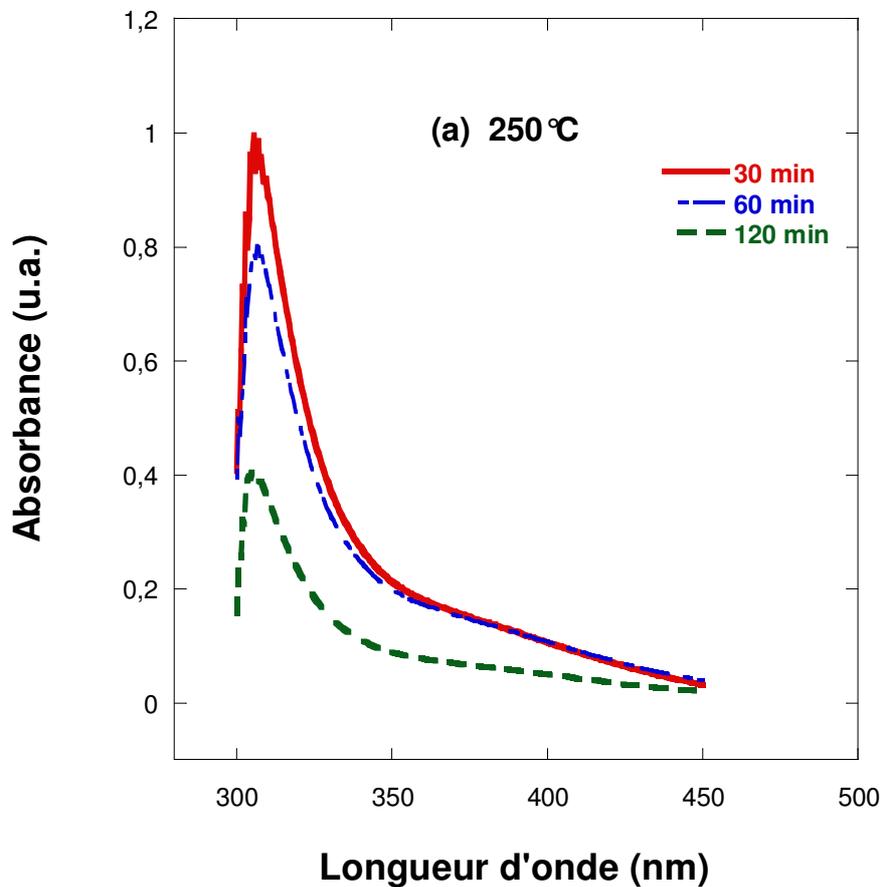
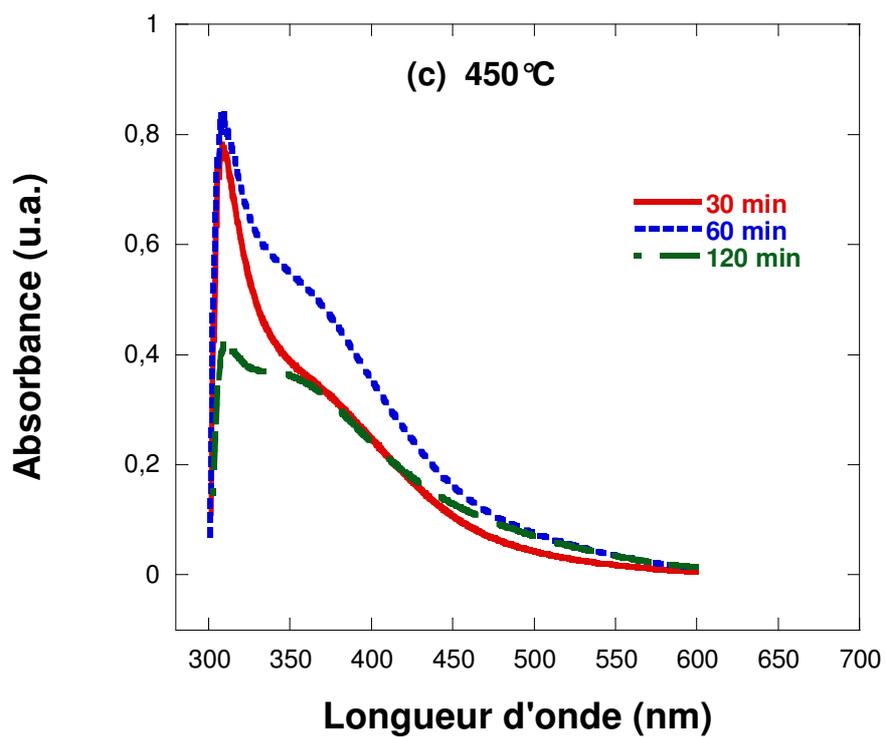
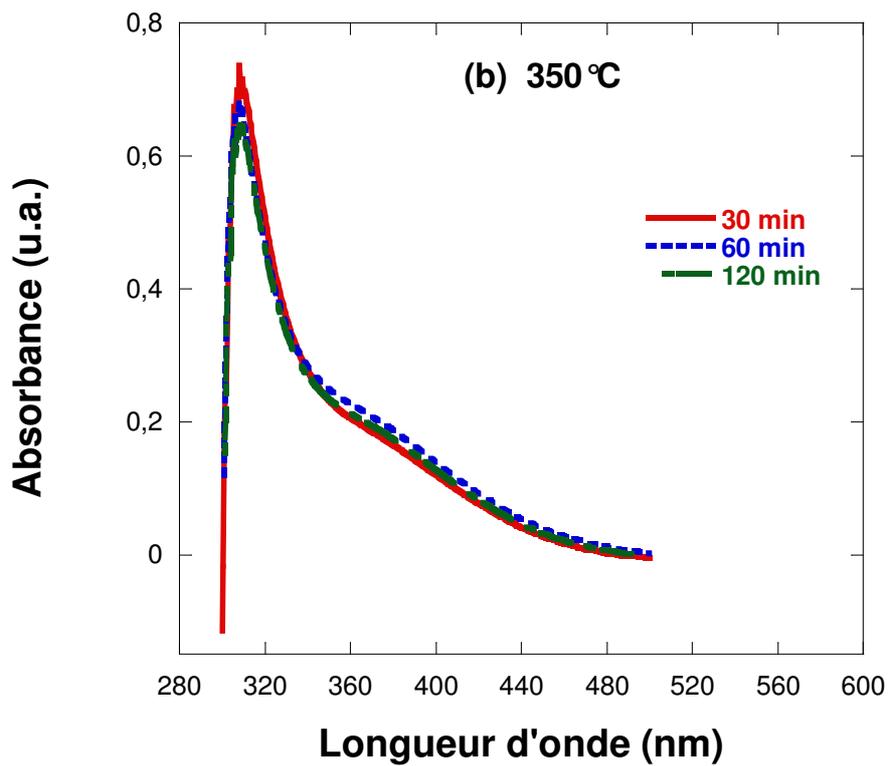
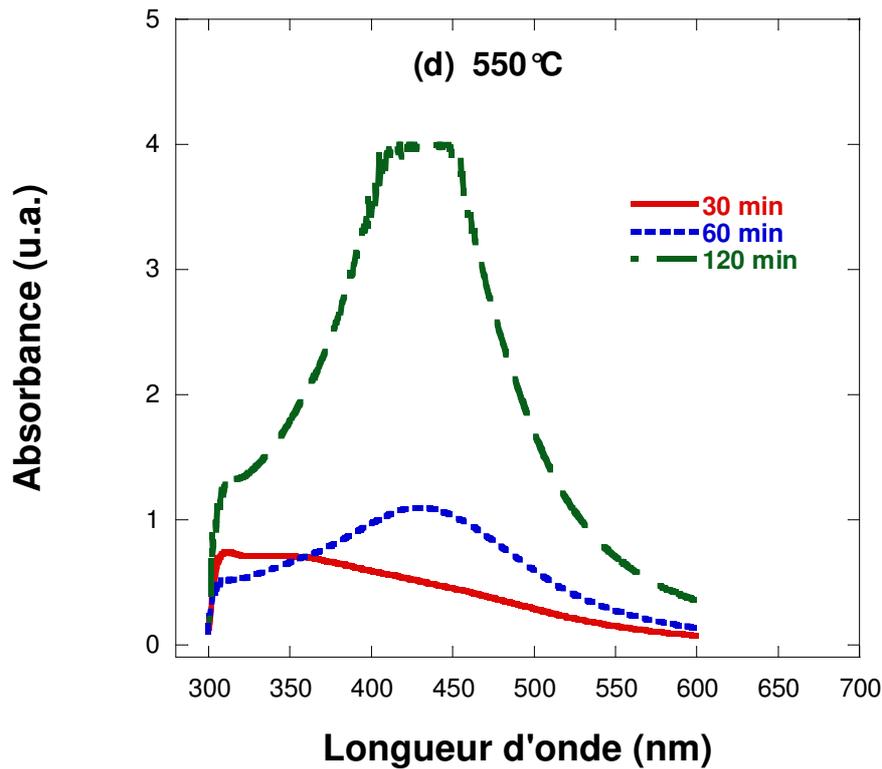


Figure 4.2 : Spectres d'absorption des verres après échange ionique à 1% de  $\text{AgNO}_3$  pour des températures de 250°C, 350°C, 450°C et 550°C en fonction du temps de recuit.







**Figure 4.3 :** Spectres d'absorption des verres après échange ionique à 10% de  $\text{AgNO}_3$  pour des températures de  $250^\circ\text{C}$ ,  $350^\circ\text{C}$ ,  $450^\circ\text{C}$  et  $550^\circ\text{C}$  en fonction du temps de recuit.

D'autre part, il semble que ces bandes d'absorption observées sont constituées par la superposition de différentes bandes d'absorption correspondant à différents centres absorbants. En supposant que la dispersion de ces centres ne leur permet pas d'interagir, l'enveloppe d'absorption serait une superposition de bandes indépendantes que nous pouvons modéliser par des Lorentziennes. L'absorption ( $A$ ) à une longueur d'onde ( $\lambda$ ) peut être décrite par l'équation 4.1.

$$A(\lambda) = \frac{A_m}{1 + 4\left(\frac{\lambda - \lambda_0}{W}\right)^2} \quad (\text{Equation 4.1})$$

Où ( $\lambda_0$ ) est la longueur d'onde position du pic d'absorption,  $W$  est la largeur à mi-hauteur, et ( $A_m$ ) est l'intensité relative du pic.

Partant sur cette hypothèse de non interaction entre les différents centres, nous traitons indépendamment le comportement de chaque bande d'absorption.

#### 4.2.2.1. La bande d'absorption autour de 305 nm

Cette bande à 305 nm est observée dans les deux familles de spectres correspondants aux verres dopés par échange ionique et aux verres traités thermiquement.

Pour un mélange contenant 10% d'AgNO<sub>3</sub>, cette bande a été observée à des températures entre 250-450°C pour tous les temps du traitement thermique.

Par contre, dans le mélange à 1% de AgNO<sub>3</sub>, elle apparaît seulement aux températures de 250 et 350°C et elle est indépendante du temps de recuit. Il est aussi à signaler que l'intensité de cette bande (~305 nm) augmente généralement avec la concentration de l'argent dans le verre et diminue graduellement avec l'augmentation de la température et du temps de recuit avec une exception observée pour les échantillons traités 30 min dans 10% d'AgNO<sub>3</sub> où l'intensité augmente apparemment avec la température (Figure 4.3).

Le dopage par échange ionique se réalise par diffusion des ions d'argent des sels fondus vers la surface du verre et par substitution des ions sodium Na<sup>+</sup>. On considérant que les ions Na<sup>+</sup> et Ag<sup>+</sup> sont les seules espèces participantes aux processus de dopage, on peut conclure que les changements observés dans les spectres d'absorption UV-visible du verre après l'échange ionique résultent de la modification de composition en surface de verre par le remplacement des ions Na<sup>+</sup> par Ag<sup>+</sup> [8] selon :



La quantité d'argent diffusée dans le verre, est proportionnelle à la température, au temps de l'échange ionique et d'autres facteurs [7]. La couche contenant les ions Ag<sup>+</sup> sur la surface du verre est incolore.

L'existence de cette bande a été probablement rapporté pour la première fois par Ito en 1962 [9] dans un verre sodo-calcique silicaté. Il a observé une bande d'absorption à 314 nm, dont l'intensité augmente avec l'augmentation de la température et /ou du temps de l'échange ionique. Le verre était jaune et non fluorescent, ce qui l'a amené à attribuer cette bande à l'ion Ag<sup>+</sup>. Des résultats similaires ont été aussi rapportés par Ahmed et al. [7].

Piguet et Shelby [10], Bach et al. [11] ont étudiés l'absorption optique de l'argent dans les verres de borate en fonction de la concentration en Ag<sub>2</sub>O. Trois bandes à 250, 310 et 407 nm ont été identifiées, les intensités de ces bandes augmentent avec l'augmentation de la concentration d'Ag<sub>2</sub>O dans les verres. Seule la bande d'absorption à 410 nm pourrait être interprétée comme étant due au même argent colloïdal responsable de la coloration des verres silicatés, étant donné que la bande observée se trouve approximativement à la même longueur d'onde que celle observée dans les verres silicatés et son intensité varie également de la même manière en fonction de la concentration en oxyde d'argent [10,12]. L'origine des bandes à 250 et 310 nm n'était pas évidente. La dépendance de leurs intensités à la

concentration en oxyde d'argent implique qu'elles sont liées à la présence de l'argent dans le verre.

Spierings a également observé ces deux bandes à 230 et 250 nm dans les spectres d'un verre borosilicaté de sodium dopé à l'argent par échange ionique [13]. Ces valeurs sont proches de ceux de l'ion  $\text{Ag}^+$  libre [14]. Les deux bandes ont été assignées à la transition électronique 4d-5s [11-13]. Spierings a expliqué le shift observé par l'influence de la méthode de préparation des verres sur le caractère ionique de la liaison Ag-O. Dans le cas où le dopage a été effectué par échange ionique la liaison Ag-O est à caractère ionique, en effet les ions  $\text{Ag}^+$  prennent les positions qui étaient occupés par les ions  $\text{Na}^+$ . Ceci se produit sans relaxation ou avec seulement la relaxation partielle du réseau de borosilicate parce que la température est bien au-dessous de  $T_g$ . En conséquence, l'entourage des ions  $\text{Ag}^+$  par les ions d'oxygène est similaire à celui qui était pour les ions  $\text{Na}^+$ . Dans le cas où le verre est préparé par mélange à haute température; la liaison Ag-O est partiellement covalente. En outre, les deux verres diffèrent par le type d'oxygène présent dans leurs structures. Les quantités relatives des oxygènes pontant et des oxygènes non pontant peuvent influencer le caractère ionique de la liaison Ag-O.

En conséquence l'attribution de cette bande à 305 nm, observés dans les spectres des verres silicatés contenant de l'argent et étudiée dans le cadre de cette thèse, à l'ion  $\text{Ag}^+$  semble approprié. En plus, il est probable que dans les verres de silicate complexes, la bande soit décalée vers une longueur d'onde plus longue, 305 nm. D'autre part, des études récentes sur la photoluminescence de plusieurs types de verres dopés par de l'argent, avec une faible concentration [14], ont confirmé le comportement luminescent des ions  $\text{Ag}^+$ . En effet, des verres dopés par  $\text{Ag}^+$  montrent des pics à environ 330 nm après excitation avec une longueur d'onde de 228 nm [15,16]. Ceci est appuyé par le fait que le verre est resté incolore après le dopage. L'origine de l'émission à 330 nm est la relaxation de l'état excité de l'ion  $\text{Ag}^+$  vers l'état fondamental ou par un mécanisme de recombinaison de paire donneur-accepteur dans le quel l'ion  $\text{Ag}^+$  serait impliqué [15].

#### ***4.2.2.2. La bande d'absorption autour de 350 nm***

La bande située à 350 nm a été aussi analysée sur les échantillons recuits à 250°C. Celle-ci est observée au départ comme un épaulement elle est devenue plus prononcée en fonction de la température et/ou du temps de recuit. La formation et la stabilité de cette bande dépend de façon critique de la concentration en  $\text{AgNO}_3$  dans le mélange ainsi que du temps et de la température de recuit comme le montre les figures 4.4.a et 4.4.b.

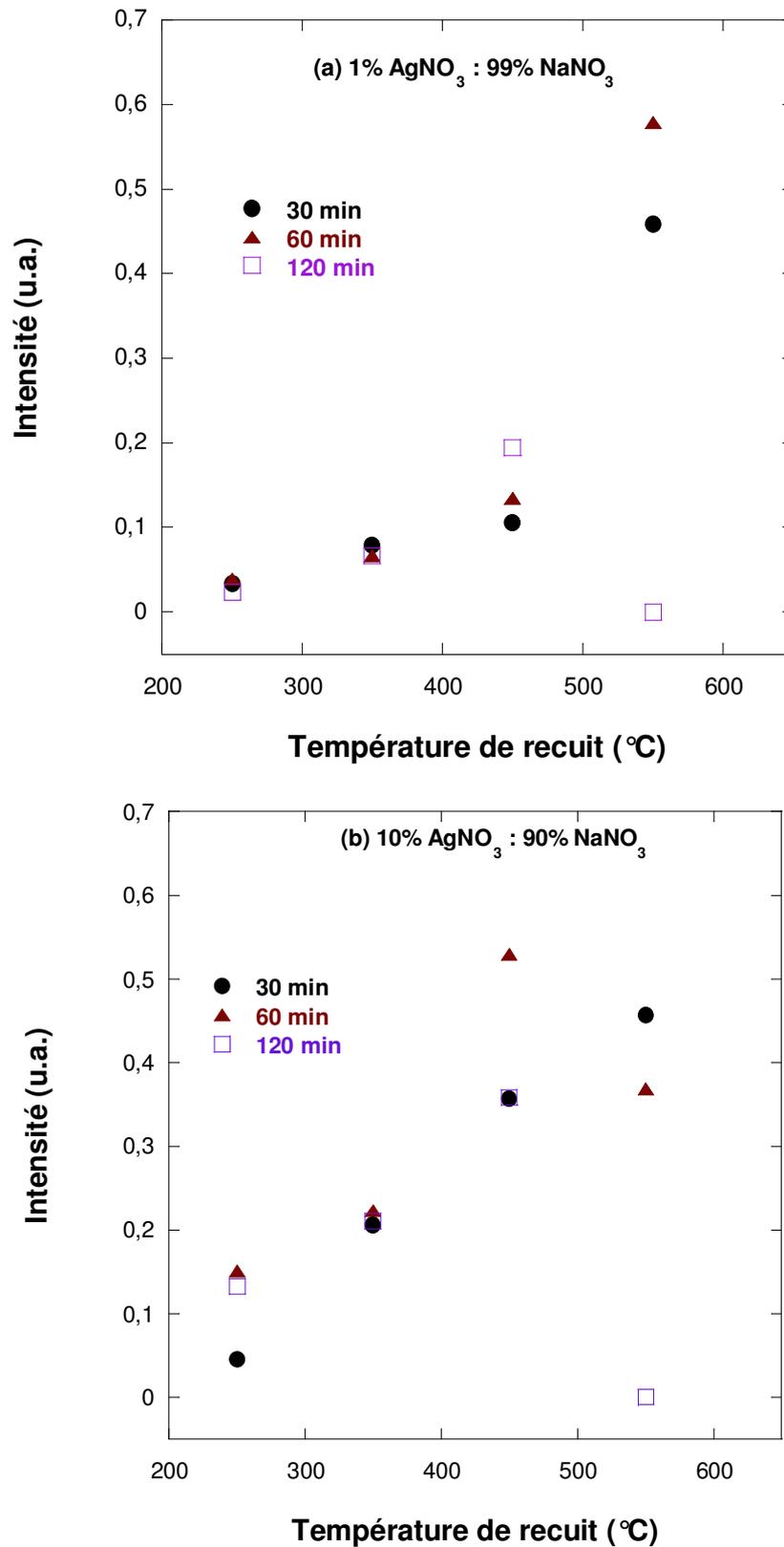
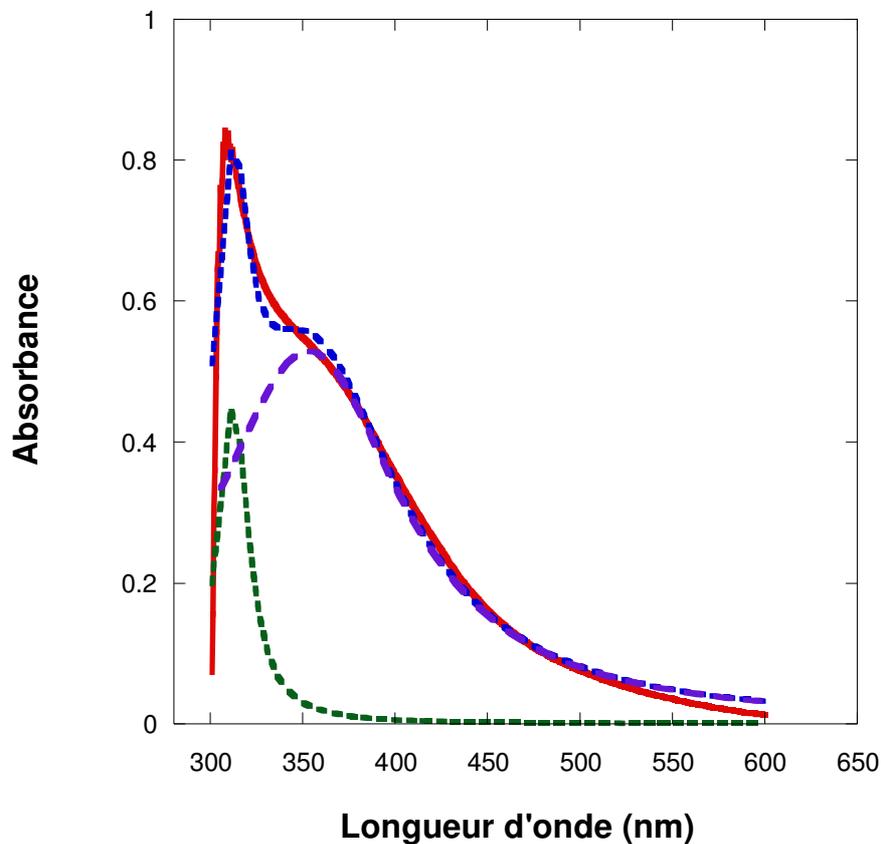


Figure 4.4 : Evolution de l'intensité de la bande à 350 nm en fonction de la température et du temps du traitement thermique pour les échantillons dopés avec un mélange massique de (a) 1% AgNO<sub>3</sub> : 99% NaNO<sub>3</sub> et (b) 10% AgNO<sub>3</sub> : 90% NaNO<sub>3</sub>

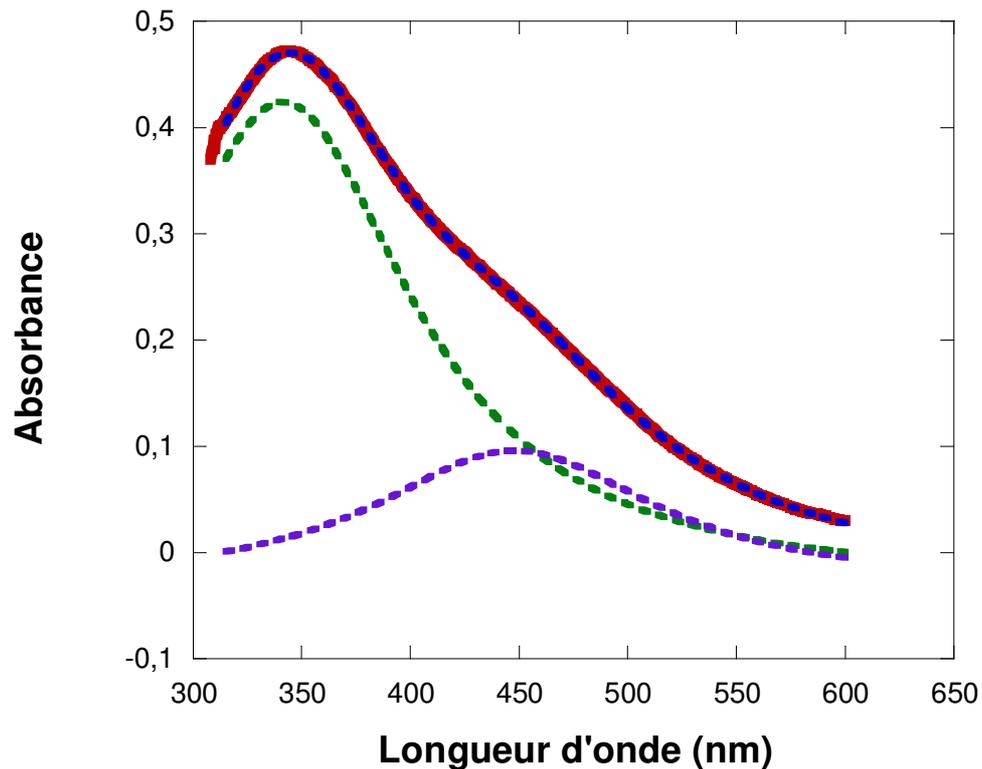
Dans le cas d'un mélange contenant 1% d'AgNO<sub>3</sub>, la bande à 350 nm est observée lorsqu'on traite l'échantillon à 450°C pendant 60 minutes. Son intensité s'amplifie avec l'augmentation du temps du traitement thermique et atteint son maximum à 120 minutes. Il est aussi à remarquer qu'à 550°C, l'intensité de cette bande croît mais devient moins résolue à 30 et 60 minutes de recuit et finie à disparaître complètement après 120 minutes

Par contre, cette bande existe lorsqu'on utilise le mélange à 10% d'AgNO<sub>3</sub>, mais moins prononcée et résolue que dans le cas précédent à 1% d'AgNO<sub>3</sub>. Son existence a pu être vérifiée grâce à un ajustement multilorentzien du spectre d'absorption des échantillons recuit à 450 et 550°C pendant 60 et 30 minutes respectivement (figures 4.5 et 4.6).

