



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEM

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

MASTER EN PHYSIQUE

Spécialité : Physique des polymères

Par :

Mlle BELAIDOUNI Zohra Ibtissem

Sur le thème

Synthèse et caractérisation des matériaux de scintillation nano-composites à base des polymères

Soutenu publiquement le 11 juin 2023 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mme DIAF Nadia	M.A-A	Université de Tlemcen	Présidente
Mr HAMROUN Mohammed Salah Eddine	M.R-A	CRAPC Tipaza	Encadrant
Mme BOUCHIKHI Nouria	M.R-A	CRAPC Tipaza	Examinatrice

Année Universitaire : 2022 ~ 2023

Remerciement :

Mes reconnaissances éternelles et mes vifs remerciements vont à « Allah » qui m'a ouvert les portes de savoir, m'a donné la santé et la volonté pour accomplir ce mémoire.

Ce travail a été réalisé au laboratoire de recherche sur les macromolécules à la faculté des sciences de l'Université Abou-Bekr Belkaïd Tlemcen.

Je tiens à exprimer mon profond respect et mes remerciements les plus sincères à mon encadrant **Mr Mohammed Salah Eddine HAMROUN, Maître de Recherche A** au Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-Chimiques (CRAPC) pour ses conseils, sa patience, et pour le temps précieux qu'il m'a accordé à superviser cette recherche.

J'exprime ma profonde gratitude à **Mme Nadia DIAF, Maître Assistant A** à l'université de Abou Bekr Belkaid TLEMEN, qui a honoré notre travail en acceptant de présider le jury.

J'exprime mes vifs remerciements à **Mme Nouria BOUCHIKHI, Maître de Recherche A** au Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-Chimiques (CRAPC) pour avoir accepté d'examiner mon travail et pour leurs remarques enrichissantes.

Je suis reconnaissante à Wissam BARKA pour son soutien précieux et sa présence bienveillante à chaque étape de la réalisation de ce travail.

Je tiens aussi à remercier Sid Ahmed, Ingénieur de laboratoire de recherche sur les macromolécules (LRM), pour sa disponibilité et son aide. Je remercie également tous les membres du laboratoire de Macromolécules et tous ceux qui m'ont aidé.

Dédicaces :

Je tiens à dédier ce mémoire de fin d'étude du fond du cœur aux plus chères
personnes de ma vie :

À mes chers parents,

Cette réalisation n'aurait pas été possible sans votre soutien indéfectible et vos sacrifices constants. Votre présence bienveillante a été ma plus grande source de motivation et d'inspiration tout au long de ce parcours. Vos encouragements ont été les piliers solides qui m'ont guidé vers la réussite.

À mes chers frères & sœurs,

À ma grand-mère que j'aime tant et à qui je souhaite une longue vie.

Ainsi, qu'à tous les membres de ma famille

À mes amies

À toute la promo de physique des polymères

Zohra Ibtissem

Sommaire

Introduction générale.....	1
Références.....	3

Chapitre I : Notions générales sur les matériaux scintillateurs

1. Introduction.....	4
2. Définition d'un matériau scintillateur.....	5
3. Mécanismes de scintillation.....	5
3.1. Interaction rayonnement–matière.....	7
i. L'effet photoélectrique.....	7
ii. La diffusion Compton.....	8
iii. Création de paires électron–positon.....	9
3.2. Transfert d'énergie.....	10
3.3. La luminescence.....	10
i. Les éléments de terres rares.....	10
ii. Configuration électroniques de terres rares.....	11
4. Les caractéristiques des matériaux scintillateurs.....	11
4.1. Rendement lumineux.....	12
4.2. La densité.....	12
4.3. Le déclin de scintillation.....	12
4.4. La longueur d'onde d'émission.....	12
4.5. Temps de Réponse.....	12
4.6. La proportionnalité.....	13
4.7. La stabilité.....	13
5. Les différents types des scintillateurs.....	13
5.1. Les scintillateurs organiques.....	13
5.2. Les scintillateurs inorganiques.....	13
i. Polycristallins.....	13
ii. Monocristallins.....	14
5.3. Les scintillateurs composites.....	14
6. Propriétés d'un scintillateur idéal.....	14
7. Applications des matériaux scintillateurs.....	14

7.1. L'imagerie médicale.....	14
i. La tomographie à émission de positons.....	14
ii. La tomographie par rayon X.....	14
7.2. Physique de haute énergie.....	15
7.3. L'exploration géophysique.....	15
Références.....	16

Chapitre II : Elaboration des échantillons

1. Introduction.....	18
2. Le procédé sol-gel.....	18
3. Description des matériaux utilisés pour la synthèse des scintillateurs composites.....	19
3.1. Les nanoparticules d'oxyorthosilicate de gadolinium Gd_2SiO_5 dopées Ce^{3+}	19
3.2. Les matrices polymères.....	20
4. Elaboration des poudres de Gd_2SiO_5 dopées cérium (Ce^{3+}).....	21
5. Elaboration des films composites.....	23
5.1. L'élaboration des films GSO/PS.....	23
5.2. Effet d'agitation par ultrason.....	25
5.3. Effet du changement polymère.....	25
Références.....	26

Chapitre III : Résultats et Discussions

1. Introduction.....	28
2. La diffraction des rayons X (DRX).....	28
3. Etude thermique DSC.....	32
4. Photoluminescence stationnaire.....	37
Références.....	41
Conclusion générale.....	42

Liste des figures

Figure I.1 : Histoire de la recherche et du développement des scintillateurs courants	4
Figure I.2 : Représentation schématique du scintillateur et du détecteur à scintillation	5
Figure I.3 : Illustration de l'effet photoélectrique	8
Figure I.4 : Illustration de diffusion Compton	8
Figure I.5 : Création de paire (e^-/e^+) suivie de l'annihilation du positon	9
Figure II.1 : Le procédé sol-gel	19
Figure II.2 : Représentation schématique du procédé de synthèse de $(Gd_{1-x}Ce_x)_2SiO_5$	22
Figure II.3 : Les poudres polycristallines Gd_2SiO_5 dopées 2% Ce^{3+}	23
Figure II.4 : Les composés chimiques utilisés pour la préparation des poudres	23
Figure II.5 : Les outils utilisés dans la synthèse des composites : (a) bain ultrason, (b) microbalance et (c) moule en téflon	24
Figure II.6 : Les films composites GSO/PS obtenus à différents temps d'agitation ultrasonique : (a) 10 min, (b) 20 min, (c) 30min et (d) 40 min	25
Figure II.7 : Les films composites : (a) GSO/PLA, (b) GSO/PMMA	25
Figure III.1 : Diffractogramme DRX de la poudre Gd_2SiO_5 : 2% at Ce^{3+}	29
Figure III.2 : Diffractogrammes DRX du matériau composite GSO/PS	30
Figure III.3 : Diffractogrammes DRX du matériau composite GSO/PMMA	31
Figure III.4 : Courbes DSC de film polystyrène vierge et de film composite GSO:Ce/PS 30 min	33
Figure III.5 : Courbes DSC de film PLA vierge et de film composite GSO:Ce/PLA 30 min dans la zone de transition vitreuse	34

Figure III.6 : Courbes DSC de film PLA vierge et de film composite GSO:Ce/PLA 30 min dans la zone de cristallisation et fusion	36
Figure III.7 : Spectre d'émission des nanoparticules polycristallines Gd ₂ SiO ₅ : 2% at Ce ³⁺	38
Figure III.8 : Spectre d'émission de film composite GSO:Ce/PS 10min et des poudres polycristallines GSO : Ce ³⁺	38
Figure III.9 : Spectres d'émission des films composites GSO:Ce/PS (10 et 40 min)	39
Figure III.10 : Spectres d'émission des films composites GSO:Ce/PS, GSO:Ce/PMMA et GSO:Ce/PLA (30 min)	40

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Les terres rares	11
Tableau II.1 : Propriétés physiques et luminescentes de $\text{Gd}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$	20
Tableau II.2 : Propriétés de quelques polymères adaptés aux matériaux de scintillation	21
Tableau III.1 : Les propriétés thermiques du PLA pur et chargé	35

Introduction générale

Introduction générale

Les scintillateurs sont des matériaux capables de convertir des photons invisibles de haute énergie (tels que les rayons X ou les rayons gamma) ou des particules (comme les électrons, les protons, les neutrons ou les ions lourds) en lumière visible, ou proche du visible [1]. Les scintillateurs jouent un rôle important dans divers domaines en tant que composants essentiels de nombreux systèmes de détection. Ils sont utilisés dans plusieurs applications, telles que l'imagerie médicale, la sécurité intérieure, la calorimétrie, le contrôle industriel et l'exploration pétrolière [2].

Il existe deux types de matériaux scintillateurs : Inorganiques et organiques. Ce dernier présente un faible numéro atomique Z , principalement composés d'atomes de carbone et d'hydrogène avec une efficacité de détection limitée des photons gamma. Par conséquent, il est important d'incorporer des nanoparticules scintillantes inorganiques ou des microcristaux dans la matrice organique. Ces particules sont capables d'absorber de manière efficace le rayonnement de haute énergie. Cependant, l'un des défis majeurs qui requiert une attention particulière concerne le contrôle de la dispersion des particules au sein de la matrice polymère.

Notre travail vise à la synthèse d'un matériau scintillateur inorganique et composite transparent idéal qui présente une diffusion négligeable des photons produits par la scintillation de rayonnement.

Ce travail de mémoire est constitué de trois chapitres :

- Dans le premier chapitre nous aborderons les notions générales sur les matériaux scintillateurs : la description de leurs caractéristiques physiques, le mécanisme de scintillation à différentes étapes, une brève description de terres rares et de leurs configurations électroniques, les différents types des scintillateurs et leurs applications.
- Le deuxième chapitre est consacré à la synthèse des scintillateurs inorganiques Gd_2SiO_5 dopés par ion cérium Ce^{3+} et composites à base des polymères. La description des précurseurs utilisés et la méthode d'élaboration « sol-gel ». L'identification des matrices polymères et le protocole appliqué pour introduire les nanoparticules luminophores dans les polymères en ajustant certains paramètres.

- Le troisième chapitre est dédié à la caractérisation de la poudre polycristallines « oxyorthosilicate de gadolinium dopées 2% d'ion cérium » et de films composites par des différentes techniques décrites dans ce chapitre. Nous commençons par l'analyse à diffraction des rayons X (DRX) et puis on étudie les propriétés thermiques en utilisant la calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Nous évaluons ensuite l'émission de nos échantillons en enregistrant les spectres par la technique de photoluminescence stationnaire.

Références

- [1] Lin, Z., Lv, S., Yang, Z., Qiu, J., & Zhou, S. (2022). Structured scintillators for efficient radiation detection. *Advanced Science*, 9(2), 2102439.
- [2] Dujardin, C., Auffray, E., Bourret-Courchesne, E., Dorenbos, P., Lecoq, P., Nikl, M., ... & Zhu, R. Y. (2018). Needs, trends, and advances in inorganic scintillators. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 65(8), 1977-1997.

Chapitre I :
*Notions générales sur les matériaux
scintillateurs*

1. Introduction :

A la fin de XIXe siècle, le physicien Roentgen a découvert que le $\text{Ba}[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ émettait des photons visibles sous l'irradiation des rayons X, ces photons visibles étaient des photons de scintillation. Plusieurs décennies après la découverte des rayons X, d'autres types de rayonnements ionisants ont été continuellement découverts, outre l'invention des photodétecteurs, de nombreux types de scintillateurs ont été développés. Au début de l'histoire de la recherche et du développement du scintillateur, les matériaux aux halogénures alcalins (p.ex, NaI, CsI) et les phosphores naturels (p.ex, CaF_2 et CdWO_4) étaient visés pour être étudiés.

Dans la période des années 1940 aux années 1960, certains des scintillateurs bien connus aujourd'hui ont été développés, tels que NaI dopé Tl, CsI dopé Tl et CaF_2 dopé Eu. Après les années 1980, de nouveaux matériaux ont été développés qui n'existaient pas dans le monde naturel, et certains matériaux standards ont été trouvés aujourd'hui, tels que $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO). A la suite de l'invention de BGO à cette époque, un travail notable a été réalisé, qui est le dopage au cérium dans les matériaux hôtes isolants, est devenu une approche standard pour développer de nouveaux scintillateurs jusqu'à maintenant. Lu_2SiO_5 dopé Ce et son adjuvant LYSO sont désormais des matériaux standards. Actuellement, $\text{Gd}_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}$ (GAGG) dopé Ce est largement utilisé avec des photodétecteurs à base de Si. La tendance récente est de développer des matériaux hôtes de compositions complexes, et la combinaison d'un hôte isolant et d'un centre d'émission dopé, est devenue une approche standard pour atteindre des performances plus élevées [1].

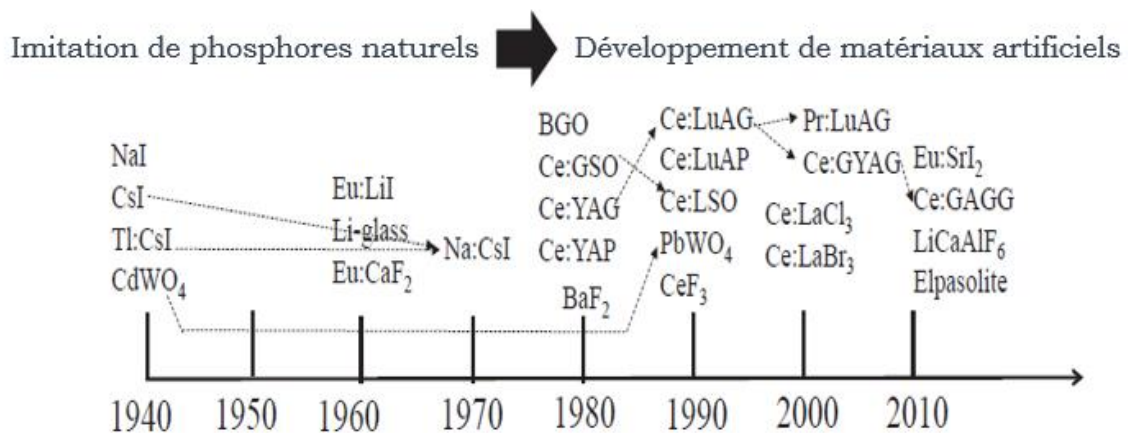


Figure 1.1 : Histoire de la recherche et du développement des scintillateurs courants [1]

2. Définition d'un matériaux scintillateur :

Un scintillateur est un matériau qui a l'aptitude d'absorber les radiations ionisantes telles que les rayons X ou γ , et de les convertir en photons visibles ou ultraviolets. Le processus de conversion s'effectue généralement sur une échelle temporelle de nanosecondes à microsecondes, produisant ainsi une courte impulsion de photons correspondant au rayon X ou γ qui interagit avec le matériau scintillateur. L'impulsion lumineuse est détectée par un photodétecteur et convertie en un signal électrique dont l'intensité est généralement proportionnelle à l'énergie introduite dans le scintillateur [2].

