

République tunisienne
Ministère de la défense nationale
Armée de terre
Académie Militaire –Fondouk jdid
Direction des études universitaires



MEMOIRE DE PROJET DE FIN D'ETUDE

Caractérisation d'un dosimètre de rayonnement
gamma à base d'un verre dopé par du cuivre

Réalisé par :

OE Laameri Mohamed hadi

OE Ben Mansour Issam

Spécialité:

Technique de l'armement

Promotion:

20 Mars

Encadré par :

Farah khaled

Hosni Faouzi

Mejri Arbi

Année universitaire : 2009/2010

REMERCIEMENTS

A Mon Enseignant

Mr Hosni Faouzi

J'ai eu l'honneur d'être parmi vos élèves et de bénéficier de votre riche enseignement.

Vos qualités pédagogiques et humaines sont pour moi un modèle.

*Votre gentillesse, et votre disponibilité permanente ont toujours
suscité mon admiration.*

*Veillez bien monsieur recevoir mes remerciement pour le grand honneur que vous
m'avez fait d'accepter l'encadrement de ce travail.*

A Mon Encadreur

Mr Farah Khaled

Votre compétence, votre encadrement ont toujours suscité mon profond respect.

Je vous remercie pour votre accueil et vos conseils.

Veillez trouvez ici, l'expression de mes gratitudes et de ma grande estime.

*Mes profondes gratitudes s'orientent vers CDT Chennaoui GHmais pour ses
judicieux conseils et son support permanent, ainsi que tout le personnel du l'academei
militaire.*

Aux membres du jury

Président du Jury : Loati abdelkader

Examineur: hamzaoui hichem

*Messieurs les jurys, vous nous faites un grand honneur
en acceptant de juger ce travail.*

*Je dois un remerciement à tous les enseignants de L'académie militaire pour leurs
qualités scientifiques et pédagogiques*

*Je tiens à remercier chaleureusement, tout mes proches et tout ceux qui, de près ou de
loin, m'ont apporté leurs sollicitudes pour accomplir ce
Travail.*

DEDICACE

A ma Chère Mère Khadija

A mon Père Ahmed

*Dont le mérite, les sacrifices et les qualités humaines
m'ont permis de vivre ce jour.*

A mon Frères et mes sœurs

Ramzi , Rim, Faten , Basma

A tous les gens m'aiment

Darine, Oussama, Sami, Bassem, Hamza.....

(Mohamed Hedi)

DEDICACE

Au meilleur des pères

A ma très chère maman

Qu'ils trouvent en moi la source de leur fierté

A qui je dois tout

A ma sœur NAHLA et mon frère HAMZA

A qui je souhaite un avenir radieux plein de réussite

A mes Amis

A tous ceux qui me sont chers

(Issam)

PLAN

INTRODUCTION GENERALE

Présentation du CNSTN.....	1
Cahier de charge	2
Introduction	3

CHAPITRE 1 .Interaction des rayonnements ionisants avec la matière

1-1. Application d'irradiation	4
1-1-1. Avantages de traitements ionisants.....	5
1-1-2. Rayonnements ionisants	5
1-1-2-1. Découverte des rayonnements ionisants.....	5
1-1-2-2. Rayonnements ionisants utilisés	5
1-1-2-2-1. Les électrons	6
1-1-2-2-2. Les rayons gamma	7
1-1-3. Les sources de rayonnements	7
1-1-3-1. Sources naturelles	8
1-1-3-2. Sources artificielles	8
1-1-3-3. Sources médicales	9
1-2. Interactions des rayonnements indirectement ionisant avec la matière.....	9
1-2-1. Atténuation	10
1-2-2. Effet photoélectrique	11

1-2-3. Effet Compton	12
1-2-4. Création de paire	12
1-3. Conséquence de l'irradiation	13
1-3-1. Ionisation	13
1-3-2. Excitation	14
1-4. Abondance relative des effets	14
1-5. Action de rayonnement sur le verre de silicate	15

Chapitre 2. Dosimétrie de rayonnement ionisant

2-1. Grandeurs et unités dosimétriques	19
2-1-1. Dose absorbée	19
2-1-2. Débit de dose absorbée	19
2-1-3. Systèmes dosimétriques	20
2-1-3-1. Classification des systèmes dosimétriques	20
2-1-3-1-1. Systèmes dosimétriques primaires	21
2-1-3-1-2. Systèmes dosimétriques secondaires	21
2-1-3-2. Principaux types de dosimètres	22
2-1-3-2-1. Systèmes dosimétriques physiques.....	22
La Thermoluminescence.....	24

Chapitre 3. Le verre

3-1. Définition du verre	31
3-2. Les propriétés du verre.....	32

3-2-1. Propriétés physiques.....	32
3-2-2. Propriétés thermiques.....	32
3-2-3. Propriétés chimiques.....	33
3-3. La composition du verre.....	33
3-3-1. Les oxydes formateurs (les vitrifiant).....	34
3-3-2. Les stabilisants : (oxydes alcalino-terreux).....	34
3-4. principe de dopage (échange ionique).....	35

Chapitre 4. Matériel et méthode expérimentale

4-1. Sources d'irradiation : Description générale.....	36
4-2. le spectromètre par résonance paramagnétique.....	38
4-2-1. Principes de la résonance paramagnétique électronique.....	40
4-3. Lecteur TLD.....	41
4-3-1. Description générale.....	41
4-3-2. principe de fonctionnement.....	41
4-3-3. composition.....	42
4-4. préparation des échantillons de verre.....	42
4-4-2. Four.....	43
4-4-3 .Balance.....	45

Chapitre 5. Résultats et Discussion

5.1. Introduction.....	47
5.2. Cas du verre non-dopé.....	47
5.3. Cas des verres dopé au cuivre par échange ionique.....	49

Conclusion générale.....61

Présentation du CNSTN

Le Centre National des Science et Technologies Nucléaires de Sidi-Thabet a pour mission de réaliser les études et recherches nucléaires à caractère pacifique dans les différents domaines, ainsi que la maîtrise des technologies nucléaires, leur développement et leur utilisation aux fins du développement économique et social", et notamment dans les domaines de l'agriculture, de l'industrie, de l'énergie, de l'environnement et de la médecine, et d'une façon générale, la réalisation de toutes les activités tendant à assurer le développement des sciences nucléaires, la promotion de ses différentes applications et la maîtrise des technologies nucléaires à des fins pacifiques.

Le CNSTN comprend les unités suivantes :

Unité d'Hydrologie Isotopique

Unité Radio pharmaceutiques

Unité Pilote de Traitement par Rayonnements Ionisants

Unité d'Electronique et Instrumentation Nucléaire

Unité de Radio analyse

Unité Pilote de Production des Males Stériles de la Cératite

Unité de Microbiologie

Unité de Radioprotection

Unité de Radiochimie

Cahier de charge du projet

Sujet : Caractérisation d'un dosimètre de rayonnement gamma à base d'un verre de silicate dopé par du cuivre.

Objectifs :

- Développer et caractériser un nouveau système dosimétrique pour le contrôle de la dose.
- Faire un dopage de verre de silicate par le cuivre à des températures et des concentrations bien déterminées.
- Irradiation des échantillons obtenus par la source gamma (à des doses différentes).
- Mesurer leurs réponses à l'aide des appareils RPE et TLD.
- Dépouiller les résultats et étudier les différents facteurs d'influences.

Introduction générale

Les dosimètres commerciaux en usage actuellement sont très coûteux. Ils peuvent influencer le pris final de la prestation de service d'une unité de radio traitement en particulier lors d'une utilisation d'une cartographie. Cette dernière nécessite un grand nombre de dosimètres afin de déterminer la distribution de la dose dans un produit industriel. Les dosimètres commercialisés ont en général une gamme de dose limitée et nécessitent une précaution d'utilisation délicate due aux facteurs d'influence comme température, humidité et débit de dose. Il parait donc intéressant de disposer d'un nouveau type de dosimètre dont le cout d'exploitation devra être fiable, l'influence des facteurs environnementaux soit minime et contrôlable. Dans le cadre de ce travail nous avons mené des recherches et développements afin de concevoir un nouveau type de dosimètre à base du verre utile pour les applications industrielles. Pour les applications médicales, en radiothérapie, nous avons entrepris une série d'expériences d'irradiation pour ce verre afin de voir sa capacité à répondre aux faibles doses. L'objectif donc de ce travail est de valoriser les résultats obtenus de ce dosimètre aux doses industrielles et médicales ainsi que la détermination de ses caractéristiques telles que la stabilité, fiabilité et exactitude, sa sensibilité et facilité d'utilisation. Les méthodes analytiques de caractérisation doivent être adaptées aux réponses du verre.

Grâce à ces différentes propriétés thermiques et électriques, le verre joue un rôle important dans beaucoup des domaines techniques. En effet, certains chercheurs ont exploité le changement de la propriété optique et paramagnétique du verre soumis à la radiation ionisante pour l'utiliser dans le domaine électrique, optique.... Le verre joue un rôle très important dans le domaine de gestion de déchets radioactifs. En effet le verre R77 est utilisé actuellement comme matrice de conditionnement de déchets vue sa capacité de résistance aux radiations ionisante et son faible coût.

Beaucoup d'autres travaux on utilisé l'application de la couleur induite par irradiation pour développer le verre dans l'industrie du verre réalisant un intérêt des points de vue économique et environnemental ;

Pour la réalisation de ce projet de fin d'études, nous avons choisi le verre silicaté comme matériau principal dans nos travaux de recherches et développements. Sa réponse sous l'effet

d'irradiation sera étudiée par la technique de thermoluminescence et par la technique RPE (Résonance Paramagnétique Electronique)

Nous avons organisé la présentation de ce rapport en 5 chapitres :

Le premier chapitre sera consacré à l'étude de l'interaction des rayonnements ionisants avec la matière. Il sera focalisé essentiellement sur l'effet induit par la radiation sur le verre. Afin de quantifier cet effet nous avons besoin de la dosimétrie qui fait l'objet du chapitre II. Le troisième chapitre sera consacré à la présentation des caractéristiques principales du verre ainsi que la technique du dopage du verre qui permet d'améliorer sa sensibilité aux radiations. Le chapitre IV présente les matériels et les méthodes utilisés pour la réalisation de ce travail. Le chapitre V sera consacré à la valorisation des résultats des résultats obtenus.

CHAPITRE 1

Interaction des rayonnements ionisants avec la matière

Pour certains, le terme rayonnement est synonyme d'énergie atomique, de puissance nucléaire et de radioactivité. En effet, lorsque les atomes se désintègrent, ils émettent du rayonnement sous forme d'ondes électromagnétiques et de particules atomiques. Certaines formes de ce rayonnement peuvent arracher lorsqu'elles traversent la matière, des électrons d'autres atomes, c'est-à-dire les ioniser. Ce type de rayonnement est appelé rayonnement ionisant.

Depuis 1950, l'utilisation des rayonnements ionisants pour leurs effets bactéricides ne cesse de se développer. Actuellement, 20 à 25% des dispositifs médicaux à usage unique sont stérilisés par rayonnements ionisants. Ce développement a été accompagné par la mise en place des systèmes spéciaux appelés systèmes dosimétriques qui constituent le point de départ pour la caractérisation de l'installation d'irradiation. Ces systèmes doivent être adaptés à la nature du rayonnement considéré et à son intensité.

1-1. Application d'irradiation

Le traitement ionisant est un traitement physique qui consiste à soumettre un produit à l'action des rayonnements hautement énergétiques de type photons gamma ou X ou de faisceaux d'électrons. Les effets obtenus sont d'autant plus importants que la quantité d'énergie absorbée dans le produit, appelée « dose » est importante. L'ionisation est utilisée dans de nombreux domaines dont la chimie des plastiques, la médecine et l'environnement. Les applications sont nombreuses et très variées : stérilisation de matériel médical et de laboratoire (seringues, gants, ..), amélioration des propriétés des textiles, du bois, de matériaux polymères tels que isolants des câbles électriques et films thermo rétractables, polymérisation des matériaux composites, peintures et vernis, collages de certains plastiques, traitement de déchets et effluents...

En agroalimentaire, l'ionisation est essentiellement considérée comme une technique de conservation des aliments, comme le chauffage ou la congélation, souvent utilisée en tant

qu'alternative à ces traitements ou aux traitements chimiques (fumigation, agents conservateurs...).

1-1-1-3. Avantages de traitements ionisants :

Le principal avantage de la technique d'ionisation est sa grande efficacité dans tous les traitements nous citons par exemple la décontamination microbienne. Les micro-organismes sont détruits même au cœur du produit et le traitement ionisant s'effectue sur l'élément déjà emballé, évitant ainsi toute décontamination ultérieure tant que l'emballage soit étanche et conservé intact. De plus, il n'y a aucun résidu de traitement, ce qui assure sa salubrité. Et enfin, dans des conditions de traitement définies spécifiquement, l'aliment n'est pas modifié du point de vue organoleptique et nutritionnel. Ce type de traitement est réalisé au laboratoire de radiotraitement du CNSTN dans lequel nous avons effectué notre projet de fin d'études.

1-1-2. Rayonnements ionisants :

1-1-2-1. Découverte des rayonnements ionisants :

L'histoire de la découverte des rayonnements ionisants remonte à la fin du XIX^{ème} siècle dernier avec l'expérimentation sur la décharge électrique dans les gaz raréfiés et la découverte de la radioactivité naturelle. Elle s'est poursuivie à un rythme accéléré, au cours du siècle suivant, avec la découverte de nouvelles particules fondamentales issues de désintégrations nucléaires produites artificiellement ainsi qu'avec la construction des premiers grands accélérateurs de particules[1].

1-1-2-2. Rayonnements ionisants utilisés :

Les particules et les rayonnements découverts (neutrons, électrons, alpha, bêta, X, gamma) peuvent être manipulés par les physiciens et utilisés pour bombarder des échantillons macroscopiques de matière quelconque et, ainsi, l'explorer, la traiter, l'altérer

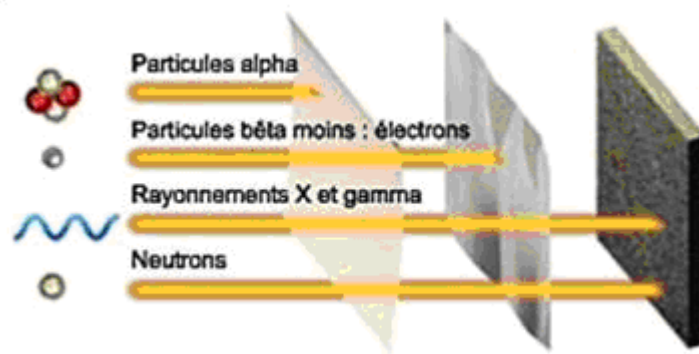


Figure 1 : Rayonnements ionisants

Les natures, les masses, les charges électriques, les vitesses et les fréquences différentes de ces particules et rayonnements leur donnent des propriétés physiques propres, et les lois qui régissent leurs interactions avec la matière irradiée sont très complexes. Les processus de ces interactions dépendent de nombreux paramètres mais se déroulent toujours au niveau corpusculaire, donc microscopique.

1-1-2-2-1. Les électrons :

Utilisés comme agents d'irradiation destinés à ioniser, dans la masse des produits traités, les organismes vivants, les électrons sont produits en faisceaux denses et concentrés par les machines accélératrices ou accélérateurs. Un exemple typique permettant la production des électrons est l'accélérateur du CNSTN, destiné à la radiotraitement des produits médicaux, agricoles, et pharmaceutiques.

Quantitativement ces faisceaux se décrivent et se mesurent en flux c'est-à-dire en nombre d'électrons traversant en 1 seconde une surface de 1 centimètre carré perpendiculaire aux trajectoires.

Ces accélérateurs soumettent les électrons à des différences de potentiel (ou les placent dans des champs électriques) qui leur impriment des vitesses extrêmement élevées et conditionnent ainsi leur pouvoir de pénétration dans l'air et dans les tissus de matière vivante, de même que leur pouvoir d'ionisation des atomes bombardés

.1-1-2-2-2. Les rayons gamma :

Les rayons γ sont très différents des électrons par leur origine, leurs sources, leur utilisation. Mais le processus d'interaction avec le produit traité, bien que différent de celui des électrons, aboutit également à une ionisation des atomes touchés, donc à un transfert d'énergie à la masse irradiée.

Les rayonnements gamma sont émis par des noyaux radioactifs. Pour ioniser les denrées alimentaires, on utilise principalement comme sources de rayonnements les deux radioisotopes suivants, à savoir :

- Le cobalt 60, dont le descendant (nickel 60), issu de sa désintégration β^- , émet, pour se désexciter, deux photons γ successifs de 1.172 MeV et 1.333 MeV. On obtient ce radionucléide, par irradiation neutronique, dans les réacteurs nucléaires, du cobalt 59, seul isotope stable du cobalt. Il convient de signaler particulièrement que l'énergie des γ émis est telle qu'il n'y a pas de radioactivité induite dans la matière irradiée avec une source de cobalt-60. Cette impossibilité représente la première condition à remplir dans le choix d'une source de rayonnements ionisants. Pour la réalisation de ce projet de fin d'étude c'est ce type de source que nous avons utilisé. Elle est une bombe de cobalt -60 utilisé en radio traitement et elle sera présentée en détail dans le chapitre matériel et méthode

–Le césium 137, dont le noyau-fils (baryum 137) provenant de sa désintégration, émet, afin de rejoindre son état fondamentalement stable, un photon γ de 0.662 MeV. On récupère ce radionucléide, au moyen d'une séparation par voie chimique, parmi les nombreux produits de fission des combustibles irradiés dans les centrales électronucléaires. Il présente l'avantage d'avoir une période beaucoup plus longue que celle du cobalt-60, son rayonnement est suffisamment pénétrant pour beaucoup d'applications tout en permettant une protection biologique plus compacte [2].