Il est à noter que cette bande ne peut être observée que si le verre dopé est soumis à un traitement thermique étant donné qu'elle n'est pas formée en absence de ce recuit.



**Figure 4.5 :** Ajustement multilorentzien du spectre d'absorption d'un échantillon de verre traité dans un mélange contenant 10% d'AgNO<sub>3</sub> et recuit à 450°C pendant 60 minutes



**Figure 4.6 :** *Ajustement multilorentzien du spectre d'absorption d'un échantillon de verre traité dans un mélange contenant 10% d'AgNO<sub>3</sub> et recuit à 550°C pendant 30 minutes*

La concentration des deux espèces  $\text{Ag}^+$  et  $\text{Ag}^0$  a été déterminée à partir des intensités relatives de leurs bandes d'absorption respectives. On s'attend donc à ce que la transformation des ions  $\text{Ag}^+$  en atomes neutres  $\text{Ag}^0$  induit par traitement thermique soit corrélée à la diminution progressive de la concentration des  $\text{Ag}^+$ , c'est à dire, la diminution progressive de l'intensité de la bande d'absorption à 305 nm. Ce phénomène est vérifié dans ce travail à l'exception du traitement thermique de 30 minutes sur un échantillon contenant 10% de  $\text{AgNO}_3$  où l'intensité à 305 nm augmente apparemment avec l'augmentation de la température de recuit. Cette persistance des ions  $\text{Ag}^+$  est prévue, mais avec la diminution progressive de son intensité en fonction de la température et du temps du traitement thermique, parce que les ions  $\text{Ag}^+$  ne sont pas tous réduits en  $\text{Ag}^0$  même après des traitements thermiques à des températures élevées et pour des temps plus longs. En effet, la réduction des ions  $\text{Ag}^+$  peut être influencée par les ions  $\text{Fe}^{2+}$ , qui sont capable de libérer un électron par oxydation en ions  $\text{Fe}^{3+}$ . Le verre utilisé dans cette thèse contient une petite quantité de fer comme impureté  $\sim 0,13\%$ . L'examen du spectre d'absorption et du spectre RPE du verre avant l'échange ionique a mis en évidence la présence des ions ferrique ( $\text{Fe}^{3+}$ ) à 380 nm sur la figure 3.1 et à  $g=4,3$  sur la figure 3.12 du chapitre 3.

Comme l'élaboration des verres s'effectue habituellement dans des conditions réductrices, on s'attend à ce qu'une partie significative du fer existe dans l'état ferreux. La présence en quantité trop faible d'ions  $Fe^{2+}$  dans le verre pourrait donc expliquer la persistance de la bande à 305 nm (correspondant à  $Ag^+$ ), indépendamment des conditions des traitements thermiques. Cependant, une telle interprétation n'explique pas pourquoi cet état a acquis apparemment une concentration plus grande que celle préalablement introduite par l'échange ionique. Néanmoins, cette contradiction apparente, observée aussi par Ahmed et al. [7], peut être expliquée en considérant que la concentration en  $Ag^+$  dans le verre peut être déterminé à partir du calcul d'air sous le pic qui est proportionnel à la quantité total des ions d'argent dans le verre. Dans ce cas, il est évident que la concentration des ions  $Ag^+$  diminue avec l'augmentation de la température du traitement thermique (Tableau 4.1), et la contradiction apparente entre les résultats et l'attribution proposée de la bande peut être en conséquence éliminé.

**Tableau 4.1 :** L'aire sous le pic d'absorption de la bande à 305 nm en fonction de la température du temps de traitement thermique, et de la concentration de l'argent introduit dans le verre par échange ionique.

Pourcentage d' $AgNO_3$	Temps de recuit (min)	Aire sous le pic			
		Température de recuit			
		250°C	350°C	450°C	550°C
1%	30	5,02	4,11	2,47	0
	60	4,96	3,36	0	0
	120	3,44	1,68	0	0
10%	30	25,96	21,02	19,96	0
	60	25,9	19,99	10,6	0
	120	22,14	19,53	6,46	0

En général, pour développer la couleur jaune, c'est-à-dire pour réduire l'atome d'argent neutre, les ions d'argent doivent passer par une étape intermédiaire [17]. En effet, le verre devrait contenir un agent réducteur ou un élément polyvalent, tel que  $As_2O_3$  ou  $FeO_3$  [18,19] ou il doit être soumis à un atmosphère d'hydrogène aux températures modérées [17,20] pour assister à la réduction de l'argent lors d'un traitement thermique. Cependant, il a été mentionné dans la littérature que le traitement thermique seul n'est pas suffisant pour réduire ces ions. Le verre obtenu ainsi est incolore. Ceci pourrait être expliqué par la variation du degré d'oxydation de l'argent qui dépend fortement des états de valence de certaines impuretés polyvalentes telles que le fer présent habituellement dans les verres sous forme

d'oxyde. Ceux-ci montre le rôle réducteur de l'impureté arsenic, qui est traditionnellement ajoutée en petite quantité sous forme de  $\text{As}_2\text{O}_3$  et dont le rôle est double : (i) enlever les bulles ; (ii) réaliser la décoloration en oxydant une partie de  $\text{Fe}^{2+}$  en  $\text{Fe}^{3+}$ . En outre, des travaux précédents ont précisé que l'arsenic peut modifier la diffusion de l'argent dans les verres de silicate [19] et dans la silice sol-gel [21]. D'autre part, des résultats rapportés dans la littérature [22,23] sur la photoluminescence des verres dopés par l'argent ont montrés que le traitement thermique de ces verres développe une bande de luminescence forte autour de 500 nm, assigné aux atomes d'argent neutres  $\text{Ag}^0$ , dans presque le même intervalle de température où on a observé l'apparition et la disparition de la bande d'absorption à 350 nm. Les données de luminescence et la séquence du développement de la bande d'absorption à 350 nm soutiennent son attribution à  $\text{Ag}^0$ .

#### **4.2.2.3. La bande d'absorption autour de 450 nm**

Cette bande est caractérisée par une forte absorption. Elle est observée dans les spectres des verres traités à 550°C. Pour des temps de recuit de 30 et 60 minutes, le spectre d'absorption est composé de deux bandes séparées à 350 et à 430 nm. Au-delà de 60 minutes de recuit, la résolution de la bande à 430 nm augmente fortement, et s'accompagne d'une forte diminution jusqu'à la disparition de la bande à 350 nm. D'autre part, un petit décalage du pic d'absorption de cette bande vers des longueurs d'onde plus courtes ainsi que son amplification ont été observés si le temps de recuit augmente de 30 à 120 min. Enfin, sa largeur diminue avec l'augmentation du temps de recuit. Les différents paramètres de cette bande obtenus par ajustement multilorentzien sont indiqués dans le Tableau 4.2.

Ces résultats montrent que la position du pic est indépendante de la quantité d'argent introduite dans le verre par échange ionique. En revanche, la largeur à mi-hauteur, l'aire sous le pic et l'absorbance maximale sont fonction de la concentration de l'argent dans le mélange ( $\text{AgNO}_3$  :  $\text{NaNO}_3$ ). La largeur à mi-hauteur est légèrement plus importante pour la plus faible quantité d' $\text{AgNO}_3$ . Par contre, l'aire et l'absorbance maximale sont proportionnels à la concentration en argent introduite dans le verre.

**Tableau 4.2 :** Paramètres d'ajustement multilorentzien de la bande en fonction du temps de traitement thermique, à 550°C, et de la concentration de l'argent introduit dans le verre par échange ionique.

Pourcentage d'AgNO <sub>3</sub>	Temps de recuit (min)	$\lambda$ (nm)	FWHM (nm)	Aire	Hauteur	Rayon moyen de l'agrégat
1%	30	449,3	145,8	1,4	0,01	1,02
	60	434,9	106	59,5	0,59	1,32
	120	420,6	98	243,7	2,49	1,34
10%	30	448,2	120,5	42,7	0,29	1,23
	60	436,1	101,5	89,3	0,84	1,39
	120	426,1	96	358,9	3,74	1,40

Comme il a été signalé dans la littérature [24,25], les rayons moyens R des agrégats de nanoparticules introduits dans la matrice vitreuse peuvent être calculés à partir de la largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics d'absorption optiques en utilisant l'équation suivante :

$$R = \frac{V_f \lambda_m^2}{2\pi C \Delta\lambda} \quad (\text{Equation 4.3})$$

Où  $V_f$  est la vitesse de Fermi de l'électron dans le métal (argent =  $1,39 \times 10^8$  cm/s),  $\Delta\lambda$  est la largeur à mi-hauteur de la bande d'absorption et  $\lambda_m$  est la longueur d'onde caractéristique à laquelle la résonance plasmon de surface se produit et C est la vitesse de la lumière dans le vide ( $3.10^8$  m/s). Les valeurs de  $\lambda_m$  et  $\Delta\lambda$  dépendent du substrat et de la taille des agrégats métalliques formant le composite. Les rayons moyens des agrégats ont été calculés et répertoriés dans le tableau 4.2. Il est à noter que ces rayons varient, en fonction du temps de traitement thermique et de la quantité d'argent introduite dans la surface du verre et leurs valeurs se situent entre 1 à 1,4 nm.

La forme et l'intensité et la position de la bande d'absorption autour de 450 nm sont sensiblement affectées par les variations de la température ou le temps de traitement thermique. L'intensité de la bande augmente avec l'augmentation de la concentration d'argent dans la surface du verre et le temps du traitement thermique, elle devient plus pointue (la largeur à demi hauteur FWHM diminue), et se décale vers les longueurs d'ondes les plus courtes. On a montré que le traitement thermique induit la réduction d'ions d'argents présents dans le verre, par l'échange ionique, aux atomes d'argents neutres qui se précipitent pour former les agrégats d'argent. Avec l'augmentation du temps du traitement thermique, le nombre d'atomes d'argents réduits a augmenté, menant à l'augmentation du nombre et de la taille des agrégats (~ 1-1,5 nm). Quand le temps du traitement thermique augmente, les

agrégats d'argent qui ne sont pas de forme sphériques tendent à l'être menant à un décalage de  $\lambda_{\max}$  vers des longueurs d'onde plus courtes [26].

En conséquence, l'augmentation de l'intensité de la bande d'absorption à 450 nm avec l'augmentation du temps du traitement thermique est attribuée à l'augmentation dans le nombre total des atomes d'argents constituant les agrégats. En même temps la bande devient plus pointue, indiquant la croissance rapide de l'agrégat.

L'absorption optique des différents états d'oxydation de l'argent a attiré l'attention de plusieurs chercheurs dans le domaine. Cependant, l'attention a été concentrée principalement sur la bande d'absorption dans le spectre visible dans la gamme 400-450 nm, qui est responsable du développement de la couleur jaune connue des verres d'argent.

L'examen de la littérature a révélé l'accord entre différents auteurs au sujet de l'état d'argent responsable de cette bande. Elle est attribuée à la formation des nanoparticules d'argent [27,28]. Cette bande a été détectée à 405 nm par Doremus [27] dans un verre aluminosilicaté de sodium et dans la gamme 400-420 nm par Piquet et Shelby [10] dans un verre de flotteur. Sarker et al. [28] ont étudié l'absorption optique de l'argent granuleux dans des verres d'oxydes produit par échange ionique et traitements réducteurs, ils ont pu observer seulement une bande d'absorption autour de 400 nm, qu'ils ont attribués à la présence des particules d'argent métalliques dans la matrice de verre. Aucune autre bande n'a été observée. La légère variation de la position de cette bande pourrait être associée aux différences dans la composition de base du verre ou dans la taille des particules d'argent colloïdales. Cette bande est due à la résonance plasmon des agrégats d'argent. Dans les agrégats métalliques, la densité d'état est trop forte pour observer les transitions individuelles entre les niveaux. Ce sont les oscillations collectives des électrons de conduction que l'on observe sous la forme d'une résonance plasmon. Sa position sera déterminée par la fonction diélectrique des particules métallique et de l'indice de réfraction du verre.

En conséquence, la position de ce pic sera une fonction de la taille des particules d'argent colloïdales aussi bien que la composition du verre. Cependant, les petites différences dans des indices de réfractions des verres mentionnés ci-dessus pourraient suggérer que les différences dans la taille des particules d'argents colloïdaux développés dans des verres de composition différente soient le facteur principal responsable de la légère variation de la position du pic observée par de différents auteurs.

#### **4.2.2.4. Mécanisme de coloration du verre**

Le comportement antérieur, l'ordre de leurs apparitions, et les gammes de la stabilité des différentes bandes observées dans les spectres d'absorption des verres dopés avant et après le traitement thermique suggèrent que chaque bande d'absorption corresponde à un état spécifique de l'argent dans le matériau. En conséquence, on s'attend à ce que trois états différents d'argent existent dans ces verres, dont chacun est stable dans des conditions données. On peut également remarquer que chaque ensemble de conditions (pourcentage massique de  $\text{AgNO}_3$  utilisé et traitement thermique) peut favoriser la formation d'un, de deux ou de trois états d'argent.

Le mécanisme de coloration des surfaces des verres peut être divisé en trois étapes suivantes : (1) réaction d'échange ionique, (2) réduction des ions d'argent et (3) formation des centres colorés. La couleur jaune des verres dopés se développe uniquement après l'agrégation des atomes d'argent neutres suite à un traitement thermique pour former des cristallites d'argent. En s'appuyant sur ce mécanisme de coloration, les bandes d'absorption observées dans cette étude peuvent donc être attribuées aux états d'argent suivants :

La bande à 305 nm attribuée aux ions  $\text{Ag}^+$ , la bande à 350 nm attribuée aux atomes neutres  $\text{Ag}^0$ , la bande à 450 nm attribuée aux agrégats  $(\text{Ag}^0)_n$ , avec  $n$  est le nombre d'atome d'argent formant l'agrégat.

D'après ce qui précède, on peut conclure qu'après l'échange ionique on observe seulement la bande à 305 nm, qui est attribuée au spectre d'absorption des ions  $\text{Ag}^+$ . Les échantillons de verre sont soit incolores ou présentent une très faible coloration jaune. La bande à 350 nm, qui est observée aux premières étapes du traitement thermique reste stable dans une gamme limitée de températures et temps du traitement thermique et correspond à la réduction des ions  $\text{Ag}^+$ . Ainsi, ces processus de réduction se produisent dès l'étape initiale du traitement thermique, n'absorbent pas la lumière dans la gamme du visible, de ce fait n'affectent pas la couleur du verre. L'augmentation de la température du traitement thermique jusqu'à 550°C mène à l'agrégation des atomes d'argent pour former des particules d'argent de dimensions colloïdales  $(\text{Ag}^0)_n$ , induisant la bande caractéristique à 450 nm, et le verre devient brun.

### **Conclusion**

Dans le but d'introduire de l'argent dans la surface d'un verre sodocalcique silicaté, des échantillons ont été immergés dans un bain du nitrate d'argent et de nitrate de sodium fondu pour différentes conditions de concentration et de temps. Les échantillons échangés ioniquement ont été soumis aux différents traitements thermiques.

Les spectres d'absorption de ces échantillons ont été mesurés dans la gamme de 300-600 nm et utilisé pour : (1) identifier les divers états de l'argent existant dans ces verres, (2) déterminer la gamme de la stabilité de chacun des états identifiés et (3) déterminer la taille des agrégats d'argent formés.

Les résultats suggèrent que les ions d'argent ( $\text{Ag}^+$ ) existant dans presque toutes les conditions étudiées, les atomes argentés neutres ( $\text{Ag}^0$ ) existent seulement dans les échantillons soumis à un traitement thermique dans la gamme 250-450°C et les agrégats d'argent ( $\text{Ag}^0$ )<sub>n</sub> produits par traitement thermique à 550°C sont responsables des bandes d'absorption observées autour de 305, de 350 et de 450 nm respectivement.

Ces conclusions sont en accord avec des données publiées dans la littérature sur des verres semblables en particulier celles de Ahmed et al. [7].

## **Références**

- [1] T. P. Seward, 1980. Coloration and optical anisotropy in silver-containing glasses, *J. Non-Cryst. Solids* 40, 499-513.
- [2] K. J. Rao, 2002. *Structural Chemistry of Glasses*, Elsevier Science & Technology Books.
- [3] L. A. Ageev, V. K. Miloslavskiĭ , and E. D. Makovetskiĭ, 2007. Coloring of silica glass with silver nanoparticles, *Optics and Spectroscopy* 102, 442–448.
- [4] A. K. Bandyopadhyay,, 2008. *Nano Materiels*, New Age International (P) Ltd., Publishers, Kolkata, India.
- [5] J. H. Schulman, R. J. Ginther, C. C. Klick, R. S. Alger and R. A. Levy, 1951. Dosimetry of X-rays and gamma rays by photoluminescence. *J. Appl. Phys.* 22, 1479-1487.
- [6] H. Bach, N. Neuroth, 1998. *The Properties of Optical Glass*, Springer, Berlin.
- [7] A. A. Ahmed and E. W. Abd-Allah, 1995. Origin of absorption bands observed in the spectra of silver ion exchanged soda -lime-silica glass. *J. Am. Ceram. Soc.*, 78, 2777-2784.
- [8] M. Yamane, Y. Asahara, 2004. *Glasses for Photonics*, Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom.
- [9] T. Ito, 1961. The behaviour of silver in glass, I-The diffusion of silver into glass from A melt of silver nitrate, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 35, 1312-1316.
- [10] J. L. Piquet and J. E. Shelby, 1985. Preparation and properties of silver borate glasses, *J. Am. Ceram. Soc.*, 68, 450-455.

- [11] H. Bach, F. G. K. Baucke, J. A. Duffy, 1986. Ultraviolet absorption spectrum of the Ag<sup>+</sup> ion in glass. *Phys. Chem. Glasses*, 27, 215-217.
- [12] J. E. Shelby, J. Vitko, Jr., 1982. Colloidal silver formation at the surface of float glass, *J. Non-Cryst. Solids* 50, 107-117.
- [13] G. A. C. M. Spierings, 1987. Optical absorption of Ag<sup>+</sup> ions in 11 (Na, Ag)<sub>2</sub>O.11 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.78 SiO<sub>2</sub> glass, *J. Non-Cryst. Solids* 94, 407-411.
- [14] S. E. Paje, M. A. García, J. Llopis, M.A. Villegas, 2003. Optical spectroscopy of silver ion-exchanged As-doped glass, *J. Non-Cryst. Solids* 318, 239–247.
- [15] S. E. Paje, J. Llopis, M.A. Villegas, J. M. Fernández Navarro, 1996. Parameters controlling silver nanoparticle growth in sol–gel silica coatings, *Appl. Phys. A* 63, 431-434.
- [16] M. A. Villegas, M. A. García, S. E. Paje, J. Llopis, 2005. Parameters controlling silver nanoparticle growth in sol–gel silica coatings, *Materials Research Bulletin* 40, 1210–1222.
- [17] J. E. Shelby, 2005. *Introduction to Glass Science and Technology*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, United Kingdom.
- [18] M. H. Chopinet, D. Lizarazu, C. Rocanière, 2002. L'importance des phénomènes l'oxydo-réduction dans le verre, *C. R. Chimie* 5, 939–949.
- [19] S.E. Paje, M.A. García, J. Llopis, M.A. Villegas, 2003. Optical spectroscopy of silver ion-exchanged As-doped glass. *J. Non-Cryst. Solids* 318, 239–247.
- [20] Yu. Kaganovskii, A. Lipovskii, M. Rosenbluh, V. Zhurikhina, 2007. Formation of nanoclusters through silver reduction in glasses: The model, *J. Non-Cryst. Solids* 353, 2263-2271.
- [21] M.A. García, S.E. Paje, J. Llopis, M.A. Villegas, J. M. Fernández Navarro, 1999. Optical spectroscopy of arsenic- and silver-containing sol–gel coatings, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 32 975–980.
- [22] A. A. Ahmed, N. A. Sharaf, M. H. Shaaban, S. T. Abdel-Halim, 1992. Absorption and emission spectra of Ag-containing soda-lime silica glasses. 16<sup>th</sup> Int. Cong. Glass 4, 503-508.
- [23] S. E. Paje, J. Llopis, M.A. Villegas, M. A. García, J. M. Fernández Navarro, 1998. Thermal effects on optical properties of silver ruby glass, *Appl. Phys. A* 67, 429-433.

[24] G. Battaglin, A. Boscolo-Boscoletto, P. Mazzoldi, C. Meneghini, G. W. Arnold, 1996. Gold nanocluster formation in silicate glasses by low fluence ion implantation and annealing Nucl. Instrum. Methods B 116, 527-530.

[25] U. Pal, A. Bautista Hernandez, L. Rodriguez-Fernandez, J. C. Cheang-Wong, 2000. Effect of thermal annealing on the optical properties of high-energy Cu-implanted silica glass J. Non-Cryst. Solids 275, 65-71.

[26] R. H. Doremus, 1964. Optical properties of small gold particles, J. Chem. Phys. 40, 2389-2396.

[27] R. H. Doremus, 1965. Optical properties of small silver particles, J. Chem. Phys. 42, 414-417.

[28] S. Sarker, J. Kumar, D. Chakravorty, 1983. Microstructure and optical absorption silver granules in oxide glasses prepared by ion-exchange and reduction treatments, J. Mater. Sci. 18, 250-256.

## Chapitre 5

# Effets d'irradiation gamma et des traitements thermiques sur des verres silicatés dopés par échange ionique $\text{Ag}^+$ - $\text{Na}^+$

### 5.1. Introduction

L'introduction des impuretés telles que  $\text{Ag}^+$  affecte les propriétés mécaniques et optiques des verres silicatés rendant ce matériel utile pour diverses applications. Le procédé d'échange ionique est principalement employé pour introduire les ions d'argent dans la matrice de verre. Nous avons montré dans le chapitre 4 que le traitement thermique des échantillons d'un verre silicaté échangé par  $\text{Ag}^+$  permet d'observer les divers états d'oxydation de l'argent existant dans le verre en fonction de la température et du temps de recuit. De plus, la formation des agrégats d'argent a été observée lorsque la température atteint  $550^\circ\text{C}$ .

Actuellement peu de travaux ont été rapportés dans la littérature sur le rôle combiné de l'irradiation gamma et le traitement thermique pour la formation des différentes espèces d'argent dans ces verres échangés ainsi que les interactions des espèces d'argent avec les défauts créés par l'irradiation.

En utilisant respectivement la spectroscopie optique d'absorption et la spectroscopie RPE, nous avons étudié dans ce chapitre :

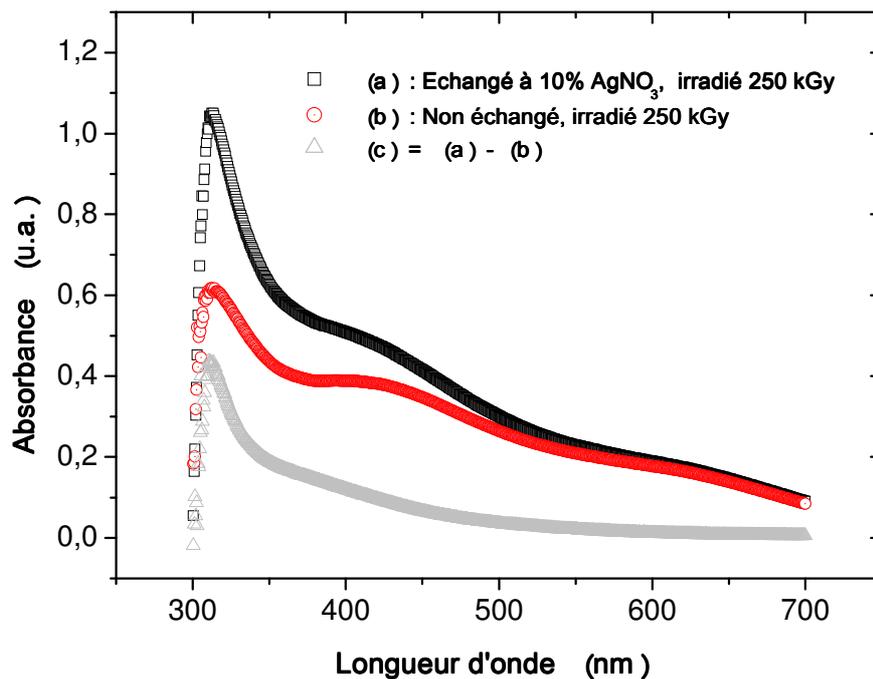
- (1) l'effet de l'irradiation gamma sur l'évolution des espèces d'argent ainsi que l'effet de l'échange ionique sur la cinétique de création et la stabilité des défauts d'irradiation,
- (2) l'évolution des différents défauts et espèces d'argent en fonction de la température et du temps de recuit,
- (3) l'influence de l'augmentation de la dose du rayonnement gamma sur la taille des agrégats d'argent.