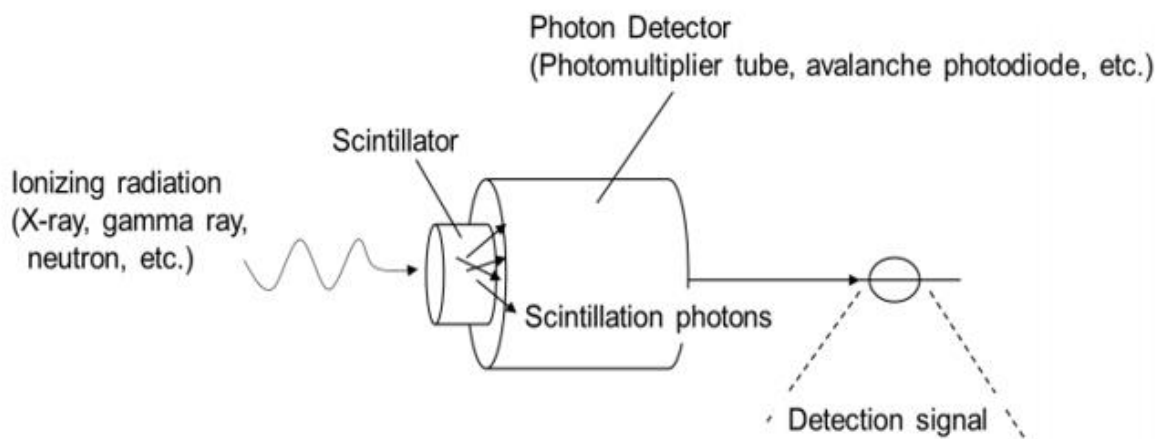
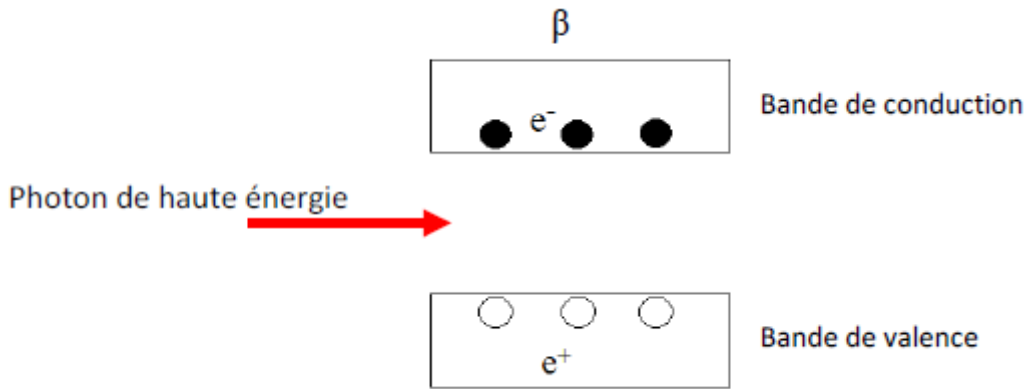


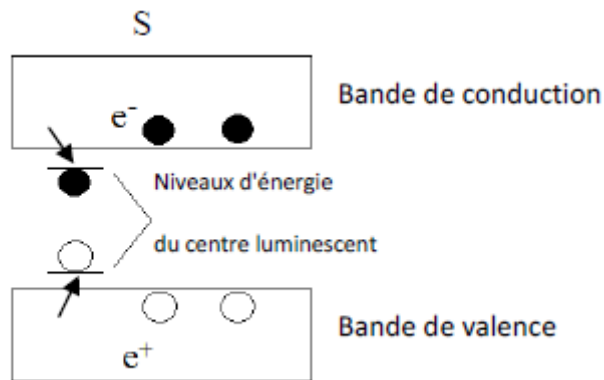
Figure I.2 : Représentation schématique du scintillateur et du détecteur à scintillation [3]

3. Mécanisme de scintillation :

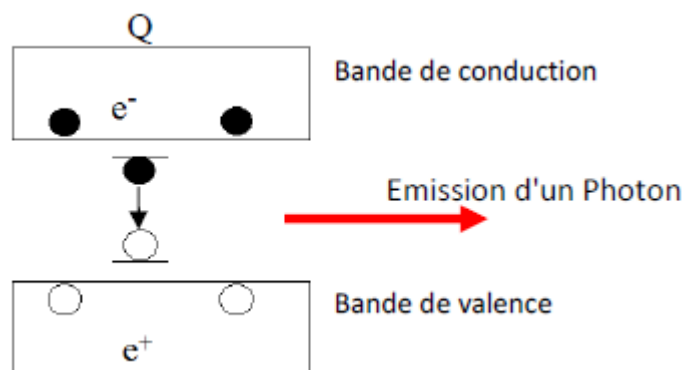
Lorsqu'un rayonnement électromagnétique ionisant interagit avec un matériau, l'énergie absorbée est dissipée sous forme de chaleur, via des phonons, et d'émission lumineuse via des photons [4]. Le processus de scintillation est d'une extrême complexité entre l'absorption d'un photon γ et l'émission de plusieurs milliers de photons [5]. Il se décompose en trois parties successives, résumées et schématisées comme suit :



- En premier temps, les photons de haute énergie interagissent principalement avec les matériaux par des événements d'ionisation, suivis par la création d'un nombre important d'électron et de trous, puis à leur multiplication et leur relaxation. Le rendement de ce procédé est noté β .



- Lors du transport d'énergie, les électrons et les trous qui se trouvent respectivement dans les bandes de conduction et les bandes de valence, sont transportés vers les centres de luminescence. Le rendement de ce procédé est noté S.



- Au stade final, les électrons et les trous sont captés par les centres de luminescence et sont ensuite soumis à un processus de recombinaison, entraînant une lumière de luminescence désirée. L'efficacité de ce procédé est notée Q.

Ainsi, le rendement global de la scintillation est le produit de l'efficacité de chacune de ces trois parties [5] :

$$\eta = \beta \cdot S \cdot Q \quad I.1$$

3.1. Interaction rayonnement–matière :

L'interaction des rayonnements électromagnétiques avec la matière, dans la gamme d'énergie qui concerne les scintillateurs (1 keV – 10 MeV), est essentiellement régie par trois mécanismes : l'effet photoélectrique, la diffusion Compton et la création des paires électron–positon [6,7].

i. L'effet photoélectrique :

Dans cette interaction, le photon incident est totalement absorbé par l'atome [8]. Son énergie, $E = h\nu$, est transférée à un électron d'un niveau de cœur de l'atome (souvent de la couche K ou L). L'électron est alors tiré de sa couche électronique et l'énergie cinétique acquise par l'électron éjecté est égale à la différence entre l'énergie du photon incident et l'énergie de liaison de l'électron [5]. Cela met l'atome dans un état excité, avec un trou dans la structure de bande [4]. Le trou d'électron résultant est comblé par la capture d'un électron du milieu environnant ou par réarrangement d'électrons des autres couches de l'atome [7]. L'effet photoélectrique domine pour des photons de faible énergie (<100 keV) et pour les atomes de numéro atomique Z élevé [6].

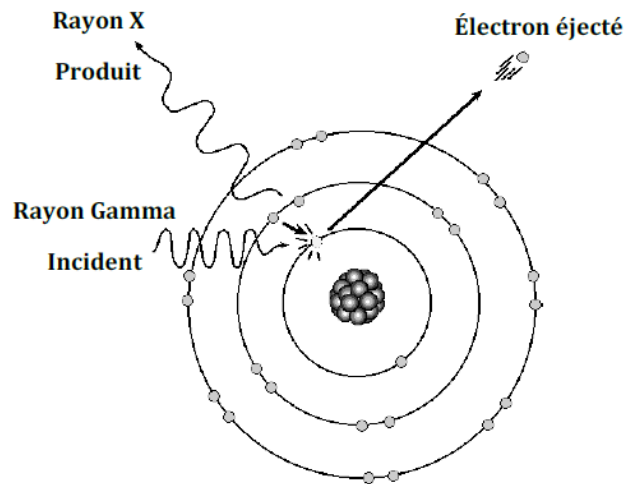


Figure I.3 : Illustration de l'effet photoélectrique [6]

ii. La diffusion Compton :

La diffusion Compton est l'interaction entre un photon incident d'énergie $h\nu$ avec un électron de la couche externe dans l'atome [8]. Le photon incident n'est pas entièrement absorbé, il transfère une partie uniquement de son énergie à l'électron [7]. Cela suscite la déviation du photon avec une énergie plus faible sous un angle θ et la diffusion de l'électron cible sous un angle ϕ [6]. L'énergie de l'électron Compton est égale à la différence entre l'énergie du photon incident et l'énergie du photon diffusé ($h\nu - h\nu'$) [6]. L'effet Compton domine pour des énergies moyennes (>100 keV et <2 MeV) comme il est important pour les faibles numéros atomiques.

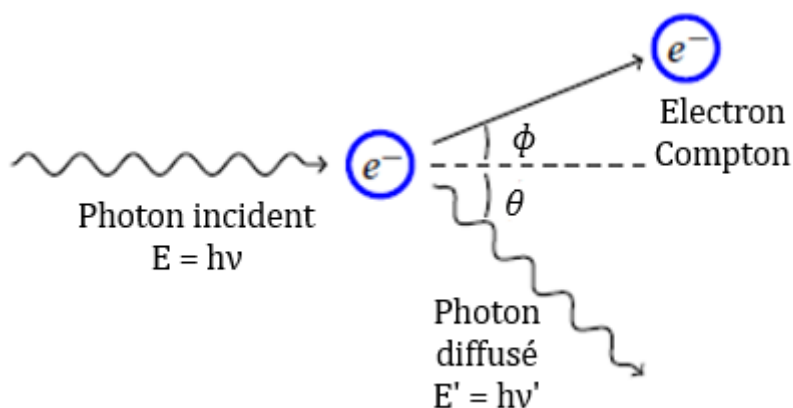


Figure I.4 : Illustration de diffusion Compton [8]

iii. Création de paires électron–positon :

Cet effet domine pour des rayonnements incidents très énergétiques ($> 2 \text{ MeV}$) [6]. La création de la paire électron–positon survient près d'un champ nucléaire, le photon incident doit avoir une énergie minimale ($1,022 \text{ MeV}$) égale ou supérieure à deux fois la masse d'un électron au repos (511 keV) [8]. L'excès de l'énergie est transmis sous forme d'énergie cinétique aux particules créées [7]. L'énergie cinétique de la paire créée est donnée par [8] :

$$E_{C(e^+)} + E_{C(e^-)} = h\nu - 2m_0c^2 \quad \mathbf{I.2}$$

d'où : $E_{C(e^+)}$ et $E_{C(e^-)}$ sont respectivement les énergies cinétiques du positon et de l'électron.

Le positon crée s'annihile avec un électron du milieu, en émettant concomitamment deux photons, d'une énergie de 511 keV , dans deux directions opposées [4].

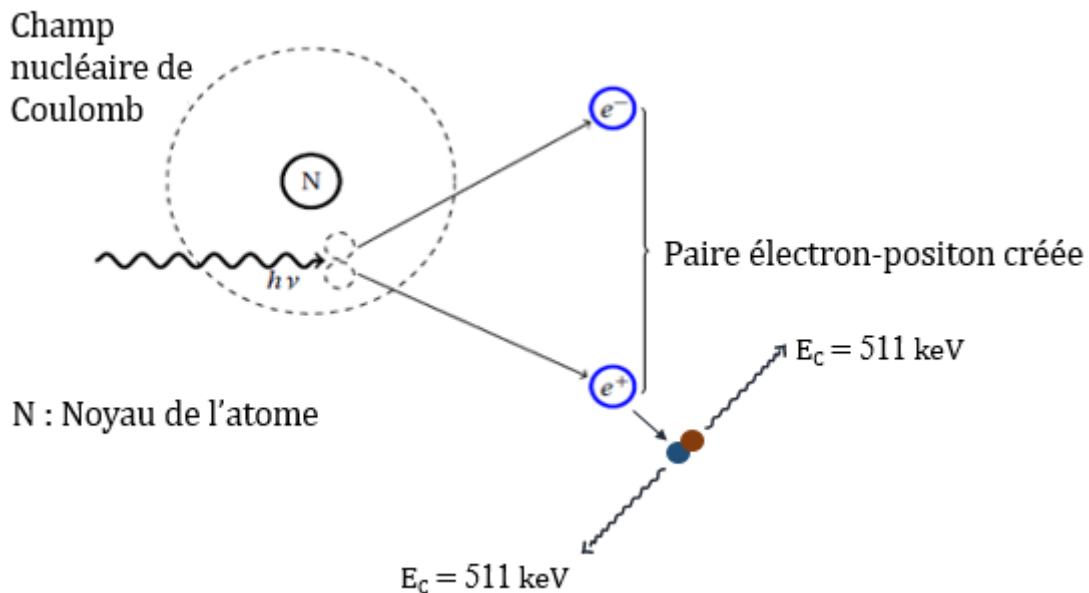


Figure I.5 : Création de paire (e^-/e^+) suivie de l'annihilation du positon [5,8]

L'étape de multiplication a lieu après la création des paires électron–trou primaires. Les électrons éjectés dans la bande de valence possèdent une énergie cinétique considérable [5]. Ils se rendent en collision avec les autres électrons et leur transmettent une fraction de leur énergie, en donnant naissance à des paires électron–trou secondaires [7]. Puis l'étape de thermalisation consiste à la relaxation des électrons vers le bas de la bande de conduction et de trous vers le haut de la bande de valence [7]. Ce procédé continu jusqu'à l'atteinte d'un équilibre thermique [5].