1-1-3. Les sources de rayonnements

Pour apprécier à leur juste valeur les risques liés aux rayonnements ionisants, il est nécessaire de regarder l'exposition naturelle de l'homme, à laquelle il a toujours été soumis. Tous les organismes vivants y sont adaptés et semblent capables de corriger, jusqu'à un certain degré.

1-1-3-1. Sources naturelles

Les rayonnements ionisants que nous recevons de sources naturelles ont des origines diverses et se répartissent en deux principaux types

Les rayonnements cosmiques

On appelle rayonnement cosmique un flux de particules (principalement des protons) dotées d'une énergie très élevée, de l'ordre du GeV. Il est d'origine solaire ou galactique. Ces protons de haute énergie entrent en collision avec les noyaux des atomes de l'atmosphère et créent des fragments eux-mêmes dotés d'une énergie élevée (protons neutrons, muons, neutrinos, mésons, etc.).

Le débit d'équivalent de dose dû aux rayonnements cosmiques est en moyenne de 0,3 mSv/an au niveau de la mer. Mais il varie considérablement en fonction de l'altitude et de la latitude.

Les éléments radioactifs contenus dans le sol

Nous sommes exposés aux rayonnements dus aux radioéléments présents dans la croûte terrestre. Il existe une cinquantaine de radioéléments naturels dont la plupart font partie des 3 familles naturelles du thorium, de l'uranium

C'est le thorium qui existe en quantité la plus importante (10 ppm en moyenne). On trouve ensuite l'uranium (2 à 3 ppm), puis l'actinium. Sa concentration est de l'ordre de 100 à 1000 Bq/kg de sol. Le débit de dose radioactive absorbée moyen dû à l'ensemble de ces isotopes est d'environ 0,3 mSv/an en France.

Il varie cependant largement en fonction de la composition du sol. L'équivalent de dose reçu en Bretagne ou les Vosges est de 2 à 3 fois supérieures à celui reçu dans le Bassin parisien. Dans certaines régions, comme l'Etat de Kerala sur la côte Sud-Ouest de l'Inde, il atteint même 30 mSv/an.

1-1-3-2. Sources artificielles

Pour chaque habitant, l'exposition annuelle moyenne aux sources artificielles d'irradiation est d'environ 1 mSv. Cette exposition est due essentiellement aux irradiations médicales et les applications industrielles des rayonnements liés aux centrales nucléaires, les usines de traitement du combustible nucléaire usé et les retombées des anciens essais nucléaires.

1-1-3-3. Sources médicales

Il s'agit principalement des radiographies médicales et dentaires qui provoquent une irradiation externe proche de 1 mSv par an (moyenne en France).

Les équivalents de dose délivrés par les différents types d'examens varient considérablement en fonction de la profondeur des organes étudiés et de la dimension du segment de l'organisme concerné. A côté des appareils classiques, sont apparus progressivement des appareils plus perfectionnés (« scanners ») qui, associés à des ordinateurs, permettent de réaliser des images en coupe (tomographies) de l'organisme.

En conclusion l'être humain est soumis aux rayonnements ionisants de différentes origines, naturelle et artificielle. C'est ce dernier qui nous intéresse pour notre projet de fin d'études. Ces rayonnements peuvent interagir avec la matière et induire des effets qui peuvent se traduire par l'apparition du cancer dans le cas où la matière exposée est un tissu biologique et si on dépasse les doses limites données par le comité international de radioprotection. Dans le cas des personnels DATR (directement affecté à des travaux sous rayonnements) la dose efficace maximale admissible est de 20 mSv/an, évaluée sur cinq ans. Pour les publics la DEMA est de 1mSv/an. En ce qui concerne les étudiants cette dose est de 6mSv/an.

Dans ce qui suit nous rappellerons les notions de base de l'interaction de rayonnements ionisants, tel que les photons gamma, avec la matière. Ensuite, nous traiterons l'effet d'irradiation sur le verre de silicate que nous voudrions l'utiliser comme un capteur de radiation (dosimètre) pour les applications industrielles (dose élevée de quelque dizaine de kGy) ou de contrôle (faible dose de quelque centième de Gy).

1-2. Interactions des rayonnements indirectement ionisant avec la matière :

Les photons gamma sont des particules non chargées. Ils n'ont plus de caractère d'interaction obligatoire, c'est-à-dire ils obéissent aux lois de probabilité. On dit que l'on a un caractère d'interaction opposé aux particules chargées, les photons sont des particules indirectement ionisantes parce que le dépôt d'énergie dans la matière se fait par l'intermédiaire des particules secondaires, électrons, mises en mouvement à la suite des interactions primaires. Lorsque les photons pénètrent dans la matière, il se produit des interactions caractérisées par des échanges d'énergies entre le rayonnement et les atomes du milieu. L'étude des

interactions des rayonnements gamma avec la matière met en évidence l'atténuation de faisceau.

1-2-1. Atténuation

Lorsqu'une source émet un rayonnement gamma, cette émission se fait souvent dans toutes les directions de l'espace (ou éventuellement un ensemble de directions privilégiées). En première approximation, on peut considérer cette émission comme isotrope et homogène dans le vide, les photons se propagent sans interaction, donc en ligne droite à partir de la source. Après la traversée d'un matériau d'épaisseur x , le nombre de photons incidents N_0 décroît en exponentielle (figure2).

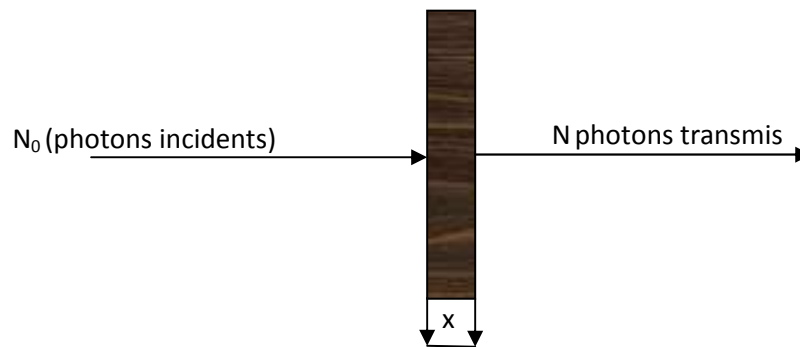


Figure 2 : Atténuation d'un faisceau mono-énergétique de rayons γ

Le nombre de photons incident est transmis sont reliés par suivante ;

$$N = N_0 \cdot e^{-\mu x} \quad (1)$$

μ est le **coefficient d'atténuation linéique**

Cette atténuation est due aux effet photoélectrique, effet Compton et création de paire.

1-2-2. Effet photoélectrique

Il s'agit de l'absorption totale de l'énergie du photon par l'ensemble de l'atome lorsque le photon rencontre un électron très lié de la couche K, L et M (figure3) [3].

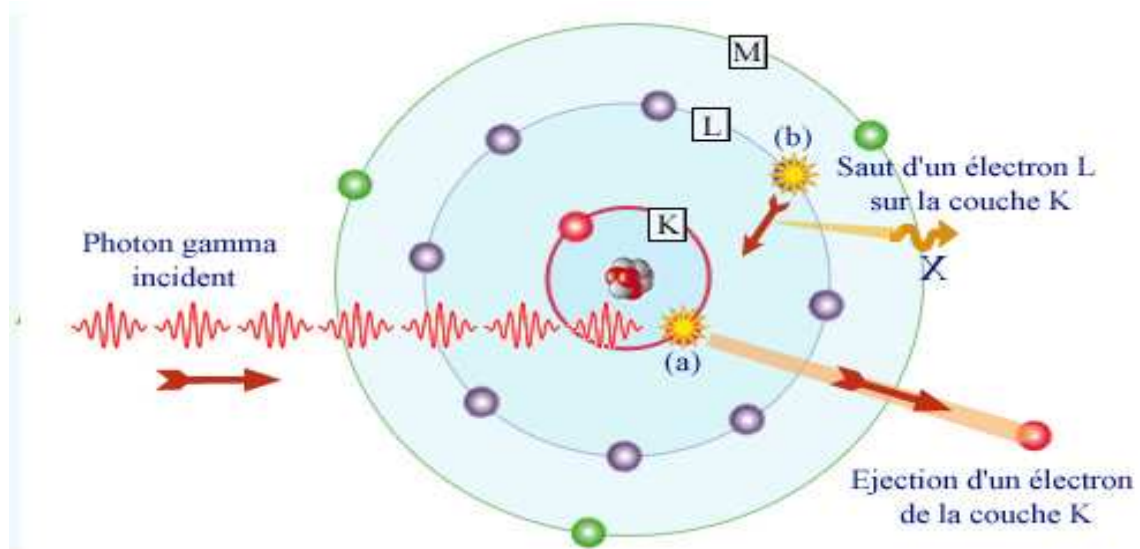


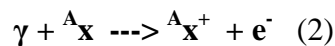
Figure 3: Effet photoélectrique

Cet effet ne peut se produire que si l'énergie E du photon est supérieure à l'énergie de liaison de l'électron qui se trouve alors éjecté avec une énergie cinétique de :

$$W(c) = E_{ph} - W(l)$$

où $W(l)$ est l'énergie de liaison de l'électron éjecté

Symboliquement, cela peut s'exprimer par :



Ceci signifie que l'effet photoélectrique a une probabilité qui augmente très rapidement lorsque le matériau traversé a une densité élevée (Z élevé) et lorsque les photons incidents ont une énergie faible.

1-2-3. Effet Compton

Au cours d'un effet Compton (diffusion incohérente) un photon incident d'énergie h_0 entre en collision avec un électron considéré comme libre.

Au cours de l'interaction, une partie de l'énergie du photon est transmise à l'électron, qui recule, et le reste de l'énergie, h apparaît sous la forme d'un photon diffusé. Symboliquement cela s'exprime par

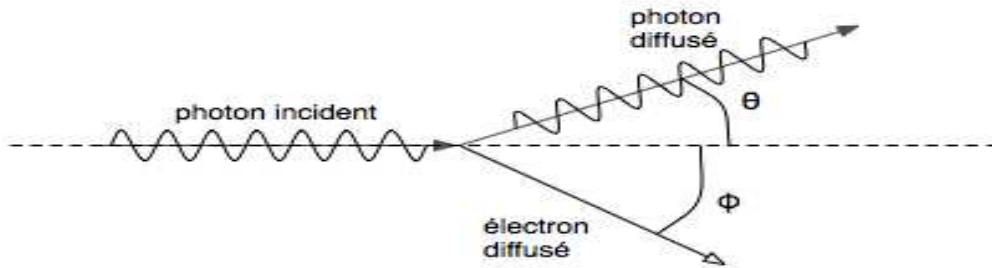
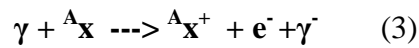


Figure 4 : Diffusion Compton collision d'un photon avec un électron au repos [3]

1-2-4. Création de paire

Il ne faut pas oublier que le rayonnement a disparu pour créer une paire e^+/e^- (figure 5) . Par contre si nous avons un flux intense (beaucoup de photons) de rayons gamma, on peut imaginer que seule une fraction du rayonnement disparaît pour donner naissance à des paires. Mais là encore, la durée de ces dernières est si faible qu'on ne peut les observer directement.

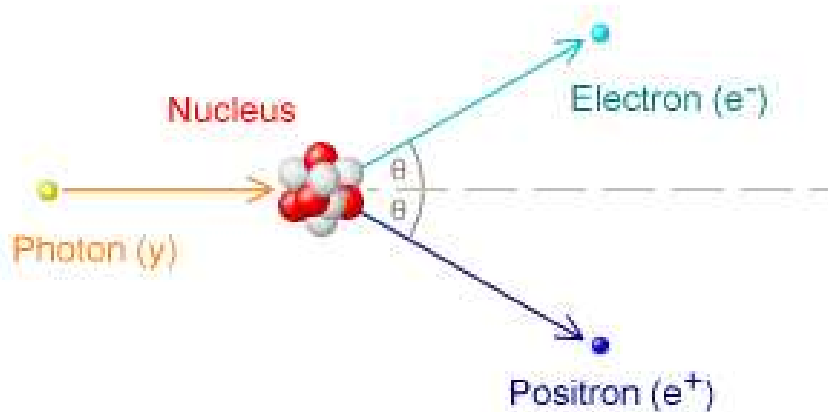


Figure 5 : Création de pair

1-3. Conséquence de l'irradiation

La combinaison de l'effet photoélectrique, effet Compton et création de paires se traduit par excitation et ionisation de la matière.

1-3-1. IONISATION

L'ionisation est l'action qui consiste à enlever ou ajouter des charges à un atome ou une molécule. L'atome - ou la molécule - perdant ou gagnant des charges n'est plus neutre électriquement. Il est alors appelé ion.

Les applications sont nombreuses :

- décontamination alimentaire
- modifications des plastiques
- stérilisation des matériels médicaux
- étude des matériaux

1-3-2. EXCITATION

Les électrons interagissent de manière prépondérante avec les électrons des atomes constituant le milieu traversé.

- Si l'énergie transférée par l'électron incident est supérieure à l'énergie de liaison ($E > 30 \text{ eV}$) d'un électron de l'atome cible, celui-ci est expulsé du cortège et il y a ionisation de l'atome. Les électrons atomiques concernés sont les électrons fortement liés de la couche K.

- Si l'énergie transférée par l'électron incident est exactement égale à la différence entre les énergies de liaison de 2 couches électroniques de l'atome cible, un électron de cet atome saute sur une couche moins liée et il y a excitation. Les électrons atomiques concernés sont les électrons faiblement liés des couches externes.

Les ionisations et les excitations sont à l'origine des lésions biologiques radio-induites. Lorsqu'une cible solide est bombardée par un faisceau d'électrons, ceux-ci sont freinés et déviés par le champ électrique des noyaux de la cible. Or, selon les équations de Maxwell, toute charge dont la vitesse varie, en valeur absolue ou en direction, rayonne.

1-4. Abondance relative des effets

On se basant sur la figure..., on peut remarquer que l'effet photoélectrique est prédominant pour les photons de faible énergie alors c'est l'effet de matérialisation qui l'emporte pour les photons de haute énergie. Pour les photons d'énergie moyenne c'est l'effet Compton qui emporte.

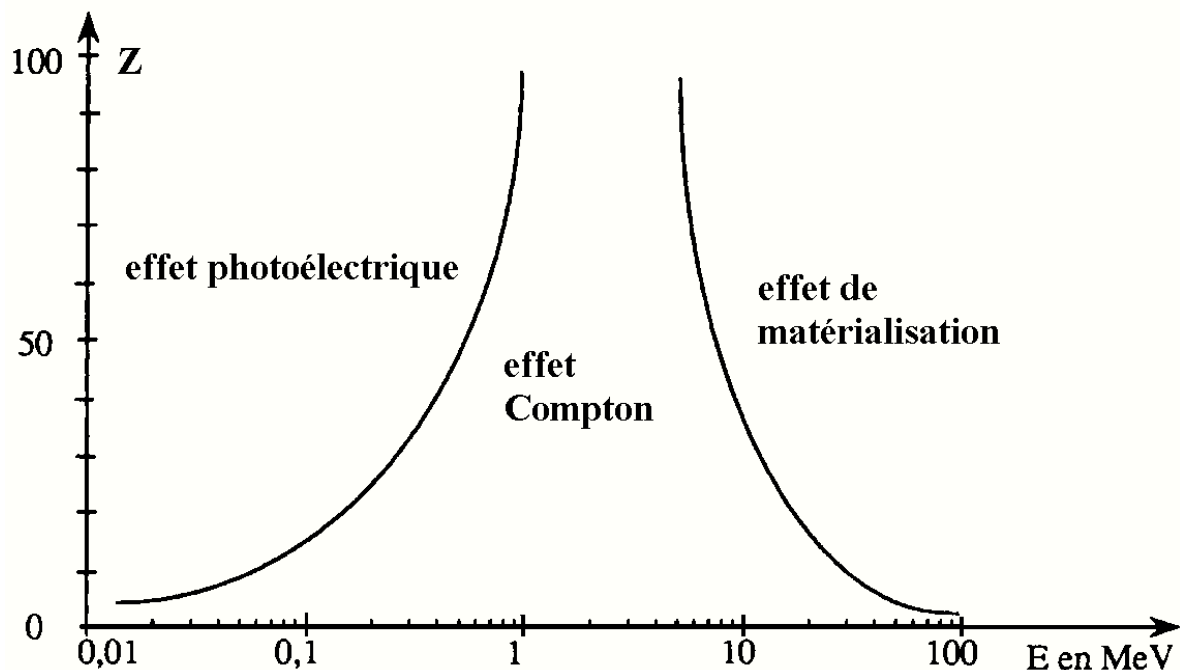


Figure 6 : Importance relative des trois types majeurs d'interactions photon-matière [3]

1-5. Action de rayonnement sur le verre de silicate

Défauts d'irradiation dans le verre

Nous allons présenter, à partir de la littérature, la nature et les procédés de formation des différents défauts créés lors d'une irradiation et le rôle majeur des impuretés dans la silice amorphe.