### 5.2. Résultats et discussion

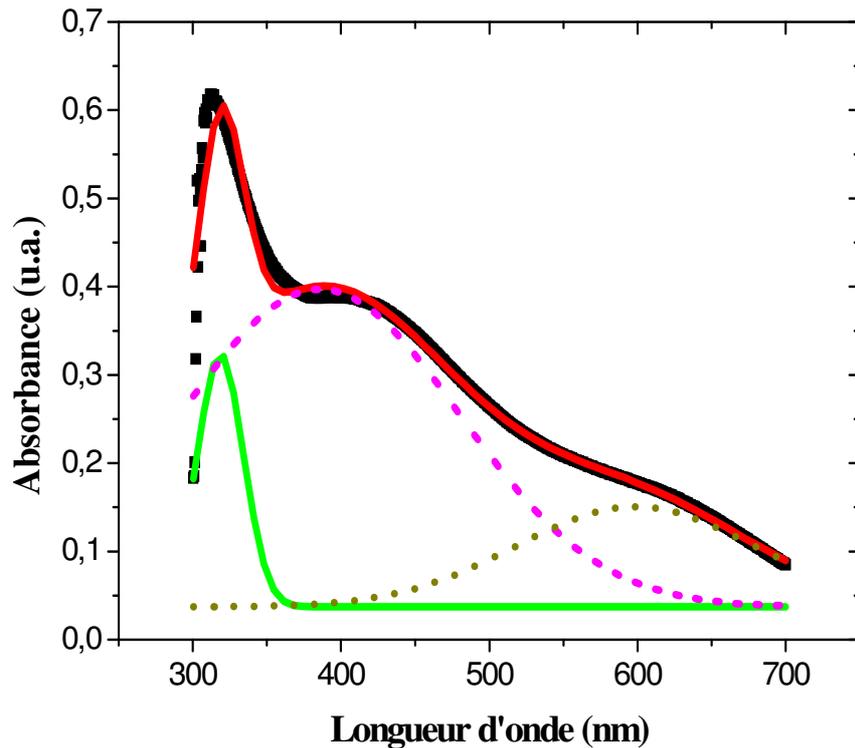
#### 5.2.1. Irradiation gamma des échantillons non recuits

### 5.2.1.1. Evolution des espèces d'argent après irradiation gamma

Les irradiations ont été réalisées dans l'intervalle de dose 1-250 kGy à la température ambiante sur des échantillons d'un verre silicaté dopé à l'argent par échange ionique (10%AgNO<sub>3</sub>:90%NaNO<sub>3</sub>). La source utilisée est au Cobalt-60 du Laboratoire de Radiotraitement du Centre National des Sciences et Technologie Nucléaires à Sidi-Thabet. Le débit de dose utilisé est de 7,5 kGy/h. Il est maintenu constant tout le long de nos expériences. Le spectre d'absorption est constitué de bandes qui se chevauchent. Afin d'isoler les différentes composantes d'absorption, nous avons irradié les échantillons de verre non dopé simultanément avec ceux dopés (figure 5.1). Le spectre du verre non dopé est décomposable en gaussienne (figure 5.2) [1] dont les différents paramètres sont donnés dans le tableau 5.1. Les bandes trouvées sont proches de celles étudiées et discutées dans le chapitre 3. Il est à remarquer que des trous piégés sous forme de NBOHCs ( $\lambda \sim 400$  nm et  $\lambda \sim 610$  nm) et des électrons piégés ( $\lambda \sim 310$  nm) de structure non encore caractérisée ont été observés [2].



**Figure 5.1 :** Spectres d'absorption des verres irradiés par rayonnement gamma à 250 kGy.(a) spectre d'un verre échangé à 10% AgNO<sub>3</sub>; (b) spectre d'un verre non échangé; le spectre (c) est obtenu par soustraction du spectre (a) du spectre (b).

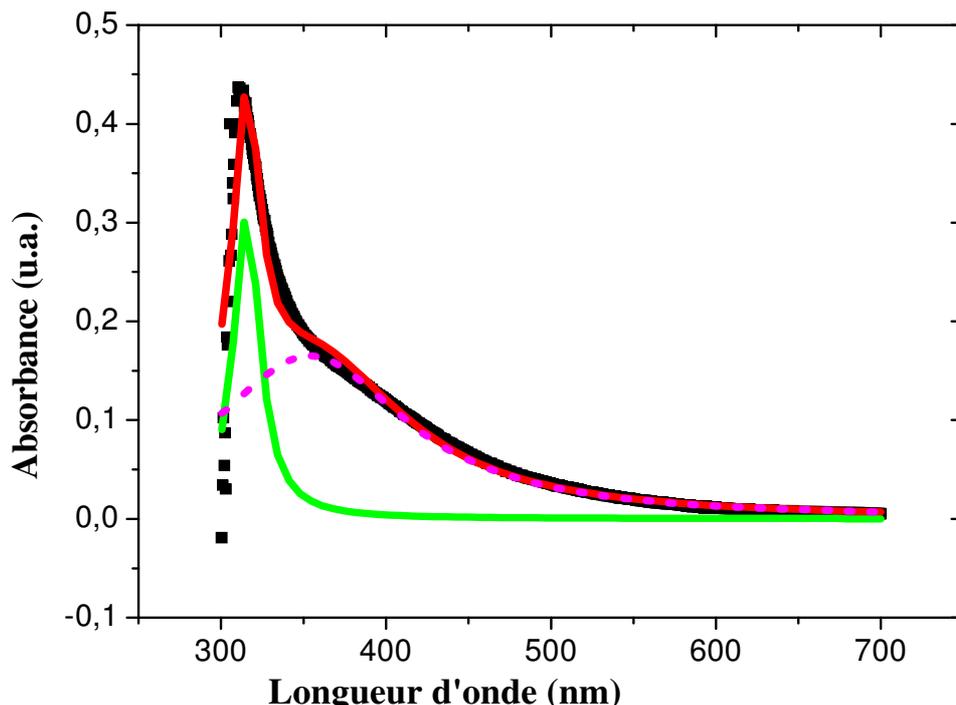


**Figure 5.2 :** Décomposition en gaussiennes d'un spectre d'absorption d'un verre non échangé et irradié par rayonnement gamma à 250 kGy.

**Tableau 5.1 :** Caractéristiques des bandes de la décomposition du spectre d'absorption du verre non dopé irradié à 250 kGy.

Position (nm)	Largeur à mi-hauteur (nm)	Aire sous le pic	Absorbance maximale
312	31,13	11,2	0,287
400	190,7	88,4	0,37
610	155	24,2	0,125

D'autre part, un élargissement de la bande d'absorption au voisinage de 395 nm (figure 5.1-a) accompagné d'une augmentation de son intensité a été remarqué. Ce qui indique la présence d'une nouvelle bande, liée à l'argent, masquée par celle de NBOHC au voisinage de 395 nm (figure 5.1-a). Pour mieux la discerner, une soustraction entre les deux spectres (a) et (b) a été réalisée et schématisée par le spectre (c). Elle montre l'apparition d'une nouvelle bande, se présentant comme un épaulement, au voisinage de 350 nm. Son existence a pu être vérifiée grâce à un ajustement multilorentzien de l'absorption (figure 5.3). Les paramètres de cette nouvelle bande sont répertoriés dans le tableau 5.2.

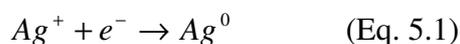


**Figure 5.3 :** Décomposition en Lorentziennes du spectre d'absorption de la figure 5.1-(c).

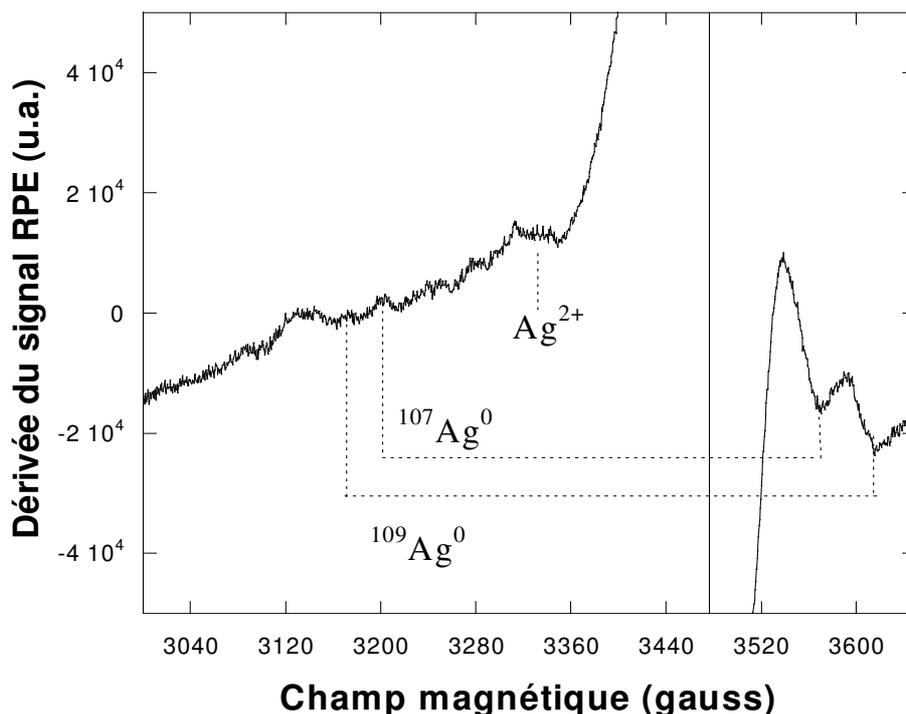
**Tableau 5.2:** Caractéristiques des bandes de la décomposition du spectre d'absorption 5.1-(c).

Position (nm)	Largeur à mi-hauteur (nm)	Aire sous le pic	Absorbance maximale
315	19,4	9,4	0,31
354	144,3	37,4	0,165

Les pics caractéristiques de  $Ag^0$  ont été observés en RPE sous forme d'un doublet de forme complexe [3,4] pour un verre échangé à 0,5 % de  $AgNO_3$  et irradié à 15 kGy (figure 5.4). Cette forme d'argent est due à l'interaction hyperfine de spin électron-noyau ( $I=1/2$ ) pour les deux isotopes de l'argent ( $^{107}Ag$  et  $^{109}Ag$ ). Une partie des photoélectrons a servi alors à réduire l'ion argent selon l'équation:



Par ailleurs, les charges (photoélectrons et phototrons) créées par l'interaction de l'électron Compton avec la matrice peuvent aussi se piéger dans les défauts du réseau vitreux, ce qui a été observé aussi bien en absorption optique qu'en RPE. Les NBOHCs sont responsables du signal RPE très intense ( $g = 2-1,99$ ) (figures 5.4 et 5.8). De plus le signal à  $g = 1,97$  a été attribué à des électrons piégés [5].



**Figure 5.4 :** Spectre RPE d'un verre échangé à 0.5%  $\text{AgNO}_3$  et irradié par rayonnement gamma à une dose de 15 kGy.

L'attribution de cette bande à  $\text{Ag}^0$  est basée sur l'observation simultanée des spectres RPE et UV-Visible des échantillons de verres dopés et non dopés. La position de cette bande (354 nm) est en bon accord avec celle trouvées dans la littérature pour  $\text{Ag}^0$  dans l'eau (360 nm) [6] et pour  $\text{Ag}^0$  dans un verre sodocalcique (345 nm) où l'argent a été ajouté lors de l'élaboration du verre [5]. L'absorption de  $\text{Ag}^0$  dépend en principe de la polarité du milieu et de type de ligand qui le complexe [5]. Dans les verres d'oxyde,  $\text{Ag}^0$  est coordonné, comme dans l'eau, par des atomes d'oxygène [7], ce qui peut expliquer la proximité de leur longueur d'onde d'absorption.

L'identification de  $\text{Ag}^0$  confirme la conclusion de Kreibig [8] selon laquelle l'irradiation induit la neutralisation d'une partie des ions  $\text{Ag}^+$  introduit dans le verre. Lorsque l'argent est ajouté au verre sous forme de  $\text{Ag}^+$ , il joue le rôle de piège à électrons étant donné qu'il se neutralise par irradiation.

Aussi la formation par irradiation d'un pic large peu résolu vers  $g = 2,1$ , attribué par plusieurs auteurs [9-11] au trou piégé  $\text{Ag}^{2+}$ , a été observé. Après irradiation à 50 kGy, une légère augmentation de l'intensité du signal  $\text{Ag}^{2+}$  accompagné d'une amélioration de sa résolution ont été remarquées (figure 5.5). Le signal RPE de  $\text{Ag}^{2+}$  présente une symétrie axiale du tenseur  $g$ . En effet, le signal vers  $g = 2,28$  correspond à  $g_{\parallel}$  et les deux pics vers  $g = 2,08$

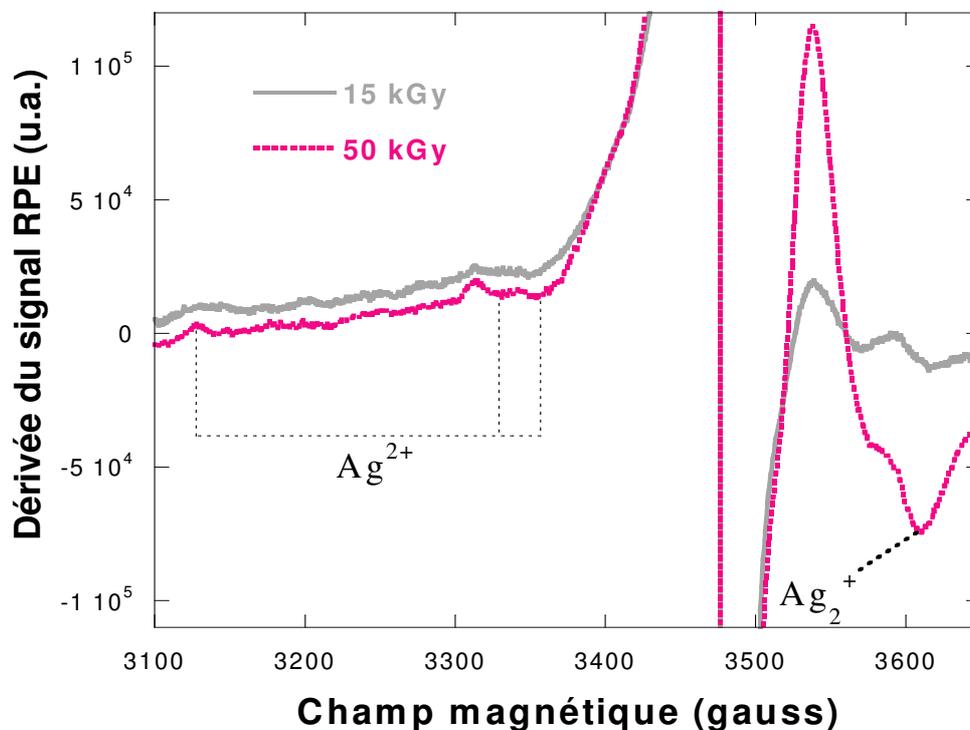
correspondent à  $g_{\perp}$ . Ce dernier est dédoublé à cause du couplage hyperfin. La formation des ions  $Ag^{2+}$  par irradiation gamma pourrait être schématisée comme suit :



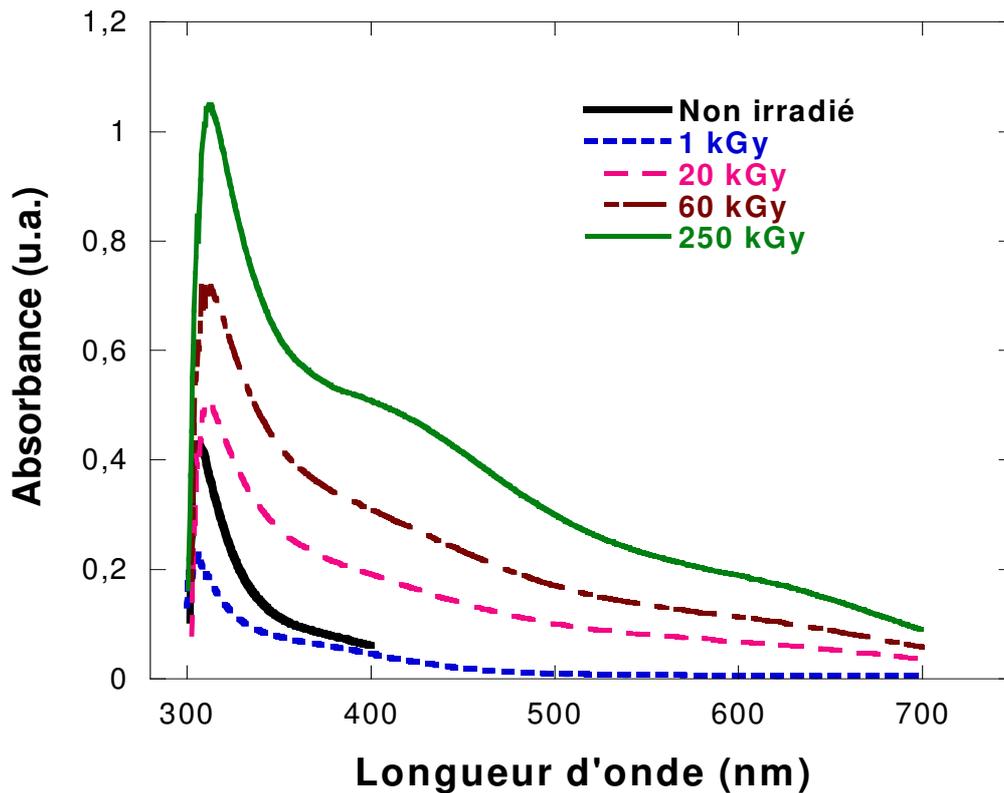
Ce processus est confirmé par le spectre RPE montrant ainsi la disparition du signal de  $Ag^0$  et l'apparition d'un doublet de facteur g plus faible (décagé légèrement vers les champs élevés). Ce signal a été identifié par Mel'nikov et al. [12], dans un verre de borate dopé par de l'argent. La création de  $Ag_2^+$  a été expliquée par la réaction entre l'argent neutre et l'ion argent [13] schématisée comme suit :



En absorption optique (figure 5.6), le pic d'absorption se décale de 305 nm vers 312 nm pour les verres irradiés à des doses supérieures à 1 kGy. En conséquence ce pic à 312 nm sera alors attribué à la formation des espèces  $Ag_2^+$ . Ce décalage du pic d'absorption associé au passage de  $Ag^0$  à  $Ag_2^+$  est tout à fait analogue à ce qui est observé lors de la radiolyse de la solution aqueuse contenant  $Ag^+$  où le pic d'absorption de  $Ag_2^+$  est centré à 310 nm [6]. Ce pic a été aussi identifié par De Lamaestre [5] à la même longueur d'onde dans un verre silicaté dopé par l'argent à une concentration de 118 ppm, irradié à 21 kGy et recuit à 150°C pendant 30 minutes.



**Figure 5.5 :** Spectres RPE des verres échangés à 0.5%  $AgNO_3$  et irradiés par rayonnement gamma aux doses 15 et 50 kGy.



**Figure 5.6 :** Spectres d'absorption des verres échangés ioniquement à 10% AgNO<sub>3</sub> et irradiés par rayonnement gamma aux doses 0;1;20 ; 60 et 250 kGy.

### 5.2.1.2. Cinétique de création des trous piégés NBOHCs

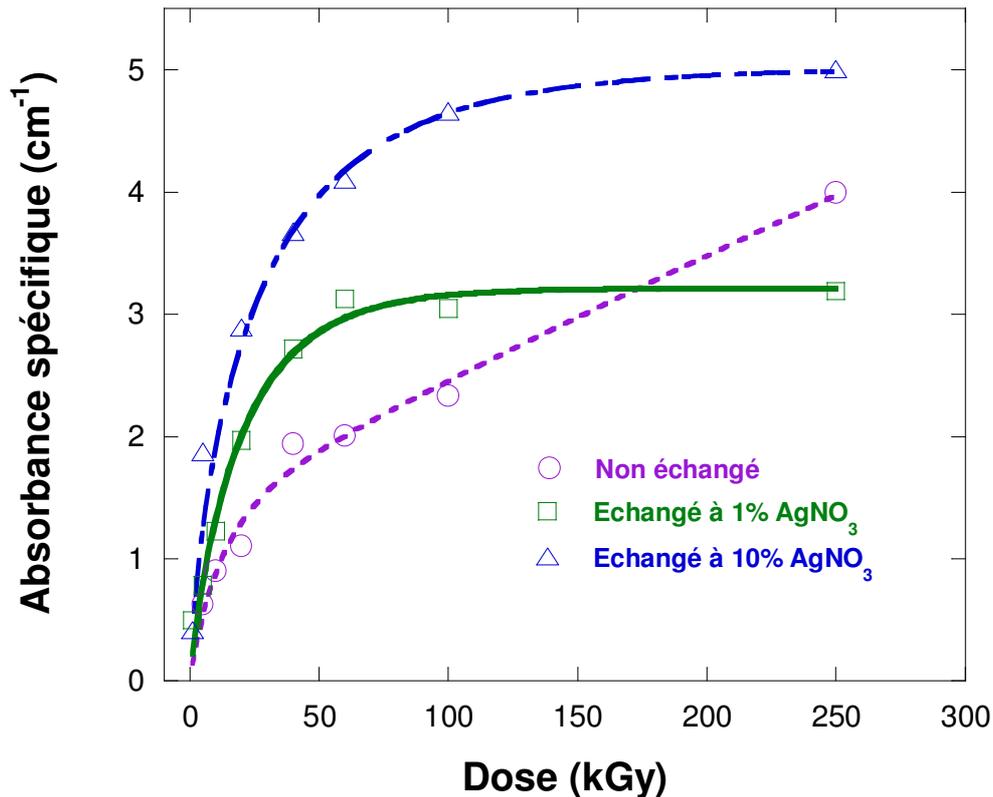
La figure 5.7 montre les courbes de croissance des trous piégés NBOHC ( $\lambda \sim 400$  nm) dans des verres irradiés au rayonnement gamma dans l'intervalle de dose entre 1-250 kGy en fonction de la concentration en AgNO<sub>3</sub> introduit dans les verres par échange ionique.

En absence de l'argent, la concentration en NBOHC augmente proportionnellement avec la dose jusqu'à 40 kGy, reste ensuite relativement constante jusqu'à 60 kGy et en fin commence encore à croître linéairement jusqu'à 250 kGy.

Par contre en présence de l'argent, les concentrations des NBOHCs sont proportionnelles à la dose jusqu'à 60 kGy et 80 kGy pour les échantillons échangés respectivement à 1 et 10% d'AgNO<sub>3</sub> puis ils tendent ensuite vers une valeur constante aux doses élevées.

Ces résultats montrent que l'évolution des trous piégés en fonction de la dose dans l'intervalle 1-250 kGy peut être décrite comme suit :

- (1) une augmentation avec une tendance de saturation observée dans les trois échantillons;
- (2) une augmentation sublinéaire, observée uniquement dans l'échantillon exempté d'argent.



**Figure 5.7 :** La dépendance des trous piégés NBOHC aux doses d'irradiation gamma

D'autre part, les données expérimentales sont ajustées par l'équation de Mashkov (Eq. 3.1)

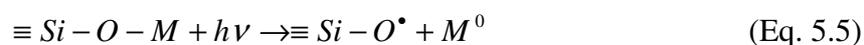
La figure 5.7 montre les meilleurs affinements de l'équation 3.1 sur nos données expérimentales et les paramètres résultants sont rapportés dans le tableau 5.3.

**Tableau 5.3 :** Paramètres des meilleurs ajustements obtenus pour les courbes des cinétiques de création des défauts dans la figure 5.7.

Echantillon	$Q_c$ (cm <sup>-1</sup> )	$Q_a$ (cm <sup>-1</sup> )	$k$ (kGy <sup>-1</sup> )	$b$
Non échangé	0,166	1,29	0,084	0,91
1% AgNO <sub>3</sub>	n.d.	3,228	0,048	0,87
10% AgNO <sub>3</sub>	n.d.	5,019	0,037	0,73

*n.d.* signifie non détecté

La variation de ces paramètres en fonction de la teneur en argent d'une part et la tendance à la saturation des trois courbes d'autre part, suggèrent que la création des défauts est induit par l'activation d'un nombre fixe de précurseur qui n'est autre que les oxygènes non-pontant (NBO,  $\equiv Si-O-M$ ) [13, 14]. L'équation décrivant ce processus est la suivante :

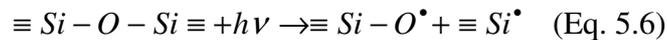


Où  $M$  représente les impuretés et les dopants du verre (Ag, Na, Ca, Mg, ...) jouant le rôle de modificateurs du réseau.

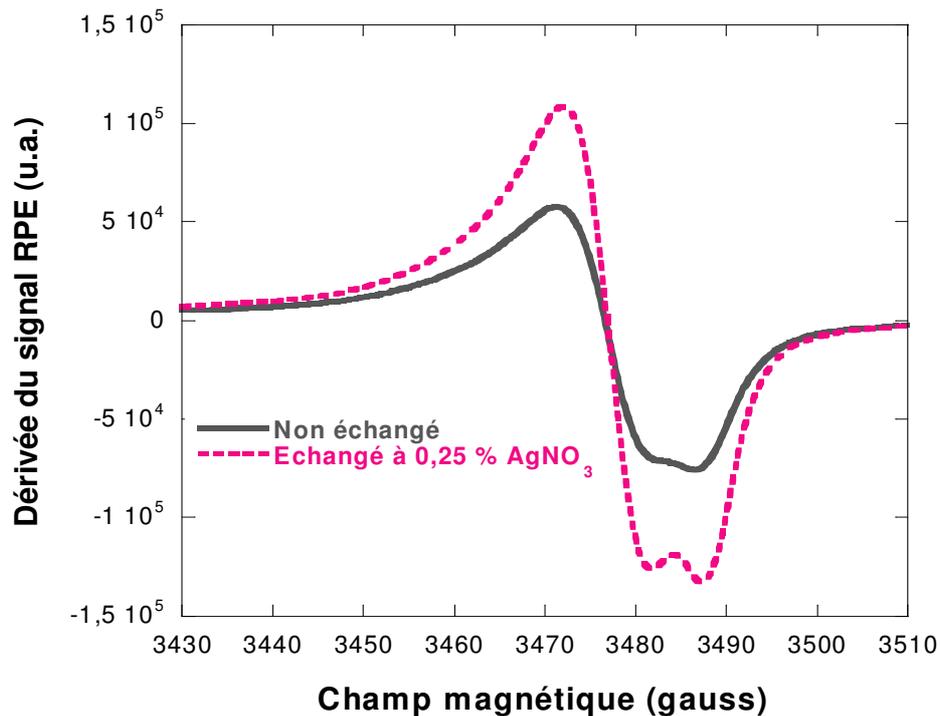
L'augmentation de la concentration de saturation  $Q_a$  avec l'élévation de la quantité d'argent, introduite dans le verre par échange ionique, peut être expliquée par la rupture du réseau  $SiO_2$  pendant le procédé d'échange ionique (320°C, 60 minutes) pour loger plus d'argents accumulés sur la surface. Par conséquent, il existe plus de précurseurs NBOs créés pour équilibrer le supplément de charges apporté par les ions  $Ag^+$  sur la surface. Cette hypothèse pourrait expliquer les processus extrinsèque de création de défauts pour les échantillons dopés par Ag. Elle est corrélée à l'augmentation du signal RPE associé au NBOHC d'environ le double dans un verre échangé à 0,25%  $AgNO_3$  et irradié à 50 kGy par rapport à un autre échantillon non échangé et irradié à la même dose comme le montre la figure 5.8.