3.2. Transfert d'énergie :

Les charges thermalisées se désexcitent sous plusieurs formes suivant la nature du matériau utilisé [5]. Le transfert direct d'énergie par transfert de charge s'agit de capturer un électron et un trou libres par un centre luminescent, qui pourra ensuite donner lieu à la luminescence par désexcitation radiative [7]. Les centres de luminescence peuvent être intrinsèque ou extrinsèque [5].

3.3. La luminescence :

La luminescence est la dernière étape du mécanisme de scintillation. Il existe plusieurs types de luminescence qui dépendent de la nature du centre luminescent [5].

- Luminescence de cœur ;
- Luminescence coopérative ;
- Luminescence par émission excitonique [5].

i. Les éléments de terres rares :

Le groupe des éléments terres rares est composé de 15 éléments dont le numéro atomique varie de 57 (lanthane) à 71 (lutécium) dans le tableau périodique des éléments [9]. Les terres rares sont divisées en deux groupes sur la base de leur poids atomiques :

- Les terres rares légères vont du lanthane au gadolinium (numéros atomiques 57 à 64).
- Les terres rares lourdes vont du terbium au lutécium (numéros atomiques 65 à 71).

L'yttrium, bien que léger, est inclus dans le groupe de terres rares lourdes en raison de ses propriétés chimiques et physiques similaires [9].

Les terres rares peuvent jouer trois rôles différents dans les phénomènes de luminescence [10] :

- Ion absorbeur : qui absorbe les photons dans le matériau luminescent
- Ion émetteur : qui émet les photons finaux du phénomène de luminescence
- Ion sensibilisateur : qui a pour rôle d'améliorer la capture des photons incidents et de transmettre l'énergie à l'absorbeur [10]

Elément	Symbole	Numéro atomique	Elément	Symbole	Numéro atomique
Les terres rares légères			Les terres rares lourdes		
Lanthane	La	57	Terbium	Tb	65
Cérium	Ce	58	Dysprosium	Dy	66
Praséodyme	Pr	59	Holmium	Ho	67
Néodyme	Nd	60	Erbium	Er	68
Samarium	Sm	62	Thulium	Tm	69
Europium	Eu	63	Ytterbium	Yb	70
Gadolinium	Gd	64	Lutécium	Lu	71
			Yttrium	Y	39

Tableau I.1 : Les terres rares [9]

ii. Configuration électronique des terres rares :

Les atomes de terres rares présentent une structure électronique comme suit : deux électrons 5s, six électrons 5p, n électron 4f et 1 électron 5d pour les atomes de cérium, gadolinium et lutécium [10]. Ces atomes ont donc la même structure électronique de leurs couches externes (5s et 5p) tandis que le remplissage de la couche 4f est différent.

Notre travail s'attache uniquement de gadolinium dopé par l'ion de cérium. Cet ion lanthanide possède un électron seul qui se trouve dans le niveau $4f^1$ à l'état fondamentale et dans le niveau $5d^1$ à l'état excité.

4. Les caractéristiques des matériaux scintillateurs :

Chaque matériau présente des propriétés uniques, le choix des matériaux scintillateurs dépend des critères pratiques d'application. Les caractéristiques les plus importantes qui doit être prises en considération lors de la sélection d'un scintillateur sont les suivantes :

4.1. Rendement lumineux :

C'est le rapport entre l'énergie totale des photons émis et l'énergie du rayonnement incident absorbée dans le scintillateur [11]. Il s'exprime en photons par MeV et donné par la relation [12,13] :

$$LY = \frac{10^6 SQ}{\beta E_g} \quad I.3$$

Avec E_g est la bande interdite exprimée en eV.

La valeur du rendement lumineux montre l'efficacité du mécanisme de scintillation pour des différentes étapes qui dépendent de la largeur de la bande interdite [7,12].

4.2. La densité :

Ce critère détermine la probabilité d'interaction des photons de haute énergie par unité de longueur du matériau. C'est ce qu'on appelle la longueur d'atténuation d'un matériau à une énergie donnée [10].

4.3. Le déclin de scintillation :

Il caractérise la capacité à déterminer de manière précise l'instant où le photon est absorbé par le scintillateur [11]. Ce critère est important pour toutes les techniques utilisant le comptage, car un déclin de scintillation trop lent limite la fréquence de détection [10].

4.4. La longueur d'onde d'émission :

Le spectre émis par le scintillateur doit correspondre au spectre du photodétecteur. C'est la correspondance spectrale qui exige que la sensibilité de l'efficacité du détecteur soient proches de leur maximum dans la région spectrale où le scintillateur émet [13].

4.5. Temps de réponse :

C'est le temps nécessaire au scintillateur pour émettre un photon UV/Vis après l'absorption d'un rayonnement. Le temps de réponse est principalement déterminé par le temps de décroissance t de la scintillation. Les temps de réponse rapides, donc les temps de décroissance courts, sont très cruciaux pour les applications où la synchronisation est importante [13].

4.6. La proportionnalité :

La réponse de la scintillation doit être linéaire par rapport au rayonnement incident, ce qui affecte la discrimination de l'intensité [13].

4.7. La stabilité :

Ce critère identifie la durée pendant laquelle un matériau peut être utilisé comme scintillateur avant qu'il doit être changé. La stabilité se divise en stabilité chimique qui se rapporte à la stabilité intrinsèque du matériau, y compris la durée de vie propre, et la stabilité au rayonnement qui concerne la capacité du matériau à ne pas se dégrader de manière significative lorsqu'il est exposé aux rayonnements [13].

5. Les différents types de scintillateurs :

5.1. Les scintillateurs organiques :

Cette classe des scintillateurs se trouve généralement sous forme massive, elle est composée principalement par des atomes d'hydrogène, carbone et d'oxygène, elle est donc constituée par des polymères [5]. Pour cette classe la luminescence est de nature moléculaire cela veut dire qu'elle est liée à la structure électronique des molécules. Ce sont les transitions entre les états d'énergie des molécules organiques qui résultent l'émission de la lumière [14].

Les scintillateurs organiques représentent un grand profit en ce qui concerne le coût de fabrication mais leur faible densité les rend inéligibles pour l'application en physique de haute énergie [10].

5.2. Les scintillateurs inorganiques :

La luminescence des scintillateurs inorganiques est l'inverse de celle des scintillateurs organiques, elle est d'origine cristalline, elle est caractéristique de la bande électronique du cristal qui comprend une bande de valence et une bande de conduction [14].

Les scintillateurs inorganiques se divisent en deux catégories :

- i. Polycristallins (sous forme des poudres et des films) :* Ces scintillateurs ont permis d'obtenir des photographies du corps humain dès la découverte des rayons X en 1895. Ainsi qu'ils sont utilisés dans les anciens écrans de télévision.

- ii. **Monocristallins (sous forme des matériaux massifs) :** Ces scintillateurs sont utilisés notamment dans l'imagerie médicale et la détection de particule de haute énergie.

5.3. Les scintillateurs composites :

Les matériaux composites scintillateurs sont composés de nanoparticules inorganiques scintillantes incorporées dans une matrice polymère. Les avantages des films composites pour la radiographie sont leurs bonnes propriétés optiques, la flexibilité, la dureté de rayonnement, et économiques pour les applications industrielles [15].

6. Propriétés d'un scintillateur idéal :

Le scintillateur idéal devrait présenter une combinaison de plusieurs propriétés physiques et scintillantes.

Une efficacité de détection élevée nécessite à la fois un numéro atomique élevé pour une section efficace de photoélectrons importante et une densité élevée pour une section efficace de diffusion Compton importante [2].

Un rendement lumineux élevé permet de coupler un nombre considérable d'éléments cristallins à un seul photodétecteur.

La transmission des impulsions lumineuses de scintillation dans le photodétecteur est optimale lorsque l'indice de réfraction du matériau scintillateur est identique à celui de la fenêtre d'entrée et du matériau de couplage [2].

7. Applications des matériaux scintillateurs :

7.1. L'imagerie médicale :

- i. **La tomographie à émission de positrons :** Cette technique consiste à injecter un composé chimique contenant un traceur radioactif émetteur de positrons. Elle permet de réaliser une image d'un organe spécifique [16].
- ii. **La tomographie par rayons X :** Cette technique basé sur l'irradiation consécutive du corps par un faisceau de rayons X dans des plusieurs directions. Des images en coupe transversale sont établies à partir des profils d'atténuation enregistrés [17].

7.2. Physique de haute énergie :

La détection des particules en physique de haute énergie a connu une avancée significative avec la construction du « Large Hadron Collider » (LHC) au CERN, qui permettra de créer des conditions proches de celles du Bigbang. Cependant, ces systèmes de grande taille requièrent des quantités importantes de matériaux scintillateurs [12].

7.3. L'exploration géophysique :

L'exploration géophysique vise à étudier la croûte terrestre, situer les couches d'hydrocarbure et estimer leur taille déterminer les caractéristiques des différentes compositions de roches et même étudier les corps célestes. Cette méthode implique l'utilisation de détecteurs (scintillateurs et photomultiplicateurs) placées à différentes profondeurs dans les puits de forage [5, 12].

Références

- [1] Yanagida, T. (2018). Inorganic scintillating materials and scintillation detectors. *Proceedings of the Japan Academy, Series B*, 94 (2), 75-97.
- [2] Melcher, C. L. (2000). Scintillation crystals for PET. *Journal of Nuclear Medicine*, 41(6), 1051-1055.
- [3] Koshimizu, M. (2020). Composite scintillators based on polymers and inorganic nanoparticles. *Functional Materials Letters*, 13 (06), 2030003.
- [4] Patton, G. (2015). Étude des effets mémoire dans les matériaux scintillateurs (Doctoral dissertation, Université Claude Bernard-Lyon I).
- [5] Djebli, A., Boudjada, F., & Lebbou, K. (2017). Tirage et caractérisation des fibres monocristallines scintillatrices de composition grenat (Doctoral dissertation, Université Frères Mentouri-Constantine 1).
- [6] Bentoumi, G. (2011). Simulation et caractérisation d'un détecteur à neutrons à base d'un scintillateur liquide linear alkyl benzene (LAB) chargé en bore (Doctoral dissertation, École Polytechnique de Montréal).
- [7] Sellès, O. (2006). Halogénures de lanthane dopés cérium Des scintillateurs rapides pour l'imagerie médicale (Doctoral dissertation, Chimie ParisTech).
- [8] Torres, R., & Mauricio, N. (2014). A Fundamental Study of Organic Scintillation for X-ray dosimetry in Medical Imaging.
- [9] Van Gosen, B. S., Verplanck, P. L., Long, K. R., Gambogi, J., & Seal II, R. R. (2014). The rare-earth elements: vital to modern technologies and lifestyles (No. 2014-3078). US Geological Survey.
- [10] HAMROUN, M. S. E. Etude des propriétés structurales et optiques des matériaux inorganiques orthosilicates (Lu, Y) 2SiO_5 dopés par l'ion lanthanide trivalent Ce^{3+} synthétisés par voie sol-gel (Doctoral dissertation, 12/01/2016).
- [11] Gautheron, F. (1997). Etudes de cristaux scintillants de tungstate de plomb et de prototypes de calorimètre électromagnétique pour le projet CMS au LHC (Doctoral dissertation, Lyon U.).

- [12] Pidol, L. (2004). Scintillateurs denses et rapides pour la détection de rayonnement gamma. Monocristaux à base de silicates de lutécium dopés Ce^{3+} (Doctoral dissertation, Chimie ParisTech).
- [13] Maddalena, F., Tjahjana, L., Xie, A., Zeng, S., Wang, H., Coquet, P., ... & Birowosuto, M. D. (2019). Inorganic, organic, and perovskite halides with nanotechnology for high-light yield X-and γ -ray scintillators. *Crystals*, 9(2), 88.
- [14] Duguay-Drouin, P. (2016). Caractérisation et optimisation d'un détecteur à scintillation à 2 points (Doctoral dissertation, Université Laval).
- [15] Sen, S., Tyagi, M., Sharma, K., Sarkar, P. S., Sarkar, S., Basak, C. B., ... & Gadkari, S. C. (2017). Organic–inorganic composite films based on $Gd_3Ga_3Al_2O_{12}$: Ce scintillator nanoparticles for X-ray imaging applications. *ACS applied materials & interfaces*, 9(42), 37310-37320.
- [16] Viana, B. (2002). Matériaux scintillateurs pour rayons X et gamma. *Actualite Chimique*, (3), 107-110.
- [17] van Eijk, C. W. (2003). Inorganic scintillators in medical imaging detectors. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 509(1-3), 17-25.

Chapitre II :
Elaborations des échantillons

1. Introduction :

Le but de notre travail est de développer un matériau scintillateur inorganique sous forme de poudre polycristalline et des films composites en utilisant des nanoparticules luminophores incorporées dans un polymère en variant quelques paramètres (la matrice polymère, le temps d'agitation ultrasonique des nanoparticules luminophores). Ce chapitre démontre le protocole d'élaboration par voie sol-gel des poudres luminescentes, la synthèse des films composites scintillateurs, ainsi qu'une description générale des matériaux utilisés pour la réalisation de cette étude.