L'ensemble de ces résultats bibliographiques, acquis majoritairement sur α -SiO₂, peut nous donner un point de départ pour comprendre la réponse des verres de silicate aux irradiations gamma, influence des impuretés sur la réponse de ces verres à une irradiation (nature et concentration des défauts créés, stabilisation possible de ces défauts au voisinage des impuretés, transfert de charge sur les impuretés, diffusion des impuretés).

Nature des principaux défauts d'irradiation

Centre	défauts	précurseur
STH	$\equiv \text{Si-O}^+-\text{Si} \equiv$	$\equiv \text{Si-O-Si} \equiv$
Paires de Frenkel	$\equiv \text{Si-Si} \equiv$ $\equiv \text{Si-O-O-Si} \equiv$	Excitons et $\equiv \text{Si-O-Si} \equiv$
E'γ	$\equiv \text{Si} \quad \text{Si} \equiv$ Si° $\equiv \text{Si} \quad \text{Si} \equiv$	$\equiv \text{Si} \quad \text{Si} \equiv$ Si $\equiv \text{Si} \quad \text{Si} \equiv$
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	$\equiv \text{Si-O}^\circ$	$\equiv \text{Si-OH}$ ($\equiv \text{Si-O-Si} \equiv$) [*]
PR	$\equiv \text{Si-O-O}^\circ$	$\equiv \text{Si}^\circ$ $\equiv \text{Si-O-O-Si} \equiv$

La notation +Si représente un atome de silicium lié à 3 voisins oxygènes, le symbole ° est utilisé pour un électron non apparié.

Tableau 1 : Nature des différents défauts induits par irradiation dans a-SiO₂.^[4]

Le centre NBOHC

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 $\alpha\text{-SiO}_2$ irradié. La caractérisation de la nature et de l'environnement autour de ce centre a été effectuée par RPE. Ce centre paramagnétique est analysé comme un trou piégé sur un orbitale 2p d'un oxygène non pontant du verre et est noté Si-O° . 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}O ($I=5/2$, abondance 0.038%) [5].

Le centre peroxyde radicalaire (PR)

Le centre peroxyde radicalaire est formé à partir d'un oxygène piégé en position interstitielle dans $\alpha\text{-SiO}_2$ 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 Lande suivantes : $g_1=2.0014$; $g_2=2.0074$ et $g_3=2.067$. 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_2 dissoute [5].

Les différents centres 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. 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 SiO_3^{3-} .

Conclusion

Au cours de ce chapitre nous avons vu les différents types de rayonnements ionisants et leur origine. En suite nous avons distingué deux types de rayonnement qui sont les rayonnements directement ionisants (cas des électrons, proton...) et les rayonnements indirectement ionisants cas des photons. L'action de ces rayonnements, en particulier les photons, sur les matériaux se traduit pour leur ionisation et leur excitation par le biais des trois processus physiques qui sont l'effet photoélectrique, effet Compton et création de pair. Ces effets se

traduisent sur le verre de silicate par la création de trois types de défauts qui sont : Le centre NBOHC, Les centres E', le centre peroxyde radicalaire (PR).

Pour quantifier l'action des rayonnements nous avons besoin de la dosimétrie, c'est-à-dire la mesure de l'exposition aux radiations ionisantes. En application, elle a pour objet de mesurer au mieux les dépôts d'énergie en un lieu donné, cas des irradiations industrielles dont l'objectif est la stérilisation et désinfection. En irradiation médicale (radiothérapie, curiethérapie,...), elle a pour objet de fournir une estimation de l'équivalent de dose et de dose efficace. Etant donné la grande variété des situations d'irradiation et la large variété des rayonnements, ceux-ci a conduit à une grande diversité de détecteurs qui doivent en outre s'adapter régulièrement aux changements des limites réglementaires (c'est parfois même leurs améliorations qui permettent de définir de nouvelles limites). Dans ce cadre nous allons développer un nouveau type de dosimètre à base de verre de silicate qui pourrait être utilisé en irradiation industrielle ou médicale. Avant de présenter les travaux réalisés nous abordons au chapitre qui suit les notions de base de la dosimétrie qui permet de quantifier les effets d'irradiation sur la matière.

Chapitre 2 :

Dosimétrie de rayonnement ionisant

On entend par dosimétrie, la mesure de dose, au moyen d'un capteur dont la réponse au rayonnement qu'il absorbe est mesurable et reproductible. Ainsi, la dosimétrie a pour but de déterminer la quantité d'énergie absorbée par la matière irradiée.

2-1. Grandeurs et unités dosimétriques :

2-1-1. Dose absorbée :

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

$$D = \frac{d\bar{\mathcal{E}}}{dm} \quad (4)$$

2-1-2. 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 :

$$\dot{D} = \frac{dD}{dt} \quad (5)$$

Grandeur	Unité SI	Symbol e	Nom spécial de l'unité SI	Symbole du nom spécial	Relation entre l'unité SI et l'ancienne unité spéciale
Dose absorbée	Joule par kilogramme	$J.kg^{-1}$	Gray	Gy	$1Gy = 100 \text{ rad}$
Débit de dose absorbée	Joule par kilogramme seconde	$J.kg^{-1}.s^{-1}$	Grau par seconde	$Gy.s^{-1}$	$1 Gy s^{-1} = 100 \text{ rad. s}^{-1}$
Activité	Nombre de désintégration par seconde	s^{-1}	becquerel	Bq	$1 Bq = \frac{10^{-30}}{3,7} Ci$

Tableau 2: grandeurs, unités et symboles de rayonnements

2-1-3. Systèmes dosimétriques :

La mesure de la dose absorbée nécessite l'utilisation d'un système dosimétrique qui se comporte non seulement des dosimètres physiques ou chimique bien établis mais également de l'instrument qui mesure l'effet induit par le rayonnement dans le matériau du dosimètre.

2-1-3-1. Classification des systèmes dosimétriques :

Les systèmes dosimétriques peuvent classés en deux classes principales selon leurs qualités métrologiques : systèmes dosimétriques primaires et secondaires.

2-1-3-1-1. Systèmes dosimétriques primaires :

Ces dosimètres sont utilisables pour des applications spécifiques telles que les étalonnages des champs de rayonnements γ ou électrons, ou pour des utilisations plus routinières dans le traitement ionisant par faisceaux d'électrons de forte énergie.

Parmi ces systèmes, la calorimétrie et l'ionométrie sont les plus utilisés.

2-1-3-1-2. Systèmes dosimétriques secondaires :

Les dosimètres secondaires (nécessitant un étalonnage) faisant partie principalement de la famille des dosimètres à méthode chimique, sont généralement plus faciles à mettre en œuvre. Parmi ceux-ci, les systèmes dosimétriques de référence (grande précision, stabilité, reproductibilité) fournis et analysés par les laboratoires de référence, sont utilisés pour l'étalonnage de champs de rayonnements [6].

Des exemples de systèmes dosimétriques de référence sont : le dosimètre de Fricke, Dichromate (systèmes dosimétriques chimiques liquides) ou encore l'alanine (système solide). Les systèmes dosimétriques secondaires peuvent être classés en trois classes principales selon leurs qualités relatives et leurs domaines d'application.

a-Système de référence

Le système de référence doit servir à l'étalonnage des systèmes de routine dans les faisceaux de l'utilisateur et à l'étalonnage initial des faisceaux produits par de nouveaux appareils. L'instrument de référence doit, pour être considéré comme tel, répondre à plusieurs critères : Il doit donner une réponse identique d'une irradiation à la suivante au cours de plusieurs irradiations successives faites dans les mêmes conditions dans un faisceau caractérisé par un débit de dose constant : respectabilité de réponse.

La même réponse de l'instrument de référence doit être obtenue dans ces mêmes conditions d'irradiation, les mesures étant rapportés au même débit de dose : reproductibilité de réponse.

b- Système de transfert

Le dosimètre de transfert est suffisamment précis et stable. Il est destiné à établir la traçabilité entre un laboratoire national de référence et une installation d'irradiation. Il doit être étalonné par rapport à un étalon ou un dosimètre de référence.

c- Système de routine

Les exigences requises pour les instruments utilisés en routine dépendent de leur fonction.

- Si le dosimètre de routine est utilisé pour la mesure des doses absorbées de référence, il doit présenter les mêmes qualités que le dosimètre de référence et être étalonné par rapport à ce dernier dans les faisceaux de l'utilisateur.

- Si le dosimètre de routine est utilisé pour des mesures relatives de dose, il peut présenter des qualités métrologiques moindres que celles exigées pour l'instrument de référence. Les capteurs usuellement employés dans ce but sont les chambres d'ionisation, les semi-conducteurs, les dosimètres thermoluminescences, les films radiographiques. Les systèmes dosimétriques utilisés en routine dans l'industrie sont principalement des systèmes solides à absorption optique (PMMA...).

Le choix d'un tel outil routinier de mesure de dose est bien sûr conditionné par la gamme de lecture du dosimètre, la stabilité et la reproductibilité de la mesure, mais également par la simplicité de la mise en œuvre et surtout par le coût d'utilisation (coût du dosimètre, de l'instrument d'analyse...)

2-1-3-2. Principaux types de dosimètres :

Il est possible de déterminer la dose absorbée lors d'une exposition à un rayonnement déterminé. On utilise comme dosimètres principalement les dispositifs suivants :

2-1-3-2-1. Systèmes dosimétriques physiques :

a- Calorimétrie

On utilise le fait qu'une grande partie de l'énergie d'ionisation et d'excitation se dégrade finalement en chaleur, les transformations chimiques ou les changements physiques ne présentant en général que quelques %. Dans certains milieux absorbants, tels que le graphite ou les métaux, l'énergie localement déposée est dissipée entièrement en chaleur et ce pour beaucoup de rayonnements ionisants dans un large domaine d'énergie[7]. La calorimétrie constitue ainsi une méthode absolue pour déterminer la dose absorbée à partir des mesures relativement simples de température et de capacités calorifiques.

Cette méthode permet en pratique l'étalonnage de champ de rayonnement et est surtout utilisée pour des contrôles quotidiens de traitement ionisant par faisceaux d'électron.

b- Ionométrie :

Principale méthode de base avec la calorimétrie. Son principe est le suivant : Un détecteur à ionisation comporte deux électrodes polarisées délimitant un volume gazeux irradié par une source de rayonnements ionisants qui peut être externe ou plus récemment interne. Les ions positifs et les électrons sont collectés sous l'action du champ électrique créé entre ces électrodes reliées à un circuit RC qui enregistre un courant ou une impulsion. La collecte de ces ions est en concurrence avec des processus de recombinaison d'ions de signes contraires avant qu'ils atteignent les électrodes ou de multiplications ioniques par accélération des ions primaires dans des champs électriques suffisamment intenses. Le nombre de charges collectées varie en fonction de la tension inter électrode ; le régime de fonctionnement en chambre d'ionisation correspond à l'obtention d'un premier courant de saturation résultant de la collecte de tous les ions primaires en absence des effets de recombinaison et de multiplication ioniques [7].

c- Chambre d'ionisation :

Les chambres d'ionisation mesurent le nombre de charges créées dans l'air par le passage du rayonnement. En dosimétrie photonique, elles mesurent l'exposition (ou le débit d'exposition) du faisceau, si l'équilibre électronique est réalisé

. d- Films dosimètres :

Ce sont les plus utilisés des dosimètres pour la radioprotection individuelle. Leur port est obligatoire pour les personnes qui travaillent dans un service de radiologie, de radiothérapie ou de médecine nucléaire. Une partie du film est équipée d'un cache qui intercepte les rayons et permet de ne mesurer que la dose d'exposition liée aux photons X ou γ ; la partie non cachée mesure la dose globale X et γ . Tous les mois, le film est développé et son noircissement permet de connaître la dose absorbée par comparaison à une gamme étalon. Pratique et économique, ces dosimètres ont l'avantage de fournir un document conservable.

e- Dosimètres thermoluminescences :

Ces dosimètres sont utilisés soit comme dosimètres de contact, pour la protection individuelle des personnes manipulant substances radioactives, soit comme dosimètres individuels « badge », soit encore en radiothérapie, pour contrôler les doses délivrées aux malades.

C'est celle technique qu'on utilise par la caractérisation du verre. Nous allons focaliser cette étude théorique sur la thermoluminescence.

La Thermoluminescence :

Dès 1895, Weidman et Schmidt ont découvert que certains minéraux, après irradiation par des rayons cathodiques, émettaient une lumière intense quand ils étaient placés dans un espace obscur.

Ils employaient comme matériau du fluor, du magnésium ou du calcium activé, qui est encore utilisé en dosimétrie à l'état solide (Solide State Dosimétrie).

Les premières applications de la TL ont été réalisées en 1953, quand Daniels a établi la liaison entre la TL et l'âge de poteries datant de l'âge de pierre.

L'intérêt de l'utilisation de la TL comme mesure du rayonnement radioactif est intervenu ultérieurement. Beaucoup de matériaux ont été étudiés dans ce but afin de déterminer leur utilité, ce qui fait qu'on connaît actuellement plus de 3 000 sortes de matériaux TL.

Définitions :

Luminescence :

Le phénomène de luminescence est très ancien et son explication a préoccupé l'homme depuis l'antiquité.

L'étude systématique du phénomène de luminescence date du milieu du XIXe siècle et ses applications en général, ainsi que celles de la thermoluminescence en particulier, ne sont intervenues qu'au cours des trente à quarante dernières années[8].

La luminescence intervient sous différentes formes:

Phosphorescence :

Correspond à la lumière émise par certains phosphores après qu'ils ont été irradiés par une source lumineuse et sont placés dans un environnement obscur. Le fonctionnement des aiguilles d'une montre et des jouets lumineux est basé sur ce principe[8].

Fluorescence :

L'effet est le même que pour la phosphorescence, mais la durée de l'émission ultérieure de lumière ne dure que quelque 100 nanosecondes. Du fait que le rayonnement UV ou IR est transformé en lumière visible, cette technique est employée pour la détection de ces rayonnements [8].

Principe de la thermoluminescence :

La thermoluminescence (TL) est un phénomène physique qui se traduit par la propriété qu'ont certains cristaux d'émettre de la lumière lorsqu'on les chauffe, à condition qu'ils aient été au préalable soumis à une irradiation naturelle ou artificielle. Cette luminescence ne se produit que si le chauffage a été précédé d'une irradiation due à des rayonnements ionisants, par exemple l'exposition à la radioactivité naturelle pendant des milliers d'années.

Depuis sa cuisson, une céramique accumule une dose archéologique due à l'irradiation naturelle. La recuisson en laboratoire d'un prélèvement en poudre permet de mesurer la durée

d'irradiation à partir de la quantité de lumière émise. Si l'échantillon est chauffé une deuxième fois il n'émettra plus de lumière à moins d'avoir reçu une nouvelle dose d'irradiation entre temps [9].

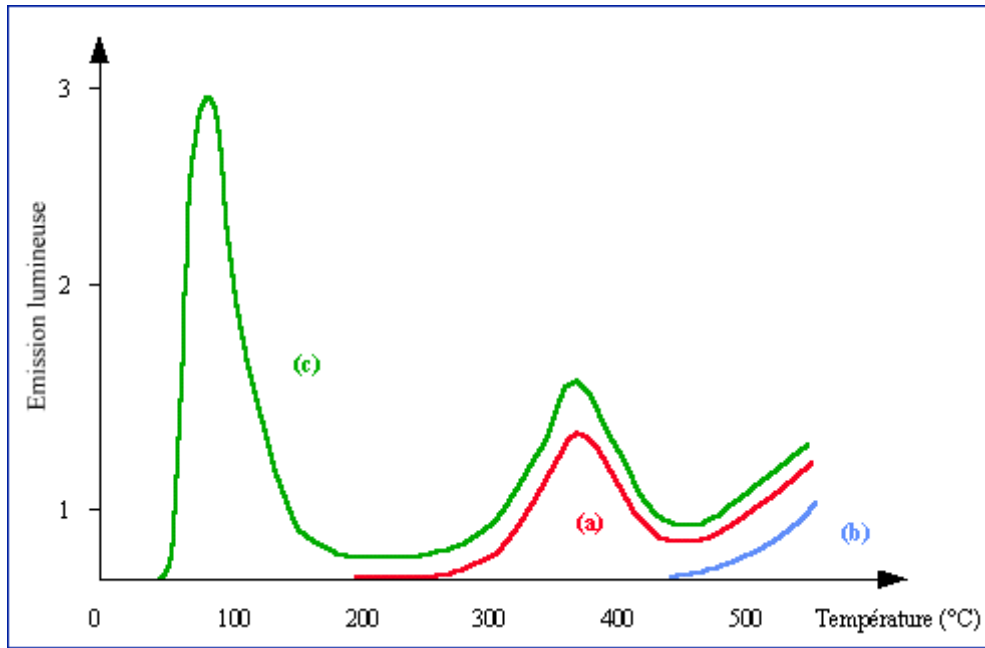


Figure 7 : Effet de la température sur la libération des électrons

La TL s'explique par la structure imparfaite des cristaux qui contiennent toujours en nombre élevé des défauts, qu'il s'agisse de défauts de construction, tels que des lacunes ou des dislocations, ou de la présence d'atomes étrangers à la composition chimique de base (impuretés). L'énergie reçue par les électrons au cours de l'irradiation provient de la désintégration des éléments radioactifs (uranium 238, thorium 232 et potassium 40) contenus dans le matériau (ex. la terre cuite) et dans son environnement (ex. milieu d'enfouissement ou musée) ce qui modifie leurs niveaux énergétiques. En augmentant ensuite la température du cristal, les électrons sont libérés et ont la possibilité de revenir dans leur position initiale en perdant de l'énergie sous forme de photons (luminescence).