Ces résultats montrent aussi que le paramètre  $k$  (taux de formation des défauts) diminue d'environ 50% après l'introduction de l'argent dans le verre. De plus, sa valeur reste pratiquement constante lorsqu'on augmente dix fois la quantité d'argent. Ceci montre que la saturation est probablement due uniquement au précurseur  $\equiv Si-O-Ag$  pour les échantillons dopés.

D'autre part, le terme  $Q_c (kD)^b$ , traduisant la dépendance sublinéaire, ne peut pas expliquer une génération des défauts de précurseurs. Ce qui permet alors de suggérer qu'elle pourrait être due à un processus intrinsèque suite à la rupture homolytique de la liaison  $Si-O$  conduisant à la formation d'un NBOHC et d'un centre  $E'$  [13] :



En effet, le processus intrinsèque de création de défauts ne doit pas être saturé en fonction de la dose. Cette hypothèse est plausible parce que la concentration maximale de défauts observée expérimentalement est inférieure de six ordres de grandeur à la densité d'atome dans le verre [14].



**Figure 5.8 :** Effet de l'échange ionique à 0,25%  $\text{AgNO}_3$  sur l'intensité des spectres RPE (trous piégés NBOHCs) des verres irradiés à 50 kGy

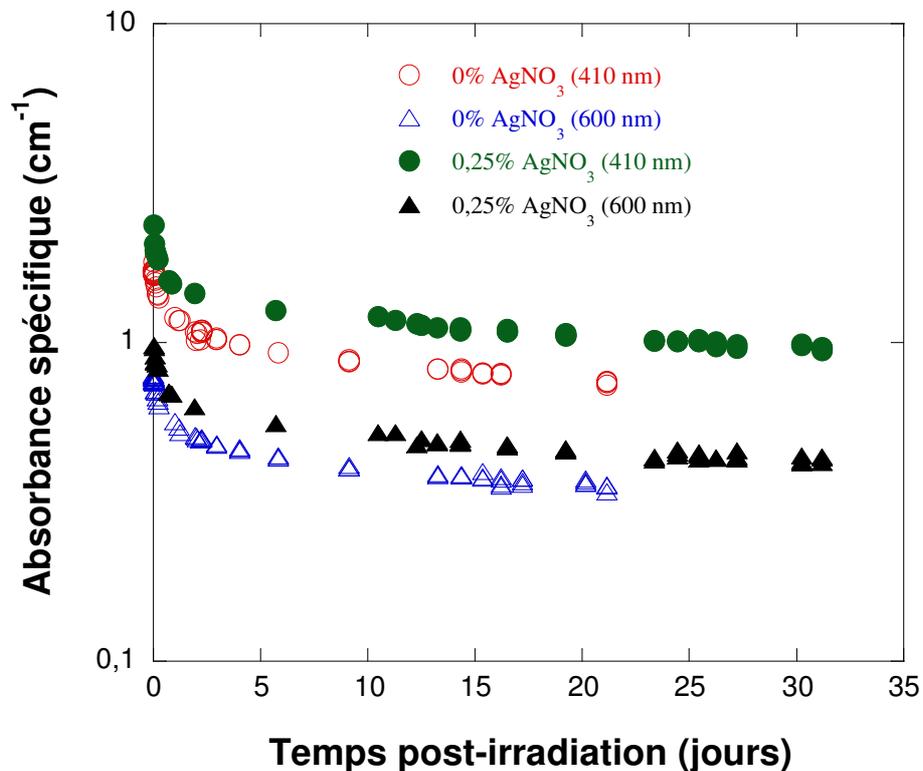
### 5.2.1.3. Effet des échanges ioniques sur la stabilité post-irradiation des NBOHCs

Nous avons étudié la recombinaison des trous piégés NBOHCs induits par rayonnement gamma dans un verre échangés ioniquement à 0,1 ; 0,5 et 0,25% de  $\text{AgNO}_3$ . Les échantillons ont été stockés à la température ambiante pendant plus de 30 jours. Nous avons constaté que la stabilité des trous piégés NBOHCs a été légèrement amélioré par rapport aux échantillons non échangés (figure 5.9).

Dans le chapitre 3 nous avons montré que la recombinaison des NBOHCs à court terme est contrôlée par les réactions des NBOHCs avec électrons et avec les NBOHCs voisins. La recombinaison des NBOHCs avec les électrons voisins est très rapide, même à la température ambiante. Ainsi, le taux de recombinaison des NBOHCs avec des électrons, obéit à une loi cinétique de premier ordre, est principalement contrôlé par la diffusion des électrons dans réseau vitreux. Par conséquent, ce processus domine le comportement à long terme (plusieurs mois). Tandis que la réaction des NBOHCs avec les NBOHCs voisins, obéi à une loi la cinétique de second ordre, domine le processus de recombinaison à court terme (plusieurs jours) car initialement les NBOHCs sont très proches les uns des autres.

Les ions  $\text{Ag}^+$  introduits dans le verre sont de forts pièges d'électrons. L'amélioration de la stabilité des centres colorés est due au piégeage concurrentiel de ces ions avec les électrons.

L'augmentation de la concentration des ions  $\text{Ag}^+$  a permis de diminuer le taux de recombinaison des NBOHCs avec des électrons. Par contre le taux de réaction de recombinaison des NBOHCs avec les NBOHCs voisin n'a pas été influencé considérablement (tableau 5.4).



**Figure 5.9 :** Effet de l'échange ionique à 0,25%  $\text{AgNO}_3$  sur la stabilité des trous piégés NBOHCs des verres irradiés à 20 kGy

**Tableau 5.4 :** Calcul des constantes de temps  $\tau$  et  $\kappa$  en jours pour les deux fonctions cinétiques de premier et de second ordre adoptées pour l'ajustement des données.

% $\text{AgNO}_3$	premier ordre $\tau$ (jours)	second ordre $\kappa$ (jours)
non échangé	2,83	0,231
0,1	4,22	0,296
0,25	6,45	0,334
0,5	13,50	0,374

## 5.2.2. Traitement thermique des échantillons irradiés

### 5.2.2.1. Recuit isochrone : observation du début de la précipitation des agrégats d'argent

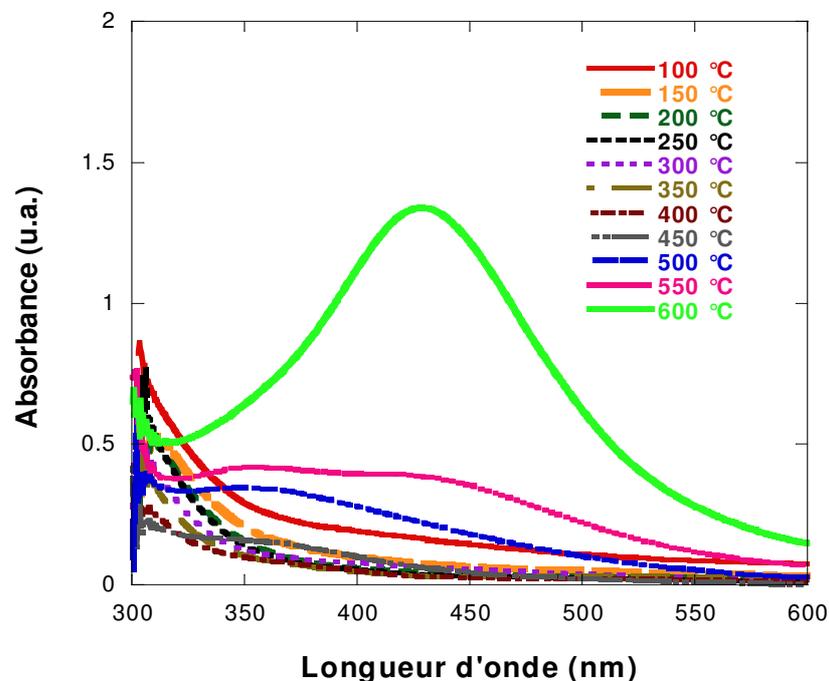
La figure 5.10 présente les spectres d'absorption des échantillons d'un verre échangé à 5% de  $\text{AgNO}_3$ , irradiés à une dose de 250 kGy et soumis au recuit isochrone (20 minutes) pour les

températures s'étendant de 100 à 600°C. L'évolution de la quantité des différents défauts et espèces d'argent est tracée en fonction de la température de recuit (figure 5.11). Cette quantité, déterminée en mesurant le maximum d'absorbance des différents pics des spectres montrés sur la figure 5.10, est proportionnelle à la concentration du défaut. La figure insérée (figure 5.11) représente l'évolution de la quantité d'électrons piégés mesurée par le maximum des spectres RPE de la figure 5.12 en fonction de la température de recuit d'un verre échangé à 0,25% de  $\text{AgNO}_3$ , irradiés à une dose de 50 kGy et soumis au recuit isochrone (20 minutes) pour des températures comprises entre 46 et 302°C.

Entre la température ambiante et 200°C, la concentration de tous les défauts (électron piégé,  $\text{Ag}^0$  et trous piégés NBOHC) diminue. Il ya donc recombinaison électron-trou par l'intermédiaire des réactions ci-dessous:



Entre 200 et 400°C, tous les trous piégés NBOHC ont été transformés en NBOs et par conséquent la quantité de  $\text{Ag}^0$  devient pratiquement stable. La diminution des NBOHCs avec l'augmentation de la température du recuit a été aussi suivie en RPE comme le montre la figure 5.12.

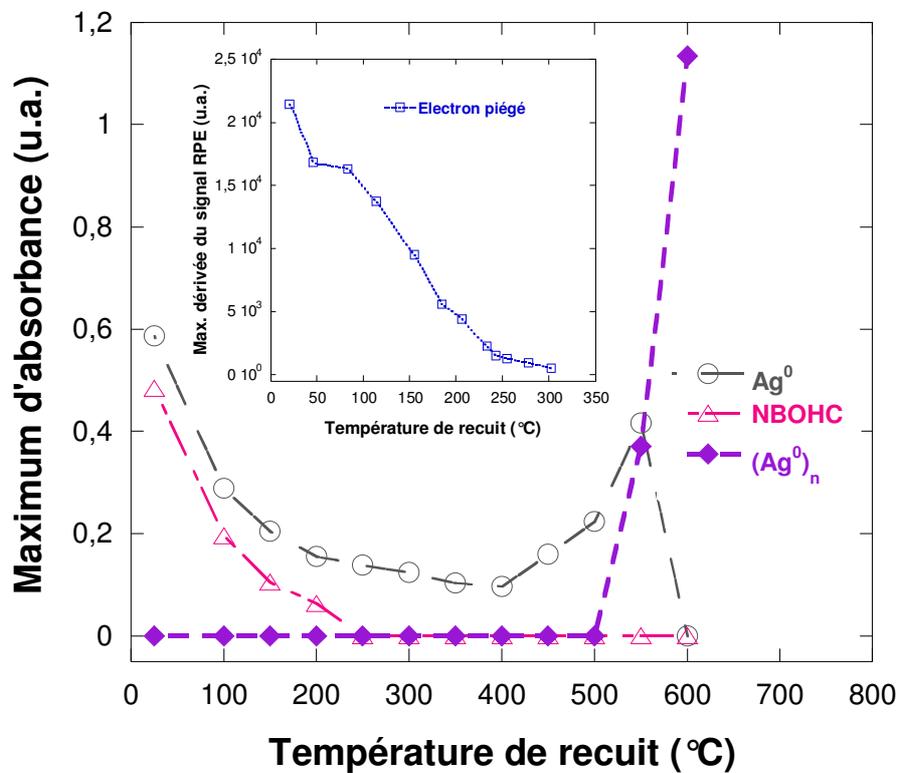


**Figure 5.10 :** Spectres d'absorption d'un verre échangé à 5%  $\text{AgNO}_3$ , irradié par rayonnement  $\gamma$  à 250 kGy et recuit 20 min aux températures indiquées.

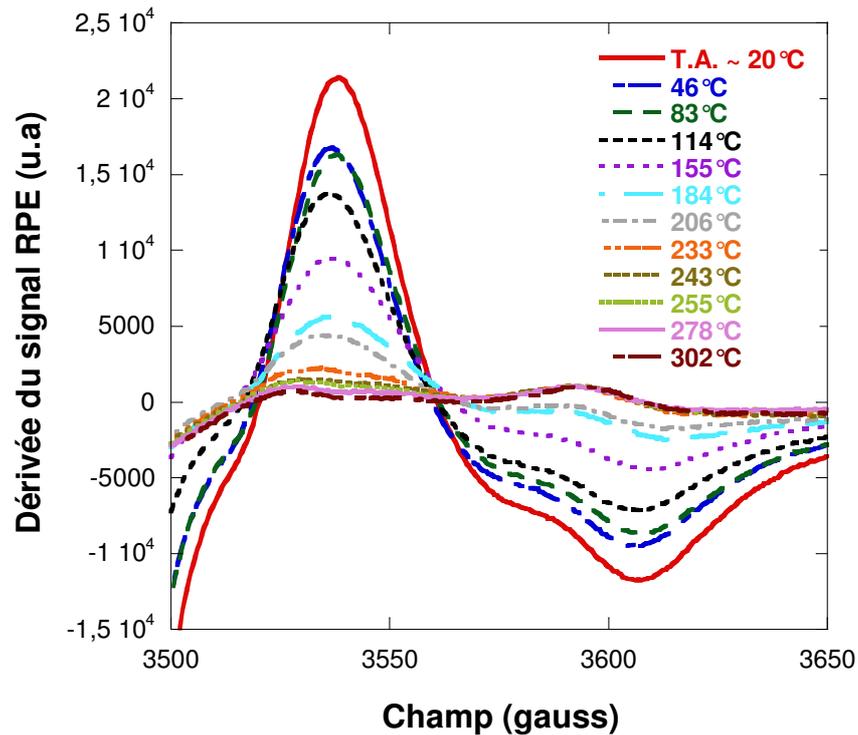
La figure insérée dans 5.13 montre la disparition du signal caractéristique des NBOHCs après des recuits supérieurs à 233°C et l'apparition d'un signal de facteur g plus faible. Il est aussi identifié dans le verre non dopé et irradié aux électrons à 1000 kGy après recuit isochrone (20 minutes) à 300°C (figure 3.21, chapitre 3). Ce signal a été attribué au centre Peroxy Radical (PR) formé probablement selon le mécanisme de conversion suivant :



En effet, cette réaction peut être expliquée par le fait que le rayonnement peut provoquer la rupture de liaison  $O_2 \rightarrow 2O^{\circ}$  et par la suite les NBOHCs peuvent piéger des oxygènes radiolytiques pour former des centres POR où l'électron célibataire est localisé sur les deux atomes d'oxygène [15].

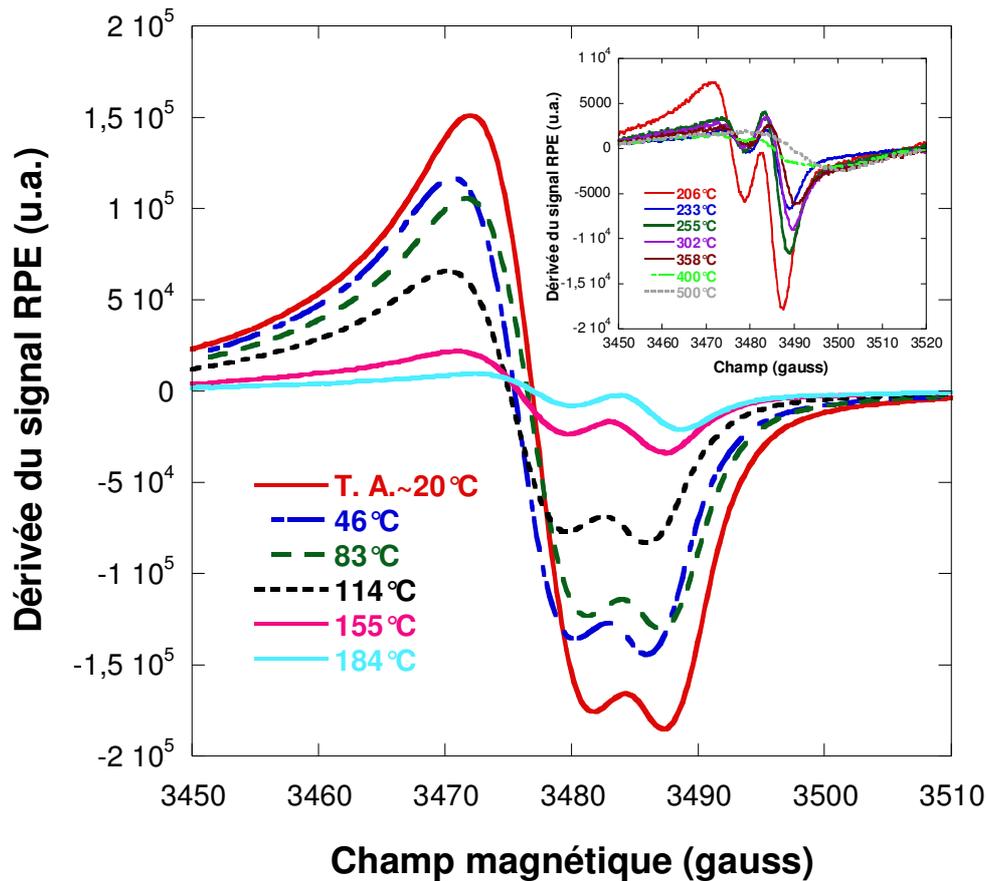


**Figure 5.11 :** Variation de la quantité des différents défauts en fonction de la température de recuit (durée 20 min).



**Figure 5.12:** Spectres RPE des électrons piégés d'un verre silicaté échangé à 0,25%  $\text{AgNO}_3$ , irradié par rayonnement  $\gamma$  à une dose de 50 kGy, et recuit aux températures indiquées (durée 20 min)

Entre 400 et 550°C, une augmentation de la concentration en  $\text{Ag}^0$ , qui est vraisemblablement due au piégeage d'électrons selon l'équation (Eq.5.1) a été observé. A 550°C, une nouvelle bande d'absorption de faible intensité au voisinage de 440 nm apparaît. Elle est due à la résonance plasmon des agrégats d'argent. Dans les agrégats métalliques, la densité d'état est trop forte pour observer les transitions individuelles entre les niveaux. Ce sont les oscillations collectives des électrons de conduction que l'on observe sous la forme d'une résonance plasmon [16].



**Figure 5.13:** Spectres RPE des trous piégés d'un verre silicaté échangé à 0,25%  $\text{AgNO}_3$ , irradié par rayonnement  $\gamma$  à une dose de 50 kGy, et recuit aux températures indiquées (durée 20 min)

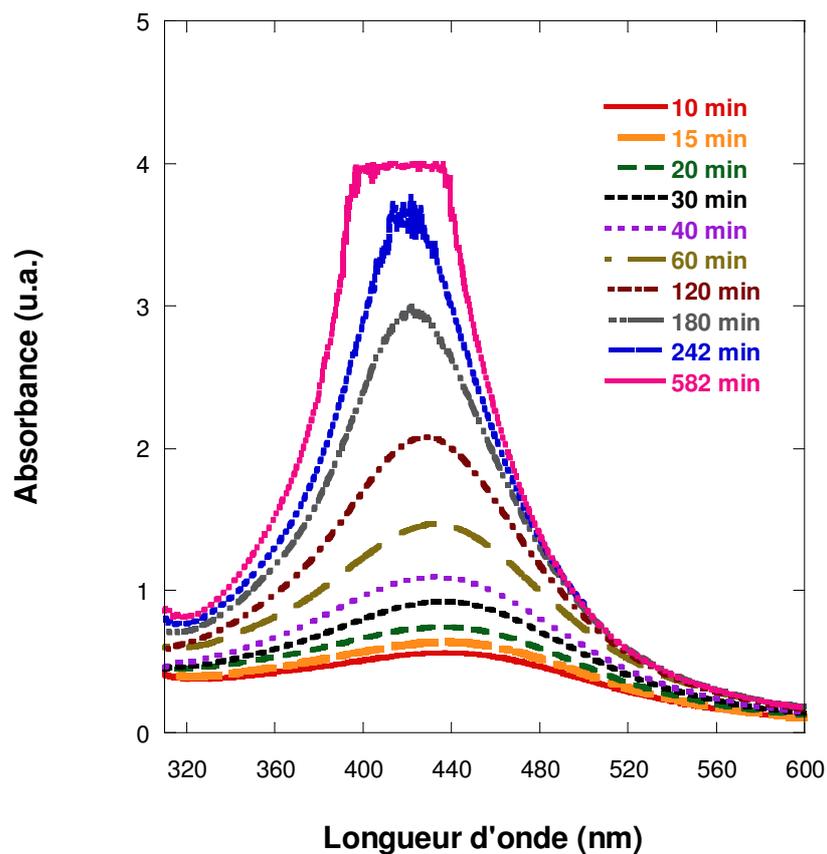
Lorsque la température de recuit augmente encore ( $600^\circ\text{C}$ ), une augmentation d'un facteur 4 de l'intensité de cette bande suivi d'un décalage de sa position vers 425 nm et la disparition de la bande attribuée à  $\text{Ag}^0$  ont été observés. Les rayons moyens  $R$  des agrégats calculés en utilisant l'équation 4.2 sont de l'ordre de 0,9 nm. En conséquence, l'irradiation gamma induit la production de défauts ainsi que la réduction des atomes d'argent. Les défauts induits par rayonnement gamma dans le verre échangé ioniquement par l'argent sont plus stables que dans le verre non dopé. La raison est qu'une partie des électrons a été facilement piégée par  $\text{Ag}^+$  pour produire les atomes  $\text{Ag}^0$  stables. Les agrégats d'argent ne commencent à se former qu'après traitement thermique supérieur à  $550^\circ\text{C}$ .

À la différence du verre dopé par l'argent, les agrégats commencent à être formés après irradiation par des R.X et recuit à  $400^\circ\text{C}$  [17] et à  $470^\circ\text{C}$  après irradiation par rayonnement gamma [5]. En effet, les défauts induits dans le verre échangé ioniquement par l'argent sont plus stables que dans le verre dopé volumiquement par cet élément. Une telle différence pourrait être due à la différence de la concentration de l'argent sur la surface du verre, et par

conséquent à la différence de structure de la liaison Ag-O entre les deux types de verres [18, Réf.20 chap.4].

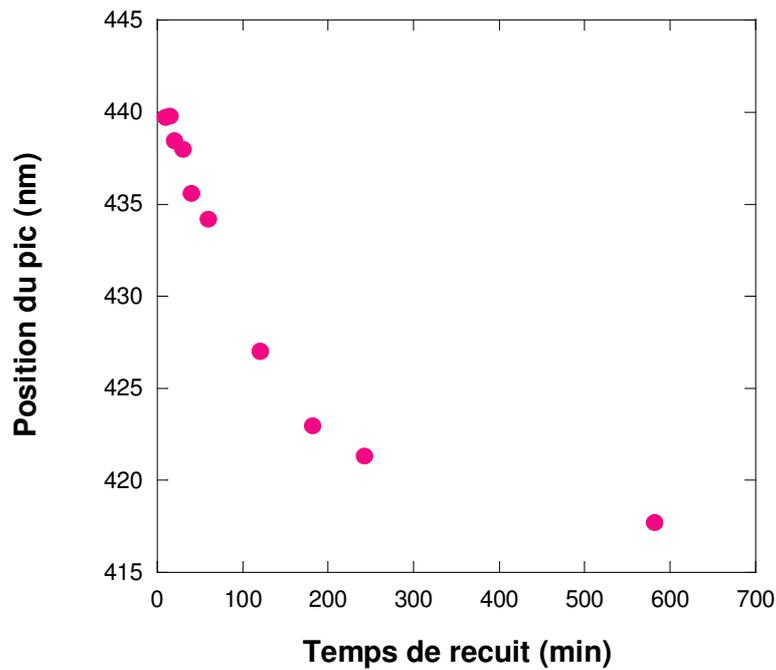
### 5.2.2.2. Recuit isotherme à 550°C : observation de la précipitation des agrégats d'argent

Afin de comprendre le comportement des agrégats d'argent, nous avons soumis des échantillons de verres, échangés à 5% d'AgNO<sub>3</sub> et irradiés à une dose de 250 kGy, à un traitement thermique à 550°C pour des temps variant de 10 à 580 minutes. Les spectres d'absorption de ces échantillons sont représentés sur la figure 5.14.