2. Le procédé sol-gel :

Le procédé sol-gel est un procédé versatile utilisé pour élaborer des matériaux de grande pureté et d'homogénéité tout en offrant une grande variété de formes possibles telles que des poudres et des films [1]. Le procédé consiste à utiliser des précurseurs pour former des réseaux d'oxydes par des réactions d'hydrolyse-condensations à des températures proches de la température ambiante [2]. L'hydrolyse (réaction d'initiation) désigne la réaction d'alcoxyde métallique avec l'eau dans un solvant, généralement un alcool [3]. La réaction de condensation (polymérisation des précurseurs) se produit entre les groupes hydroxyles (-OH) des molécules précurseurs, qui peuvent être des composés organométalliques ou des sels métalliques. Le contrôle de ces réactions est indispensable pour obtenir les propriétés désirées dans le matériau final. Des facteurs notamment le pH, le solvant, la température et la nature des précurseurs choisis affectent les taux d'hydrolyse et de condensation, et donc les caractéristiques du matériau résultant.

Parmi les points avantageux de la fabrication de scintillateurs par la méthode sol-gel :

- La possibilité d'obtenir de diverses compositions et de modifier aisément la nature et la concentration des ions dopants [4].
- La possibilité de fabriquer des matériaux scintillateurs selon différentes formes souhaitées, telles qu'un film mince, une poudre et un monolithe [5].

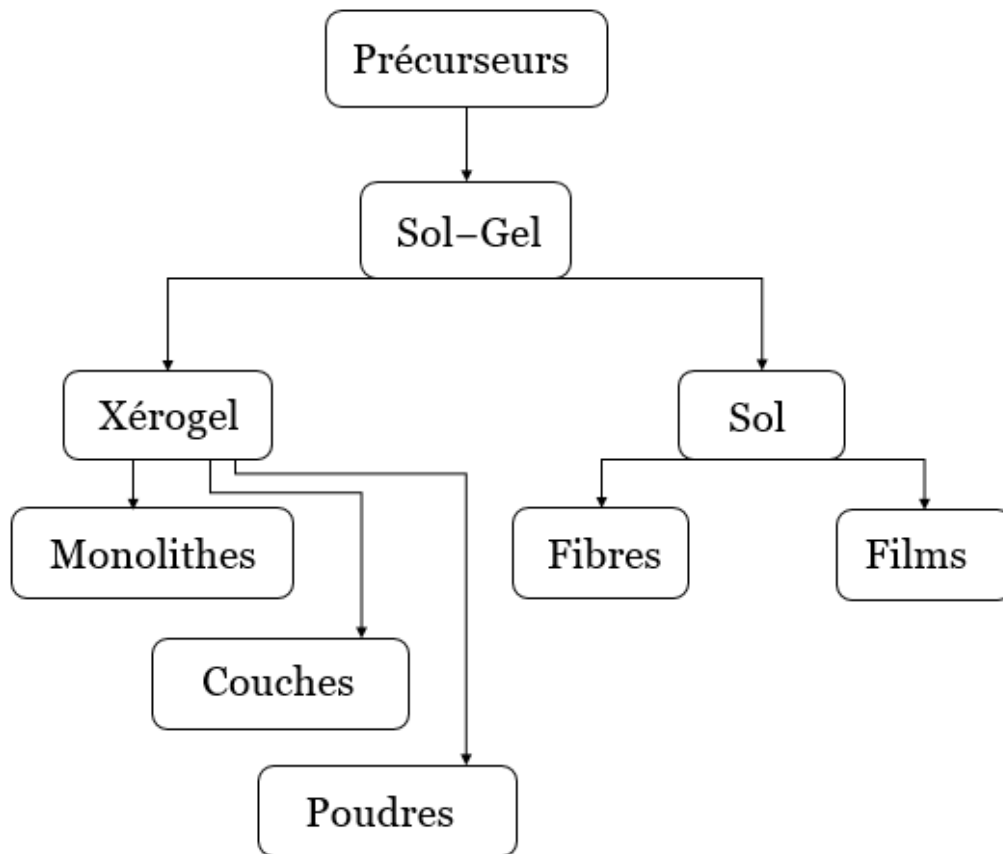


Figure II.1 : Schéma représentatif du procédé sol-gel [3]

3. Description des matériaux utilisés pour la synthèse des scintillateurs composites :

3.1. Les nanoparticules d'oxyorthosilicate de gadolinium Gd_2SiO_5 dopées Ce^{3+} :

Les scintillateurs Gd_2SiO_5 (GSO) sont parmi les scintillateurs les plus résistants aux radiations. En général, les scintillateurs organiques et inorganiques perdent leur transparence après irradiation, en raison de la formation de centres colorés. Dans le cas des scintillateurs GSO, ce processus se produit suite à une irradiation par des rayons gamma et des hadrons avec respectivement 10 MGy et 0,1 MGy [6].

Les nanoparticules d'oxyorthosilicate de gadolinium correspondent à des cristaux inorganiques dont la formule chimique est Gd_2SiO_5 . Elles sont composées de cations de gadolinium (Gd^{3+}) et des anions de silicate (SiO_4^{4-}) organisés dans une structure cristalline monoclinique du groupe spatiale $P2_1/c$ [7].

Caractéristiques	GSO	
Densité [g/cm ³]	6.71	
Longueur de radiation [cm]	1.39	
Rendement lumineux [photons/MeV]	8000 –12.500	[8,9]
Déclin de scintillation [ns]	60	
Numéro atomique efficace Z_{eff}	59	
Pic d'émission [nm]	440	
Pic d'excitation [nm]	350	
Indice de réfraction	1.9	[10,11]
Résistance aux radiations [Gy]	> 10 ⁶	
Coefficient d'atténuation [cm ⁻¹]	0.70	[12]
Résolution énergétique à 662 keV [%]	10.8	[10]
Point de fusion [°C]	1900	

Tableau II.1 : Propriétés physiques et luminescentes de $Gd_2SiO_5:Ce^{3+}$ [13].

3.2. Les matrices polymères :

Le polystyrène (PS), le polyméthacrylate de méthyle (PMMA), et l'acide polylactique (PLA) sont utilisés comme matrices organiques pour les scintillateurs composites. Chacun de ces polymères possède des propriétés uniques. Le PS présente une grande résistance à la chaleur et aux radiations, ainsi qu'une transparence optique élevée. Le PMMA soit également transparent, mais il est plus fragile que le PS et peut se fissurer sous une exposition prolongée aux rayonnements ionisants. Le PLA est un polymère biodégradable, non toxique, moins transparent que le PS et le PMMA et plus sensible aux dommages causés par les radiations.

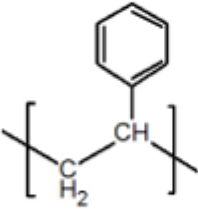
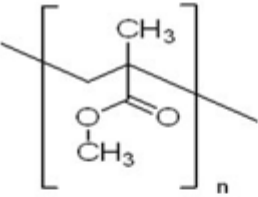
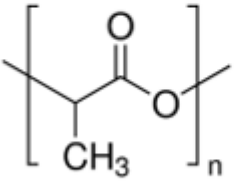
Le composé	L'indice de réfraction	La densité [g/cm ³]	La bande d'absorption [nm]
 PS	1.59	1.04	375
 PMMA	1.49	1.19	280–300
 PLA	1.46 [13]	1.25 [13]	–

Tableau II.2 : Propriétés de quelques polymères adaptés aux matériaux de scintillation [15].

4. Elaboration des poudres de Gd₂SiO₅ dopées Cérium (Ce³⁺) :

La synthèse des poudres polycristallines d'oxyorthosilicates de gadolinium dopées cérium est réalisée en utilisant le procédé sol-gel. Les précurseurs : oxyde de gadolinium (Gd₂O₃, 99.999%, FlukaChemika), nitrate de cérium hexahydraté (Ce(NO₃)₃·6H₂O, 0.99%, BiochemChemopharma) et l'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS, SiC₈H₂₀O₄, 99.0%, Sigma–Aldrich) se dissolvent dans 100 ml d'eau dé-ionisée et 5 ml d'acide nitrique (HNO₃). La solution résultante maintenue sous agitation à la température ambiante. L'alcool polyvinylique PVA est ajouté au mélange, il joue un rôle d'un complexe organique pour fournir la réaction de combustion. Après 1h d'agitation, le PH est ajusté à 6 en ajoutant lentement une solution d'ammoniac (NH₃) afin d'obtenir un gel. Le mélange laissé sous agitation continue pendant une durée de 24 heures. Par la suite, il est soumis à une température de 90°C jusqu'à

l'obtention d'un xérogel. Le pré-recuit du produit final s'effectue à 200°C dans une heure. Finalement, les poudres sont introduites dans un four et recuites à 1000°C pendant 4h.

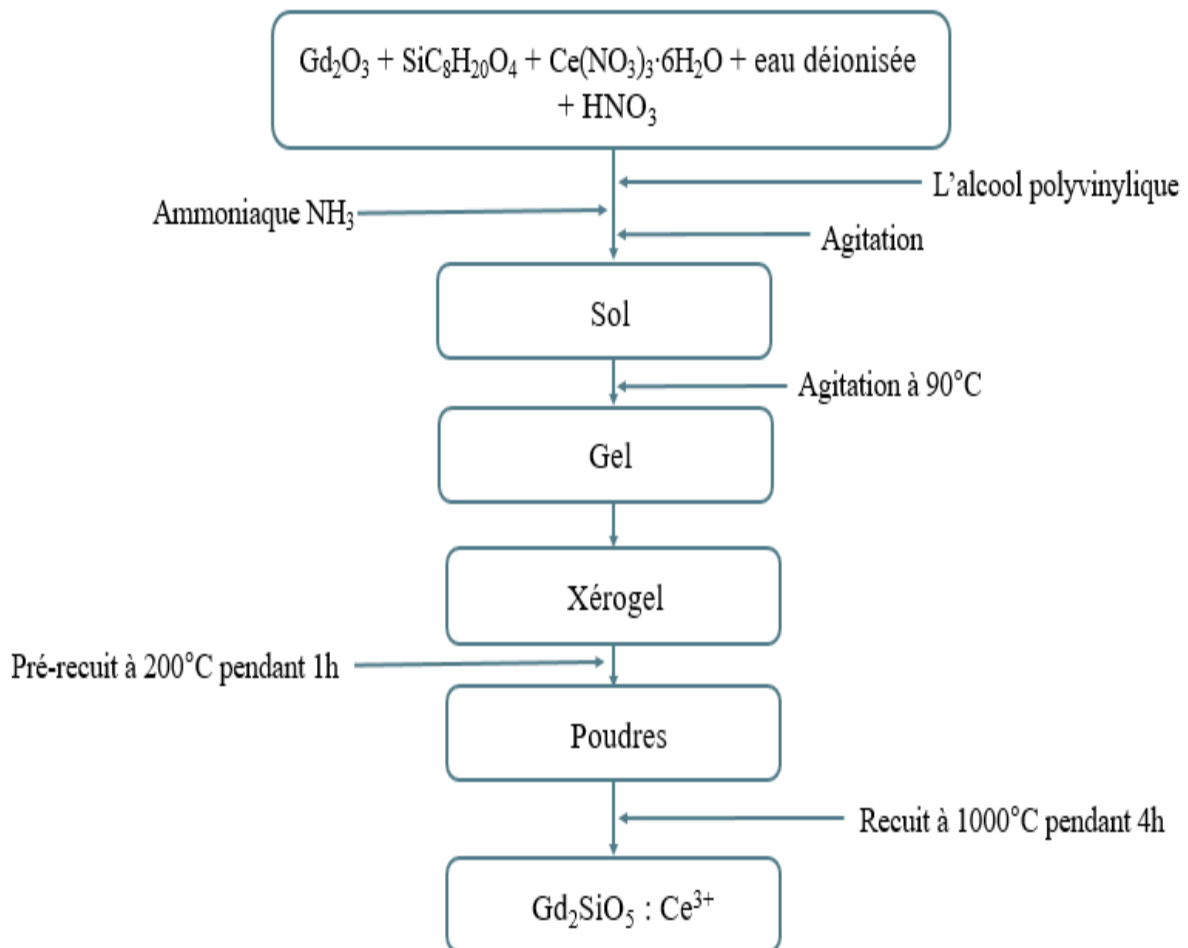


Figure II.2 : Représentation schématique du procédé de synthèse de $(Gd_{1-x}Ce_x)_2SiO_5$



Figure II.3 : Les poudres polycristallines Gd_2SiO_5 dopées 2% Ce^{3+}



Figure II.4 : Les composés chimiques utilisés pour la préparation des poudres

5. Elaboration des films composites :

5.1. L'élaboration des films GSO/PS :

Pour la synthèse des films composite GSO/PS, nous avons suivi la méthode « solvent casting »:

En premier lieu, un volume de 2 ml de chloroforme est ajouté à 0.2 g de grains de polystyrène pour les dissoudre. Ensuite, 0.06 g des nanoparticules de GSO sont posés dans un bécher contenant 2 ml de chloroforme, le bécher est placé dans un bain ultrason pendant 10 minutes. Dès que le polystyrène est dissous dans le chloroforme, la solution des nanoparticules est remise dans la solution de polystyrène. Le mélange est laissé sous agitation pendant 40

minutes pour assurer une combinaison homogène. Enfin le composite obtenu est versé dans un moule en téflon et laissé sécher durant 1 jour pour une évaporation complète du solvant.