Le phénomène est souvent décrit par un schéma de bandes :

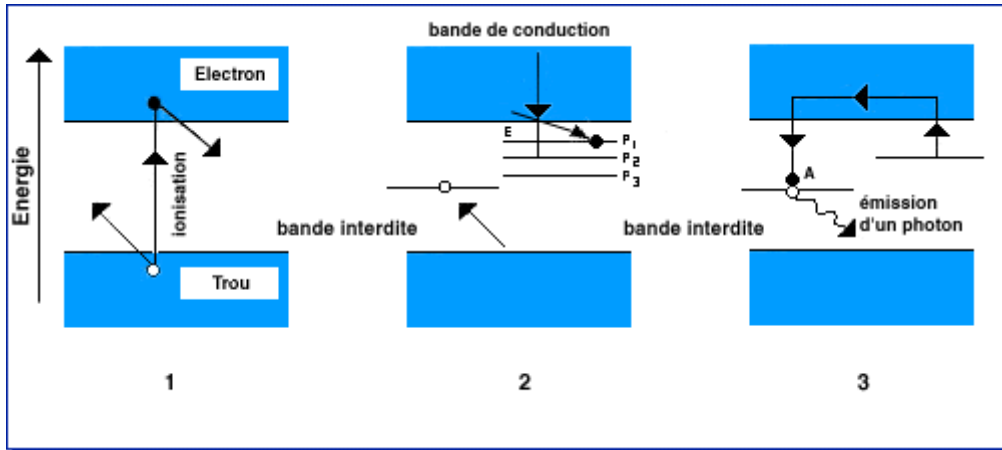


Figure 8 : schéma de bandes

1. l'ionisation par rayonnement libère un trou et un électron qui est projeté dans le continuum énergétique de la bande de conduction
2. l'électron et le trou sont capturés par des impuretés (pièges) du minéral
3. le minéral chauffé libère l'électron ; ce dernier se recombine au trou en A, ce qui entraîne l'émission d'un photon.

Diverses propriétés des solides peuvent être expliquées par le modèle des niveaux d'énergie. Dans ce modèle, le niveau énergétique des électrons de la couche la plus extérieure se divise en trois états (zone de conductivité, zone de valence et zone interdite).

A l'état normal (par exemple un isolant à température ambiante), tous les électrons de la couche extérieure se trouvent dans la zone de valence. En absorbant de l'énergie (par exemple de la chaleur), des électrons peuvent être amenés dans la zone de conductivité et ainsi rendre le matériau électriquement conducteur. Si l'alimentation en énergie est supprimée, les électrons retombent dans la zone de valence en émettant de l'énergie sous forme de photons.

Si l'arrangement parfait d'un réseau cristallin est dérangé (par addition d'impuretés), il est possible de créer des niveaux d'énergie supplémentaires pour les porteurs d'énergie dans la

zone interdite. Un faible apport d'énergie peut alors porter un électron dans ce niveau, comme s'il était pris dans un "piège".

Les matériaux thermo luminescents sont des isolants qui possèdent un ou plusieurs niveaux piège dans la bande interdite. Suite à l'irradiation (création de paires électron-trou), une certaine quantité de charges peuvent rester piégées. Ce principe est illustré par la figure

Lorsque pendant l'irradiation un matériau isolant émet de la lumière, on dit qu'il est fluorescent. La constante de temps qui caractérise ce phénomène est indépendant de la température T de l'échantillon. Par contre, dans le cas d'un matériau isolant préalablement irradié, on dira qu'il est thermo luminescent (TL) s'il est nécessaire de le chauffer pour qu'il émette de la lumière. Quand on irradie un matériau TL, il y a piégeage d'électrons ou de trous sur des niveaux de la bande de conduction (BC) (pour les niveaux « piège à électrons ») ou de la bande de valence (BV) (pour les niveaux « piège à trous »). L'énergie thermique apportée par le chauffage de l'échantillon appelée énergie de stimulation permet de dé piégeage des électrons vers la BC et des trous vers la BV. Une fois libérés, les électrons ou les trous ont trois possibilités : ils peuvent être repiégés sur des pièges à électrons (ou à trous), se recombiner directement de manière radiative ou non-radiative avec un trou (électron) de la bande de valence (conduction) ou encore se recombiner radiativement avec un centre de recombinaison luminescent. La recombinaison directe électron-trou à travers la bande interdite donne un photon d'énergie supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite qui a donc une forte probabilité d'être auto-absorbé. De plus une partie des transitions directes est non radiative, il y a donc une faible probabilité d'observer une émission de lumière provenant de ce mécanisme.

Par addition d'énergie, l'électron "prisonnier" peut être porté jusqu'à la zone de conductivité. De la zone de conductivité, il peut retomber dans la zone de valence en émettant un photon de lumière, donnant lieu à de la thermoluminescence.

Considérons un cristal dont les niveaux d'énergies se répartissent en bandes parmi lesquelles les deux plus importantes sont la bande de valence (bande de plus haute énergie totalement remplie) et la bande de conduction (bande de plus basse énergie totalement vide).

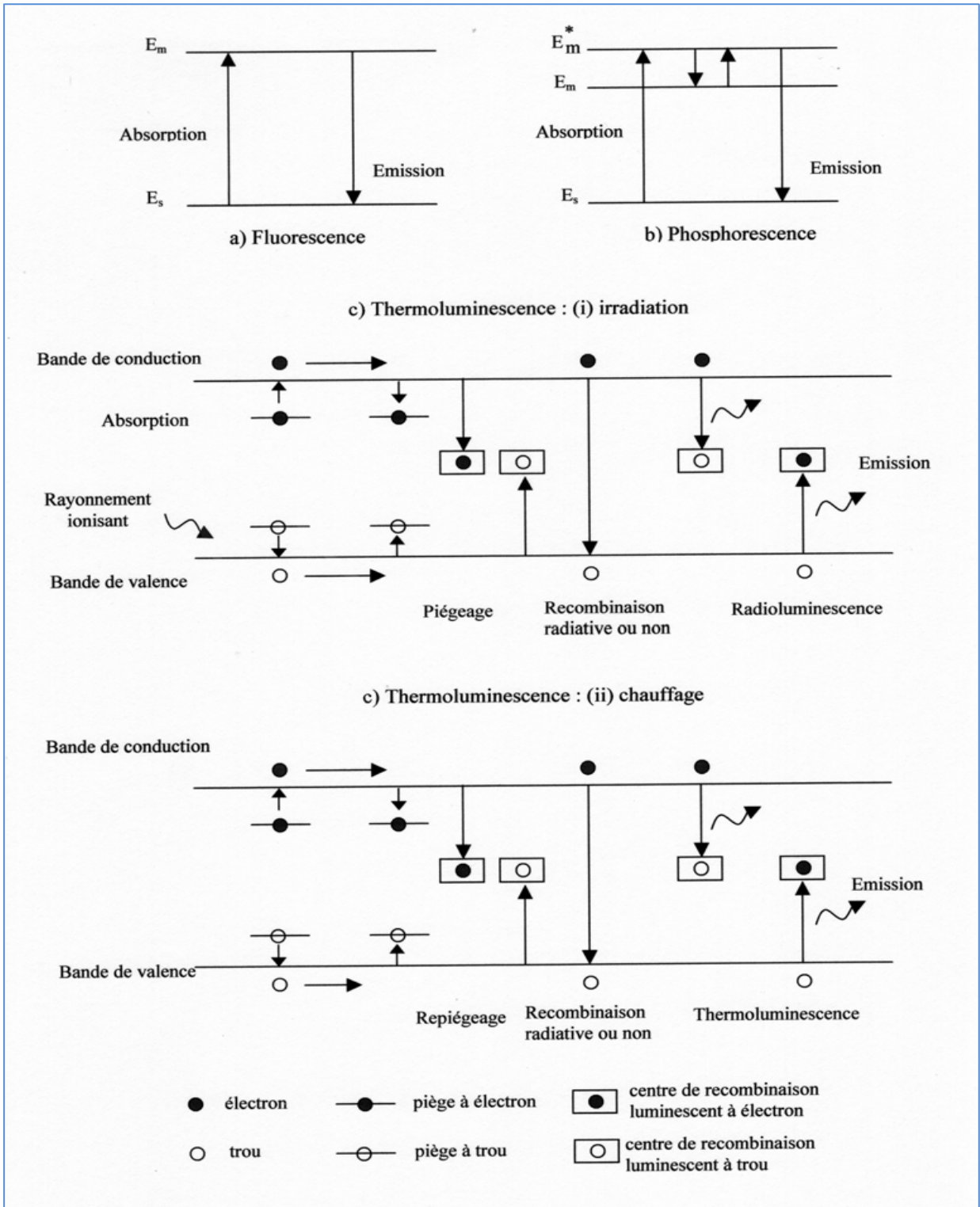


Figure 9 : Principe de la thermoluminescence

Lors d'un chauffage à température linéairement croissante $T = q t + T_0$ où q est la vitesse de chauffe, t le temps et T_0 la température de départ, on obtient une évolution de l'intensité de l'émission lumineuse que l'on appelle «thermogramme» ou « glow curve». L'allure du thermogramme est une signature du produit thermoluminescent. Pour un produit TL donné, l'allure du thermogramme évoluera également avec la nature et le TEL de la particule ionisante.

L'émission de la thermoluminescence s'effectue par « bouffées» correspondant à des pics d'émission au fur et à mesure que la température croît. Ceci est dû au fait que la probabilité d'extraction (loi de Boltzmann) croît avec la température et que simultanément, le réservoir d'électrons que constituent les pièges, se vide. Le maximum du pic d'émission correspond donc au moment où le nombre d'électrons qui quittent les pièges passe par un maximum. L'équation différentielle la plus simple qui décrit ce phénomène, est l'équation de Randall et Wilkins (hypothèse d'une désexcitation du 1er ordre).

Conclusion

Pour la mesure de la dose, il existe une grande variété de dosimètres que nous avons vu au cours de ce chapitre. Le choix de chaque type de dosimètre dépend de la gamme de dose à mesurer et du type de particule. Pour la mesure de la dose des photons gamma, notre choix s'est porté sur le verre car il présente une grande sensibilité aux photons gamma. En effet l'exposition du verre sous rayonnement a pour effet de changer sa couleur. Nous présenterons au chapitre 3 le verre de silicate utilisé ainsi que la façon de son dopage. Ce dopage vise à améliorer la réponse du verre aux radiations ionisantes.

Le verre

3-1. Définition du verre :

Corps solide, transparent, obtenu par la fusion du sable mêlé de chaux et de potasse ou de soude.

Il existe de nombreuses catégories de verre définies par des verriers ou par des scientifiques. Pour les verriers, c'est un solide altérable par les agents atmosphériques et renfermant plus de 60% de silice. Pour les scientifiques, c'est une substance amorphe, présentant l'état solide ou de liquide surfondu, transparent, translucide ou opaque, sonore, doué d'une cassure brillante et pouvant passer par toutes les phases de l'état pâteux par élévation de température.

Description de la molécule de silice :

Chaque atome de silicium est placé au centre d'un tétraèdre et lié à quatre atomes d'oxygène. Ces tétraèdres sont liés ensemble par le sommet de telle sorte que chaque atome d'oxygène est lié à deux atomes de silicium. Le verre, à l'état pur, est du bioxyde de silicium.

L'état vitreux :

L'état vitreux est observé dans une matière si ses molécules sont toutes identiques tandis que leur distribution est désordonnée.

Le passage de l'état vitreux à l'état cristallisé:

La dévitrification du verre peut apparaître sous certaines conditions. L'état vitreux disparaît en même temps que sa structure s'organise, se cristallise. Le verre perd sa solidité et sa transparence.

La viscosité :

Les molécules sont liées ensemble et possèdent un degré de liberté pour se déplacer les unes par rapport aux autres : ceci s'appelle la viscosité. A savoir que le verre même fortement chauffé n'est jamais fluide, il devient progressivement malléable, puis de 1000° à 1400°C, il devient visqueux.

3-2. Les propriétés du verre :

Le verre est la seule matière minérale solide que l'on puisse produire à des dimensions et sous des formes quelconques tout en conservant sa transparence.

3-2-1. Propriétés physiques :

- La transparence : mais il peut être opaque ou opalescent.
- La dureté : seuls les diamants et le carbure de tungstène le rayent. Le verre le plus dur est le verre de Bohême et le cristal est le plus tendre.
- La densité : elle dépend des composants ; elle est d'environ 2,5. Cela signifie qu'un mètre cube pèse environ deux tonnes et demie ou qu'une feuille d'un mètre carré et d'un millimètre d'épaisseur pèse 2,5 kg.
- La résistance et l'élasticité : la cassure du verre est liée à sa flexion et à sa résistance au choc. Il casse là où le métal se tord. Contrairement, sa résistance à la compression est importante : il faut une pression de 10 tonnes pour briser un centimètre cube de verre.
- L'imputrescibilité : il ne se putréfie pas.
- L'imperméabilité : elle est extrêmement grande mais le verre reste poreux pour certains liquides comme le kérosène ; on dit « qu'il sue ».

3-2-2. Propriétés thermiques :

- -La dilatation : c'est un très mauvais conducteur de chaleur. Il se brise s'il subit un brusque changement de température car les différentes parties du verre ne se réchauffent pas en même temps. Son coefficient de dilatation est faible, ce qui lui

-
- confère de nombreuses applications : il sert d'isolant thermique (laine de verre). On retrouve presque les mêmes coefficients que certains métaux d'où l'exécution de soudures verre-métal. Ce coefficient varie selon la composition.
 - La conductivité : il est mauvais conducteur (environ 500 fois moins que le cuivre); on l'utilise comme isolant électrique. C'est aussi un bon isolant acoustique suivant l'épaisseur de la feuille. Ceci n'est pas le cas à chaud car il devient conducteur à partir de 250°C.
 - Il est ininflammable et incombustible.

3-2-3. Propriétés chimiques:

- L'action de l'eau : l'eau agit sur les silicates qui, en se décomposant, forment un dépôt en surface qui devient peu à peu opaque ; le verre perd de sa transparence.
- L'action de l'air : les silicates alcalins se combinent avec l'acide carbonique contenu dans l'air ce que donne un dépôt blanchâtre à la surface du verre.
- L'action de la lumière : exposés aux ultraviolets, certains verres se colorent ou se décolorent.
- L'action des acides : ils décomposent la silice, le plus rapide est l'acide fluorhydrique qui permet de graver en profondeur le verre plaqué. Le verre peut donc être dissout.

3-3. La composition du verre :

Certains éléments comme le silicium et le bore peuvent former un verre par leur seule combinaison avec de l'oxygène et par élévation à une très haute température. Ces oxydes sont appelés oxydes formateurs car ils forment le squelette du verre. On les combine avec d'autres éléments dits « modificateurs » qui sont :

- Les fondants qui abaissent la température de fusion des oxydes formateurs (silice = 1730°C).
- Les stabilisants qui modifient les propriétés physiques du verre atténuées par l'adjonction du fondant.

3-3-1. Les oxydes formateurs (les vitrifiant) :

- La silice: (dioxyde de silicium SiO_2)

C'est le composant principal du verre qui représente environ 70% de la masse. Elle est l'élément formateur de réseau. Si l'on augmente sa quantité, on augmente la dureté du verre. Son point de fusion est à 1730°C . Elle entre dans la fabrication sous forme de sable dont les plus purs en contiennent 99,5 % (les sables quartzeux). Le sable de Fontainebleau, du fait de sa qualité, est très recherché pour la fabrication de verres d'optique et de cristal. Plus le pourcentage de silice est élevé et plus le coefficient de dilatation est faible ; donc, plus le verre est résistant.

- L'anhydride borique : (le bore ou borax anhydre B_2O_3)
Il diminue le coefficient de dilatation et améliore la résistance aux chocs thermiques ; il est aussi plus résistant à l'eau. Son point de fusion est à 2300°C . Il sert pour le travail de laboratoire (verre thermorésistant comme le Pyrex). Il possède aussi les propriétés d'un fondant.
- L'anhydride phosphorique : (le phosphore P_2O_5)
Employé dans le domaine de l'optique. La principale source au Moyen Age est les cendres de bois.