**Figure 5.14 :** Spectres d'absorption d'un verre échangé à 5% AgNO<sub>3</sub>, irradié par rayonnement  $\gamma$  à 250 kGy et recuit à 550°C aux temps indiqués

Après le recuit, une bande d'absorption caractéristique de la résonance de plasmon des agrégats d'argent autour de 440 nm commence à se développer (figure 5.13). Lorsque le temps de recuit augmente de 10 à 242 minutes, cette bande se décale vers le bleu, indiquant ainsi que l'indice de réfraction de la matrice ou la taille des agrégats d'argent est fonction du temps de recuit. Par contre, au-delà de 242 minutes, un faible décalage de ce pic a été observé. (figure 5.15).



**Figure 5.15 :** Décalage du pic d'absorption de la bande caractéristique de la résonance plasmon en fonction du temps de recuit (550°C)

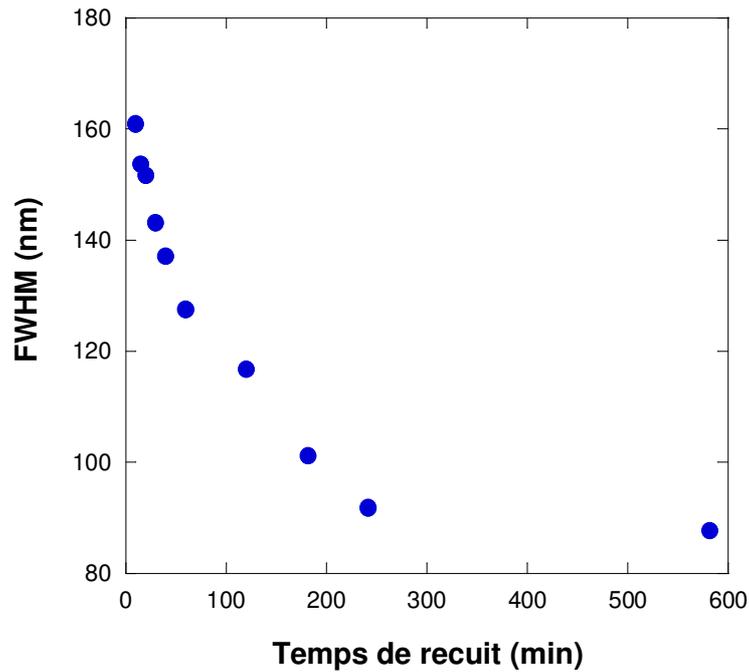
D'autre part, la largeur à mi-hauteur (FWHM) de la bande d'absorption diminue systématiquement avec l'augmentation du temps de recuit entre 10 et 242 minutes, indiquant une croissance de la fraction de volume des agrégats d'argent dans le verre (figures 5.15). La largeur de la bande semble peu sensible à des temps de recuit supérieurs à 242 minutes (figures 5.15).

Le maximum d'absorption s'élève de manière significative avec l'augmentation du temps de recuit entre 10 et 242 minutes tandis qu'il tend vers la saturation au-delà de 242 minutes (figure 5.16). Habituellement, la croissance des agrégats métalliques dans les verres est considérée comme un processus de diffusion limité [19-22]. Nous avons trouvé que nos données peuvent être ajustées par une fonction cinétique de formation de premier ordre suivante :

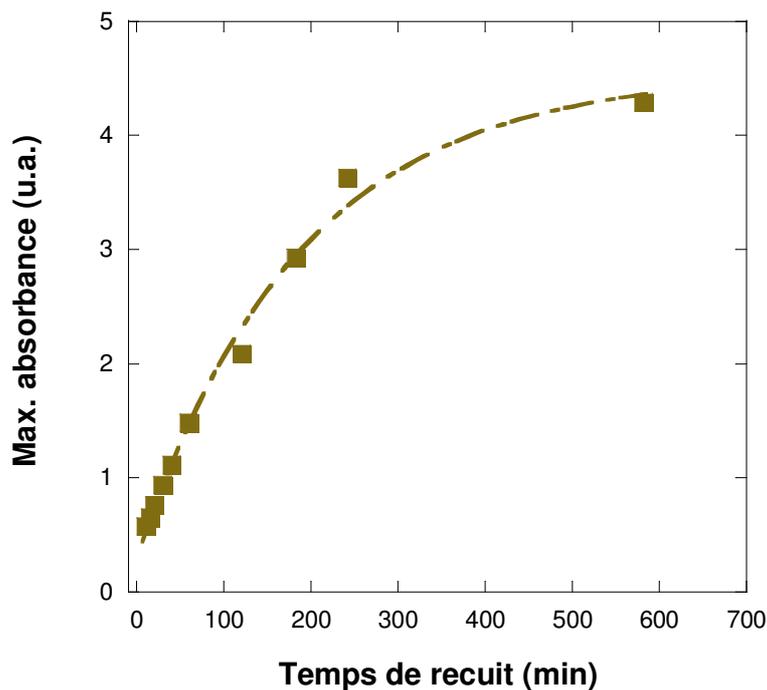
$$A = A_{\max}[1 - \exp(-t/\tau)] \quad (\text{Eq. 5.10})$$

Où  $A_{\max}$  et  $\tau$  sont respectivement l'absorbance de saturation et la constante du temps.

Ce résultat confirme donc le processus de diffusion limité, particulièrement aux temps très tôt de croissance.



**Figure 5.15 :** Diminution de la largeur à mi-hauteur de la bande d'absorption caractéristique de la résonance plasmon en fonction du temps de recuit (550°C)

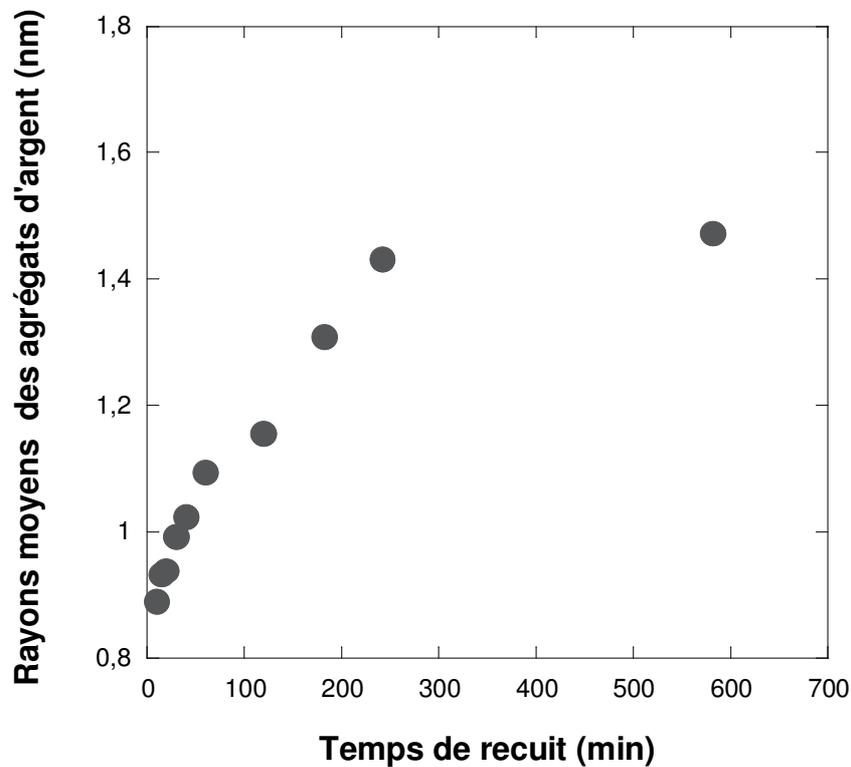


**Figure 5.16 :** Augmentation du maximum d'absorbance de la bande caractéristique de la résonance plasmon en fonction du temps de recuit (550°C). Une fonction cinétique de formation du premier ordre est utilisée pour ajuster les données expérimentales :

$$A = 4,34 \times [1 - \exp(-t/187,5)].$$

En utilisant l'équation (Eq. 4.3), on évalue la taille moyenne (rayon) des précipités à environ 0,9-1,5 nm. La variation du rayon moyen des agrégats d'argents en fonction du temps de

recuit est rapportée sur la figure 5.17. Elle montre que la taille des agrégats croît de 0,89 à 1,43 nm lorsque le temps de recuit passe de 10 à 242 minutes. Pour des temps de recuit plus longs, la taille moyenne reste pratiquement constante de l'ordre de 1,47 nm après 582 minutes.



**Figure 5.17 :** Croissance des agrégats d'argent en fonction du temps de recuits (550°C) dans un verre échangé à 5%  $\text{AgNO}_3$  et irradié par rayonnement  $\gamma$  à 250 kGy

La formation de ces agrégats est due à la diffusion et l'agglomération des atomes d'argent neutres dans la matrice du verre durant le traitement thermique selon l'équation:

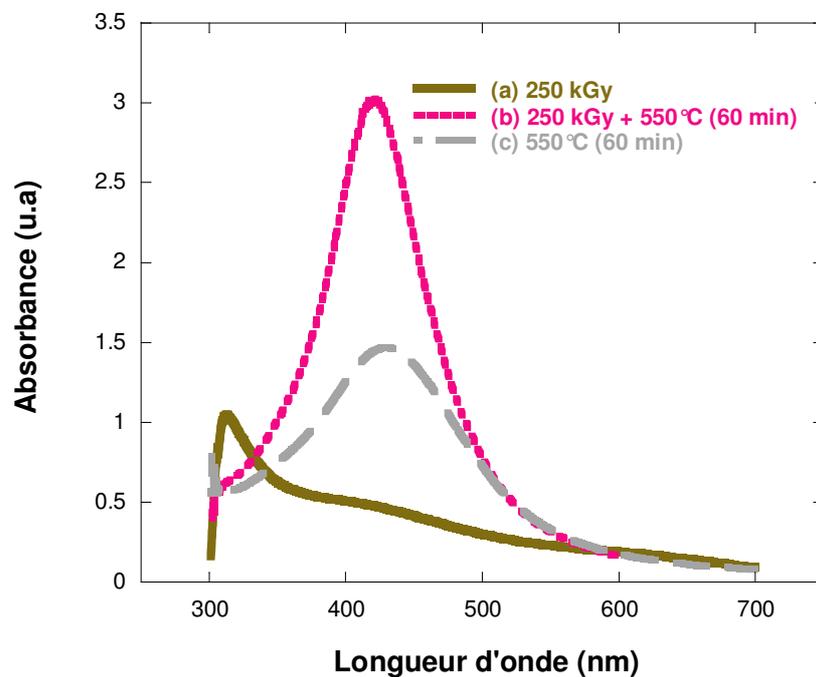


Ainsi la précipitation de l'argent diminue l'énergie de système; et par conséquent les atomes d'argent tendent à précipiter pour former des agrégats [23]. L'agrégation est accélérée aux températures élevées (550°C) et la croissance continue en augmentant le temps de recuit jusqu'à des dimensions critiques. Les images TEM (Microscopie électronique en transmission) réalisées par Zhang et al. [18] sur un verre silicaté échangé ioniquement à 2%  $\text{AgNO}_3$  et traité thermiquement, montrent que la distance entre les agrégats voisins reste grande. En conséquence, une fois la précipitation accomplie, un agrégat de taille plus grande ne peut pas se développer par des processus de diffusion intergranulaires.

### 5.2.2.3. Effet de la dose du rayonnement gamma sur la précipitation des agrégats d'argent

L'effet seul du rayonnement  $\gamma$  (250 kGy) et du recuit (550°C) ou de leurs effets combinés sur des échantillons de verre échangés à 1%  $\text{AgNO}_3$  ont été schématisés sur la figure 5.18.

On observe clairement que l'échantillon (b) possède une largeur à mi-hauteur beaucoup plus étroite que celle de l'échantillon (c). Le maximum d'absorbance est amplifié d'un facteur 2 et la taille des agrégats a augmenté significativement (tableau 5.5). Cependant il est difficile de déterminer si la formation des agrégats d'argent a eu lieu ou non dans l'échantillon (a) car il existe un chevauchement des pics au voisinage de 400 nm.



**Figure 5.18 :** Spectres d'absorption des verres échangés à 1%  $\text{AgNO}_3$ : (a) irradié par rayonnement  $\gamma$  à 250 kGy, (b) irradié à 250 kGy suivi d'un recuit à 550°C pour 60 min et (c) recuit à 550°C pour 60 min.

**Tableau 5.5 :** Caractéristiques de la bande plasmon résonance, obtenus par ajustement Lorentzien, de deux échantillons de verres échangés à 1%  $\text{AgNO}_3$  et soumis à différents traitements.

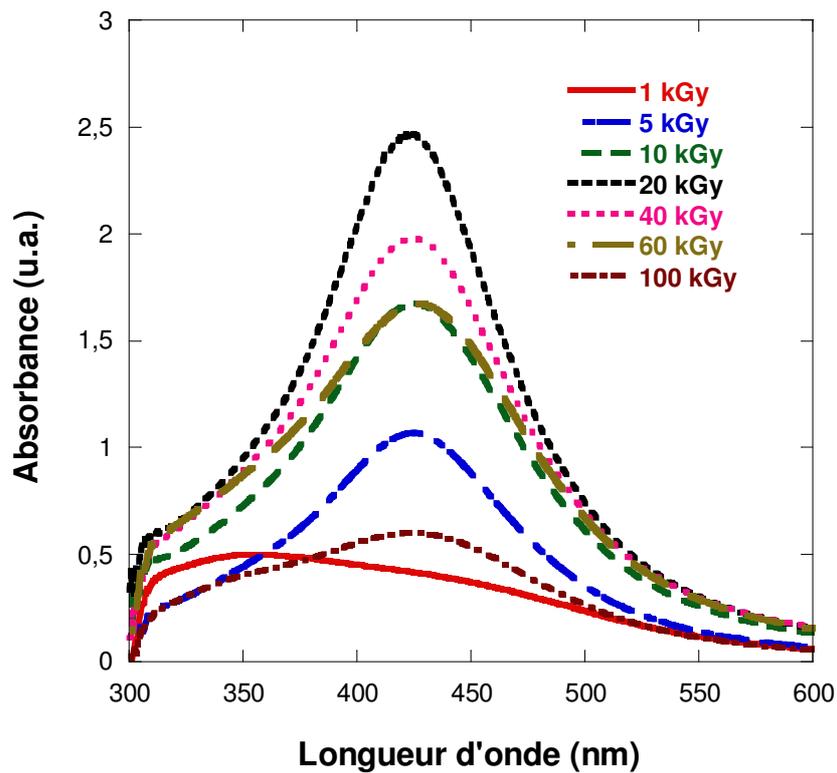
Traitements subi par l'échantillon	Position de la bande plasmon résonance (nm)	FWHM (nm)	Aire sous le pic	Max. absorbance (u.a.)	Rayon moyen des agrégats (nm)
Recuit 60 min à 550°C	429,6	140,3	194,1	1,48	0,97
Irradié 250 kGy et recuit 60 min à 550°C	421,4	94,0	282,4	2,99	1,40

Comme il a été discuté dans le chapitre 4, la précipitation conventionnelle de l'argent dans le verre échangé ioniquement exige : (i) l'action des agents réducteurs présents dans le verre et (ii) l'augmentation du phénomène de diffusion réalisé seulement par traitement thermique aux températures dépassant 450°C. Par ce procédé, seulement quelques pour cent des ions  $\text{Ag}^+$  introduits sont convertis en  $\text{Ag}^0$  [24]. L'amélioration du procédé de formation des agrégats d'argent par irradiation gamma s'explique par le fait que la diffusion de l'argent dans le verre augmente de plusieurs ordres de grandeur lorsque l'échantillon est irradié avant de subir le traitement thermique [25]. Il a aussi favorisé la précipitation de l'argent non seulement à des températures nettement plus basses, mais également à des taux considérablement plus élevés. Afin d'étudier l'influence de l'augmentation de la dose du rayonnement gamma sur les caractéristiques de la bande d'absorption attribuée au plasmon de résonance, nous avons irradié deux groupes de verres, échangés respectivement à 1% et à 10% de  $\text{AgNO}_3$ , dans l'intervalle de dose 1-100 kGy. Les échantillons sont ensuite recuits à 550°C pendant 60 min. Les résultats obtenus sont répertoriés dans les figures 5.19 et 5.20. Ils montrent que, pour une dose de 1 kGy, le spectre d'absorption constitue une enveloppe d'absorption décomposable en deux bandes au voisinage de 350 et de 450 nm. Par contre, la bande à 350 nm disparaît et celle à 450 nm présente une bonne résolution lorsque la dose dépasse 1 kGy. D'autre part, un décalage de ce pic d'absorption vers des longueurs d'onde plus courtes accompagné respectivement d'une augmentation significative de son intensité et une diminution de sa largeur à mi-hauteur a été observé lorsque la dose s'élève de 5 à 20 kGy et de 5 à 10 kGy pour les échanges respectifs à 1 et 10%  $\text{AgNO}_3$ . Il est aussi à noter que ces

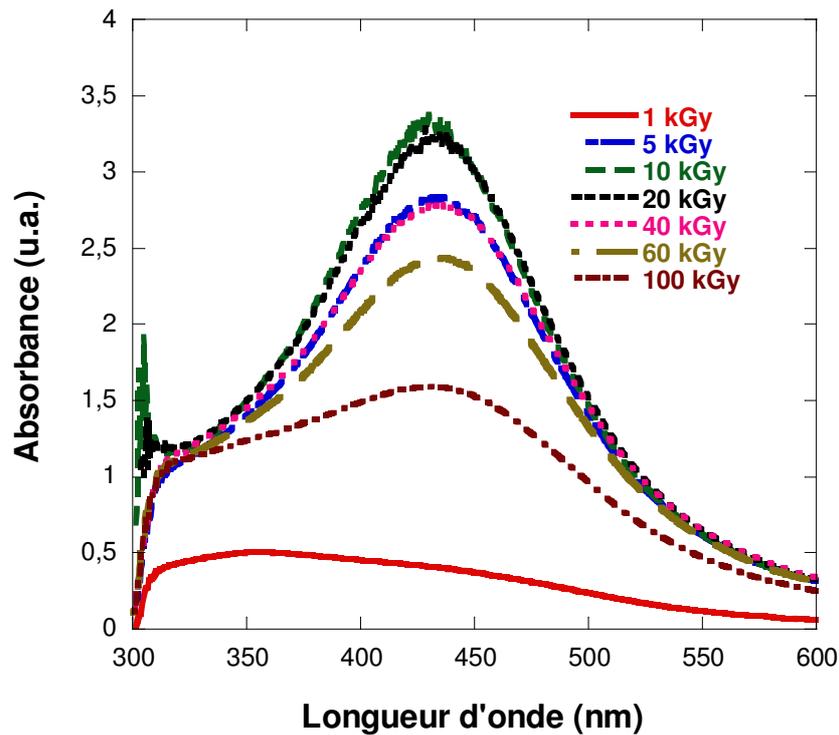
modifications sont en rapport direct avec l'augmentation de la taille des agrégats comme il a été montré précédemment.

De plus, il est à remarquer que pour des doses comprises entre 20 et 100 kGy, la position du pic reste pratiquement constante mais suivi d'une diminution de son intensité et une augmentation de sa largeur à mi-hauteur.

Les caractéristiques de cette bande en fonction de l'augmentation de la dose, obtenus par ajustement Lorentzien, sont indiqués dans les tableaux 5.6 et 5.7.



**Figure 5.19 :** Spectres d'absorption d'un verre échangé à 1%  $\text{AgNO}_3$ , irradié par rayonnement  $\gamma$  aux doses indiquées et recuit à  $550^\circ\text{C}$  pendant 60 min.



**Figure 5.20 :** Spectres d'absorption d'un verre échangé à 10%  $\text{AgNO}_3$ , irradié par rayonnement  $\gamma$  aux doses indiquées et recuit à  $550^\circ\text{C}$  pendant 60 min.

**Tableau 5.6 :** Caractéristiques de la bande plasmon résonance en fonction de l'augmentation de dose, obtenus par ajustement Lorentzien, d'un verre échangé à 1%  $\text{AgNO}_3$ .

Dose (kGy)	Position du pic (nm)	FWHM (nm)	R (nm)	Max. absorbance (u.a.)
1	448,03	171,86	0,86	0,376
5	425,5	122,64	1,09	1,069
10	427	121,46	1,11	1,674
20	425	103,46	1,29	2,47
40	426,5	118,54	1,14	1,979
60	428	132,22	1,03	1,674
100	422,5	155,40	0,85	0,602

**Tableau 5.7 :** Caractéristiques de la bande plasmon résonance en fonction de l'augmentation de dose, obtenus par ajustement Lorentzien, d'un verre échangé à 10%  $\text{AgNO}_3$ .

Dose (kGy)	Position du pic (nm)	FWHM (nm)	R (nm)	Max. absorbance (u.a.)
1	448,04	171,83	0,865	0,376
5	434	146,62	0,951	2,835
10	430,35	134,7	1,017	3,374
20	428,5	139,56	0,974	3,287
40	436	153,58	0,916	2,799
60	434	160,92	0,866	2,447
100	433	185,54	0,748	1,591

Comme il a été montré dans le paragraphe 5.3.1.1, ces observations peuvent être expliquées par la neutralisation partielle de l'argent par le rayonnement  $\gamma$  dans un premier temps ( $D < 20$

kGy). L'augmentation de la dose a permis l'observation de la première étape de la croissance en convertissant les ions  $\text{Ag}^+$  en  $\text{Ag}_2^+$ .

La grande quantité de NBOHC induite par l'irradiation conduit à une diminution du nombre de  $\text{Ag}^0$  si les échantillons sont recuits à des températures inférieures à  $300^\circ\text{C}$  (paragraphe 5.3.1.1). Dans cette gamme de température, les atomes d'argent dispersés ne produisent pas une résonance plasmon. L'augmentation de la température et du temps de recuit à  $550^\circ\text{C}$  permet à  $\text{Ag}^0$  et  $\text{Ag}^+$  de diffuser pour donner naissance à des agrégats nanométriques.

La diminution de l'intensité du pic d'absorption et l'augmentation de sa largeur à mi-hauteur pour des doses comprises entre 20 et 100 kGy peuvent être expliquées par la diminution du nombre de  $\text{Ag}^0$  parce qu'à partir de 20 kGy une partie de  $\text{Ag}^0$ , formée par réduction de  $\text{Ag}^+$ , se convertit en  $\text{Ag}_2^+$ . Il semble que pour des doses inférieures à 20 kGy que le nombre de  $\text{Ag}^0$  formé n'est pas suffisant pour activer cette réaction de conversion.

## Conclusion

Dans ce chapitre nous avons montré que l'irradiation permet de neutraliser une partie des ions  $\text{Ag}^+$  et de créer des défauts (NBOHCs). L'augmentation de la dose a permis l'observation de la première étape de la croissance en convertissant les ions  $\text{Ag}^+$  en  $\text{Ag}_2^+$ . Nous avons vérifié que : (1) la formation de ces défauts d'irradiation est un processus extrinsèque en étudiant leur taux de création en fonction de la dose en absorption optique et (2) l'augmentation du nombre de défauts en fonction de la quantité d'argent introduite dans le verre par échange ionique.

Lors du traitement thermique des échantillons irradiés nous avons observé la diminution de la concentration de tous les défauts (électron piégé,  $\text{Ag}^0$  et trous piégés) en particulier la réoxydation des  $\text{Ag}^0$  par des trous piégés dans la matrice. Nous avons aussi identifié en RPE, après recuit à  $233^\circ\text{C}$ , un nouveau signal qui a été attribué au centre Proxy Radical (POR) suite au piégeage des oxygènes radiolytiques par des NBOHCs.

Les agrégats d'argent n'ont pas été formés qu'après traitement thermique à  $550^\circ\text{C}$  pendant 20 min. En faisant augmenter le temps de recuit, la croissance continue et la taille des agrégats augmente jusqu'à des dimensions critiques. La distance entre les agrégats voisins reste grande de telle manière qu'un agrégat de taille plus grande ne peut pas se développer par des processus de diffusion intergranulaires.

Nous avons constaté aussi que le rayonnement gamma influe sur l'augmentation de la taille des agrégats d'argent dans le verre. Cette constatation s'explique par le fait que ce

rayonnement a augmenté la diffusion de l'argent de plusieurs ordres de grandeur que le traitement thermique.

D'autre part nous avons trouvé que la taille des agrégats dépend de la valeur de la dose du rayonnement gamma. Contrairement à ce qui est attendu, on a montré que les doses supérieures à 20 kGy ne favorisent pas la formation des agrégats de tailles plus grandes parce une partie des atomes d'argent neutre  $\text{Ag}^0$  se convertisse en  $\text{Ag}_2^+$ .

## Références

- [1] P. W. Levy, 1960. The kinetics of gamma ray-induced coloring of glass, *J. Am. Ceram. Soc.*, 43, 389-395.
- [2] J. Sheng, K. Kadono, Y. Utagawa, T. Yazawa, 2002. X-ray irradiation on the soda-lime container glass. *Appl. Radiat. Isot.* 56, 621-626.
- [3] R. Yokota and H. Imagawa, 1966. Radiopholuminescent centres in silver-activated phosphate glass. *J. Phys. Soc. Jap.* 23, 1038-1048.
- [4] H. Imagawa, 1969. ESR Studies on  $ns^1$  centers in glass. II. Silver atom in mixed alkali silicate glass. *J. of Non-Cryst. Solids* 1, 335-338.
- [5] R. E. de Lamaestre , H. Béa1, H. Bernas, J. Belloni and J. L. Marignier, 2007. Irradiation-induced Ag nanocluster nucleation in silicate glasses: analogy with photography. *Phys. Rev. B*, 76, 205431.
- [6] J. Bellouni and M. Mostafavi, 1999. Radiation induced Metal clusters Nucleation mechanisms and chemistry. J. Wiley, VCH.
- [7] N. Dubiel, S. Brunsch, I. Arcon, and R. Frahm, 1997. EXAFS Study of Silver and Rubidium Environments in Silicate Glasses *J. Phys. IV* 7 C2-1169-1170.
- [8] U. Kreibig, 1976. Small silver particles in photosensitive glass: Their nucleation and growth, *Appl. Phys.* 10, 255-264.
- [9] R. Yokota and H. Imagawa, 1965. ESR studies of radiophotoluminescent centers in silver-activated glass. *J. Phys. Soc. Japan* 20, 1537-1538.
- [10] T. Feldmann and A. Treinin, 1967. Inorganic radicals trapped in glasses at room temperature. IV. Silver radicals in metaphosphate glass. *J. Chem. Phys.*, 47, 2754-2756.
- [11] P. Balaya and C. S. Sunandana, 1990. ESR of  $\text{Ag}^{2+}$  in  $60\text{AgI}-30\text{Ag}_2\text{O}-10\text{B}_2\text{O}_3$ . *Solid State Ionics*, 40/41, 700-701.