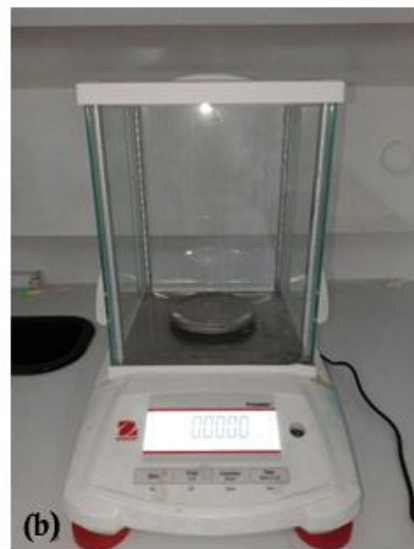


Figure II.5 : Les outils utilisés dans la synthèse des composites : (a) bain ultrason, (b) microbalance et (c) moule en téflon

5.2. Effet d'agitation par ultrason :

Les quatre films composites GSO/PS sont synthétisés en suivant le protocole précité, à l'exception de la durée d'agitation des poudres dans le bain ultrason, elle se varie selon chaque cas : 10, 20, 30 et 40 minutes.

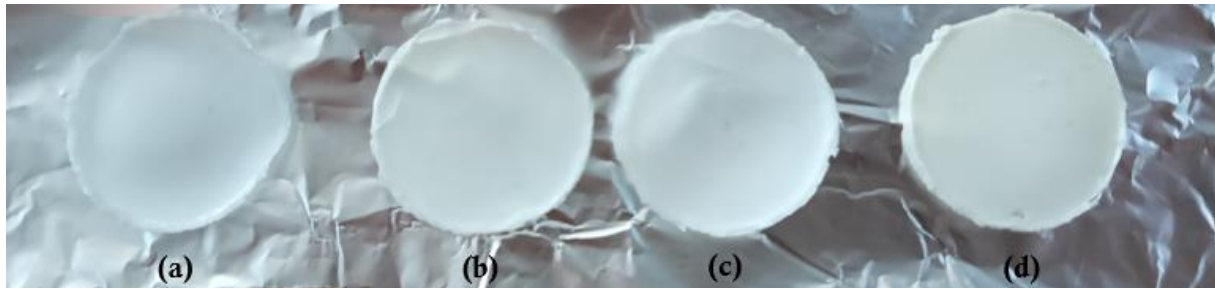


Figure II.6 : Les films composites GSO/PS obtenus à différents temps d'agitation ultrasonique : (a) 10 min, (b) 20 min, (c) 30min et (d) 40 min

Les films synthétisés montrent une homogénéité et reflètent une bonne dispersion de nanoparticules luminescentes dans la matrice de polymère avec des épaisseurs de $140 \pm 20 \mu\text{m}$.

5.3. Effet du changement de polymère :

Dans cette partie nous avons étudié l'effet des différentes matrices polymères sur les propriétés structurales et optiques des films composites. Les films GSO/PMMA et GSO/PLA sont élaborés en suivant le même procédé appliqué pour l'obtention des composite GSO/PS. Le temps d'agitation des nanoparticules dans le bain ultrason est fixé à 30 minutes.

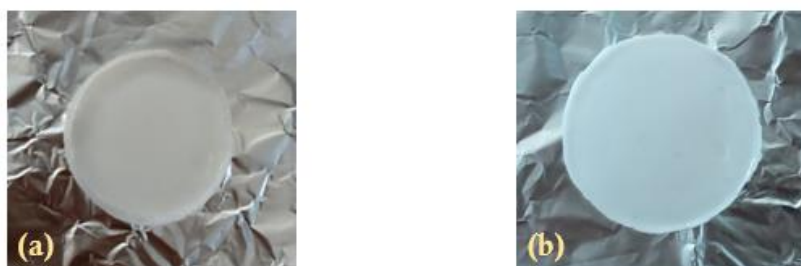


Figure II.7 : Les films composites : (a) GSO/PLA, (b) GSO/PMMA

Références :

- [1] Nadar, L. (2011). Surfaces fonctionnalisées à base de nanoparticules métalliques pour l'optique et la photonique (Doctoral dissertation, Université Jean Monnet-Saint-Etienne).
- [2] Technique, D. (2004). Le Procédé Sol-Gel. Rescoll centre technologique.
- [3] Fneich, H. (2018). Matériaux luminescents à base de silice dopés d'ions de terres rares (Doctoral dissertation, Université Montpellier).
- [4] Nedelec, J. M. (2007). Sol-gel processing of nanostructured inorganic scintillating materials. *Journal of Nanomaterials*, 2007.
- [5] Koshimizu, M., Kitajima, H., Iwai, T., & Asai, K. (2008). Organic–Inorganic Hybrid Scintillator for Neutron Detection Fabricated by Sol–Gel Method. *Japanese journal of applied physics*, 47(7R), 5717.
- [6] Sako, T., Sugiura, Y., Zhou, Q., Makino, Y., Matsubayashi, E., Kawade, K., ... & Masuda, K. (2015). A detailed study on Gd_2SiO_5 scintillators: recovery from increased photon yield following irradiation. *Journal of Instrumentation*, 10(06), P06015.
- [7] Suzuki, H., Tombrello, T. A., Melcher, C. L., Peterson, C. A., & Schweitzer, J. S. (1994). The role of gadolinium in the scintillation processes of cerium-doped gadolinium oxyorthosilicate. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 346(3), 510-521.
- [8] Jacob sohn, L. G., Tornga, S. C., Blair, M. W., Bennett, B. L., Muenchausen, R. E., Wang, R., & Cooke, D. W. (2011). Synthesis, structure, and scintillation of Ce-doped gadolinium oxyorthosilicate nanoparticles prepared by solution combustion synthesis. *Journal of Applied Physics*, 110(8), 083515.
- [9] Mohammadi, H., Abdi, M. R., & Habibi, M. H. (2020). Synthesis and scintillation properties of cerium-doped Gd_2SiO_5 nanopowders under alpha radiation and the importance of selecting the appropriate calcination temperature. *Journal of Luminescence*, 219, 116849.
- [10] Min, S., Kang, H., Seo, B., Cheong, J., Roh, C., & Hong, S. (2021). A Review of Nanomaterial Based Scintillators. *Energies*, 14(22), 7701.

- [11] Takagi, K., & Fukazawa, T. (1983). Cerium-activated Gd₂SiO₅ single crystal scintillator. *Applied Physics Letters*, 42(1), 43-45.
- [12] Karp, J. S., Surti, S., Daube-Witherspoon, M. E., Freifelder, R., Cardi, C. A., Adam, L. E., & Muehllehner, G. (2003). Performance of a brain PET camera based on anger-logic gadolinium oxyorthosilicate detectors. *Journal of nuclear medicine*, 44(8), 1340-1349.
- [13] Matulewicz, T., Korzecka, K., & Pytel, Z. (1997). Tests of GSO scintillator.
- [14] Hamel, M., & Lebouteiller, G. (2020). Attempting to prepare a plastic scintillator from a bio based polymer. *Journal of Applied Polymer Science*, 137(21), 48724.
- [15] Shevelev, V. S., Ishchenko, A. V., Vanetsev, A. S., Nagirnyi, V., & Omelkov, S. I. (2022). Ultrafast hybrid nanocomposite scintillators: A review. *Journal of Luminescence*, 242, 118534.

Chapitre III :
Résultats et Discussions

1. Introduction :

Ce chapitre est dédié à l'étude des propriétés structurales et optiques des matériaux composites synthétisés à partir de différentes matrices polymères et de nanoparticules d'oxyorthosilicate de gadolinium (GSO) dopées par l'ion de terre rare cérium (Ce^{3+}) élaborées par le procédé sol-gel.

2. La diffraction des rayons X (DRX) :

La DRX permet de déterminer la phase, la structure cristalline, les distances entre les atomes et leur arrangement dans les réseaux cristallins, fournissant ainsi des informations physiques telles que la taille et l'orientation des cristaux.

Le diffractogramme DRX des poudres $\text{Gd}_{1.98}\text{Ce}_{0.02}\text{SiO}_5$ (Gd_2SiO_5 : 2% at Ce^{3+}) est présenté sur la figure (III.1). L'analyse des diffractions des rayons X a été effectuée au niveau de laboratoire de recherche de Monsieur Choukchou.Braham.Abderrahim à l'aide d'un diffractomètre MiniFlex 600 avec un balayage de 2θ varie de 2° à 80° , une vitesse de 4.00 deg/min et un incrément de 0.02 deg.

Les résultats montrent que nous avons des pics bien définis traduisant la cristallisation de notre échantillons recuit à 1000°C pendant 4h dans la structure Gd_2SiO_5 monoclinique avec le groupe d'espace $P2_1/c$ conformément à la fiche JCPDS N° 00-040-0287.

Les figures (III.2) et (III.3) présentent les diffractogrammes DRX sur les films composites GSO/PS et GSO/PMMA. La structure amorphe de polymères s'affiche dans une large bande de faible intensité centrée autour de 20° .

Les pics observés indiquent que les films composites combinent entre la structure amorphe des matrices polymère et la structure cristalline des nanoparticules par une diminution en intensité par rapport à la poudre $\text{GSO}:\text{Ce}^{3+}$ à cause de la diffusion sur la partie amorphe du polymère.

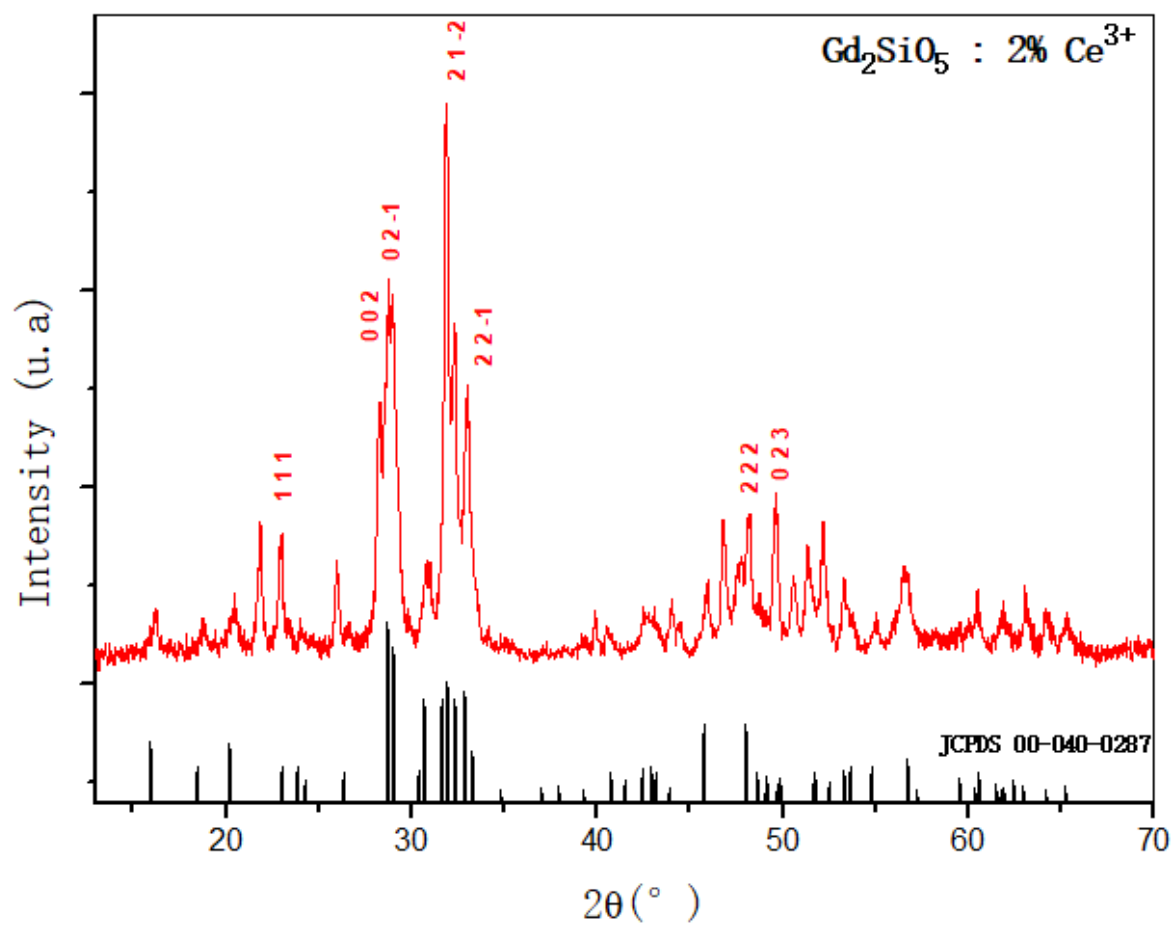


Figure III.1 : Diffractogramme DRX de la poudre $Gd_2SiO_5 : 2\% \text{ Ce}^{3+}$