3-3-2. Les stabilisants : (oxydes alcalino-terreux)

L'introduction d'un oxyde alcalin (fondant) a provoqué la rupture d'une liaison Si - O et l'apparition d'un oxygène "non pontant". Ceci a pour effet de fragiliser le réseau et d'augmenter la solubilité à l'eau.

- L'oxyde de calcium (CaO) : se trouve sous forme de chaux (qui est le stabilisant le plus employé) ou de dolomie (lorsque le verre doit contenir de la magnésie). Il augmente la résistance chimique du verre, son éclat et diminue sa solubilité, mais en excès il provoque une dévitrification. Il était utilisé au moyen âge pour les verres sodiques.
- L'oxyde de zinc (ZnO) : Il augmente l'éclat et l'élasticité.
- L'oxyde de fer (Fe_2O_3) : (c'est un stabilisant et un colorant) souvent contenu dans les roches naturelles, il donne une teinte verdâtre. Il faut donc procéder à une décoloration de cette teinte. Pour cela, on peut ajouter du bioxyde de manganèse (MnO_2) (savon des verriers).

-
- L'oxyde de plomb (PbO) : entre dans la composition du cristal. Il abaisse également le point de fusion en stabilisant la composition. Il rend le verre plus éclatant tout en lui conférant une légère teinte jaunâtre, il est plus agréable à couper et à travailler. En dosimétrie de routine, les dosimètres les plus couramment utilisés sont les des capteurs à base de polyester ou poly méta-acrylate de méthyle. L'ionisation provoque une augmentation de leur opacité et modifie leur couleur. La lecture est faite par mesure de la densité optique à l'aide d'un spectrophotomètre.

3-4. principe de dopage (échange ionique)

L'échange d'ions est un procédé dans lequel les ions d'une certaine charge contenus dans une solution (par exemple des cations) sont éliminés de cette solution par adsorption sur un matériau solide (l'échangeur d'ions), pour être remplacés par une quantité équivalente d'autres ions de même charge émis par le solide. Les ions de charge opposée ne sont pas affectés.

L'échange d'ions est à la base d'un grand nombre de procédés chimiques qui peuvent se classer en trois catégories principales : substitution, séparation et élimination.

- **Substitution** : Un ion noble (par exemple le cuivre) est récupéré dans la solution et remplacé par un autre sans valeur. De façon analogue, un ion nocif (par exemple un cyanure) est retiré de la solution et remplacé par un autre inoffensif.

- **Séparation** : Une solution contenant un certain nombre d'ions différents (par exemple Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , tous sous forme de chlorures) est passée au travers d'une colonne de billes de résine. Les ions sont séparés et émergent par ordre croissant d'affinité pour la résine.

- **Élimination** : En utilisant une combinaison de résine échangeuse de cations (sous forme H^+) et de résine échangeuse d'anions (sous forme OH^-), tous les ions sont enlevés et remplacés par de l'eau (H^+OH^-). La solution est ainsi déminéralisée. Ceci est en réalité une variante particulière de la substitution.

On a utilisé la technique de l'échange ionique pour le dopage du verre.

Matériels et méthodes expérimentales

Au cours de ce chapitre nous présenterons les différents appareils et échantillons du verre que nous avons utilisés pour la réalisation du travail. Ils sont

1. Une source d'irradiation au cobalt-60
2. Un spectromètre par résonance paramagnétique (RPE)
3. Un appareil de thermoluminescence
4. Four et balance
5. Des échantillons du verre dopé en cuivre

1. Sources d'irradiation (l'irradiateur aux rayonnements gamma au cobalt - 60) Description générale

L'unité de radio traitement présente une source scellée de du cobalt – 60 émettrice de rayons gamma d'énergie moyenne 1,25 MeV. 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 [10,11]. 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 centenaire 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). Elle fonctionne actuellement avec 25% de son activité. Un dispositif spécial dédié aux irradiations des échantillons pour la recherche a été installé [12]. 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 10). Le débit de dose sur les plateaux a été déterminé par le dosimètre de référence de Fricke[13].



Figure 10: L'irradiateur au cobalt-60 du CNSTN

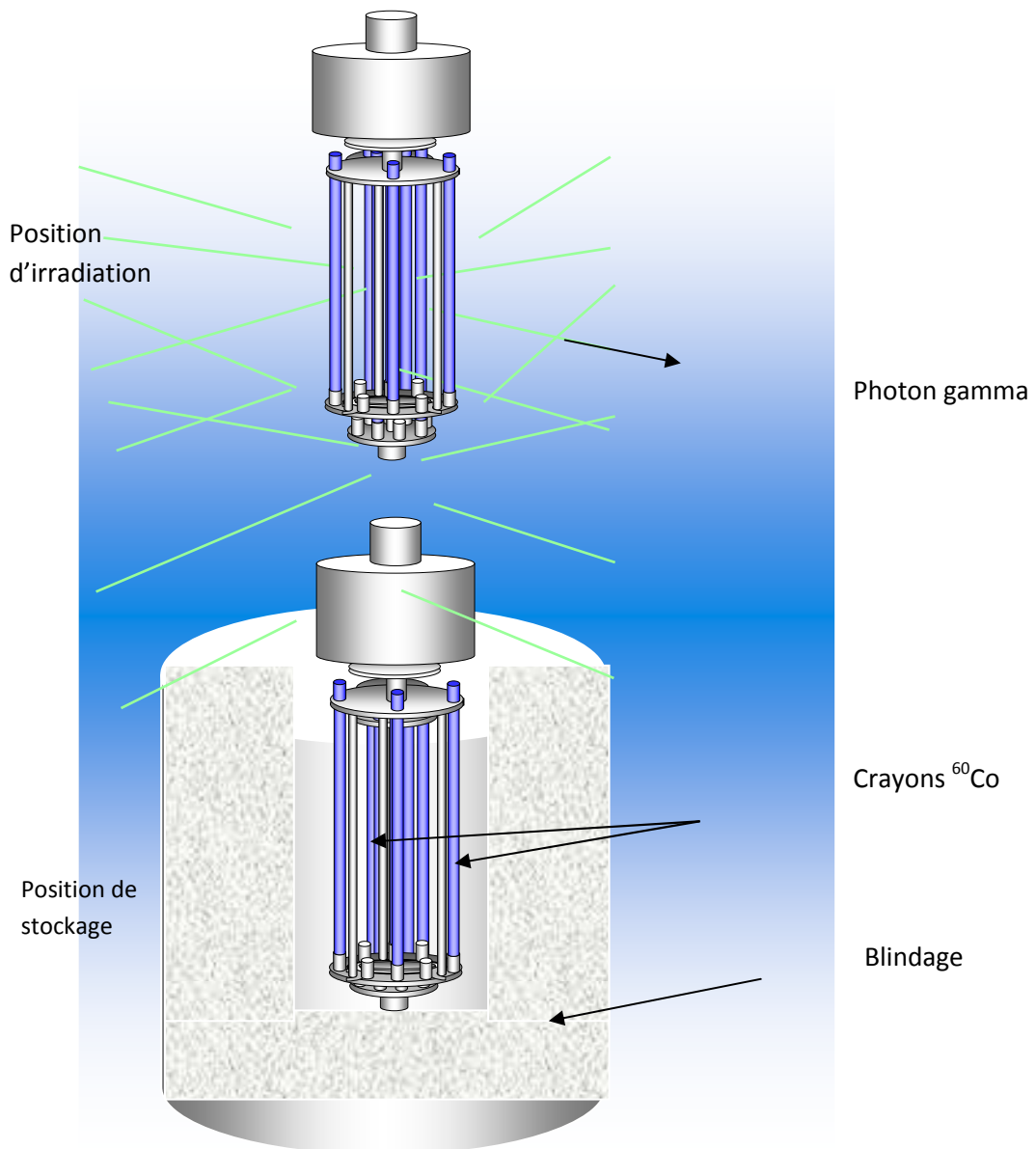


Figure 11: Source du Cobalt-60

2. le spectromètre par résonance paramagnétique électronique

La Résonance paramagnétique électronique, RPE, est une technique spectroscopique qui permet de détecter les espèces qui ont des électrons non appariés, en particulier les défauts de verre induits par irradiation. Un nombre étonnamment élevé de matériaux ont des électrons non appariés. Il s'agit notamment de radicaux libres, de nombreux ions de métaux de transition, et les défauts dans les matériaux. Électrons libres sont souvent de courte durée,

mais continuent à jouer un rôle crucial dans de nombreux processus tels que la photosynthèse, l'oxydation, catalyse, et les réactions de polymérisation. Par la suite RPE traverse plusieurs disciplines, notamment: chimie, physique, biologie, science des matériaux, les sciences médicales et bien plus encore.

Une autre application importante de la REP quantitative est la dosimétrie des rayonnements. Parmi ses utilisations sont les mesures de dose pour la stérilisation des produits médicaux et des aliments, la détection des aliments irradiés, et la datation des premiers objets de l'homme.



Figure 12 : Spectromètre RPE du CNSTN

Le spectromètre RPE est le composé fondamental du Laboratoire de référence de haute dose que le CNSTN envisage à établir.

Ce laboratoire est nécessaire pour les raisons suivantes:

1-pour fournir une assurance «dose» de service pour assurer l'exactitude de dosimétrie dans les produits transformés dans les installations d'irradiation.

2-Pour construire une capacité scientifique en Tunisie pour l'assurance de la qualité des unités d'irradiation industrielle afin d'être en mesure de servir les pays du Maghreb et d'Afrique.

3-Pour former les personnes dans la région à des procédures standard adoptées en dosimétrie et de contrôle de processus d'installations d'irradiation industrielle.

4-Pour encourager l'exploitation de la technologie de traitement par irradiation dans différentes applications.

2-1 : 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 (α et β) 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 α et β devient égal à l'énergie $h\nu$ des photons, ceux-ci sont absorbés (phénomène de résonance). Ceci est illustré sur la figure suivant.

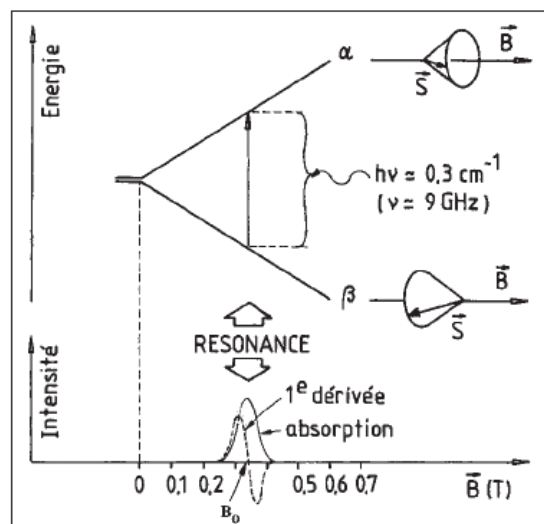


Figure 13 : principe de l'analyse par RPE [14]

3. Lecteur TLD

3-1. Description générale :

Le lecteur manuel Harshaw modèle 4500 TLD avec WinREMS (Figure) est largement utilisé pour les mesures de dosimétrie de thermoluminescence (TLD) . Le design comprend deux tubes multiplicateurs de photo-électrons dans un boîtier coulissant pour une lecture rapide globale et environnementale de cartes TL, de valeurs extrêmes de dosimètres (Chipstrates™ and Ringlets™) de puces, de disques, de barres et de poudres [15].



Figure 14 : Appareil TLD 4500

3-2. principe de fonctionnement :

L'élément thermoluminescent peut être chauffé à l'aide d'une résistance ohmique qui peut atteindre une température de 600°C. Vu la haute température d'utilisation un système de refroidissement est nécessaire pour protéger l'électronique contre la chaleur rayonnée soit à l'aide d'une alimentation d'azote pour les températures élevées (>160°C), ou bien à l'aide d'une alimentation d'air pour les faibles températures (<160°C).

Suite à ce chauffage, l'élément thermoluminescent émet de rayonnement de fluorescence détectable par une chaîne d'acquisition constituée par un photomultiplicateur dont le rôle est de convertir l'intensité de rayonnement en courant électrique [15].

3-3. composition :

Les échantillons de verres qui ont été placés dans système à planchette jouant le rôle de la résistance de chauffage, piloté par la station de travail grâce au logiciel WinREMS. La station de travail complète comprend un ordinateur personnel équipé du logiciel basé sur le système Harshaw Windows, d'évaluation et de gestion des radiations (WinREMS). L'ordinateur de la station est compatible PC IBM avec Windows 95/98® ou Windows® NT. Le logiciel WinREMS a été exclusivement développé pour cette application. Le lecteur génère une donnée TL qu'il transmet au WinREMS où elle sera contrôlée dès sa réception. Le WinREMS mémorise alors la donnée pour les besoins ultérieurs de référence et de rapport. Le WinREMS contrôle les opérations du lecteur, y compris les paramètres de fonctionnement : profils de temps et température, les facteurs de calibrage du lecteur (RCF), et les coefficients de correction de l'élément (ECC). Le WinREMS réalise également différentes opérations de calibrage et d'assurance de qualité. Le WinREMS permet au lecteur de mettre à disposition des bases de données et de transmettre les données TL lorsqu'elle est générée[15].

3-4. préparation des échantillons de verre

Le dopage des verres silicatés d'alcalins par échange ionique se base sur le changement d'atomes alcalins en d'autres atomes alcalins, ou des métaux. Cette technique est utilisée pendant plus d'un siècle, pour la production des verres teintés. Elle a attiré une attention croissante dans l'optique depuis la réalisation du premier guide d'onde obtenu à partir de l'échange Na-Tl.

Dans notre travail on utilise des lames de verre de silicate de dimension (76×26mm) et d'épaisseur (0.95 à 1.10 mm). Ces lames ont été coupées en petits morceaux puis émergées dans un container en nickel content un mélange de Cu_2SO_4 et de Na_2SO_4 à différentes proportions. Les conditions de dopage sont données dans le tableau ci-dessous.

Condition	Température (°C)	Temps (min)	Concentration (%)	
			CU ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄
A	900	60	10,72	89,28
B	900	60	6	94
C	800	90	1	99
D	870	30	2	98
E	870	90	2	98
F	870	30	10	90
G	870	90	10	90
H	830	30	60	40
I	830	30	40	60
J	830	30	50	50
K	830	60	50	50
L	Verre non dope			

Tableau 3: condition de préparation des échantillons du verre, de A à K sont les indices des échantillons

Ce dopage est réalisé dans un four chauffé à une température maximale de 900°C.

4-2. Four

Le four utilisé est de type (SELECTA HORN) Il est muni d'un système de chauffage puissant de 8 kW permettant d'atteindre une température homogène maximale de 1400°C. Les caractéristiques du four sont :

Taille intérieure de chambre	200 x 200 x 200 millimètres
La température fonctionnant standard	1100.C (continu)
La température fonctionnant maximum	1400.C (< 3 heures)
Contrôle de température	30 étapes programmables et contrôle automatique de PID
Taux de chauffage	0~20.C/minute (suggestion : < 10.C)
Exactitude de la température	+/- 4.C
Élément de chauffe	Éléments de chauffe MoSi2
Tension locale	Monophasé à C.A. 220V 60/50 hertz (ou selon votre condition)
Puissance maximale	8KW
Taille extérieure	550 x 540 x 620 millimètres
Poids net	140 kilogrammes

Tableau 4: Caractéristiques principales du four

Le four qui nous a permis de doper nos échantillons de verre est donné par la figure ci-dessous.



Figure 16:Four pour le dopage du verre

4-1.Balance:

Les balances de précision constituent un groupe d'instruments de mesure en métrologie pour la détermination de masses, mais aussi elles constituent des instruments de contrôle pour les analyses (préparation de standards, d'étalons, etc...). Ainsi, le choix de la balance appropriée gouverne la précision des analyses effectuées et la lecture de la balance doit être au moins 10 fois meilleure que la précision de l'analyse. La balance utilisée pour mesurer les masses du verre ainsi que : Cu_2SO_4 et Na_2SO_4 est de type **Sartorius**. Cette balance est de grande exactitude. Elle permet une mesure maximale de 320 gr avec une erreur relative de $3.0 \cdot 10^{-3}\%$.