- [12] N. I. Mel'nikov, D. P. Peregood, and R. A. Zhitnikov, 1974. Investigation of silver centres in glassy  $B_2O_3$ . *J. Non-Cryst. Solids* 16, 195-205
- [13] H. Imai, K. Arai, J. Isoya, H. Hosono, Y. Abe, H. Imagawa, 1993. Generation of E' centers and oxygen hole centers in synthetic silica glasses by  $\gamma$  irradiation *Phys. Rev. B* 48, 3116-3123.
- [14] B. Boizot. Défauts d'irradiation dans la silice amorphe  $a\text{-SiO}_2$ , 1997. Rapport Bibliographique CEA-R-5749.
- [15] E.J. Friebele, D.L. Griscom, M. Stapelbroek, R.A. Weeks, 1979. Fundamental Defect Centers in Glass: The Peroxy Radical in Irradiated, High-Purity, Fused Silica. *Phys. Rev. Lett.* 42, 1346-1349.
- [16]
- [17] J. Zhang, W. Dong, L. Qiao, J. Li, J. Zheng, J. Sheng, 2007. Silver nanocluster formation in soda-lime silicate glass by X-ray irradiation and annealing. *Journal of Crystal Growth* 305, 278–284.
- [18] J. Zhang, W. Dong, J. Sheng, J. Zheng, J. Li, L. Qiao, L. Jiang, 2008. Silver nanocluster formation in ion-exchanged glasses by thermal annealing, UV-laser and X-ray irradiation. *Journal of Crystal Growth* 310, 234–239.
- [19] R.H. Doremus, 1964. Optical properties of small gold particles. *J. Chem. Phys.* 40, 2389-2396.
- [20] J. Bartels, U. Lembke, R. Pascova, J. Schmelzer, I. Gutzow, 1991. Evolution of cluster size distribution in nucleation and growth process. *J. Non-Cryst. Solids* 136, 181-197.
- [21] P. Rao, R. Doremus, Kinetics of growth of nanosized gold clusters in glass, 1996. *J. Non-Cryst. Solids* 203, 202-205.
- [22] H. Itoigawa, T. Kamiyama, Y. Nakamura, 1997. Ag precipitation and optical behavior in Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses. *J. Non-Cryst. Solids* 220, 210-216.
- [23] P.W. Wang, 1997. Formation of silver colloids in silver ion-exchanged soda-lime glasses during annealing *Appl. Surf. Sci.* 120, 291-298
- [24] H. Hofmeister, S. Thiel, M. Dubiel and E. Schurig, 1997. Synthesis of nanosized silver particles in ion-exchanged glass by electron beam irradiation. *Appl. Phys. Lett.* 70, 1694-1696.

[25] I. Tanahashi, Y. Manabe, T. Tohda, 1996. Optical nonlinearities of Au/SiO<sub>2</sub> composite thin films prepared by a sputtering method. J. Appl. Phys. 79, 1244-1249.

# Chapitre 6

## Application du verre en dosimétrie des rayonnements ionisants

### 6.1. Introduction

L'interaction des photons ( $\gamma$  et R.X.) et des électrons de haute énergie avec les matrices des verres a pour effet principalement l'ionisation et l'excitation, mais causent également le déplacement atomique dont l'ampleur varie selon l'énergie du rayonnement. La principale modification induite lors d'une irradiation X,  $\gamma$  ou d'électrons sur la structure du verre est la création de défauts ponctuels stables et les changements de l'état de valence des atomes d'impuretés dans le verre. Certaines de ses configurations électroniques modifiées ou des défauts causent l'absorption de la lumière. Ainsi, le verre devient coloré et par conséquent ces défauts s'appellent "les centres colorés". Ces centres sont de plusieurs types selon la composition du verre [1,2] et sont associés à des bandes d'absorption optiques et des signaux RPE. Plusieurs travaux ont été effectués sur l'application en dosimétrie des centres colorés induits par les rayonnements ionisants dans les verres commerciaux [3-5]. Ces dosimètres sont recyclables [6,7], rigides, chimiquement inertes, disponibles à coût réduit et leur réponse à l'irradiation est indépendante de l'humidité [3,8] et du débit de dose [5,6] et leur utilisation n'exige pas une préparation spéciale. Par ailleurs, le verre peut être employé comme indicateurs d'irradiation, avec de grands avantages par rapport aux plus sophistiqués. L'inconvénient principal des dosimètres verres c'est la perte de réponse initiale très rapidement après irradiation [3-5] même à basses températures ( $-20^{\circ}\text{C}$ ) [9]. Pour surmonter ce problème, ainsi il était recommandé de soumettre les échantillons de verre au traitement thermique après irradiation à  $150^{\circ}\text{C}$  pendant 20 minutes avant de mesurer l'absorbance [9].

Dans ce chapitre nous avons : (1) vérifier la possibilité de l'application d'un verre silicaté sodocalcique commercial en dosimétrie de dose élevée par irradiation avec des rayons  $\gamma$  du  $^{60}\text{Co}$  et comparer les résultats à ceux obtenus avec faisceaux d'électrons d'énergies 3,4 et 8,4 MeV; (2) étudier la dépendance de la réponse du dosimètre verre en fonction de la température d'irradiation; (3) étudier la reproductibilité de la réponse du dosimètre de verre

et la possibilité de le réutiliser plusieurs fois et (4) appliquer la méthode d'étalonnage " sur site " pour établir des courbes d'étalonnage et vérifier ses performances par rapport à des dosimètres commerciaux Gammachrome et Amber Perspex.

## 6.2. Matériels et Méthodes

### 6.2.1. Le Verre

Les échantillons de verre utilisés dans cette thèse sont d'origine commerciale. La nature et la composition chimique de ces verres ont été rapportées dans le chapitre 2.

### 6.2.2 Les irradiateurs et les moyens de mesure

Les irradiations des échantillons de verre ont été faites avec deux accélérateurs d'électrons et une source  $\gamma$  au  $^{60}\text{Co}$  ayant les caractéristiques rapportées dans le tableau 6.1.

Pour les irradiations  $\gamma$ , la détermination du débit de dose dans les positions de référence a été faite avec des dosimètres chimiques de Fricke [10] et d'ECB (Éthanol chlorobenzène) [11].

La traçabilité est établie par le système Alanine/RPE [12], en termes de dose absorbée dans l'eau, au Laboratoire de Métrologie des Doses Elevées d'Aérial (Strasbourg, France) [13].

L'incertitude combinée pour la dose administrée aux échantillons de verre est 2,5% ( $k=1$ ).

Pour des irradiations par faisceau d'électrons, les dosimètres de référence et les échantillons en verre ont été placés à la même profondeur dans un fantôme en plastique. Pour mesurer la température atteinte par les échantillons pendant l'irradiation, un thermocouple a été inséré dans le fantôme. La température maximale enregistrée était 52°C pour la dose 50 kGy. Dans ces expériences, la traçabilité a également été établie par le même système Alanine/RPE du Laboratoire de Référence des Doses Elevées, Risø National Laboratory (Roskilde, Danemark).

L'incertitude combinée pour la dose administrée aux échantillons de verre est 2,6% ( $k=2$ ).

Tous les échantillons irradiés ont été stockés dans l'obscurité dans une chambre où la température a été maintenue entre 20 et 25°C et l'humidité 40-60% H.R.

Des spectrophotomètres et des gauges d'épaisseurs ont été employés pour mesurer les changements de l'absorbance spécifique (l'absorbance du dosimètre verre à 410 nm divisée par son épaisseur) dans le verre.

Des dosimètres Harwell Gammachrome et Harwell Amber Perspex, mesurés respectivement à 530 et 603 nm, ont été utilisés pour évaluer les performances du verre. La détermination de la dose absorbée a été faite en utilisant notre propre courbe d'étalonnage traçable à Aérial.

**Tableau 6.1 :** Les caractéristiques des installations d'irradiation

	Energie nominal du faisceau (MeV)	Energie* (MeV)	Caractéristiques du faisceau et débit de dose
Institute of Isotopes Budapest, Hongrie	4	3,4	LINAC, 50 p.p.s. 2,17 Gy/pulse
ISOF-CNR Bologna, Italie	10	8,4	LINAC, 50 p.p.s. 6,95 Gy/pulse
Installation semi- industriel au $^{60}\text{Co}$ ( $\gamma$ ) Sidi-Thabet, Tunisie		1,25	1 kGy/h 8,5 kGy/h
Source gamma au $^{60}\text{Co}$ de type Gamma cell 220 Caire, Egypte		1,25	4,78 kGy/h

\*Dans le cas des accélérateurs d'électrons ceci se rapporte à l'énergie de faisceau la plus probable

### 6.2.3. Le contrôle de la température durant l'irradiation

Les irradiations ont lieu dans des conditions de température très différentes. Le contrôle et le maintien des dosimètres à la température désirée pendant l'irradiation, est assuré par un « frigerated Circulator » de type F25-EC utilisant un liquide caloporteur (Eau désionisé dans la gamme de température 5-90 °C ou un mélange d'eau et glycol pour la gamme -25-50 °C). Les dosimètres sont placés sur les parois internes d'un cylindre en aluminium dans lequel circule le liquide caloporteur maintenu à la température voulue. Un temps de stabilisation de 20 minutes permet de s'assurer que les dosimètres positionnés sur la plaque sont à la température voulue. La fluctuation de température sur la plaque d'aluminium pendant l'irradiation est de  $\pm 1^\circ\text{C}$ .

### 6.2.4 La méthode d'étalonnage " sur site " ou "In-plant calibration"

L'étalonnage " sur site " des dosimètres de routine est effectué par l'irradiation des dosimètres de routine ensemble avec les dosimètres de référence ou de transfert, en utilisant un fantôme d'étalonnage gamma, dans l'irradiateur semi-industriel du CNSTN. Le matériau recommandé est un polystyrène ou un polymère similaire résistant aux radiations avec des épaisseurs de paroi de 5-8 mm. Les dosimètres de référence et de routine sont arrangés dans un "sandwich" symétrique le long de la direction de l'irradiation [14].

L'alanine a été choisie comme dosimètre standard de référence pour l'étalonnage " sur site " principalement en raison de sa basse sensibilité aux changements de la température, sa bonne

stabilité après irradiation et son équivalence à l'eau [10]. Ces dosimètres ont été fournis par Aérial et le dépouillement et l'établissement de la courbe d'étalonnage du dosimètre de verre ont également été faits par cette société.

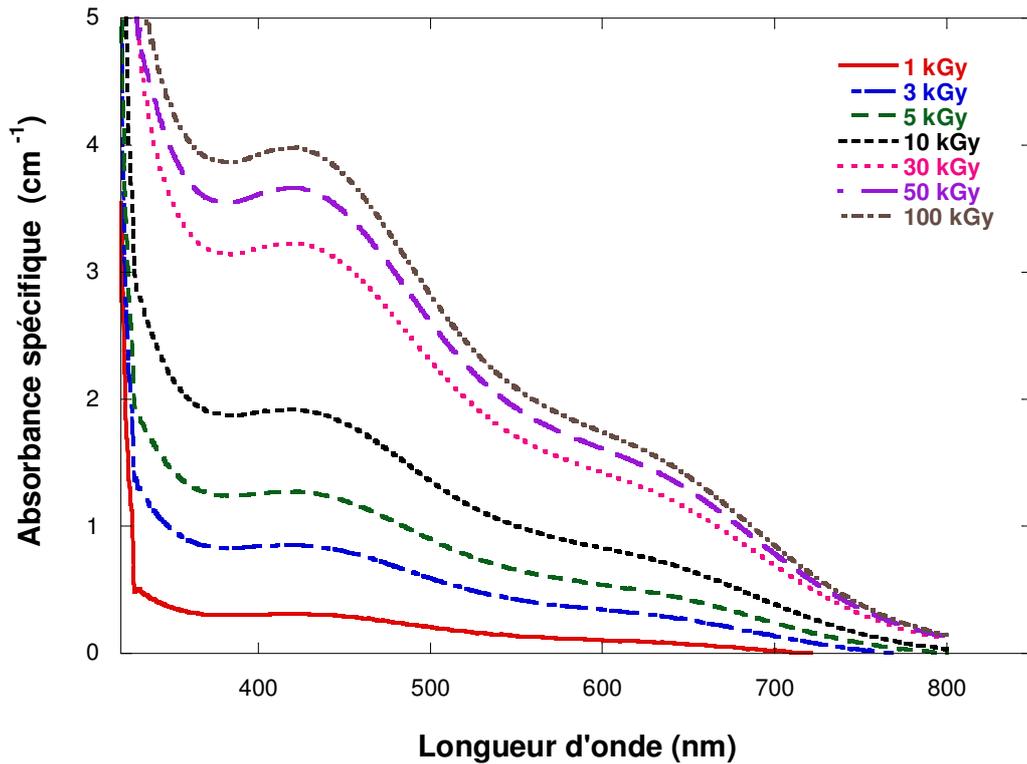
### 6.3. Résultats et discussion

#### 6.3.1. Effet des rayons $\gamma$ et des électrons accélérés sur les spectres d'absorption

Les changements induits par l'irradiation gamma sur les spectres du verre ont été observées sur des échantillons de verre irradié à des doses allant de 1 jusqu'à 100 kGy et au débit de dose 8,5 kGy/h. Le spectre d'absorption du verre non irradié, dans la gamme du visible (300-800 nm), est choisi comme référence.

Les rayonnements ionisants causent le déplacement des atomes dans le réseau vitreux, et créés des électrons et des trous libres qui seront ensuite piégés sur les défauts tels que les lacunes, les atomes interstitiels ou les impuretés. La présence de tels défauts introduit nécessairement dans les solides de nouveaux états électroniques, qui peuvent avoir une grande influence sur ses propriétés physiques [15]. Ces nouvelles configurations électroniques (centres de couleur), sont à l'origine de la coloration des verres silicatés. La figure 6.1 montre la présence de deux bandes d'absorption optique qui peuvent être résolues autour de 410 et 600 nm. La bande à 600 nm est moins sensible aux rayonnements que celle à 410 nm. On observe une augmentation progressive de l'intensité des spectres d'absorption en fonction de la dose intégrée. Comme il a été évoqué dans les chapitres précédents, ces deux bandes ont été attribuées à deux types de trous piégés NBOHCs ( $HC_1$  et  $HC_2$ ).

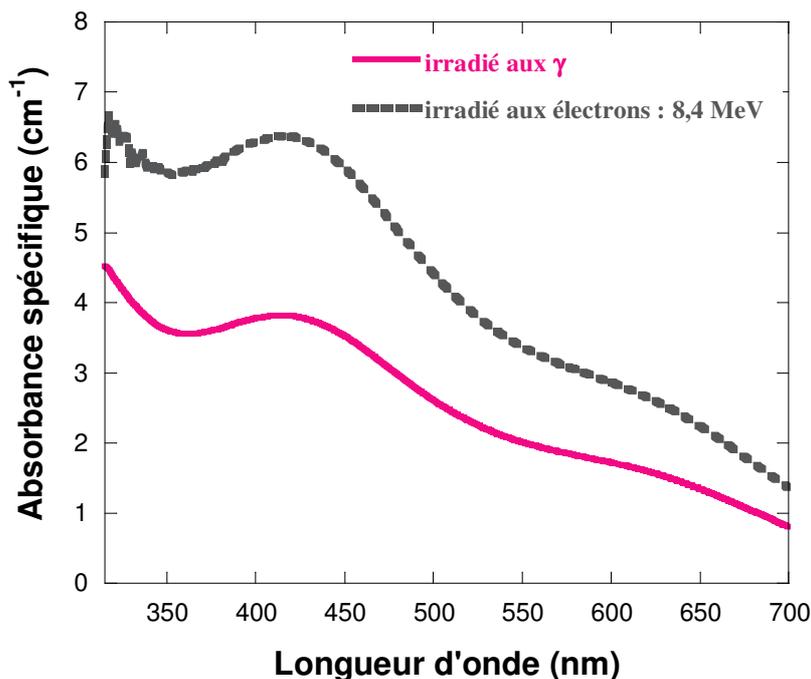
Dans le chapitre 3, on a montré que les spectres d'absorption peuvent être modélés par une forme gaussienne avec des coefficients de corrélation,  $R^2$ , mieux que 0,99. On a constaté que la dose de rayonnement gamma n'a aucune influence sur les positions des deux pics et leurs largeurs à mi-hauteur. Seulement les intensités et les aires des bandes ont changé. Ces résultats suggèrent que l'augmentation de la dose gamma de rayonnement affecte seulement le nombre de centres de couleur. Ces propriétés peuvent être exploitées pour développer un nouveau système de dosimétrie de rayonnement gamma.



**Figure 6.1 :** Spectres d'absorption d'un verre irradié, à un débit de dose de 8,5 kGy/h, par rayonnement gamma entre 1 et 100 kGy.

Afin de vérifier le comportement du verre irradié aux électrons et le comparer à celui irradié au  $\gamma$ , nous avons irradié deux échantillons de verre à une même dose de 25 kGy avec des gammas issus d'une source  $\text{Co}^{60}$  (1,25 MeV) et par des électrons accélérés (8,4 MeV). Les résultats montrent que le type de rayonnement n'affecte pas les positions des deux pics et leurs largeurs à mi-hauteur (figure 6.2 ; tableau 6.1). Seulement les intensités et les aires sous des bandes ont augmentés significativement pour l'échantillon irradié aux électrons.

Ce qui montre que, pour la même dose de 25 kGy, les électrons induisent plus de centres de couleur que le rayonnement gamma. Cet effet peut être, à priori, expliquer par le fait que le nombre de centres de couleur induit par irradiation augmente avec l'augmentation de l'énergie du rayonnement.



**Figure 6.2 :** Spectres d'absorption d'un verre irradié par rayonnement gamma et par faisceau d'électrons à une dose de 25 kGy.

**Tableau 6.1 :** Caractéristiques des centres  $HC_1$  et  $HC_2$  induits par irradiation à une dose de 25 kGy, obtenus par ajustement multigaussien, selon le type de rayonnement.

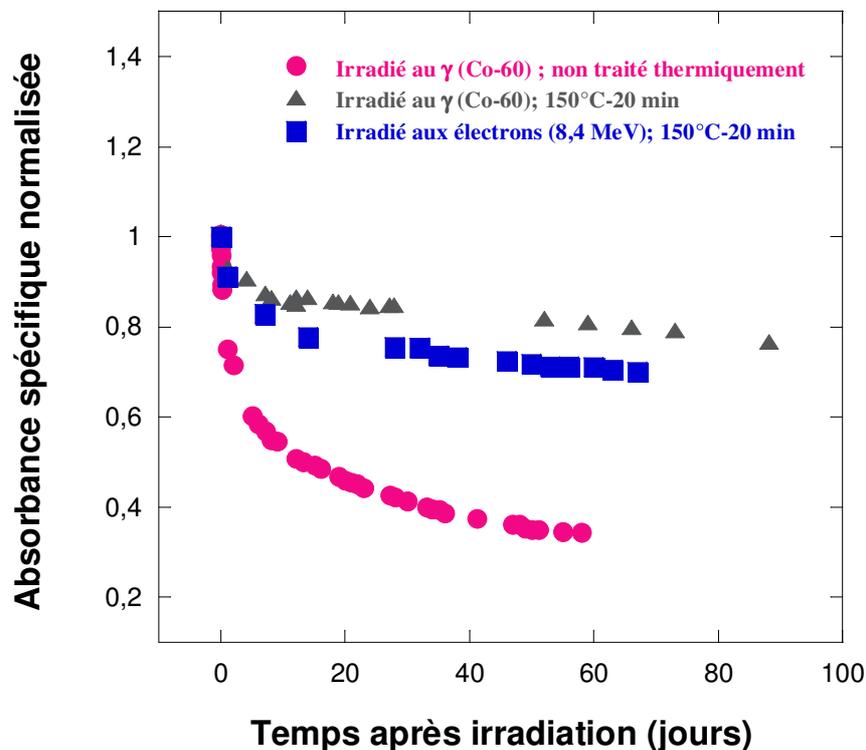
Centres de couleur						
Type de rayonnement	HC1			HC2		
	$\lambda$ (nm)	FWHM	Aire	$\lambda$ (nm)	FWHM	Aire
$\gamma$ (Co-60)	408,4	172,6	747,9	609,5	137,4	251,6
Electrons accélérés (8,4 MeV)	409,8	174,3	1258,9	611,5	136,3	302,1

### 6.3.2. Stabilité post-irradiation

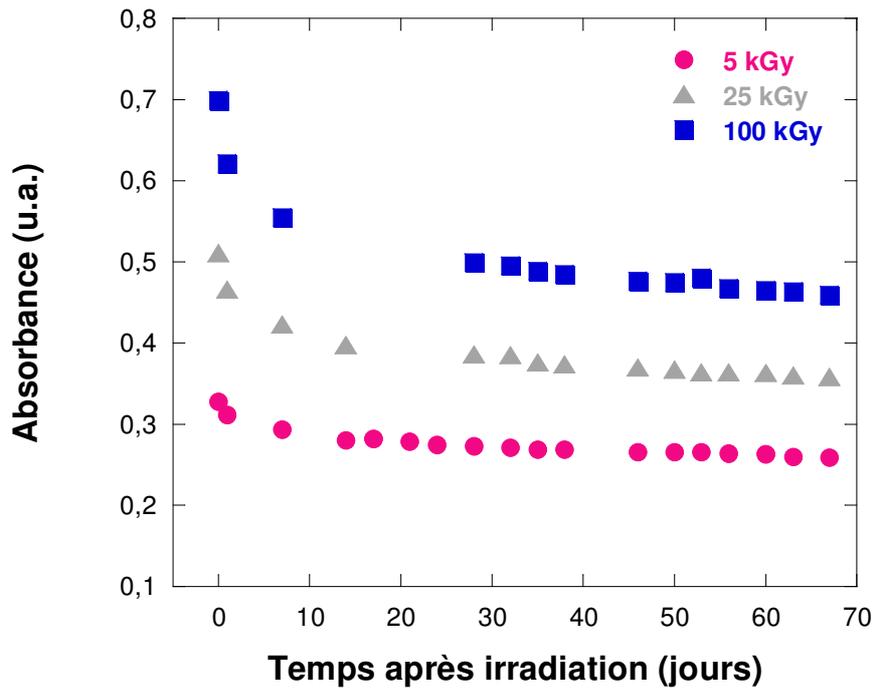
Les centres colorés induits par les rayonnements ionisants sont instables à la température ambiante. On a observé une décroissance rapide de l'absorbance optique immédiatement après irradiation. Cette décroissance rapide à court-terme est suivie par une décroissance lente à long-terme (figure 6.3). Cette décroissance initiale forte est un problème sérieux pour la dosimétrie. Pour surmonter ce problème, les échantillons de verre ont été soumis à un traitement thermique après irradiation à 150°C pendant 20 minutes. Ce traitement post irradiation stabilise les défauts formés comme nous l'avons montré au chapitre 3 et dans la

référence 9. Les absorbances optiques ont été mesurées environ 30 minutes après l'irradiation et le traitement thermique à 410 nm. Après chaque mesure les échantillons de verre ont été stockés dans l'obscurité à la température ambiante.

Les résultats montrent (figures 6.3 et 6.4) que la diminution de l'absorbance optique est d'environ 5% à 11 % après 24 h (tableau 6.2). Ce déclin rapide à court terme a été suivi d'un déclin lent à long terme atteignant, après 20 jours, 15% pour l'échantillon irradié au gamma à 25 kGy jusqu'à une diminution de 26% pour l'échantillon irradié aux électrons à 100 kGy. Ensuite le taux de déclin ralentit de manière significative et l'intensité tend à approcher une valeur constante. Il est clair que déclin à court terme, à la température ambiante, dépend de la dose et du type du rayonnement. En effet, le verre est moins stable quand la dose augmente et quand il est irradié aux électrons accélérés.



**Figure 6.3 :** Stabilité post-irradiation des verres irradiés à une dose de 25 kGy, avec et sans traitement thermique.



**Figure 6.4 :** Stabilité post-irradiation des verres irradiés aux électrons d'énergie 8,4 MeV aux doses 5, 25 et 100 kGy et traité thermiquement à 150°C pour 20 min.

**Tableau 6.2 :** Effet de la dose et du type de rayonnement sur le déclin de l'absorbance du verre traité thermiquement à 150°C pendant 20 min.

Temps (jours)	Déclin (%)			
	$\gamma$ dose (kGy)	Electrons dose (kGy)		
	25	5	25	100
1	7	5	9	11
20	15	15	23	26

C'est la profondeur des trous piégés dans le matériau qui détermine les caractéristiques de décroissance [15]. Le déclin initial intense de l'absorption optique indique clairement un processus de recuit à la température ambiante avec une énergie suffisante pour provoquer la recombinaison des trous piégés peu profondes qui sont thermiquement instables [16]. La décroissance lente de l'absorption optique après le traitement thermique à 150°C peut être interprétée partiellement par le recuit des trous piégés peu profondes induits par la radiation [16].