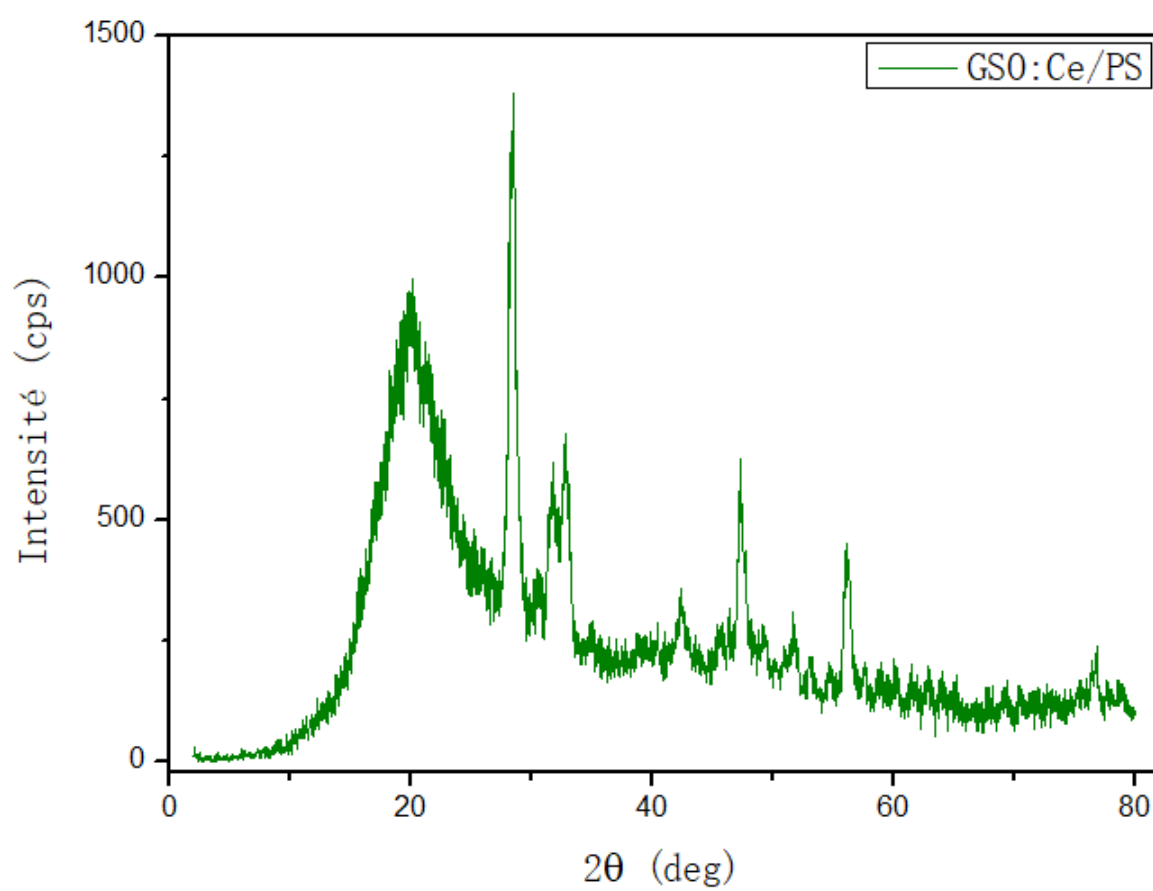


Figure III.2 : *Diffractogramme DRX du matériau composite GSO/PS*

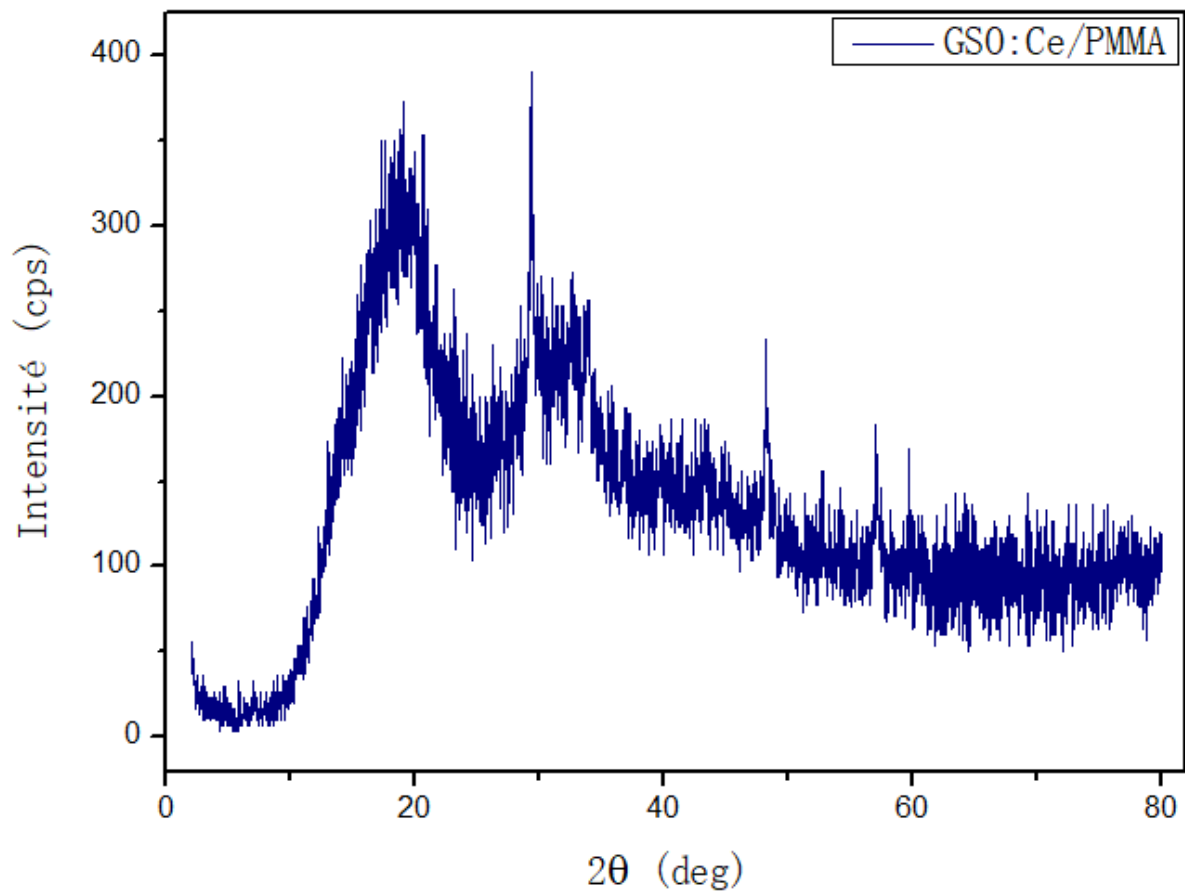


Figure III.3 : Diffractogramme DRX du matériau composite GSO/PMMA

3. Analyse thermique DSC :

La calorimétrie différentielle à balayage est une technique d'analyse thermique permet de mesurer la différence de flux de chaleur associé aux changements physiques et chimiques qui se produisent dans un matériau en fonction de la température ou de temps. La DSC consiste à analyser la différence de flux de chaleur entre échantillon et référence lorsque les deux soumis à un chauffage ou à un refroidissement contrôlé.

L'analyse thermique a été effectuée au niveau de laboratoire de recherche sur les macromolécules à l'aide d'un appareil de calorimétrie différentielle à balayage Q2000 (TA Instruments, Co, Inc, USA) équipé d'un bloc de refroidissement (RCS-90). Cette technique nous a permis de mesurer les températures de transition vitreuse des films polystyrène, l'acide polylactique vierges et des films composites GSO/PS, GSO/PLA qui sont déterminées par un logiciel fourni avec la DSC.

Afin d'examiner les propriétés thermiques des films vierges et composites, nous avons réalisé un cycle de chauffage à une vitesse de 10°C/min dans une plage de température allant de 10°C à 175°C.

Les courbes DSC du polystyrène vierge et du polystyrène chargé de nanoparticules GSO:Ce sont représentées dans la figure (III.4). Le polystyrène présente un comportement purement amorphe, il est caractérisé aussi par une transition de phase vitreuse. Cette transition survient lorsque le matériau subit un changement de phase à une température spécifique. La température de transition vitreuse est étroitement liée à la mobilité moléculaire. Lorsque la température atteint la valeur de T_g les segments moléculaires commencent à se relaxer, ce qui provoque une diminution de la viscosité et une augmentation de la flexibilité des chaînes polymériques.

D'après les courbes montrées sur la figure (III.4), La température de transition vitreuse de polystyrène vierge est de valeur $T_g = 75.23^\circ\text{C}$, tandis que celle de polystyrène chargé de GSO:Ce est $T_g = 85.02^\circ\text{C}$. Ces résultats prouvent que l'ajout des nanoparticules dans le film polymère augmente la température T_g et cela est dû à la diminution de la mobilité des chaînes de la matrice polymère en présence des nanoparticules.

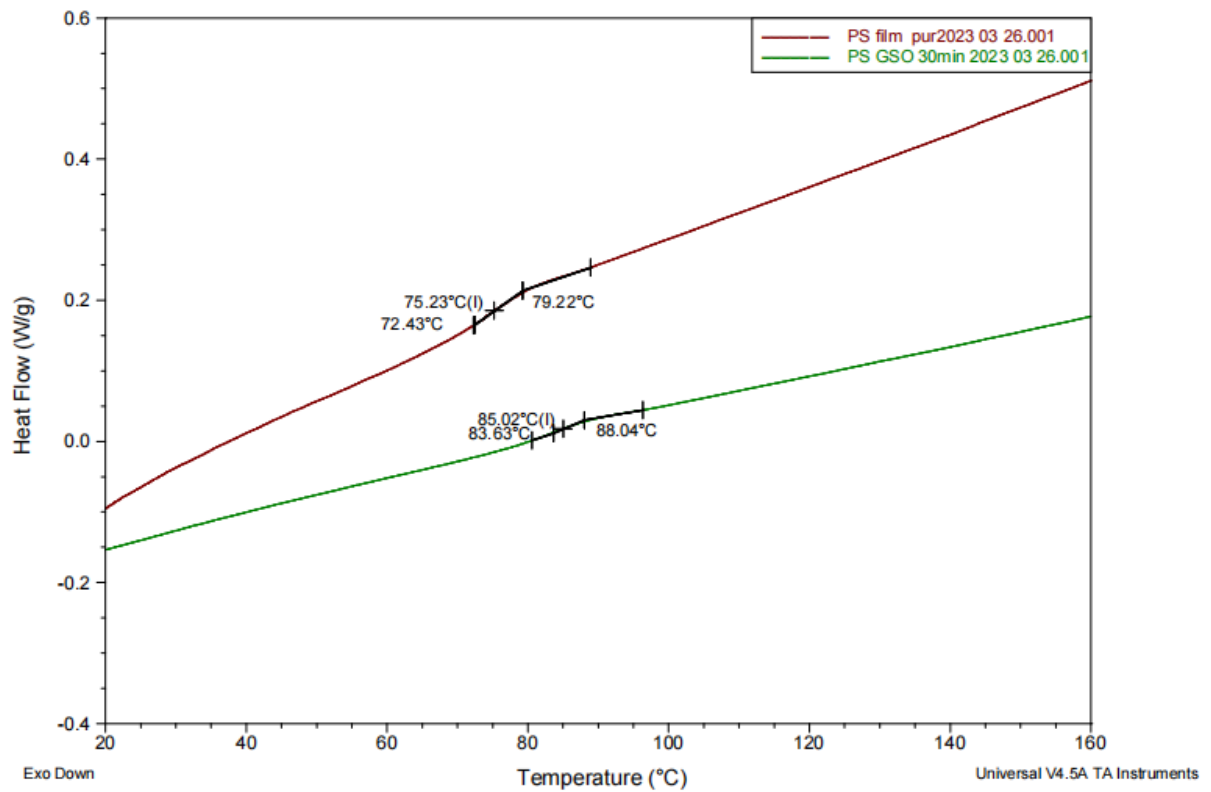


Figure III.4 : Courbes DSC de film polystyrène vierge et de film composite GSO:Ce/PS 30 min

La figure (III.5) illustre les courbes DSC du film PLA vierge et du film PLA chargé de nanoparticule GSO:Ce. L'acide polylactique possède un comportement semi cristallin, il présente à la fois des régions cristallines et des régions amorphes. La température de transition vitreuse du film PLA vierge ($T_g = 59.49\text{ °C}$) est inférieure au T_g du film PLA chargé GSO:Ce ($T_g = 48.84\text{ °C}$). Ce résultat traduit que la mobilité des chaînes dans la matrice PLA augmente suite à l'ajout des nanoparticules GSO:Ce et ce qui est inverse par rapport à la matrice polystyrène.

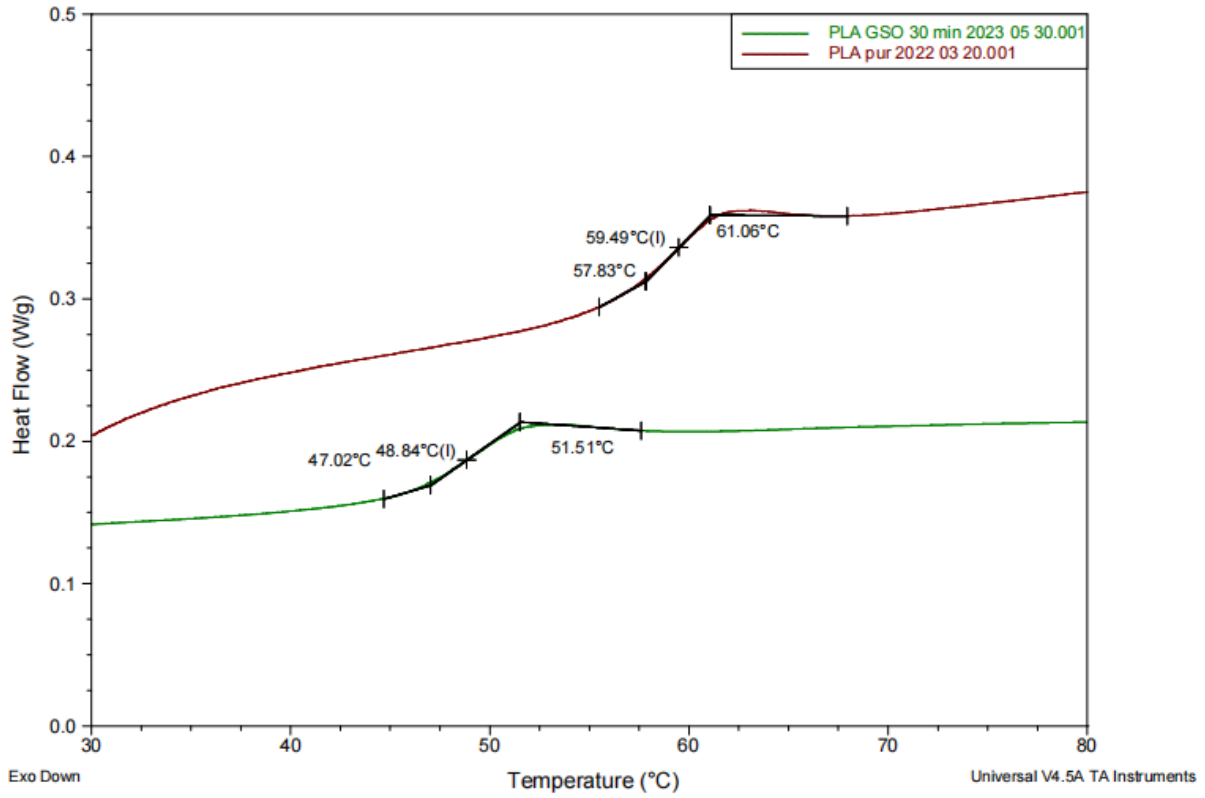


Figure III.5 : Courbes DSC de film PLA vierge et de film composite GSO:Ce/PLA 30 min dans la zone de transition vitreuse

Dans les conditions de traitement pratique, le PLA présente une faible cristallinité ou une forme amorphe due à la vitesse de cristallisation intrinsèque lente [1]. En examinant la figure (III.6), il est clair que l'incorporation des nanoparticules a un effet sur la cristallisation du PLA. Les nanoparticules peuvent jouer le rôle d'un agent nucléant, ce qui favorise la formation et la croissance des cristaux dans la matrice polymère [2].