Figure 15 : Balance de précision

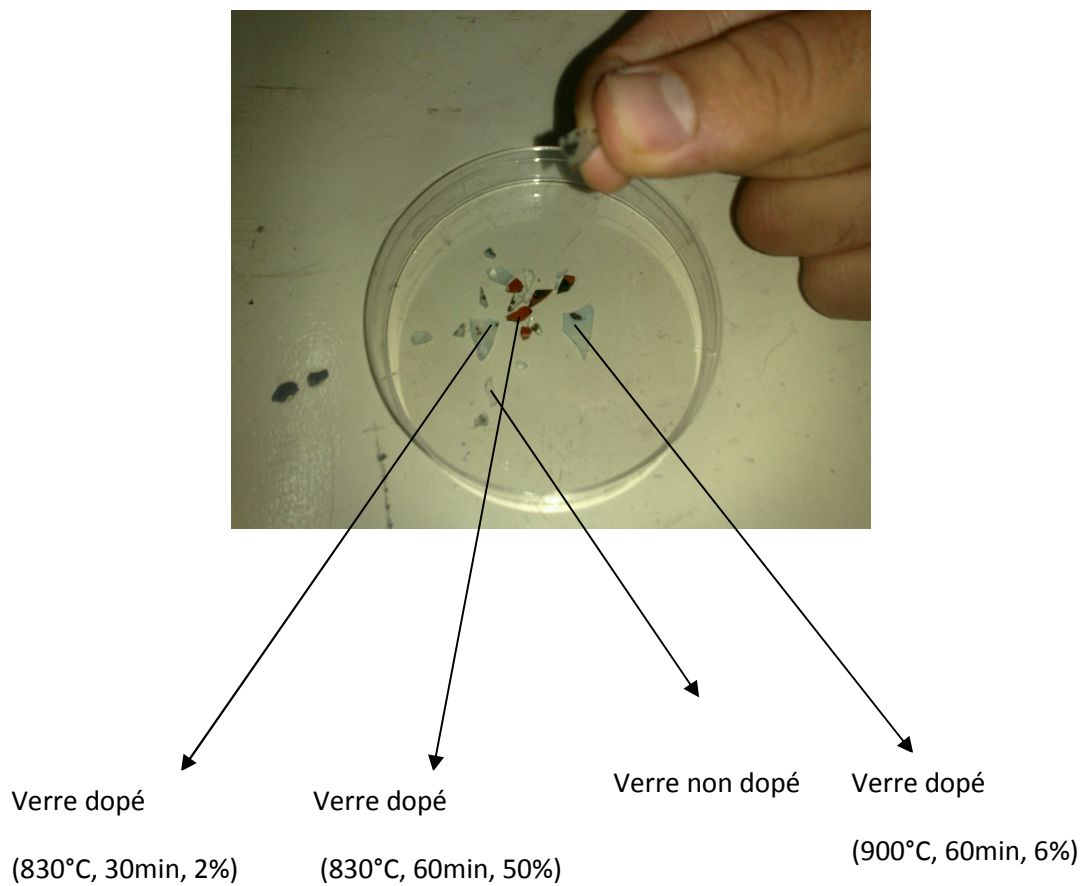


Figure 17 : échantillons de verres

On remarque que les échantillons de verres possèdent des couleurs différents ceci est du aux à la différence de concentration de cuivre se trouvant dans le verre.

Résultats et Discussion

5.1. Introduction

L'introduction des métaux dans les matrices vitreuses est à l'origine d'une variété de phénomènes d'un intérêt particulier. La présence des ions de cuivre 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 [16,17], la dosimétrie des rayonnements ionisants [18] et récemment la fabrication de dispositifs optiques [19]. Le procédé d'échange ionique est principalement employé pour introduire les ions de cuivre dans la matrice de verre.

Nous nous proposons dans ce chapitre d'étudier les réponses de thermoluminescence et de paramagnétisme des échantillons de verre dopés avec du cuivre et irradiés aux rayonnements gamma dans la gamme de dose située entre 10 mGy et 100 kGy. Nous examinons aussi l'effet du dopage du verre au cuivre par la technique des échanges ioniques Cu-Na pour différentes concentrations et plusieurs conditions de dopage sur ses sensibilités de thermoluminescence et paramagnétique en vue d'application dosimétrique.

5.2. Cas du verre non-dopé

Les échantillons de verre non dopés ont été irradiés dans la gamme de doses : 10 mGy -100 kGy. La lecture de ces échantillons a été effectuée à l'aide du lecteur manuel TLD modèle 4500, dans lequel nous avons appliqué aux échantillons un débit de température de 2°C/sec, Le maximum de température à atteindre a été fixé à 400°C. L'étude menée dans ce travail a montré que les échantillons non irradiés ne présentent pas de réponse thermoluminescence. La limite de sensibilité atteinte est de 100 Gy.

La figure (18) représente les thermo grammes des échantillons irradiés dans la gamme de dose 0,1-100 kGy. Elle montre un pic autour de 250°C. Nous avons constaté que l'intensité thermoluminescence des pics augmente significativement avec la dose. Ceci nous permet de dire que l'augmentation de la dose d'irradiation a pour effet d'augmenter le nombre de défauts responsables de la thermoluminescence.

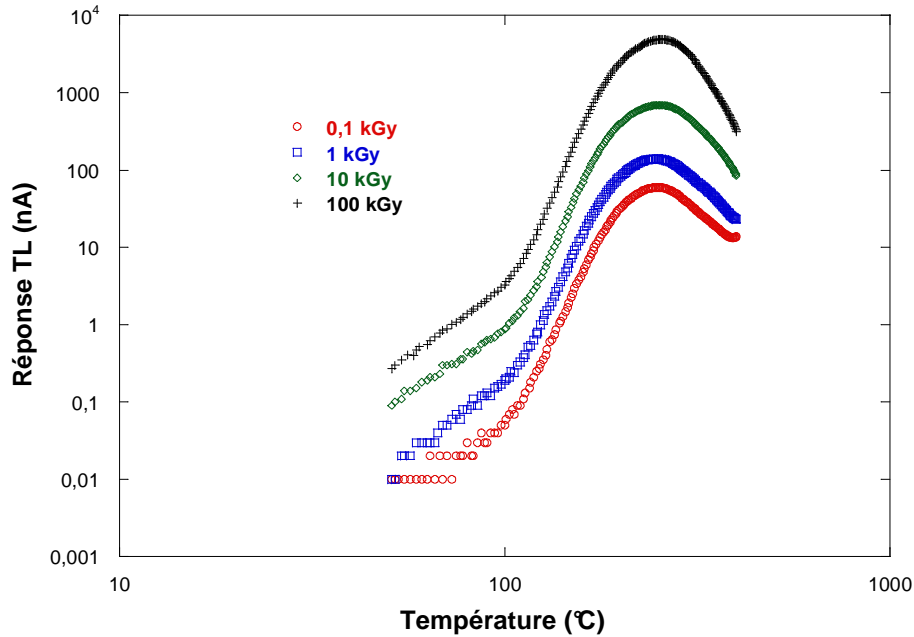


Figure 18 : Thermo grammes des échantillons de verre non dopés irradiés par rayonnement gamma entre 0,1et 100 kGy et représenté sur une échelle logarithmique.

Debnath et al. [18] ont montré que le verre de base (la silice pure) ne montre pas de thermoluminescence significative. Ainsi on peut dire que certaines impuretés qu’ont trouvent dans les verres silicatés commerciaux sont à l’origine du phénomène de la thermoluminescence.

Récemment Narayan et al. [19] ont montré que les imperfections et les dislocations sont les facteurs de contribution principaux dans la formation des centres de TL dans la structure du verre commercial. La sensibilité de TL pourrait également dépendre du processus par lequel le verre était fabriqué, comme la température de recuit et le point de fusion.

Nous avons tracé à partir de l’ensemble des résultats obtenus la courbe de réponse thermoluminescence dans la gamme de 1-100 kGy. Le meilleur ajustement linéaire de nos résultats expérimentaux a été obtenu pour la gamme de dose 5-100 kGy (figure 19).

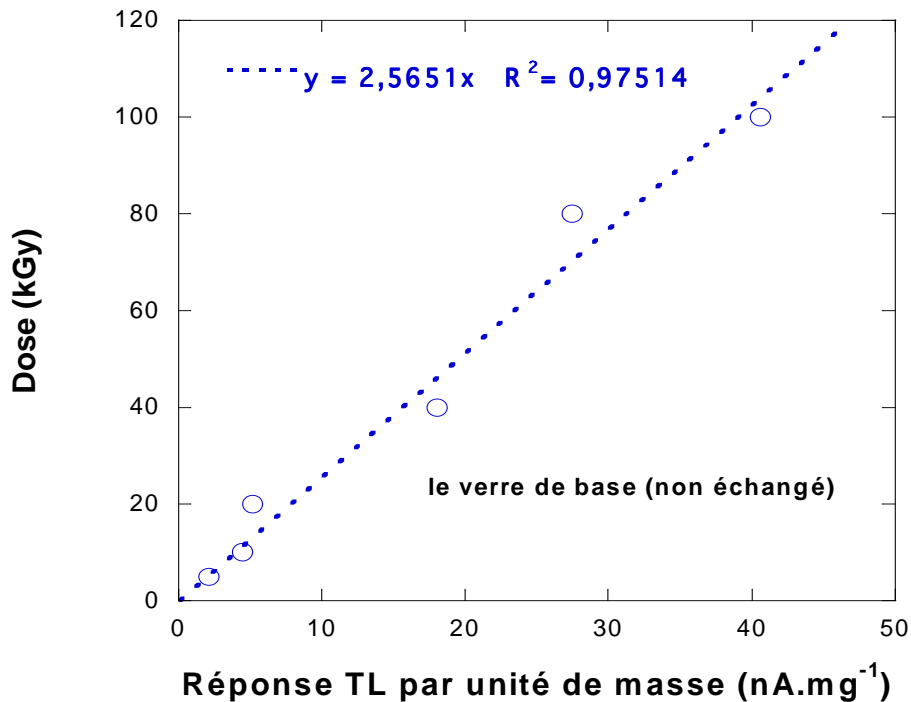


Figure 19 : Réponse thermoluminescente de verre non dopés irradiés par rayonnement gamma entre 5-100 kGy.

Cette réponse montre que le verre non dopé peut être utilisé comme dosimètre pour les doses élevées.

5.3. Cas des verres dopé au cuivre par échange ionique

L'échange ionique a été effectué par une immersion des échantillons de verre dans un mélange de 10 g de ($\text{CuSO}_4 : \text{Na}_2 \text{SO}_4$) dans un creuset d'alumine. La composition du mélange varie de 1 à 60% de CuSO_4 . Les échanges ioniques ont eu lieu aux températures variant entre 800 et 950°C pendant 30, 60 et 90 minutes.

Après le processus de l'échange ionique réalisé avec le verre, initialement incolore, une coloration bleue apparaît. Elle s'intensifie avec l'augmentation du pourcentage de CuSO_4 entre 1 et 40% dans le mélange $\text{CuSO}_4:\text{NaNO}_3$. A partir d'une concentration de 50% de CuSO_4 les échantillons de verre se colore en brun.

La figure (20) montre le spectre RPE (Résonance Paramagnétique Electronique) de l'échantillon de verre dopé. Ce signal est identifié comme étant celui de l'ion Cu^{2+} . L'échantillon non dopé ne montre aucun signal RPE.

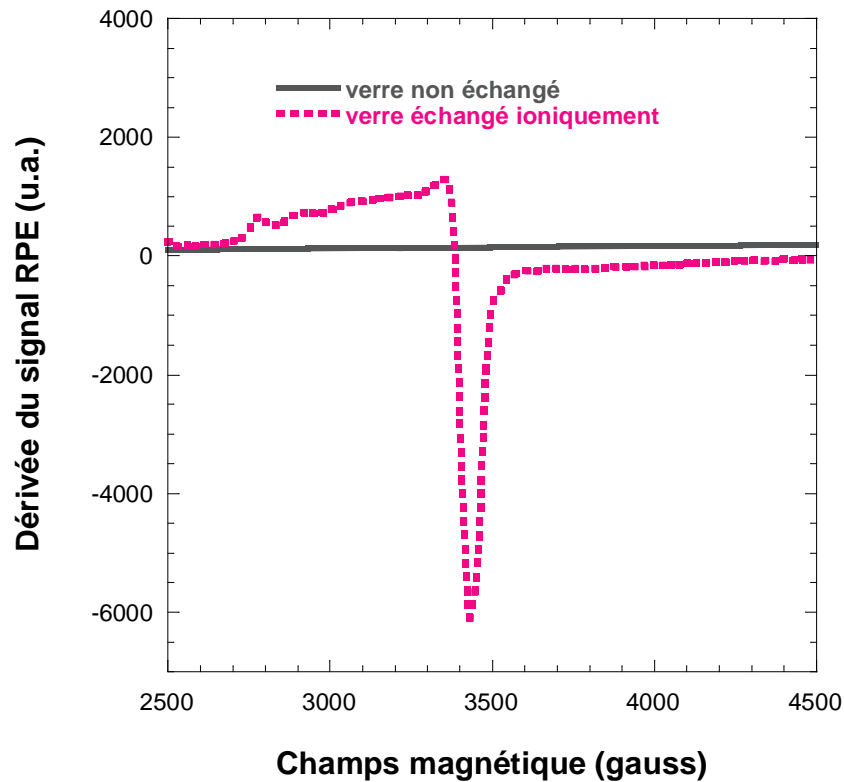


Figure 20 : Spectres RPE d'un échantillon de verre dopé et d'un échantillon non dopé

Les échantillons de verre dopés sont ensuite irradiés dans la gamme de doses : 1 mGy -100 kGy. Les résultats de mesures thermoluminescences n'ont pas détectés une réponse pour tout des échantillons irradiés au dessous de 1Gy.

Sur la figure (21) nous avons tracé les thermo grammes des échantillons de verre échangés à 950°C durant 60 minutes dans un mélange contenant 1% de CuSO_4 et 99% de Na_2SO_4 et irradiés dans la gamme 1-100 Gy.

Il semble que ces thermo grammes sont constitués par la superposition de différents thermo grammes correspondant à différents centres thermo luminescents. En supposant que la dispersion de ces centres ne leur permet pas d'interagir, l'enveloppe de thermoluminescence serait une superposition de thermo grammes indépendants que nous pouvons modéliser par des Gaussiennes. Partant sur cette hypothèse de non interaction entre les différents centres, nous traitons indépendamment le comportement de chaque thermo gramme.

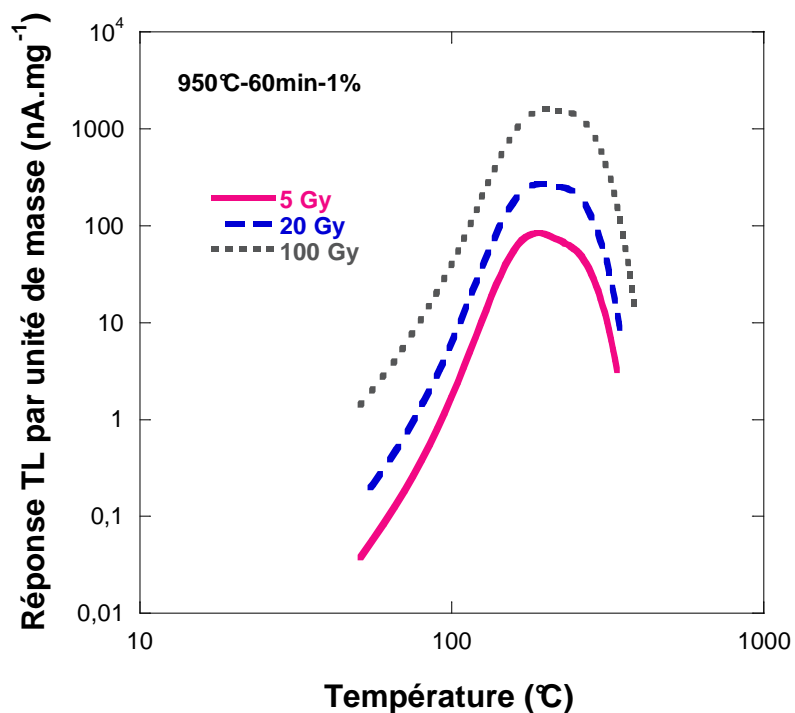


Figure 21 : Thermo grammes des échantillons de verre dopés (950°C-60min-1%) irradiés par rayonnement gamma entre 1et 100 Gy et représenté sur une échelle logarithmique.

La figure (22) illustre les résultats de séparation de ces deux bandes pour un échantillon de verre irradié à 10 Gy. Chaque thermo gramme est ajusté par une gaussienne avec un coefficient de corrélation (R^2) de 0,99.

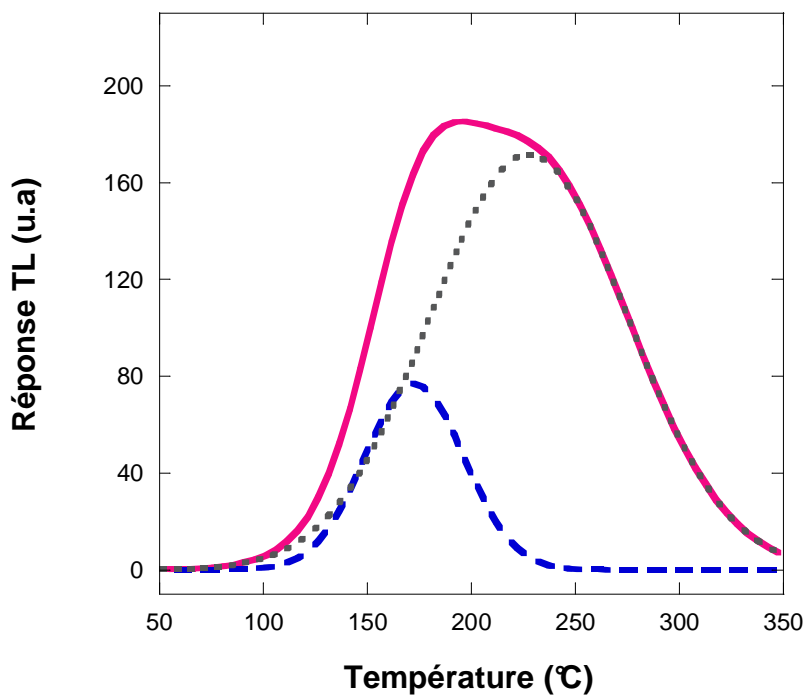


Figure 22: Séparation des bandes du thermo gramme de verre dopés (950°C-60min-1%) et irradié à 10 Gy au rayonnement gamma. Chaque bande est ajusté par une Gaussienne.