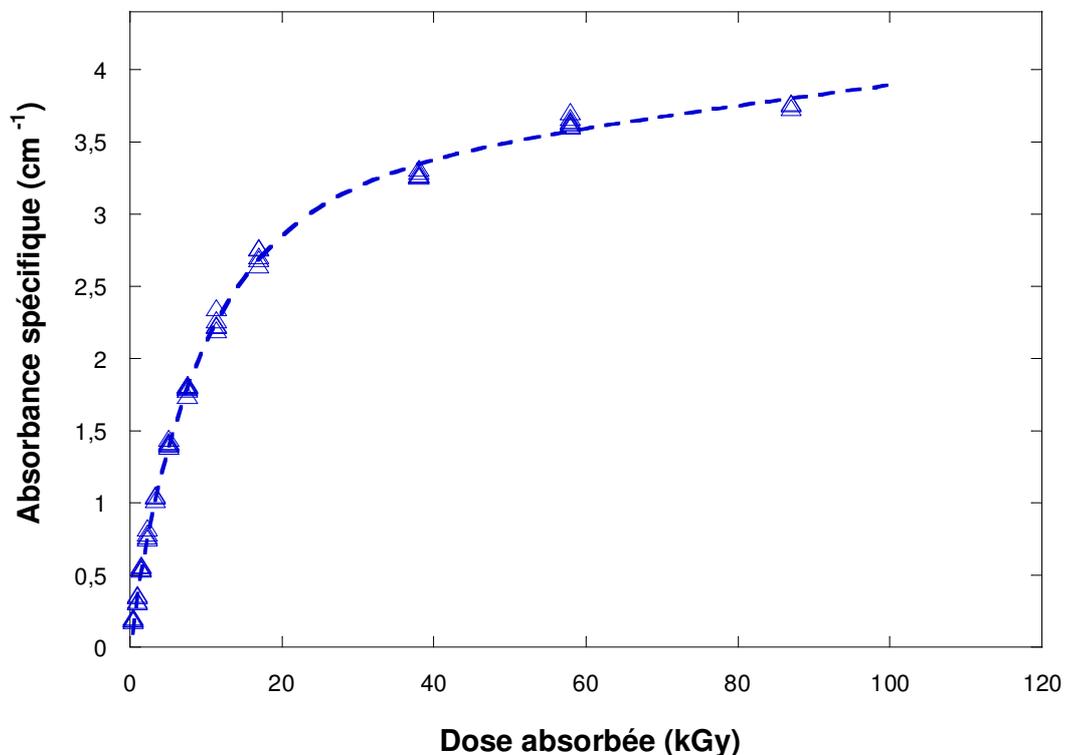
### 6.3.3. Courbes de réponse

#### 6.3.3.1. Courbes de réponse aux doses de rayonnement gamma

Afin de déterminer la gamme de dose adéquate pour utiliser ce verre de silicate en dosimétrie, la courbe de réponse (absorbance spécifique contre la dose) a été mesurée dans la gamme 0,5-

87 kGy. Les irradiations ont été effectuées par une source au  $^{60}\text{Co}$  de type Gamma cell 220 au 'Radiation Technology Research Center' Caire, Egypte à un débit de dose de 4,78 kGy/h et une température contrôlée de 34°C.

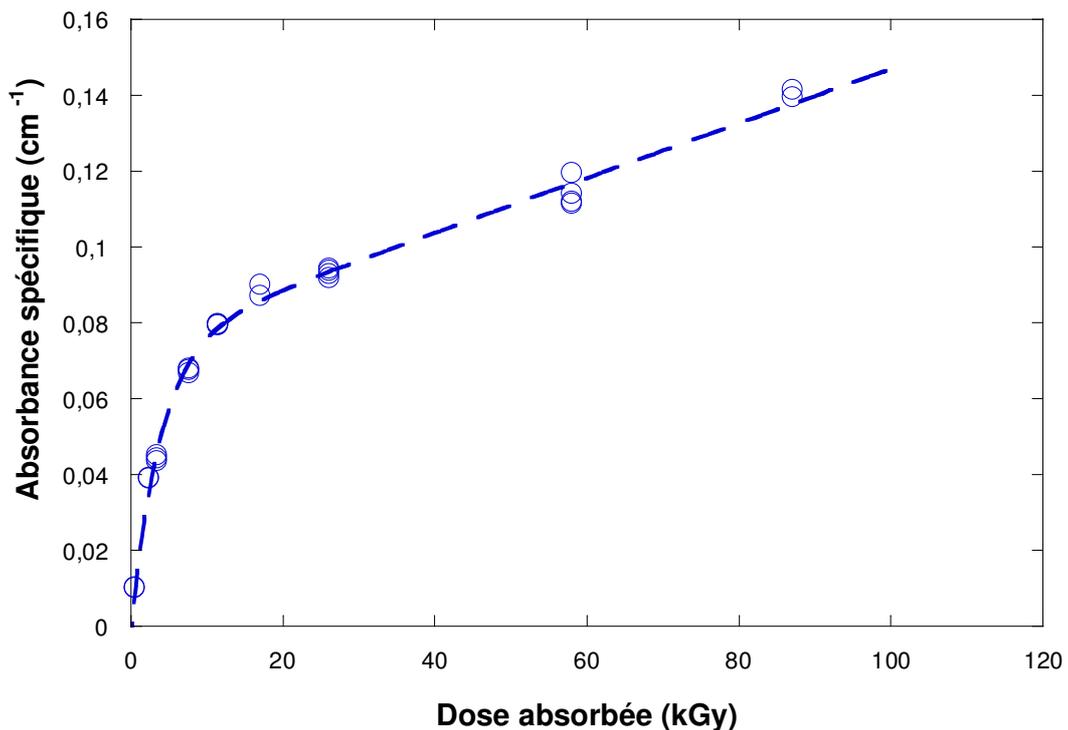
Toutes les mesures pour la courbe de réponse ont été prises 24 h après irradiation. L'absorbance spécifique a été mesurée à la longueur d'onde de 410 nm (figure 6.5). L'absorbance spécifique montre une croissance rapide jusqu'à 40 kGy. À des doses plus élevées, l'absorbance spécifique continue de s'accroître lentement jusqu'à 87 kGy, c'est la dose maximale des expériences actuelles. La réponse de verre n'avait pas encore atteint la saturation à ce niveau de dose.



**Figure 6.5 :** Courbe de réponse du dosimètre verre (à 410 nm) dans la gamme de dose de 0,5-87 kGy ajustée par la fonction de Mashkov.

Les données expérimentales sont ajustées avec succès par l'équation de Mashkov. On n'a pas observé une croissance linéaire de l'absorbance spécifique en fonction de la dose parce que deux processus différents sont intervenus lors de la création des centres colorés. Le processus extrinsèque doit cependant saturer à une dose dépendant de la concentration en impuretés. On observera alors uniquement un comportement linéaire de production de centres colorés par un processus intrinsèque correspondant à la rupture de la liaison chimique Si-O-Si [17].

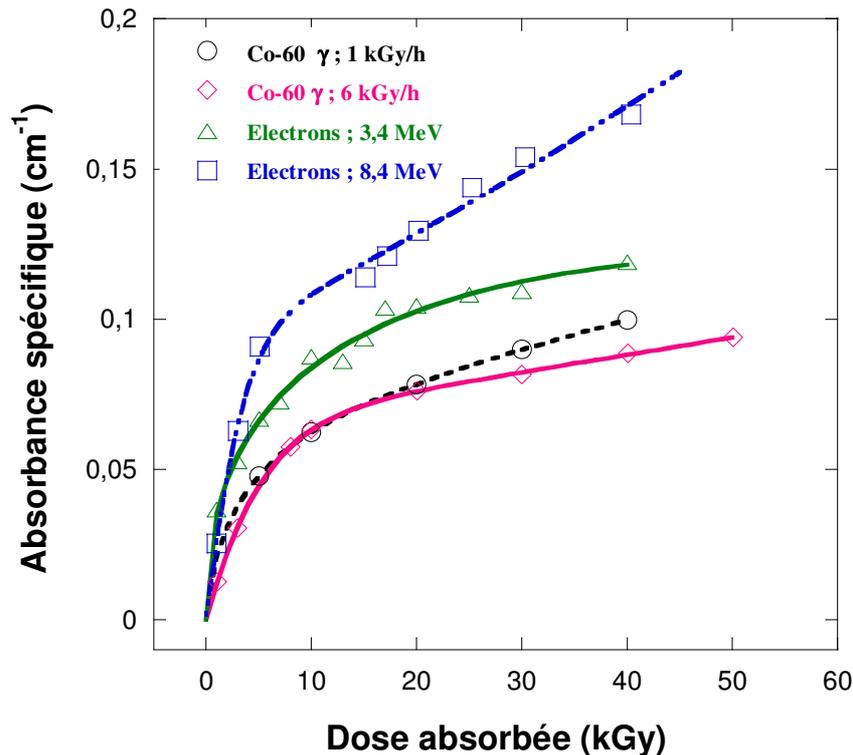
Le traitement thermique à 150°C pendant 20 minutes s'est avéré le procédé le plus approprié pour stabiliser le dosimètre de verre irradié. La figure 6.6 représente la courbe de réponse établie en suivant ce procédé pour la gamme de dose de 0,5 - 87 kGy. Ce procédé n'a pas affecté les propriétés métrologiques (reproductibilité et gamme utile de dose) des dosimètres de verre. En fait, en comparant les données obtenues à partir d'une série semblable d'échantillons irradiés à la même dose, mais non soumis à un traitement thermique, et mesurés au temps fixe (24 h) après irradiation (figure 6.5) ont eu comme résultat des coefficients de variation global comparables d'environ 3% ( $k=1$ ).



**Figure 6.6 :** Courbe de réponse du dosimètre verre (410 nm ; recuit à 150°C pendant 20 min) dans la gamme de dose de 0,5-87 kGy ajustée par la fonction de Mashkov.

### 6.3.3.2. Courbes de réponse aux électrons accélérés

Quatre échantillons de verre ont été irradiés à chaque dose avec des électrons d'énergies 3,4 et 8,4 MeV. Les absorbances spécifiques prises 24 h après irradiation et traitement thermique pour la gamme de dose 1-40 kGy sont représentées sur la figure 6.7. Pour la comparaison on a représenté dans la même figure les données pour les échantillons irradiés au rayonnement gamma.



**Figure 6.7 :** Courbe de réponse du dosimètre verre (410 nm ; recuit à 150°C pendant 20 min) dans la gamme de dose de 1-40 kGy ajustée par la fonction de Mashkov.

Pour les échantillons irradiés au rayonnement gamma, comme on peut l'observer sur la figure 6.7, l'effet du débit de dose ne semble pas être significatif dans la gamme de dose de 0,5-20 kGy. Seulement un faible changement de l'ordre de 1 à 2% a été observé. Ce résultat est en bon accord avec des données de Zheng et al. [3] et Engin et al. [5] malgré le fait que leurs études ont été limitées respectivement aux doses 5 et 0,1 kGy. Au delà de 20 kGy, l'effet devient appréciable et une correction sera indispensable pour la détermination la dose absorbée. En effet, les absorbances augmentent d'environ 8 à 11% quand que le débit de dose a diminué. Ce résultat peut être expliqué par le fait que lorsque les électrons éjectés lentement (faible débit de dose) ont assez de temps pour former les défauts dans le verre ce qui provoque l'augmentation de l'absorbance. Par contre, aux débits de doses élevées, la quantité des électrons produits devienne très importante dans une période courte, ce qui donne plus chance pour leurs recombinaisons rapide plutôt que pour la formation des défauts ayant pour résultat moins d'absorbance.

La figure 6.7 montre aussi que la variation de la réponse du verre à l'irradiation est plus significative en fonction de l'énergie du rayonnement qu'en fonction du débit de dose pour les débits de dose utilisés dans cette étude.

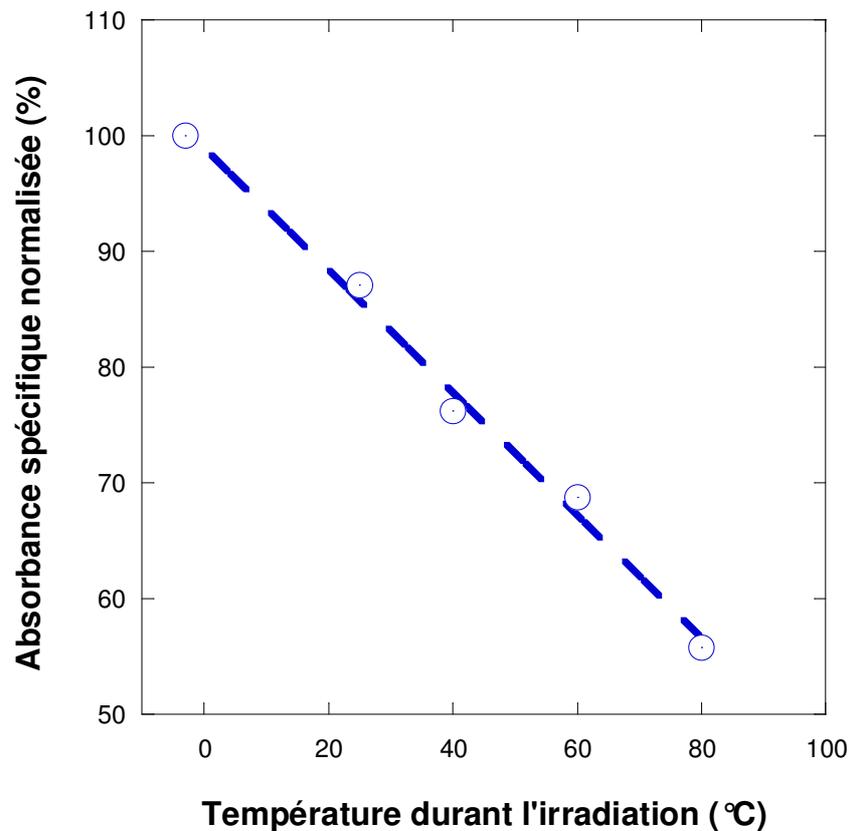
Ceci peut être expliqué en considérant que l'énergie minimum nécessaire à un électron pour déplacer un atome de silicium dans un verre de silicate est approximativement 250 keV [18]. Les électrons Compton de recul sont produits par les rayons  $\gamma$  du Co-60 par interaction avec le matériau ont au plus une énergie de 1 MeV (les électrons de recul perdent rapidement l'énergie et sont rapidement dégradés au-dessous de l'énergie de minimum exigée pour produire un déplacement. En outre, même si l'électron de recul a une énergie suffisante il peut prendre une collision "glancing" qui ne donnera pas l'énergie nécessaire à l'atome du réseau vitreux [18]) tandis que l'irradiation par des électrons est faite avec des faisceaux d'électrons d'énergies 3,4 et 8,4 MeV. De cela il est clair que, pour la même dose, plus l'énergie du rayonnement est élevée plus le nombre de centres colorés formé est grand.

#### 6.3.4. Effet de la température durant l'irradiation

Dans le développement de n'importe quel système dosimétrique de doses élevées, une attention particulière doit être prêtée aux facteurs environnementaux qui pourraient affecter sa réponse. La température d'irradiation est le facteur environnemental le plus important contribuant aux erreurs dans l'évaluation de dose, ce facteur est quelques fois mal déterminé et difficile à corriger. Dans les grandes installations d'irradiation gamma au Cobalt-60, les températures ambiantes peuvent atteindre 60°C, et dans les accélérateurs d'électrons elles peuvent être encore plus hautes. Même dans des situations d'étalonnage, la température pendant l'irradiation n'est pas toujours constante. Beaucoup de dosimètres de doses élevées montrent une dépendance de réponse à l'égard de la température d'irradiation [19,20]. Cette dépendance peut être soit une relation linéaire en fonction de la température, soit une relation plus compliquée dépendant de la stabilité du signal mesuré. De plus la valeur du coefficient de correction peut être une fonction de la dose de rayonnement [20]. Dans le cas d'une dépendance linéaire, on devra alors appliquer, des coefficients de correction.

Afin d'étudier l'effet de la température de la cellule d'irradiation sur la réponse de verre, des échantillons ont été irradiés à une dose absorbée de 5 kGy aux températures choisies (-3, +20, +40, + 60 et +80°C). Cette gamme de températures a été choisie parce que le dosimètre est prévu pour être appliqué dans cette gamme pendant le procédé de radiotraitement. Après irradiation, les dosimètres sont stockés dans l'obscurité et dans les conditions ambiantes (25  $\pm$  3°C, 40-60% R.H.) et l'absorbance spécifique a été mesurée 24 h après irradiation à 410 nm. La figure 6.8 montre l'absorbance spécifique, normalisée à (-3)°C, en fonction de la température d'irradiation correspondant à la température du liquide caloporteur dans lequel les échantillons de verre sont plongés. La réponse du dosimètre de verre diminue entre -3 et +80°

C. Un ajustement linéaire est appliqué et le coefficient de correction calculé est de  $(-0,53 \pm 0,02) \%^{\circ}\text{C}^{-1}$ . Ces résultats ne sont pas en accord avec les données publiées par Zheng et al. [3] et par Zheng [21]. Ces auteurs ont observés, pour les dosimètres de verre irradiés à 3 kGy, une variation négligeable d'absorbance à la longueur d'onde 500 nm entre 0 et 50°C suivi d'une diminution rapide entre 50 et 80°C. Ces différences peuvent être expliquées par le fait que le centre coloré étudié par Zheng et al. [3] est probablement dû aux électrons libres piégés sur une certaine imperfection dans la matrice vitreuse. Tandis que le centre coloré observée dans notre verre est attribué au trou piégé (NBOHC).



**Figure 6.8 :** Effet de la température durant l'irradiation sur le dosimètre de verre irradié au rayonnement gamma à 5 kGy.

### 6.3.5. Reproductibilité et ré-utilisation du dosimètre de verre

Cette partie aborde une étude sur la possibilité de réutiliser le dosimètre de verre plusieurs fois avant d'atteindre un état de non reproductibilité de la réponse.

À l'image de ce qui a été observé dans la littérature, cette étude a fait l'objet de peu d'investigations [22, 23] malgré tous les intérêts qu'elle peut apporter sur la compréhension du comportement physico-chimique du verre suite à des irradiations multiples. Ceci se traduit à

l'échelle économique par un bénéfice important surtout dans le cas où on peut réutiliser le même dosimètre pour plusieurs traitements au rayonnement gamma.

Afin d'étudier la possibilité de réutiliser le dosimètre de verre, trois groupes de trois dosimètres sont irradiés, à la température ambiante, respectivement aux doses 1, 5 et 20 kGy.

Une mesure de l'absorbance spécifique est effectuée immédiatement après irradiation. Ensuite un traitement thermique de 300°C pour 30 minutes est appliqué aux dosimètres, ce traitement thermique semble satisfaisant pour annuler l'effet des doses appliquées aboutissant à l'effacement de la coloration induite. La même procédure est répétée 6 fois. La figure 6.9 illustre la reproductibilité de la réponse du dosimètre après 6 cycles. On a constaté que l'écart type sur les mesures de la réponse du verre pour les six cycles ne dépasse pas 4% ( $k=1$ ). Par conséquent, nous pouvons conclure que la reproductibilité des échantillons de verre est adéquate pour des applications dosimétriques.

On a remarqué aussi qu'en général l'absorbance spécifique diminue après chaque cycle, ce qui est due à l'augmentation de la valeur du bruit de fond. L'augmentation du bruit de fond est peut être dû à l'accumulation des défauts qui ont « résistés » au traitement thermique.

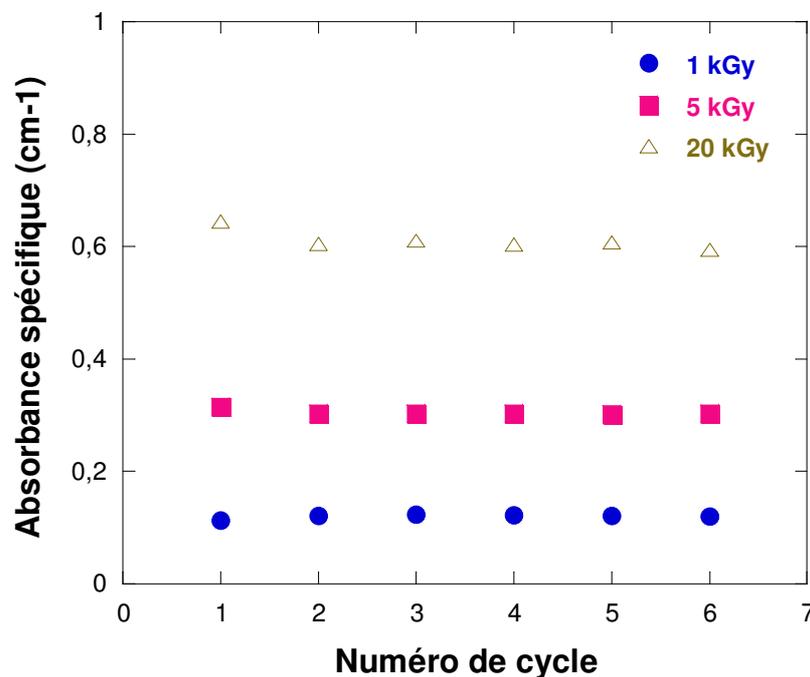


Figure 6.9 : Reproductibilité du dosimètre de verre

### 6.3.6. Etalonnage " sur site " du dosimètre de verre

Des investigations, réalisées par notre groupe de recherche ont démontrés que la réponse du dosimètre de verre est influencée par les conditions environnementales (humidité relative et température durant l'irradiation [24,25]. On a également constaté que la réponse du dosimètre de verre dépend du débit de dose et de l'énergie du rayonnement. Pour réduire l'incertitude causée par ces effets, l'étalonnage " sur site " du dosimètre de verre doit être effectué dans des conditions semblables à celles de son utilisation de routine.

#### 6.3.6.1. Conditions d'étalonnage

Les dosimètres de verre ont été irradiés en vue de leurs étalonnages dans l'installation semi-industrielle d'irradiation gamma au cobalt-60 du Centre National des Sciences et Technologie Nucléaires à Sidi-Thabet.

Afin de réduire au minimum la différence entre les doses absorbées reçues par les dosimètres de routine et les dosimètres de référence, ils sont mis dans un fantôme d'étalonnage sur site de polystyrène de type Risø [14]. Quatre dosimètres de verre ont été placés dans le fantôme, ainsi que le dosimètre de référence formé de quatre pastilles d'alanines emballés dans un mini-fantôme polyacetal d'épaisseur 3 mm comme représenté sur la figure 6.10. Cette configuration a assuré l'exposition des comprimés d'alanine dans les conditions d'équilibre électronique.



**Figure 6.10 :** Photo du fantôme d'irradiation  $\gamma$  du type Risø pour l'étalonnage sur site.

Un carton de produit de simulation a été placé dans l'endroit des essais avec le paquet des dosimètres placé sur sa surface en face des crayons de la source de cobalt (figure 6.11). Des thermomètres autocollants de forme de bandes ont été placés sur le fantôme pendant les

irradiations pour enregistrer la température maximale. Les températures enregistrées sont autour d'une valeur moyenne de 26°C avec une variation maximale de  $\pm 3^\circ\text{C}$ .