Nous avons calculé le taux de cristallinité X_c de PLA à l'aide de l'équation suivante :

$$\chi_c = \frac{1}{1 - w} \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0}$$

D'où $\Delta H_f^0 = 93$ J/g est l'enthalpie de fusion de PLA 100% cristallin, ΔH_f est l'enthalpie de fusion et w est la fraction massique de PLA dans le composite [3].

Le tableau (III.1), regroupe les paramètres thermique et le taux de cristallinité des deux films PLA et GSO:Ce/PLA. D'après les résultats de calcul, la valeur de X_c dans le cas du PLA pur ($X_c = 10.54$) est plus faible que pour un film composite GSO :Ce/PLA ($X_c = 20.61$). On peut constater que l'ajout des nanoparticules polycristallines augmente la cristallinité du polymère.

L'échantillon	T_g [°C]	ΔH_c [J/g]	T_c [°C]	ΔH_f [J/g]	T_f [°C]	χ_c [%]
Film PLA pur	59.49	7.553	126.11	9.803	152.45	10.54
Film PLA/GSO	48.84	15.37	104.13	15.34	151.63	20.61

Tableau III.1 : Les propriétés thermiques du PLA pur et chargé

La courbe DSC du film composite GSO/PLA présente deux pics de fusion distincts, ce qui indique la présence de deux populations cristallines. Le pic correspondant à la température de fusion le plus élevée est attribuable à un processus de fusion–recristallisation pendant le chauffage [4]. Lorsque la phase cristalline commence à fondre, les chaînes orientées ont la capacité de recristalliser en lamelles plus stable. Ce processus se produit de manière continue jusqu'à ce que la recristallisation devienne impossible.

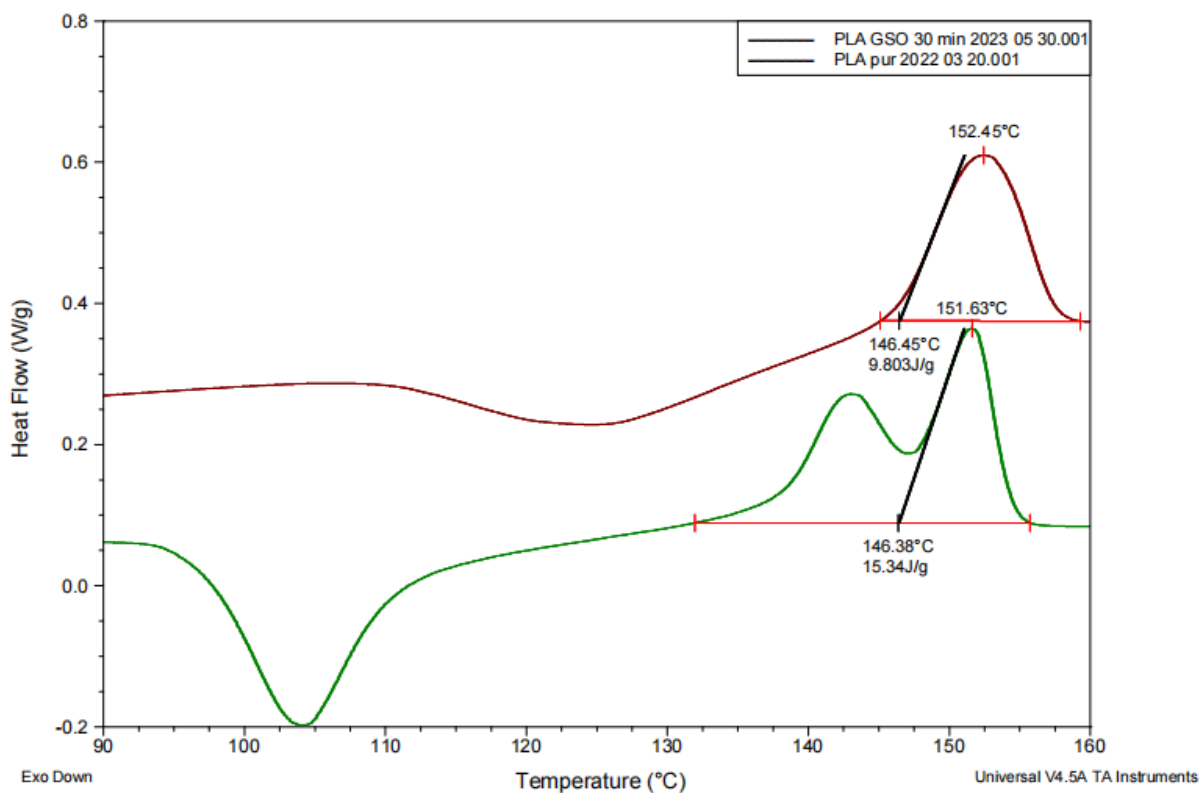


Figure III.6 : Courbes DSC de film PLA vierge et de film composite GSO:Ce/PLA 30 min dans la zone de cristallisation et fusion

4. Photoluminescence stationnaire :

La photoluminescence stationnaire est une technique utilisée pour étudier l'interaction de la lumière avec la matière. Elle consiste essentiellement à enregistrer les spectres

d'excitation et d'émission de la luminescence grâce à un spectromètre de luminescence « Perkin–Elmer LS50B ». Cet instrument de mesure est géré par un ordinateur au moyen d'un logiciel spécialisé nommé « FL–Winlab ».

Le spectre d'excitation montre l'intensité de la lumière absorbée par un échantillon en fonction de la longueur d'onde, il enregistre donc l'absorption qui conduit à une émission radiative et décrit les longueurs d'onde de la lumière qui sont absorbées par l'échantillon pour atteindre un état excité [5].

Le spectre d'émission montre l'intensité de la lumière émise par un échantillon en fonction de la longueur d'onde (dans une plage unitaire). Il décrit les longueurs d'onde de la lumière émise par une molécule ou un matériau lorsqu'il retourne à l'état fondamentale à partir d'un état excité.

Le spectre d'émission des poudres Gd_2SiO_5 dopées au cérium à 2% élaborées par voie sol–gel et recuites à 1000°C est représenté dans la figure (III.7). Le spectre est caractérisé par une large bande intense centrée autour de 422 nm attribuée à l'émission de cérium dans la matrice d'oxyorthosilicate de gadolinium GSO. Cette bande correspond à la transition $5d$ le plus faiblement excité à l'état fondamental $4f$ qui émet dans le bleu–violet [6,7].

La figure (III.8) met en évidence le spectre d'émission de film composite GSO:Ce/PS à une agitation de 10 min des nanoparticules polycristallines dans un bain ultrason, permettant ainsi une comparaison avec celui de la poudre. Les spectres d'émission sont mesurés sous une longueur d'onde d'excitation $\lambda_{\text{ex}} = 280$ nm dans un domaine de 300–600 nm. Une diminution de l'intensité lumineuse est observée dans le cas du film composite et ceci due à la diffusion des photons émis par les nanoparticules scintillantes au niveau de la matrice polymère.

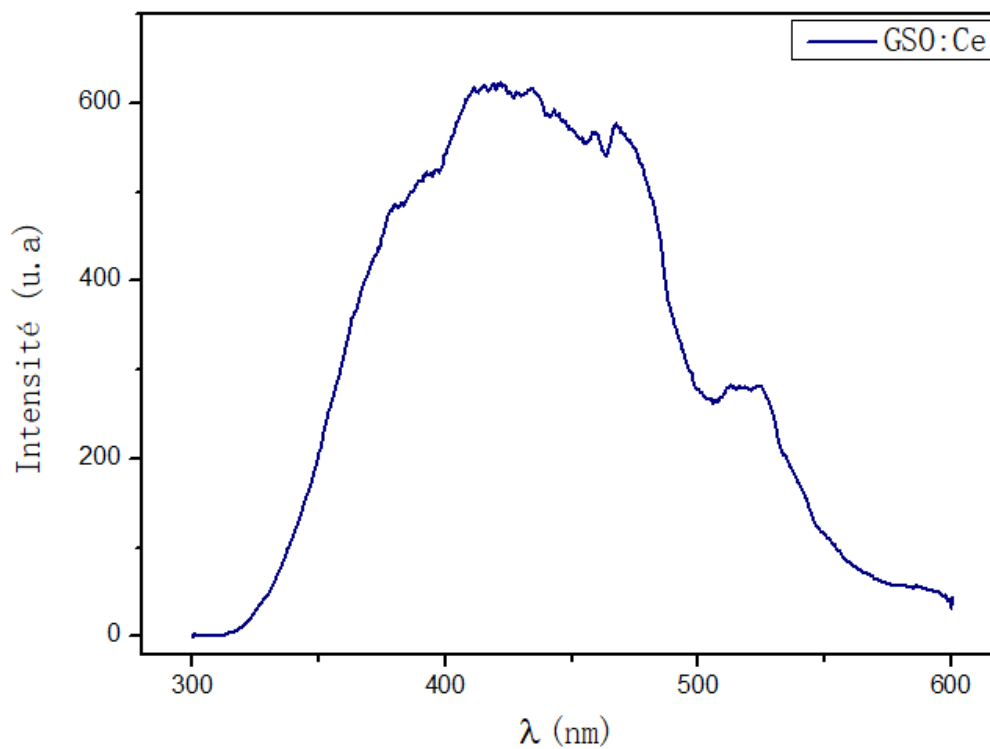


Figure III.7 : Spectre d'émission des nanoparticules polycristallines Gd_2SiO_5 : 2% at Ce^{3+}

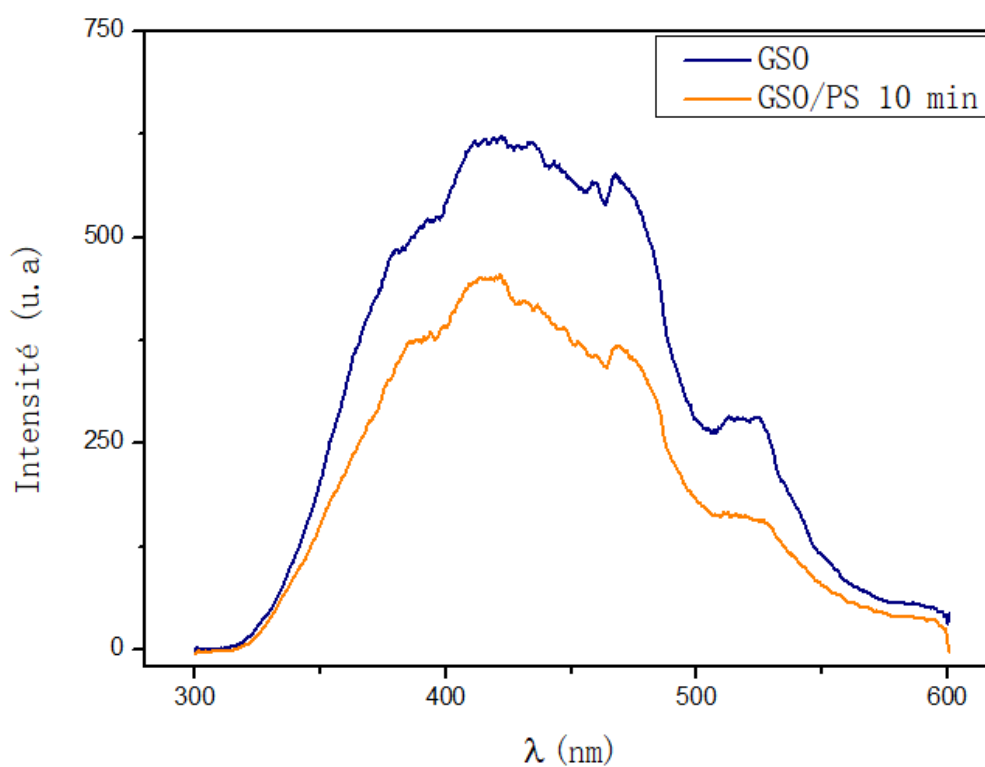


Figure III.8 : Spectre d'émission de film composite $GSO:Ce/PS$ 10min et des poudres polycristallines $GSO : Ce^{3+}$

La figure (III.9) présente les spectres d'émission des films composites GSO:Ce/PS 10 et 40 min. L'émission dans le film composite (GSO/PS 10min) est plus intense par rapport au celle du film (GSO/PS 40min). La différence de l'intensité d'émission est due à la variation du temps d'agitation ultrasonique et qui conduit à différentes tailles des nanoparticules incorporées dans les films. L'agitation prolongée peut conduire à la fragmentation et la réduction de la taille des nanoparticules polycristallines.

Une étude portant sur la luminescence des nanoparticules de BaF₂ a confirmé que l'intensité de la luminescence dépend de la taille et la concentration en poids des nanoparticules. De plus, l'étude a démontré qu'à l'échelle nanométrique, l'intensité diminue à mesure que la taille des nanoparticules est réduite [8].