Le tableau (18) regroupe les résultats de la séparation pour les doses 5, 10, 20 et 100 Gy. Un calcul de la surface ainsi que la largeur à mi-hauteur a été élaboré pour chaque thermo gramme.

Tableau 5 : Résultats de séparation des bandes des thermo grammes des verres irradiés aux rayonnements gamma.

Dose (kGy)	T _{max} (°C)	FWHM (°C)	A
5	176	50	2911
	227	92	7133
10	172	48	4603
	228	95	20548
20	174	49	7893
	229	92	27406
100	178	51	42493
	230	99	179446

FWHM est le largeur à mi-hauteur du thermo gramme (°C) et A est l'air sous la 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 centres colorés radio-induits. Ce nombre croît lorsque la dose augmente.

Ces observations prouvent que ces conditions de dopage du verre permettent d'améliorer la sensibilité de ce matériau au rayonnement et par conséquent il pourrait être employé en dosimétrie des rayonnements gamma dans la gamme de dose 1-100 Gy comme il est montré dans la figure (22). Il est à remarqué que le pic 2 est deux fois plus sensible que le pic 1.

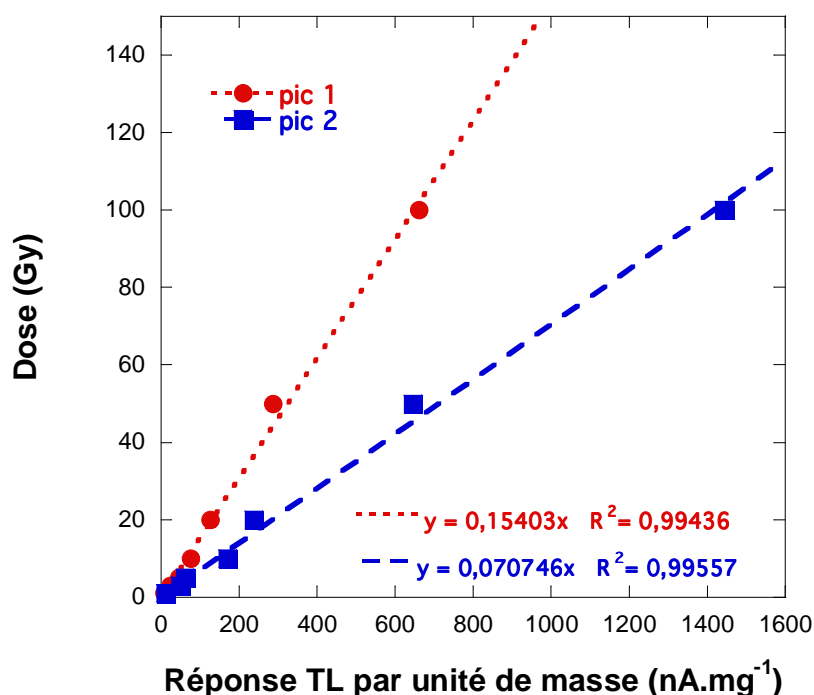


Figure 23 : Réponses thermoluminescentes relatives aux deux pics calculés par modélisation gaussienne d'un verre échangé à (950°C-60min-1%) et irradiés par rayonnement gamma entre 1-100 Gy.

Nous avons ensuite varié les conditions de dopage afin d'améliorer la résolution des pics du thermo gramme et de comprendre l'origine du pic 1. Plusieurs types de thermo grammes peuvent être obtenus en fonction de la température et de la durée de l'échange ionique ou bien de la concentration du CuSO_4 dans le mélange. Les figures 23, 24 et 25 montrent que tous ces facteurs influents, à des degrés différents, sur la structure des thermo grammes et surtout sur l'intensité du pic 1. Nous avons aussi observé un troisième pic à des températures aux alentours de 330 °C.

Ces résultats suggèrent que la présence du pic de la thermoluminescence situé au voisinage de 175°C est due aux ions Cu^+ . En effet, au cours de l'échange ionique de Cu-Na le cuivre pénètre dans le verre principalement sous forme des ions Cu^+ , remplaçant les ions Na^+ de la matrice. Certains des ions monovalents sont convertis en ions Cu^{2+} dans le verre. Le coefficient de diffusion des cations Cu^{2+} dans le verre est très petit, ainsi la contribution des ions Cu^{2+} à l'échange de Cu-Na est limitée.

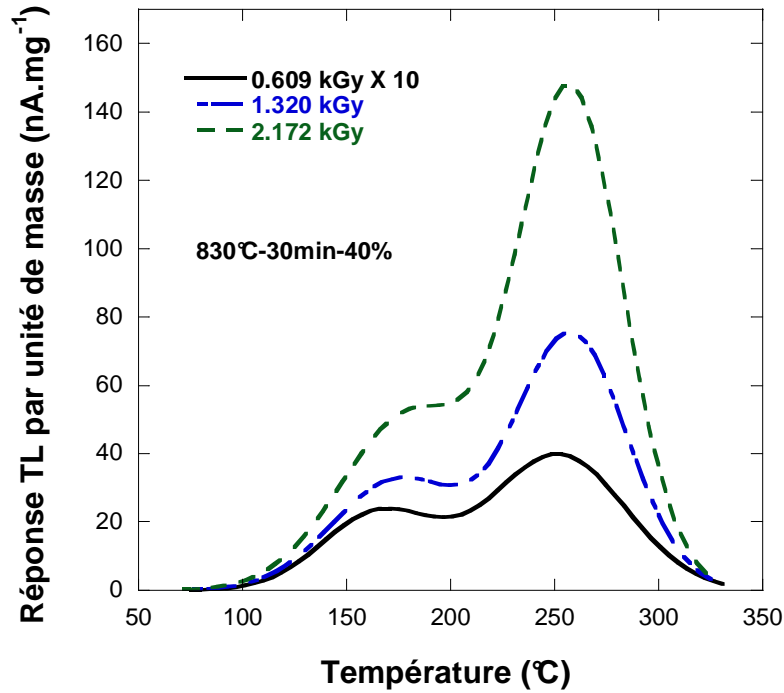


Figure 24 : Thermo grammes des échantillons de verre dopés (830°C-30min-40%) irradiés par rayonnement gamma.

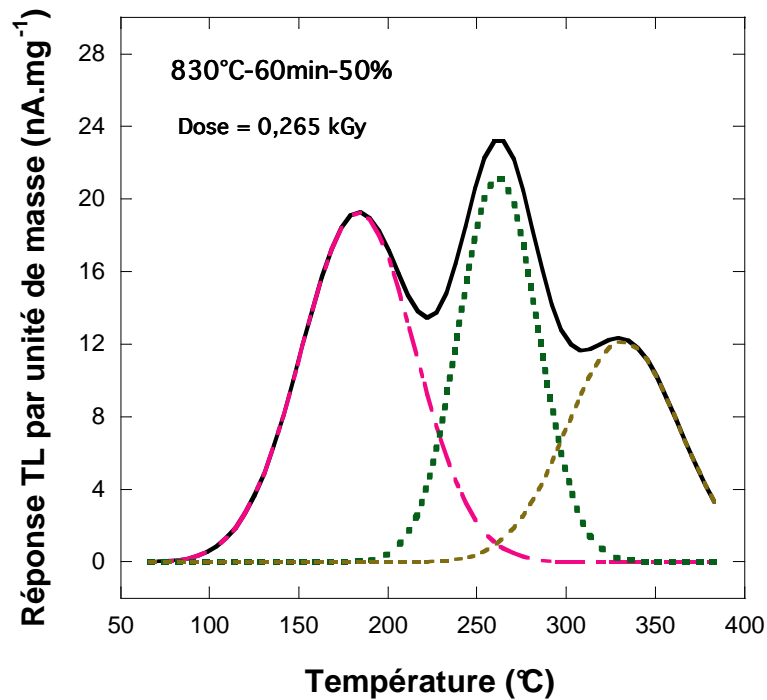


Figure 25 : Thermo gramme d'un échantillon de verre dopés (830°C-60min-50%) irradiés par rayonnement gamma à 0,265 kGy.

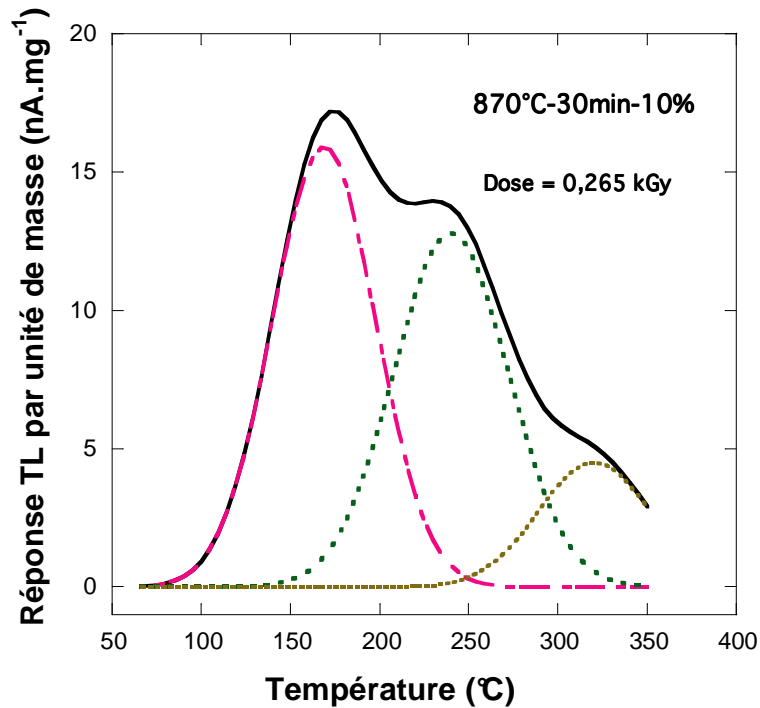
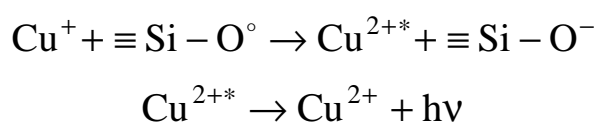


Figure 26 : Thermo gramme d'un échantillon de verre dopés (870°C-30min-10%) irradiés par rayonnement gamma à 0,265 kGy.

Pour confirmer cette suggestion nous avons tracé sur la même figure (figure 26) deux spectres RPE des échantillons de verre non échangés et deux spectres des échantillons échangés ironiquement (830°C-30min-40%) et irradiés respectivement aux doses de 10 et 30 kGy. Sur les deux types d'échantillons on peut identifier le trou piégé sur un oxygène non pontant NBOHC ($\equiv\text{Si}-\text{O}^\circ$) (Non Bridgions Oxygène Hole Centre). Ce signal augmente avec l'augmentation de la dose du rayonnement gamma. D'autre part, l'augmentation de l'intensité du signal Cu^{2+} avec l'augmentation de la dose d'irradiation gamma montre que le cuivre introduit dans le verre essentiellement sous forme d'ions Cu^+ joue un rôle de piège à électrons. Nous remarquons aussi que les intensités de pics trous piégés NBOHC sont deux à trois fois moins intenses dans le verre échangé que dans le verre non échangé: la présence du cuivre favorise donc la recombinaison des trous créés par l'irradiation.

Afin d'expliquer pourquoi la concentration finale du Cu^{2+} augmente et les trous piégés diminuent et en même temps comprendre la thermoluminescence des nouveaux pics, on peut proposer le mécanisme suivant :



La première réaction aura lieu durant l'irradiation gamma où les trous NBOHCs créés par rupture des liaisons $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv + \gamma \longrightarrow \equiv\text{Si-O}^\circ + {}^\circ\text{Si}\equiv$

La deuxième réaction aura lieu durant le chauffage au cours des mesures TL.

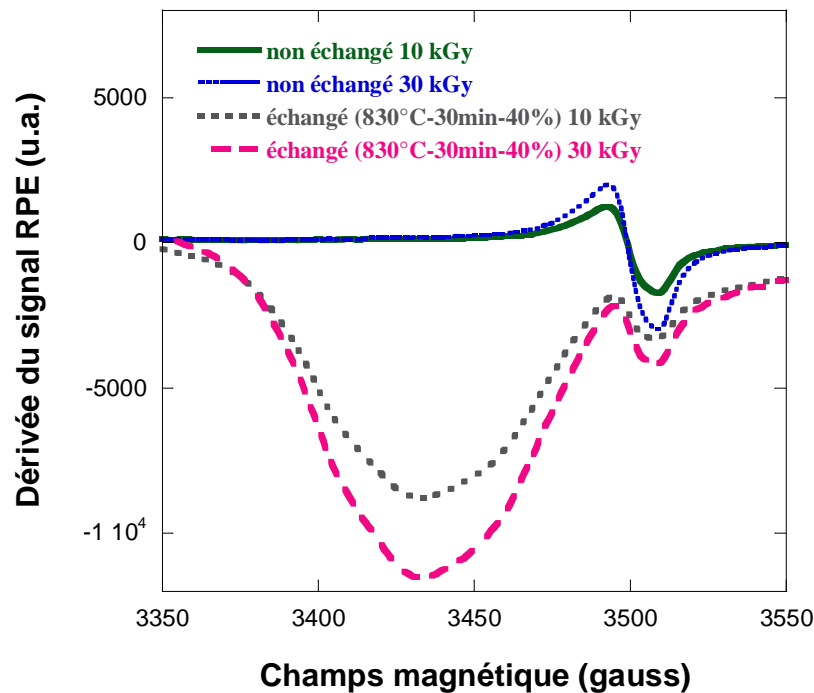


Figure 27 : Effet de l'irradiation sur l'évolution des ions Cu^{2+} et les trous piégés NBOHC dans un verre échangé (830°C-30min-40%).

Une croissance de la réponse thermoluminescence en fonction de la dose a été observée pour tous les conditions de dopage et toutes les gammes de doses.

Un ajustement linéaire est appliqué avec succès et les facteurs de sensibilité sont aussi calculés pour chaque cas (figures 27, 28, 29 et 30).

Les tableaux 5.2 et 5.3 regroupe respectivement les résultats des calculs de la sensibilité des détecteurs de dose en fonction des conditions de dopage par le cuivre pour la gamme des faibles dose (1-150 Gy) et la gamme des doses fortes (0,1-100 kGy)

Tableau 6 : Sensibilité des verres dopés dans le domaine des faibles doses

Echantillons de verre	Etendue de dose (Gy)	Sensibilité ($\text{nA}\cdot\text{mg}^{-1}/\text{Gy}$)
800°C-90min-1%	1-150	0,016
870°C-30min-2%	1-70	0,01
870°C-30min-10%	15-70	0,004
870°C-90min-2%	7-150	0,002
870°C-90min-10%	1-150	1,8
950°C-60min-1%	1-150	6,5

Tableau 7 : Sensibilité des verres dopés dans le domaine des doses fortes

Echantillons de verre	Etendue de dose (kGy)	Sensibilité (nA.mg ⁻¹ /kGy)
Verre de base	5-100	0,39
830°C-30min-40%	1-40	1,84
870°C-30min-2%	0,1-100	3,1
870°C-30min-10%	0,1-80	2,38
870°C-90min-2%	0,6-100	3,1

Les résultats montrent que le dopage du verre par le cuivre améliore notablement sa sensibilité. D'autre part le dopage a pour effet d'élargir l'étendue de mesure de la dose, en particulier aux faibles doses. Ce verre dopé du cuivre pourra être utilisé en dosimétrie médicale (radiothérapie) ainsi que dans le secteur des irradiations industrielles tel que la stérilisation des dispositifs médicaux à usage unique (du matériel médical des articles de laboratoire, des emballages, et des produits pharmaceutiques et cosmétiques), le traitement de la boue et des eaux usées, la pasteurisation et la conservation des aliments, et le traitements des matériaux (coloration des verres, réticulation des thermoplastiques, le greffage d'un monomère sur un polymère, dégradation des polymères ...etc.).

On a aussi constaté que la température du bain (CuSO₄ : Na₂SO₄) dans lequel s'effectue l'échange ionique constitue le paramètre le plus influant sur la sensibilité du dosimètre et sur l'étendue de mesure.