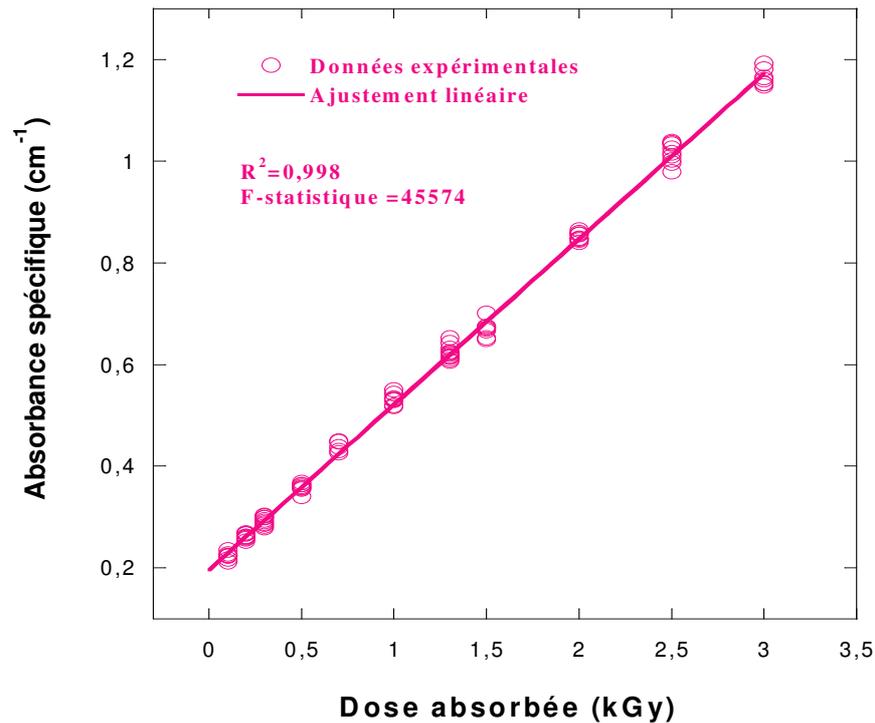


**Figure 6.11 :** L'arrangement d'irradiation pour l'étalonnage sur site du dosimètre de verre.

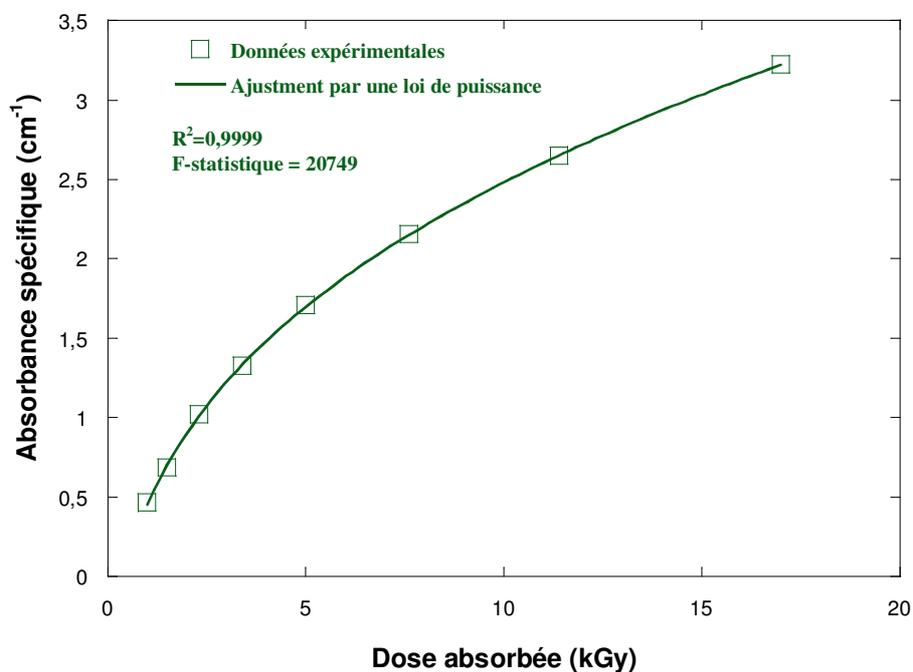
### 6.3.6.2. Etablissement de la courbe d'étalonnage

Le fantôme contenant les échantillons des dosimètres de verre et les dosimètres Alanine a été placé sur le carton de produit de simulation et irradié pour différentes doses dans la gamme 0,1-17 kGy. Tous les dosimètres ont été dépouillés 24 heures après irradiation. Les résultats de l'étalonnage du dosimètre de verre sont montrés dans les figures 6.12 et 6.13, où les valeurs des absorbances spécifiques sont tracées en fonction de la dose mesurée par le dosimètre de référence Alanine.

Dans la gamme 0,1-3 kGy les données ont pu être adaptées par une fonction linéaire (figure 6.12). Une fonction de loi de puissance a fourni un très bon ajustement aux données expérimentales dans la gamme de dose 1-17 kGy comme le montre la figure 6.12.



**Figure 6.12:** Courbe d'étalonnage du dosimètre de verre dans la gamme de dose 0,1-3 kGy. Une équation linéaire est utilisée pour ajuster les données expérimentales :  
 $Y = 0,1970 + 0,3254.X$



**Figure 6.13:** Courbe d'étalonnage du dosimètre de verre dans la gamme de dose 1-17 kGy. Une équation puissance est utilisée pour ajuster les données expérimentales :  
 $Y = - 1,262 + 1,717.X^{0,34}$

### 6.3.6.3. Estimation de l'incertitude sur la courbe d'étalonnage

La dose absorbée par un dosimètre optique est obtenue à partir des différents paramètres. Ces paramètres sont reliés entre eux par une fonction mathématique de la forme :

$$D = f(X_1, X_2, \dots, X_n) \quad (\text{Eq. 6.1})$$

Ces paramètres peuvent être mesurés directement (densité optique et épaisseur du dosimètre). Chacune de ces grandeurs est estimée par une valeur  $x_i$  à laquelle est associée une incertitude-type  $u(x_i)$  obtenue à partir d'une distribution de valeur possible de la quantité  $X_i$ . Le résultat de mesure  $D_i$  est donc une variable aléatoire, à laquelle est associée une incertitude-type composée  $u_c(y)$  [26].

Les incertitudes-types  $u(x_i)$  liées à ces grandeurs proviennent de deux catégories d'incertitudes, à savoir l'incertitude de type A et type B.

L'incertitude de type A est estimée en appliquant les méthodes statistiques à des séries de mesures, alors que l'incertitude de type B est appréciée par d'autres moyens souvent appelés probabilités subjectives.

Les deux types d'incertitudes peuvent être caractérisés par des écarts types. D'une part un écart type estimé (type A) d'autre par un écart type apprécié (type B).

La procédure décrite dans la norme ISO/ASTM Standard 51707 [26] a été utilisée pour estimer l'incertitude globale dans la mesure de la dose absorbée avec le dosimètre de verre. Trois composantes de l'incertitude ont été prises en considération. Celles-ci incluent, (1) l'incertitude sur les doses absorbées mesurées par les dosimètres Alanine fournie par Aérial, (2) l'incertitude sur l'analyse spectrophotométrique de la réponse de dosimètre et de la mesure de l'épaisseur de dosimètre (équation 6.2) et (3) qualité de l'ajustement par une fonction mathématique des données expérimentales de l'étalonnage (équation 6.3).

$$CV_{global}(\%) = \sqrt{\frac{\sum_i (n_i - 1) S_{i-1}^2 / \bar{k}^2}{\sum_i (n_i - 1)}} \times 100\% \quad (\text{Eq. 6.2})$$

Où : C.V. (%) = coefficient de variation global,  $S_{i-1}$  = écart type d'échantillon pour la  $i^{\text{ème}}$  série de mesure,  $(n_i-1)$  degrés de liberté pour la  $i^{\text{ème}}$  série de données,  $\bar{k}$  = valeur moyenne d'absorbance spécifique pour la  $i^{\text{ème}}$  série de mesure, et  $n_i$  = le nombre de mesures répétées pour la  $i^{\text{ème}}$  série de données.

$$u_f = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{i=n} (y_i - f(x_i))^2}{n - m}} \quad (\text{Eq. 6.3})$$

Où :  $u_f$  = incertitude standard sur l'ajustement des données expérimentales par une fonction mathématique,  $y_i$  = valeur mesurée de données de  $y$ ,  $f(x_i)$  = valeur calculée en utilisant la fonction mathématique,  $n$  = nombre de points de données expérimentales, et  $m$  = nombre de coefficients ajustés.

Les résultats de cette analyse sont donnés dans le tableau 6.3. Les composantes de l'incertitude ont été combinées en quadrature pour donner une évaluation de l'incertitude globale de  $\pm 7,58\%$  ( $k=2$ ).

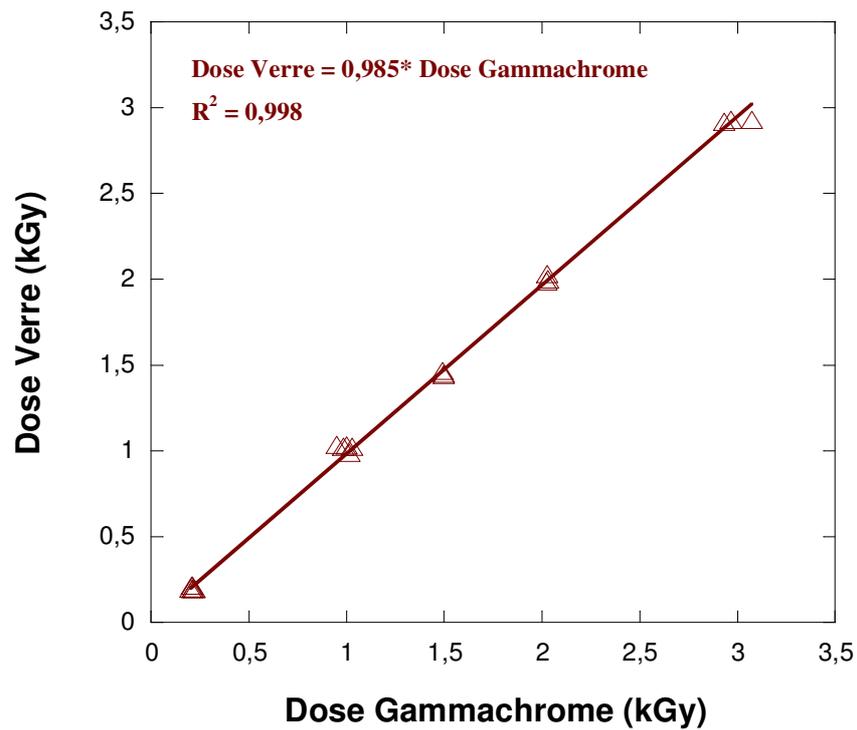
**Table 6.3 :** Les composantes de l'incertitude de la courbe d'étalonnage

Incertitude	Type A (%)	Type B (%)
Dose de référence (Aérial)		2,50
Etablissement de la courbe d'étalonnage	2,43	1,48
Incertitude globale		3,79
Elargissement de l'incertitude globale ( $k=2$ )		7,58

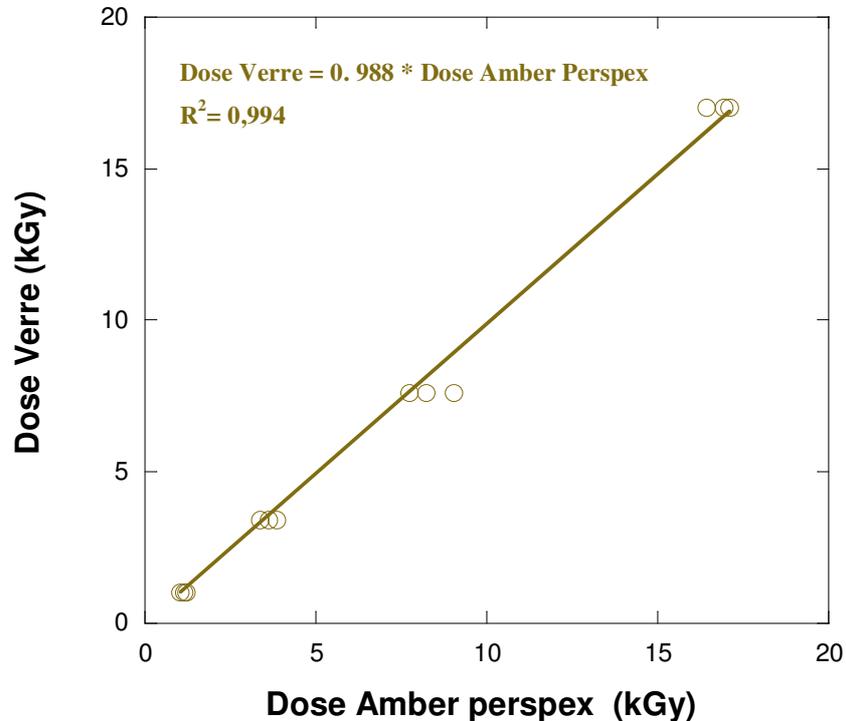
### 6.3.7. Irradiations d'essai

Dans le but de vérifier les possibilités d'application et les performances du dosimètre de verre pour son utilisation en routine, des irradiations d'essai ont été effectuées avec le même arrangement d'irradiation pour l'étalonnage sur site. Cinq séries de trois dosimètres de verre et cinq séries de trois dosimètres Gammachrome ont été irradiés, ensemble dans le fantôme de polystyrène, pour les doses nominales 0,2 ; 1 ; 1,5 ; 2,5 et 3 kGy.

Quatre séries de trois dosimètres de verre et quatre séries de trois dosimètres Amber Perspex ont été irradiés, ensemble dans le fantôme de polystyrène, pour les doses nominales 1 ; 3 ; 7 et 15 kGy. La détermination de dose pour le verre irradié a été faite en utilisant la courbe d'étalonnage qu'on vient d'établir. Les doses reçues par les dosimètres Gammachrome et Amber Perspex sont calculées en utilisant leurs courbes d'étalonnage traçable à Aérial. Une régression linéaire a été appliquée dans chaque cas pour comparer les résultats des doses absorbées mesurée par les dosimètres de verre et par les dosimètres Gammachrome et Amber Perspex (figures 6.14 et 6.15). Les valeurs des pentes et des coefficients de corrélation calculés à partir des données des figures 6.14 et 6.15 indiquent la bonne concordance.



**Figure 6.14:** Comparaison des doses mesurées par les dosimètres de verre et les dosimètres Gammachrome irradiés ensemble pendant les irradiations gamma dans la gamme de dose 0,1-3 kGy.



**Figure 6.15:** Comparaison des doses mesurées par les dosimètres de verre et les dosimètres Amber Perspex irradiés ensemble pendant les irradiations gamma dans la gamme de dose 1-17 kGy

## Conclusion

Un verre silicaté commercial a été étudié par spectrophotométrie UV-Vis afin d'évaluer son potentiel comme matériau sensible aux rayonnements en vue d'application dosimétrique.

Les résultats rapportés dans ce chapitre ont montrés que :

- La réponse du verre irradié par faisceaux d'électrons est plus efficace que par des photons  $\gamma$ . Le nombre de centres colorés augmente avec l'augmentation de l'énergie
- La variation de la réponse du verre à l'irradiation est plus significative en fonction de l'énergie du rayonnement qu'en fonction du débit de dose, au moins dans la gamme de débits utilisés dans cette étude,
- Le déclin à court-terme, à la température ambiante, après traitement thermique à 150°C pour 20 minutes dépend de la dose et du type de rayonnement,
- La réponse du dosimètre de verre diminue entre (-3) et +80° C. Un ajustement linéaire est appliqué et le coefficient de correction calculé est de  $(-0,53 \pm 0,02) \%^{\circ}\text{C}^{-1}$ ,
- Le dosimètre de verre peut être réutilisé par recuit thermique des centres de couleur à 300°C pour 30 min,
- La méthode d'étalonnage "sur site" a été appliquée avec succès dans deux gammes de dose 0,1-3 kGy et 1-17 kGy. Cette méthode d'étalonnage a permis de réduire au minimum l'effet des quantités d'influence sur la réponse de verre. Une incertitude globale du  $\pm 7,58\%$  (k=2) a été trouvée pour le dosimètre de verre en utilisant cette méthode d'étalonnage, en accord avec l'incertitude prévue pour la dosimétrie de routine et acceptable pour les applications usuels du radiotraitement.

La présente étude a indiqué que la réponse, en termes d'absorption optique, de ce type de verre aux rayons  $\gamma$  et aux électrons accélérés peut être raisonnablement bien mesurée dans la gamme 0,1-50 kGy. Les essais effectués sur ce type de verre ont montrés ses bonnes performances. Ce matériau est fiable comme dosimètre et peut être employé pour mesurer les doses entre 0,1-17 kGy en s'assurant que les conditions d'environnement sont soigneusement contrôlées pendant son l'utilisation.

L'effet des quantités d'influence sur la réponse de verre a pu être réduit au minimum en effectuant l'étalonnage "sur site". Même si l'effet de déclin peut provoquer des erreurs significatives pendant l'utilisation de routine de ce dosimètre, il n'est pas de grande importance si la courbe d'étalonnage et la mesure de la dose sont effectuées en même intervalle de temps après irradiation.

## Références

- [1] R. Yokota, 1954. Colour centres in alkali silicate and borate glasses. *Phys. Rev.* 95, 1145.
- [2] R. Yokota, 1956. Colour centres in alkali silicate glasses containing alkaline earth ions. *Phys. Rev.* 101, 522.
- [3] Z. Zheng, D. Honggui, F. Jie, and Y. Daochuan, 1988. Window glass as a routine dosimeter for radiation processing. *Radiat. Phys. Chem.* 31, 419.
- [4] L. V. E. Caldas and M. I. Teixeira, 2002. Commercial glass for high doses using different dosimetric techniques. *Radiat. Prot. Dosim.* 101, 149-52.
- [5] B. Engin, C. Aydas, and H. Demirtas, 2006. ESR dosimetric properties of window glass. *Nucl. Instrum. and Meth. B* 243, 149-55.
- [6] V. A. C. Quezada and L. V. E. Caldas, 1999. Glass detectors for dose determination in a flower irradiation process. *Radiat. Prot. Dosim.* 85, 473–475.
- [7] J. Sheng, K. Kadonoa, Y. Utawab, T. Yazawaa, 2002. X-ray irradiation on the soda-lime container glass. *Appl. Radiat. Isot.* 56, 621–626.
- [8] Z. Zheng, C. Jiansheng, Z. Jiating, 1996. Study on the possibility of reading two kinds of data from one glass detector. *Radiat. Phys. Chem.* 50, 303-305.
- [9] K. Farah, A. Kovács, A. Mejri, and H. Ben Ouada, 2007. Effect of post-irradiation thermal treatments on the stability of gamma-irradiated glass dosimeter *Radiat. Phys. Chem.* 76, 1523–1526.
- [10] ASTM, 2004. Practice for Using the Fricke Reference Standard Dosimetry System (ASTM Standard E1026-95, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA.
- [11] ISO/ASTM, 2004. Practice for Use the Ethanol-Chlorobenzene Dosimetry System, ISO/ASTM Standard 51538-2004, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA.
- [12] ISO/ASTM, 2002. Practice for Use the Alanine-EPR Dosimetry Systems, ISO/ASTM Standard 51607-2002, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA.
- [13] Aérial. <http://www.aerial-crt.com>.

- [14] P.H.G. Sharpe, A. Miller, 1999. Guidelines for the calibration of routine dosimetry systems for use in radiation processing NPL report CIRM 29 (Teddington, UK) National Physical Laboratory.
- [15] J. Bartoll, M. Nofz, R. Stösser, 2000. Complementarity of ESR and optical absorption of gamma-irradiated silicate glasses. *Phys. Chem. Glasses* 41,140-149.
- [16] P. G. Fuochi, U. Corda, M. Lavallo, A. Kovács, M. Baranyai, A. Mejri, K. Farah. Dosimetric properties of gamma-and electron-irradiated commercial window glasses *Nukleonika*, 54, (2009) 39-43.
- [17] V. A. Mashkov, Wm. R. Austin, Lin Zhang, and R. G. Leisure, 1996. Fundamental role of creation and activation in radiation-induced defect production in high-purity amorphous SiO<sub>2</sub>. *Phys. Rev. Lett.*, 76, (1996) 2926.
- [18] P. W. Levy, 1960. The kinetics of gamma-ray induced coloring of glass. *J. Am. Ceram. Soc.* 43, 389-395.
- [19] Abdel-Fattah, A., Miller, A., 1996. Temperature, Humidity and Time. Combined effects on Radiochromic film dosimeters. *Radiat. Phys. Chem.* 47, 611–621.
- [20] K. Farah, F. Kuntz, O. Kadri, L. Ghedira, 2004. Investigation of the effect of some irradiation parameters on the response of various types of dosimeters to electron irradiation. *Radiat. Phys. Chem.* 71, 337–341.
- [21] Z. Zheng 1996. Study on the possibility of reading two kinds of data from one glass detector. *Radiat. Phys. Chem.* 50, 303-305.
- [22] M. I. Teixeira and L. V.E. Caldas, 2002. Dosimetric properties of various colored commercial glasses. *Appl. Radiat. Isot.* 57, 407–413.
- [23] J. Sheng, 2002. Easily recyclable coloured glass by X-Ray irradiation induced coloration. *Glass Technology* 43, 238-244.
- [24] A. Mejri, K. Farah, H. Eleuch, and H. Ben Ouada, 2008. Application of commercial glass in gamma radiation processing. *Radiat. Meas.* 43 1372 – 76
- [25] K. Farah, A. Mejri, F. Hosni, H. Ben Ouada, P. G. Fuochi, M. Lavallo, A.Kovács, 2009. Characterization of a silicate glass as a high dose dosimeter. *Nucl. Instr. And Meth. A.* doi:10.1016/j.nima.2009.12.014

[26] ISO/ASTM, 2002. Standard Guide for Estimating of Uncertainties in Dosimetry for Radiation Processing, ISO/ASTM Standard 51707-2002, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA.

# Conclusion Générale

Dans ce travail de thèse nous avons étudié, par spectroscopies optique et résonance paramagnétique électronique (RPE), les effets d'irradiation par le rayonnement  $\gamma$  et par les électrons accélérés sur des verres silicatés d'étudier la nature, la formation et la relaxation des différents défauts induits. Les mesures optiques et RPE sur le verre non irradié ont mis en évidence la présence des ions ferrique  $\text{Fe}^{3+}$ . Les échantillons irradiés montrent l'apparition de deux bandes d'absorption qui peuvent être résolues autour de 410 et de 600 nm. L'absorption induite par le rayonnement dans le domaine du visible dans les verres de silice a été attribuée à un trou piégé sur un orbitale 2p d'un oxygène non pontant NBOHC (Non Bridging Oxygen Hole Center). On a étudié ensuite l'influence des recuits isotherme et isochrone sur la formation, la relaxation et la conversion des défauts induits. La similitude des constantes de demi-vie et des énergies d'activation pour les deux bandes a permis de suggérer que les transitions optiques relatives correspondent au même type de défauts NBOHCs dans différentes configurations (centres  $\text{HC}_1$  et  $\text{HC}_2$ ). Dans les verres de silicate il y a deux types de NBOHCs, celui qui est analogue à NBOHC en verre de silice  $\text{HC}_1$  et un deuxième qui implique deux ou trois NBOs sur le même silicium  $\text{HC}_2$ . On a montré aussi que le processus de recombinaison à long terme des centres colorés est dominé par la cinétique de premier ordre, alors que le processus à court terme peut être bien décrit par la somme de deux fonctions (cinétique de premier ordre et cinétique du second ordre). Ce résultat montre ainsi que le mécanisme de relaxation des centres colorés n'est pas simple et il est contrôlé par deux réactions différentes.

Ces deux centres colorés ont été aussi identifiés par spectroscopie RPE ainsi que le centre  $\text{E}'$ , qui est un électron non apparié localisé dans une liaison pendante d'hybridation  $\text{sp}^3$  d'un groupement pyramidal  $\text{SiO}_3^{3-}$ . La réduction du fer et l'apparition des défauts ont été suivis en fonction de la dose. Une étude de recuit post irradiation a été également menée et a montré que les centres  $\text{E}'$  sont plus stables que les centres NBOHCs. Ces derniers se convertissent en Peroxy Radicaux (PR) par recuit thermique.

Nous avons ensuite introduit de l'argent dans la surface de verre en employant la technique des échanges ioniques pour différentes conditions de concentration et de temps. Les échantillons échangés ioniquement ont été soumis aux différents traitements thermiques. Les spectres d'absorption de ces échantillons ont été mesurés dans la gamme de 300-600 nm et utilisé pour identifier les divers états de l'argent existant dans ces verres, déterminer la gamme

de stabilité de chacun des états identifiés et déterminer la taille des agrégats d'argent formés. Les résultats suggèrent que les ions d'argent ( $\text{Ag}^+$ ) existent dans presque toutes les conditions étudiées. Les atomes d'argents neutres ( $\text{Ag}^0$ ) existent seulement dans les échantillons soumis à un traitement thermique dans la gamme de température 250-450°C et les agrégats d'argent ( $\text{Ag}^0$ )<sub>n</sub> produits par traitement thermique à 550°C sont responsables des bandes d'absorption observées autour de 305, de 350 et de 450 nm respectivement. Ces conclusions sont en accord avec des données publiées dans la littérature sur des verres semblables.

Nous avons ensuite soumis des échantillons échangés ioniquement aux irradiations gamma puis aux traitements thermiques. Nous avons montré que l'irradiation permet de neutraliser une partie de  $\text{Ag}^+$  et de créer des défauts (NBOHCs) dont le nombre augmente énormément en fonction de la quantité d'argent introduite dans le verre par échange ionique. On a pu observer la première étape de la croissance par conversion des ions  $\text{Ag}^+$  en  $\text{Ag}_2^+$ .

Lors du traitement thermique des échantillons irradiés nous avons observé la diminution de la concentration de tous les défauts (électron piégé,  $\text{Ag}^0$  et trous piégés) en particulier la ré-oxydation des  $\text{Ag}^0$  par des trous piégés. Nous avons aussi identifié en RPE, après recuit à 233°C, un nouveau signal qui a été attribué au centre Proxy Radical (PR) suite au piégeage des oxygènes radiolytiques par des NBOHCs.

Les agrégats d'argent n'ont pas été formés qu'après traitement thermique à 550°C pendant 20 min. En faisant augmenter le temps de recuit, la croissance continue et la taille des agrégats augmente jusqu'à des dimensions critiques. La distance entre les agrégats voisins reste grande de telle manière qu'un agrégat de taille plus grande ne peut pas se développer par des processus de diffusion intergranulaires.

Nous avons constaté aussi que le rayonnement gamma influe considérablement sur la taille des agrégats d'argent. En effet, la diffusion de l'argent dans le verre augmente de plusieurs ordres de grandeur lorsque l'échantillon est irradié avant de subir le traitement thermique.

D'autre part nous avons trouvé que la taille des agrégats dépend de la valeur de la dose du rayonnement gamma. Contrairement à ce qui est attendue, on a montré que les doses supérieures à 20 kGy ne favorisent pas la formation des agrégats de tailles plus grandes parce une partie des atomes d'argent neutre  $\text{Ag}^0$  se convertisse en  $\text{Ag}_2^+$ .

Le dernier chapitre a été consacré à étudier la possibilité de l'application du verre en dosimétrie industrielle. Cette étude a indiqué que la réponse, en termes d'absorption optique, de ce type de verre aux rayons  $\gamma$  et aux électrons accélérés peut être raisonnablement bien mesurée dans la gamme 0,1-50 kGy. Les essais effectués sur ce type de verre ont montrés ses

bonnes performances. Ce matériau est fiable comme dosimètre de doses élevées et peut être employé pour mesurer les doses entre 0,1-17 kGy en s'assurant que les conditions d'environnement sont soigneusement contrôlées pendant son utilisation.