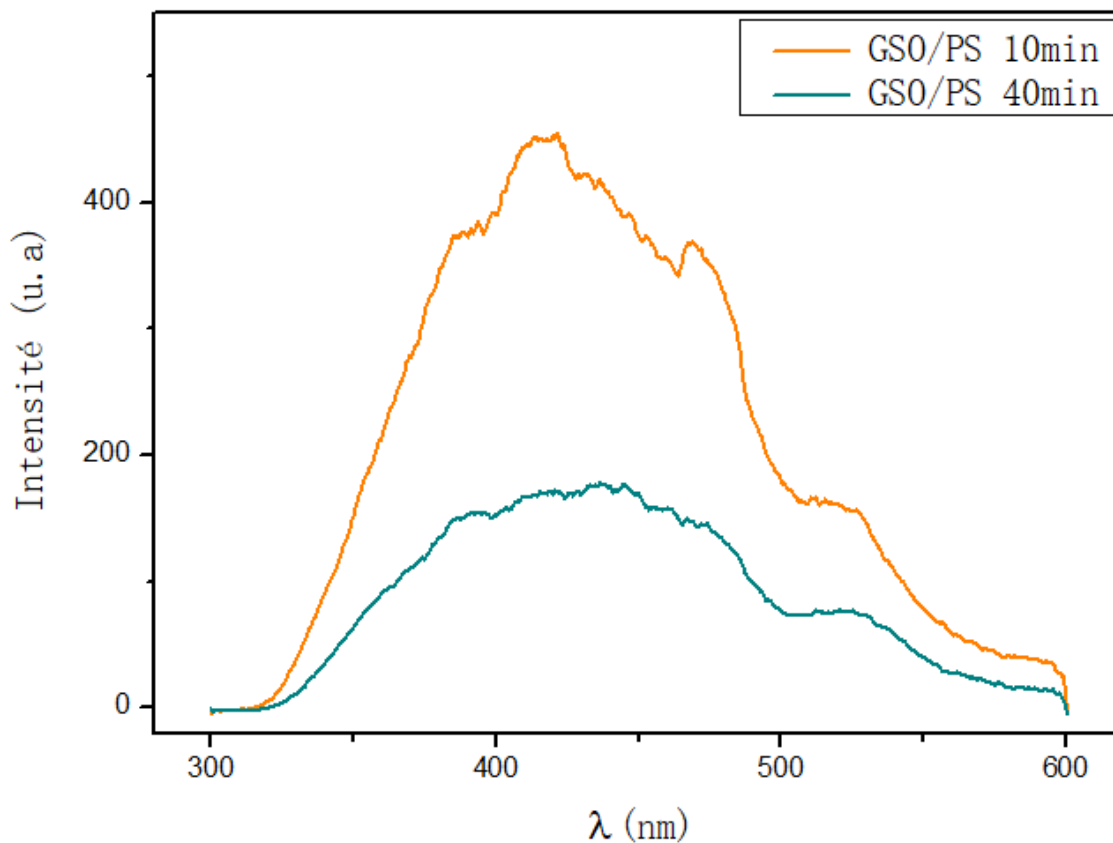


Figure III.9 : Spectres d'émission des films composites GSO:Ce/PS (10 et 40 min)

La figure (III.10) illustre les spectres d'émission des films composites GSO/PS, GSO/PMMA et GSO/PLA à une agitation de 30 min des nanoparticules polycristallines dans un bain ultrason. Nous constatons que les trois films composites présentent des intensités de luminescence presque similaires. Cependant, le film composite à base de polystyrène montre une intensité légèrement supérieure aux autres films. Cette différence peut être attribuée aux bonnes propriétés de polystyrène qui favorisent une meilleure détection de rayonnement.

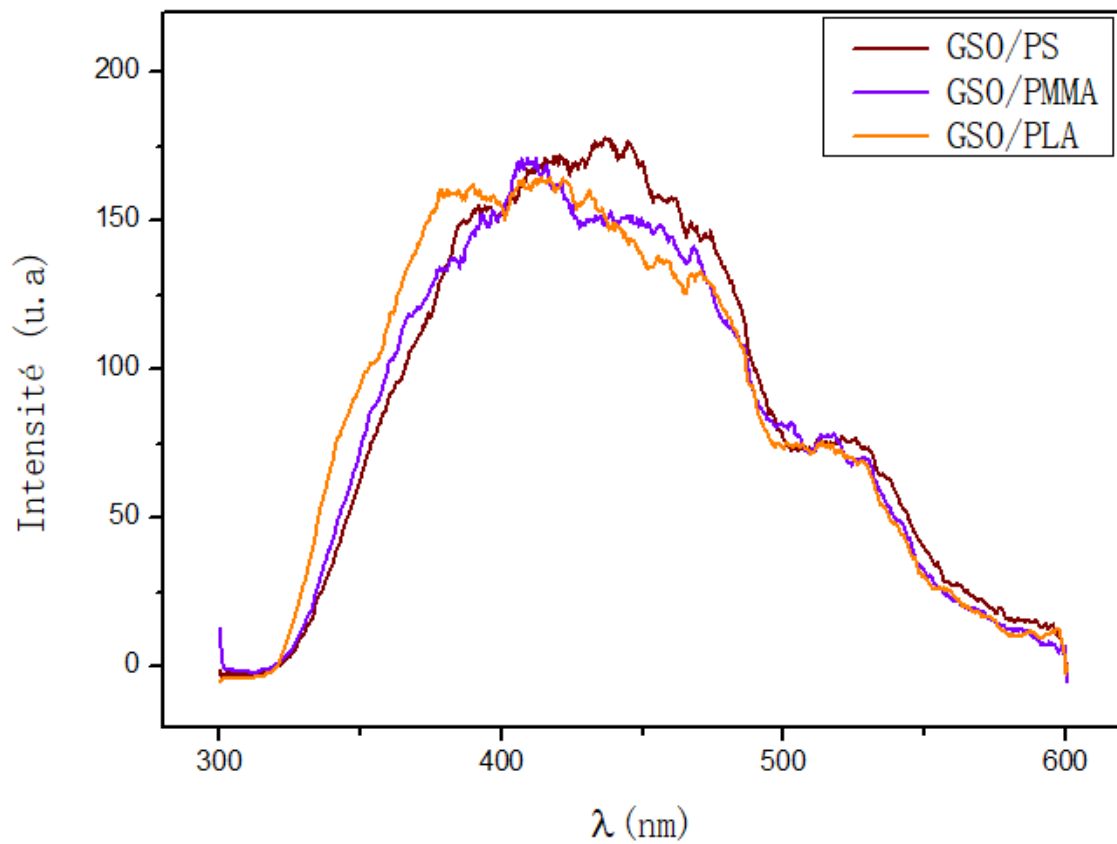


Figure III.10 : Spectres d'émission des films composites GSO:Ce/PS, GSO:Ce/PMMA et GSO:Ce/PLA (30 min)

Références

- [1] Vasile, C., Râpă, M., Ștefan, M., Stan, M., Macavei, S., Darie-Niță, R. N., ... & Brebu, M. (2017). New PLA/ZnO: Cu/Ag bionanocomposites for food packaging. *Express Polymer Letters*, 11(7).
- [2] Bosq, N. (2013). Nanocomposites à matrice polymère : influence de silices nanostructurées sur la cristallisation, la transition vitreuse et les propriétés thermomécaniques (Doctoral dissertation, Université Nice Sophia Antipolis).
- [3] Pickering, K. L., Sawpan, M. A., Jayaraman, J., & Fernyhough, A. (2011). Influence of loading rate, alkali fibre treatment and crystallinity on fracture toughness of random short hemp fibre reinforced polylactide bio-composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 42 (9), 1148-1156.
- [4] Baumard, T., El Rassy, E., Boyard, N., Le Corre, S., Bailleul, J. L., Bikard, J., & Trouillet-Fonti, L. (2022, May). Caractérisation des cinétiques de cristallisation du poly (éther éthercétone) (PEEK) par mesure de la chaleur spécifique en calorimétrie différentielle à balayage rapide. In *Congrès Français de Thermique SFT 2022*.
- [5] HAMROUN, M. S. E. Etude des propriétés structurales et optiques des matériaux inorganiques orthosilicates (Lu, Y) 2SiO_5 dopés par l'ion lanthanide trivalent Ce^{3+} synthétisés par voie sol-gel (Doctoral dissertation, 12/01/2016).
- [6] Hamroun, M. S. E., Bachari, K., Guerbous, L., Berrayah, A., & Mechernene, L. (2019). Structural and optical properties of LSO scintillator-polymer composite films. *Optik*, 187, 111-116.
- [7] Sen, S., Tyagi, M., Sharma, K., Sarkar, P. S., Sarkar, S., Basak, C. B., ... & Gadkari, S. C. (2017). Organic–inorganic composite films based on $\text{Gd}_3\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$: Ce scintillator nanoparticles for X-ray imaging applications. *ACS applied materials& interfaces*, 9(42), 37310-37320.
- [8] Vistovskyy, V. V., Zhyshkovych, A. V., Chornodolskyy, Y. M., Myagkota, O. S., Gloskovskii, A., Gektin, A. V., ... & Voloshinovskii, A. S. (2013). Self-trapped exciton and core-valence luminescence in BaF_2 nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, 114(19), 194306.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail de mémoire, nous avons réussi à synthétiser des poudres polycristallines Gd_2SiO_5 dopées cérium Ce^{3+} . Des films composites scintillateurs à base des polymères avec une distribution homogène des nanoparticules scintillantes sont développés afin d'avoir un matériau scintillateur idéal transparent avec une diffusion négligeable des photons produits par la scintillation de rayonnement.

Les résultats de diffraction des rayons X confirment la cristallisation de nos échantillons recuits à 1000 °C pendant 4h dont la structure Gd_2SiO_5 monoclinique avec le groupe d'espace $P2_1/c$. Une combinaison de structures cristalline des nanoparticules de $GSO:Ce^{3+}$ et la structure amorphe des polymères (PS et PMMA) dans les différents matériaux composites obtenus.

L'introduction des nanoparticules dans la matrice polymère influe sur les propriétés thermiques des polymères. Une augmentation de la T_g dans le cas de la matrice polystyrène de 75.23 °C à 85.02 °C et ce qui est inverse dans le cas de matrice PLA la température de transition vitreuse diminue de 59.42 °C à 48.84 °C. L'ajout des nanoparticules de $GSO:Ce^{3+}$ montre également un effet sur la cristallisation des PLA. Le taux de cristallinité augmente de 10.54% dans le cas de film PLA vierge à 20.61% dans le cas de film PLA chargé.

Le spectre d'émission de la poudre polycristalline de $GSO:Ce^{3+}$ montre une large bande intense centrée autour de 422 nm attribuée à l'émission de cérium dans la structure d'oxyorthosilicate de gadolinium Gd_2SiO_5 . Nous avons observé aussi une diminution de l'intensité d'émission dans le cas des films composites et ceci due à la diffusion des photons émis par les nanoparticules scintillantes au niveau de la matrice polymère.

L'intensité d'émission dans les films composites varie en fonction du temps d'agitation par ultrason. Le changement de la nature de matrice polymère n'a pas un effet remarquable sur l'émission des films composites scintillateurs.

ملخص:

في هذا العمل، قمنا بتطوير مواد وامضة على شكل مساحيق Gd_2SiO_5 متعددة البلورات منشطة بنسبة 2% بواسطة أيون السيريوم الأرضي النادر (Ce^{3+}) ومواد وامضة مركبة من مصفوفات البوليمر المختلفة (البوليستيرين والبولي ميثيل ميثاكريلات وحمض البولي لاكتيك). تمت دراسة الخصائص الفيزيائية والكيميائية للعينات المصنعة باستخدام تقنيات التوصيف: حيود الأشعة السينية (حيود الأشعة السينية) الذي يكشف عن مزيج من التركيب البلوري للجسيمات النانوية المضيفة والبنية غير المتبلورة للبوليمرات، ومسح قياس السرعات الحرارية التفاضلية (DSC) الذي سمح لنا بدراسة تأثير إدخال الجسيمات النانوية على T_g من مصفوفة البوليمر وكذلك على تبلور واندماج PLA شبه البلورية والضوء الضوئي الثابت (PL) الذي يظهر شدة الإضاءة للمساحيق متعددة البلورات والأغشية المركبة بمصفوفات مختلفة من البوليمر.

Abstract:

In this work, we developed scintillator materials in the form of polycrystalline Gd_2SiO_5 powders doped 2% with the rare-earth ion cerium (Ce^{3+}) and composite scintillators based on different polymer matrices (polystyrene, polymethyl methacrylate and polylactic acid). The physico-chemical characteristics of the synthesized samples were studied using the following characterization techniques: X-ray diffraction (X-ray diffraction) which reveals a combination of the crystalline structure of luminophore nanoparticles and the amorphous structure of polymers, scanning differential calorimetry (DSC) which allowed us to study the effect of the introduction of nanoparticles on the T_g of the polymer matrix as well as on the crystallization and fusion of semi-crystalline PLA and stationary photoluminescence (PL) which shows the luminescence intensity of polycrystalline powders and composite films with different matrices of polymer.

Résumé :

Dans ce travail, nous avons développé des matériaux scintillateurs sous formes des poudres polycristallines Gd_2SiO_5 dopés 2% par l'ion de terre rare cérium (Ce^{3+}) et des scintillateurs composites à base de différentes matrices polymère (polystyrène, polyméthacrylate de méthyle et acide polylactique). Les caractéristiques physico-chimiques des échantillons synthétisés ont été étudiées en utilisant les techniques de caractérisations : la diffraction des rayons X (DRX) qui révèle une combinaison entre la structure cristalline des nanoparticules luminophores et la structure amorphe des polymères, la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) qui nous a permis d'étudier l'effet de l'introduction des nanoparticules sur la T_g de la matrice polymère ainsi sur la cristallisation et la fusion du PLA semi-cristallin et la photoluminescence stationnaire (PL) qui montre l'intensité de luminescence des poudres polycristallines et des films composites à différentes matrices de polymère.