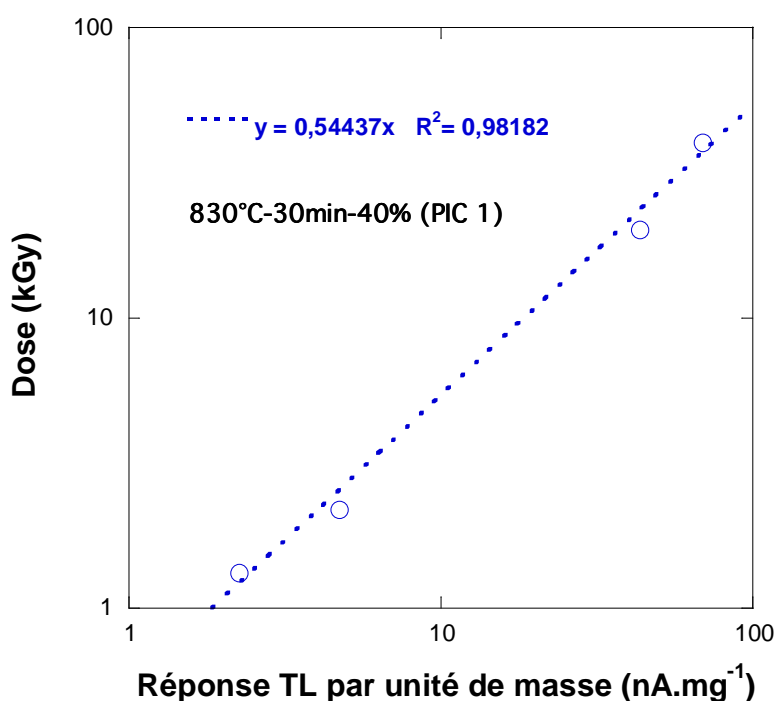


Figure 28 : Réponse thermoluminescence du pic (170°C) de verre dopé (830°C-30min40%) irradiés par rayonnement gamma entre 1-40 kGy.

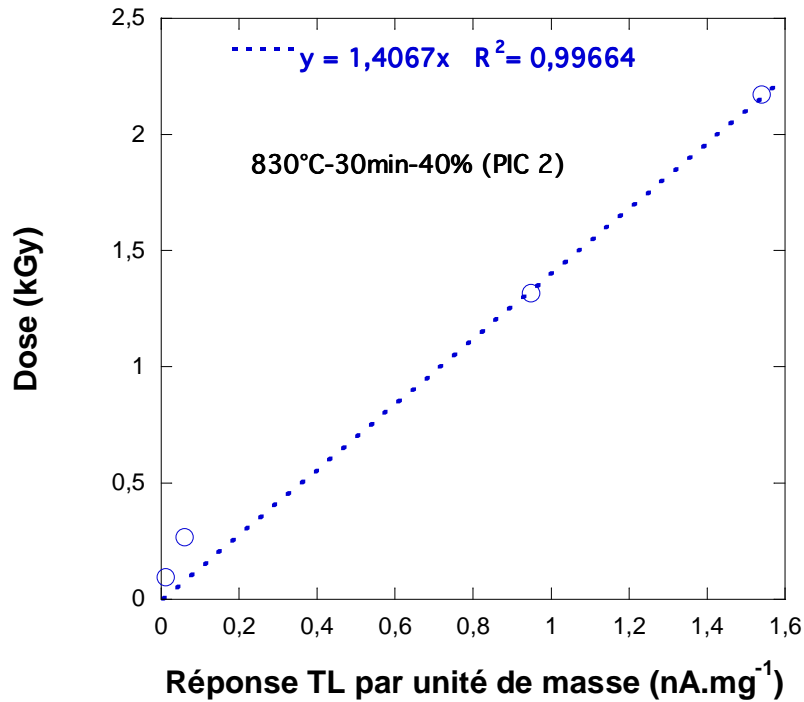


Figure 29 : Réponse thermo luminescente du pic2 (255°C) de verre dopé (830°C-390min40%) irradiés par rayonnement gamma entre 0,1-2 kGy.

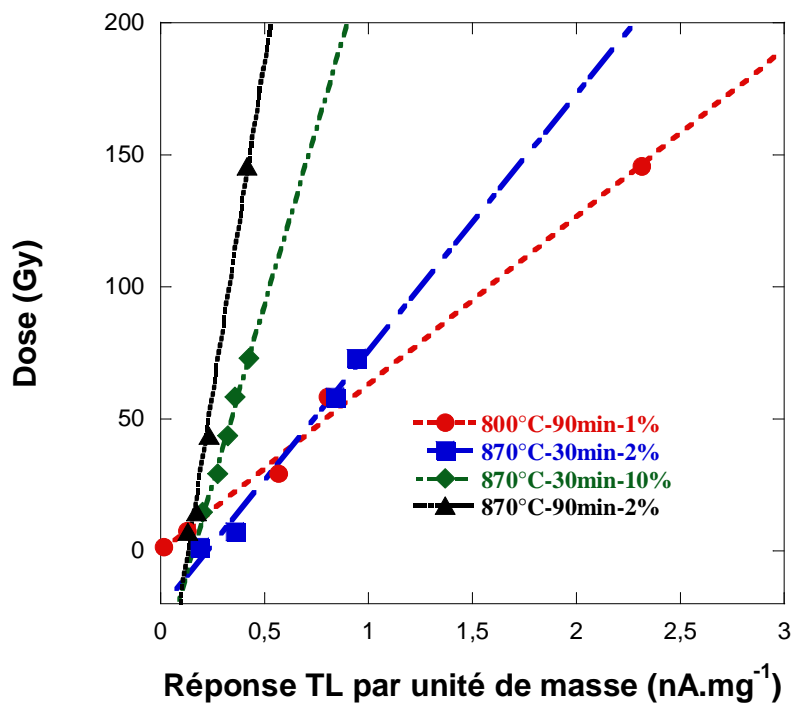


Figure 30 : Comparaison des courbes de réponse thermo luminescente des verres échangés ironiquement pour différents conditions de températures, de temps et de concentrations de CuSO₄ et irradiés par rayonnement gamma entre 1-150 Gy.

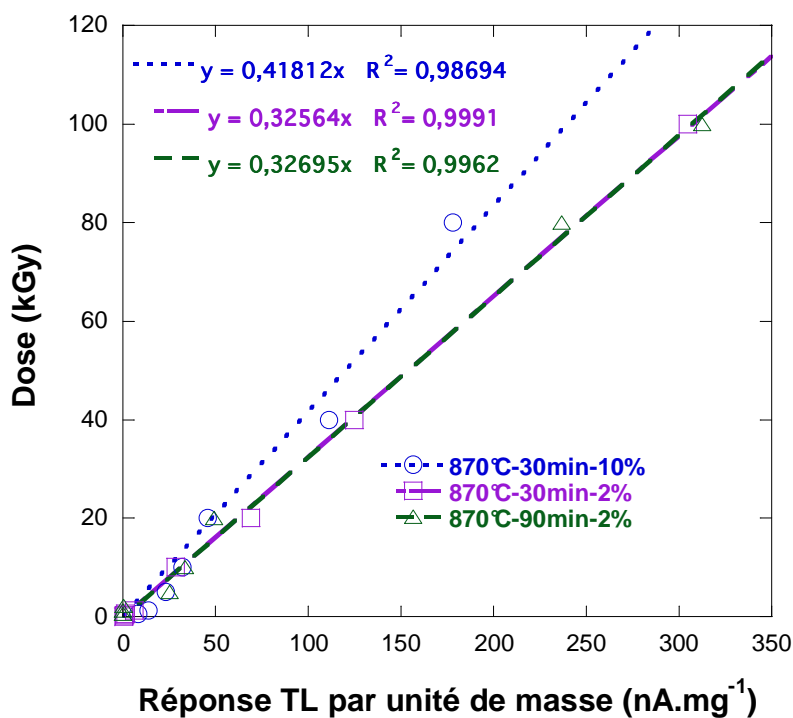


Figure 31 : Comparaison des courbes de réponse thermoluminescence des verres échangés ironiquement à 870°C pour différents conditions de temps et concentrations de CuSO₄ et irradiés par rayonnement gamma entre 0,1-100 kGy.

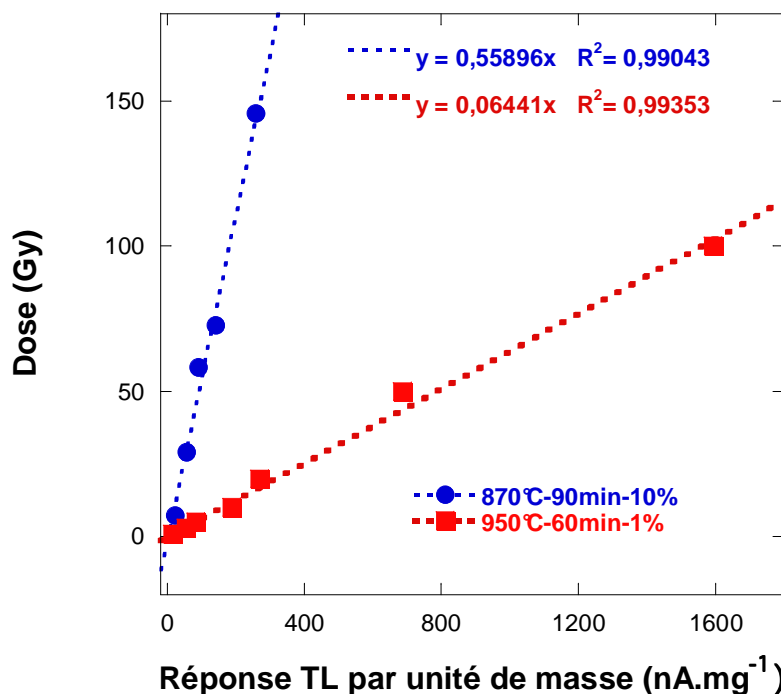


Figure 32 : Réponse thermoluminescence de verre dopé irradiés par rayonnement gamma entre 1-150 Gy.

Conclusion

Un verre silicaté sodocalcique commercial a été étudié par thermoluminescence afin d'évaluer son potentiel comme matériau sensible au rayonnement gamma en vue d'application dosimétrique.

Nous avons d'examiné en particulier l'effet du dopage du verre au cuivre par la technique des échanges ioniques Cu-Na pour différentes concentrations et plusieurs conditions de dopage sur sa sensibilité thermo luminescente sur une très large gamme de doses allant de 10 mGy jusqu'à 100 kGy. Nous avons aussi essayé d'expliquer l'origine de la thermoluminescence observée en exploitant les spectres RPE des échantillons dopés et non dopés.

La présente étude a indiqué que la réponse, thermo luminescente de ce type de verre aux rayons γ peut être raisonnablement bien mesurée dans la gamme 0,001-100 kGy. Les essais effectués sur ce type de verre ont montrés ses bonnes performances à condition que les dimensions et les masses des échantillons soient optimisées.

CONCLUSION

Dans le but de développer un dosimètre à base d'un verre de silicate dopé en cuivre, nous avons étudié l'influence de divers paramètres de dopage (Concentration, température et temps de chauffage dans le four) afin d'optimiser la méthode de préparation.

Nous avons montré que les échantillons non dopés et irradiés dans la gamme de doses de 10 mGy jusqu'à 100 kGy ne présentent pas des réponses de thermoluminescence.

Par ailleurs l'analyse par la technique TLD des échantillons du verre dopé montre une sensibilité remarquable dans la gamme de dose variantes entre 0,001 et 100 kGy. Ceci revient aussi à dire que le dopage du verre par le cuivre améliore notamment sa sensibilité aux détections des radiations ionisantes et permet d'élargir l'étendue de mesure de la dose, en particulier aux faibles doses. Par conséquence il pourra être utilisé en dosimétrie médicale, ainsi que dans le secteur des irradiations industrielles.

Nous avons expliqué aussi l'origine de la thermoluminescence observée et ceci en corrélant avec les spectres RPE correspondants aux échantillons dopés et non dopés.

Enfin, on peut dire que malgré les difficultés (temps limité, condition de dopage) nous avons réussi à étudier les réponses de ces verres dopé et à montré que ces verres peut être des bons dosimètres dans un intervalle large de dose qui varie entre 0,001 et 100 kGy. Il est important de noter que les résultats donnés dans ce memoire ne sont qu'un aperçu sélectionné de ce que nous avons obtenus.

RÉFÉRENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Henri Métiver «Radioprotection et ingénieur nucléaire »
- [2] K .Farah ; I.Barkallah ; T.Jerbi ; H. Ben Kraiem and F. Kuntz 2003
« radiation dosimetry for commissioning of gamma irradiation pant».
Proceeding of the sixth arab conference of the peaceful uses of nuclear
Energy vol.
- [3] IAEA, 2002 dosimetry for food irradiation technical reports series N° 409.
- [4] Thèse khaled farah, «Etude spectroscopique de verres irradiées, application en dosimétrie nucléaire 2010»
- [5] Thèse khaled farah, « Etude spectroscopique de verres irradiées, application en dosimétrie nucléaire 2010»
- [6] W.L Mclaughlin .1989 . Dosimetry for radiation processing . taylor and francis LTD..., London
- [7] F. Balastic . 1995 Rayonnement et traitement ionisant ED . Masson Paris.
- [8] Jean louis Gericot , cours dosimétrie, centre dosimétrique, Belgique.
- [9] Olivier roy, thèse «Etude de la luminescence simulée optique OSL
Pour la détection de rayonnement»
- [10] 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.

- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] International Atomic Energy Agency, 2002. Dosimetry for food irradiation. Technical Reports Series N° 40.
- [14] R. Debuyst, B. Gallez, B. Tilquin, 1999. Résonance paramagnétique électronique : principes et applications biomédicales. Louvain Med., 205-213.
- [15] Document Technique du lecteur TLD 4500.
- [16] K. J. Rao, 2002. Structural Chemistry of Glasses, Elsevier Science & Technology Books.
- [17] A. K. Bandyopadhyay,, 2008. Nano Materiels, New Age International (P) Ltd., Publishers, Kolkata, India.
- [18] 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.
- [19] H. Bach, N. Neuroth, 1998. The Properties of Optical Glass, Springer, Berlin.

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Rayonnements ionisants

Figure 2 : Atténuation d'un faisceau mono-énergétique de rayons γ

Figure 3: Effet photoélectrique

Figure 5 : Création de pair

Figure 6 : Importance relative des trois types majeurs d'interactions photon-matière

Figure 7 : Effet de la température sur la libération des électrons

Figure 8 : schéma de bandes

Figure 9 : Principe de la thermoluminescence

Figure 10: L'irradiateur au cobalt-60 du CNSTN

Figure 11: Source du Cobalt-60

Figure 12 : Spectromètre RPE du CNSTN

Figure 13 : principe de l'analyse par RPE

Figure 14 : Appareil TLD 4500

Figure 16: Four pour le dopage du verre

Figure 15 : Balance de précision

Figure 17 : échantillons de verres

Figure 18 : Thermo grammes des échantillons de verre non dopés irradiés par rayonnement gamma entre 0,1 et 100 kGy et représenté sur une échelle logarithmique.

Figure 19 : Réponse thermoluminescence de verre non dopés irradiés par rayonnement gamma entre 5-100 kGy.

Figure 20 : Spectres RPE d'un échantillon de verre dopé et d'un échantillon non dopé

Figure 21 : Thermo grammes des échantillons de verre dopés (950°C-60min-1%) irradiés par rayonnement gamma entre 1et 100 Gy et représenté sur une échelle logarithmique

Figure 22 : Séparation des bandes du thermo gramme de verre dopés (950°C-60min-1%) et irradié à 10 Gy au rayonnement gamma. Chaque bande est ajusté par une Gaussienne.

Figure 23 : Réponses thermoluminescences relatives aux deux pics calculés par modélisation gaussienne d'un verre échangé à (950°C-60min-1%) et irradiés par rayonnement gamma entre 1-100 Gy.

Figure 24 : Thermo grammes des échantillons de verre dopés (830°C-30min-40%) irradiés par rayonnement gamma

Figure 25 : Thermo gramme d'un échantillon de verre dopés (830°C-60min-50%) irradiés par rayonnement gamma à 0,265 kGy.

Figure 26 : Thermo gramme d'un échantillon de verre dopés (870°C-30min-10%) irradiés par rayonnement gamma à 0,265 kGy.

Figure 27 : Effet de l'irradiation sur l'évolution des ions Cu^{2+} et les trous piégés NBOHC dans un verre échangé (830°C-30min-40%).

Figure 28 : Réponse thermoluminescence du pic1 (170°C) de verre dopé (830°C-390min40%) irradiés par rayonnement gamma entre 1-40 kGy.

Figure 29 : Réponse thermoluminescence du pic2 (255°C) de verre dopé (830°C-390min40%) irradiés par rayonnement gamma entre 0,1-2 kGy.

Figure 30 : Comparaison des courbes de réponse thermoluminescence des verres échangés ironiquement pour différents conditions de températures, de temps et de concentrations de CuSO_4 et irradiés par rayonnement gamma entre 1-150 Gy.

Figure 31 : Comparaison des courbes de réponse thermoluminescence des verres échangés ironiquement à 870°C pour différents conditions de temps et concentrations de CuSO_4 et irradiés par rayonnement gamma entre 0,1-100 kGy.

Figure 32 : Réponse thermoluminescence de verre dopé irradiés par rayonnement gamma entre 1-150 Gy.

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Nature des différents défauts induits par irradiation dans $\alpha\text{-SiO}_2$.

Tableau 2: grandeurs, unités et symboles de rayonnements.

Tableau 3: condition de préparation des échantillons du verre, de A à K sont les indices des échantillons.

Tableau 4: Caractéristiques principales du four.

Tableau 5 : Résultats de séparation des bandes des thermogrammes des verres irradiés aux rayonnements gamma.

Tableau 6 : Sensibilité des verres dopés dans le domaine des faibles doses.

Tableau 7 : Sensibilité des verres dopés dans le domaine des doses fortes.