



HAL
open science

Mise en place d'un microscope confocal achromatique

Cédric Mancini

► **To cite this version:**

Cédric Mancini. Mise en place d'un microscope confocal achromatique. Physique [physics]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2010. Français. NNT: . tel-00595340

HAL Id: tel-00595340

<https://theses.hal.science/tel-00595340>

Submitted on 24 May 2011

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

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

N° d'ordre : 254-2010

Année 2010

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON

Délivrée par

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

ECOLE DOCTORALE PHAST

DIPLOME DE DOCTORAT

(arrêté du 7 août 2006)

soutenue publiquement le 19 novembre 2010

par

M. MANCINI Cédric Régis

TITRE : Mise en place d'un microscope confocal achromatique

Composition du jury

Rapporteurs :	M. TREUSSART François M. CANIONI Lionel
Examineurs :	M. BREVET Pierre-François M. HUANT Serge
Co-directeurs de thèse :	M. LEDOUX Gilles M. DUJARDIN Christophe
Invité	M. AMANS David

Résumé en français : L'étude des propriétés luminescentes de nanoparticules permet d'accéder à des informations sur les mécanismes élémentaires liés à cette luminescence. À l'instar de ce qui a été fait pour les semiconducteurs (effets de confinement quantique par exemple), nous souhaitons étudier l'influence de paramètres tels que la taille ou la composition de nanoparticules isolantes sur leur luminescence. Pour cela il fallait créer un outil polyvalent capable d'exciter efficacement ces particules, d'en effectuer des images luminescentes et enfin d'en faire la spectroscopie. Le microscope confocal achromatique élaboré dans le cadre de mon travail de thèse et hébergé au sein de Nanoptec est à même de remplir ces objectifs : longueur d'onde d'excitation accordable allant de l'UV dur (210 nm) à l'IR (près de 1 μm), résolution spatiale de l'ordre du μm (permet l'étude de particules assez espacées), aspect confocal permettant d'isoler spatialement la luminescence de l'objet étudié, système de détection capable d'isoler spectralement cette luminescence... Cet outil a permis des collaborations diverses avec des équipes au sein et hors du laboratoire, comme la cartographie spatiale de la répartition de dopants dans des fibres laser, l'évaluation des inhomogénéités lumineuses au sein de matériaux céramiques, la mesure de dispersion spatiale de nanoparticules dans des plastiques... Le microscope confocal achromatique nous sert également à étudier plus fondamentalement les effets de la puissance d'excitation sur les propriétés luminescentes de nanoparticules de tailles et de compositions diverses.

Titre en anglais : Set up of an achromatic confocal microscope.

Résumé en anglais : Studying luminescent properties of nanoparticles leads to information about elementary mechanisms connected to the luminescence. As it has been done for semiconductors (quantum confinement effect for instance), we want to evaluate the influence of parameters like size or composition of insulating nanoparticles on their luminescence. In this purpose, we had to develop a versatile tool, able to efficiently excite these particles, then perform their image and their spectroscopy. The achromatic confocal microscope built during my PhD work and hosted in the Nanoptec center is able to fill these aims : tunable wavelength from deep UV (210 nm) to IR (about 1 μm), spatial resolution of about 1 μm (enables us to work on sufficiently separated particles), confocal aspect leading to a spatial isolation of the studied object luminescence, detection system able to spectrally select this luminescence... We made various collaborations with teams in and out of the laboratory, such as spatial cartography of dopant distribution in laser fibers, evaluation of optical inhomogeneities amidst ceramics, spatial dispersion measurements of nanoparticles in plastics... The achromatic confocal microscope is also helpful for a better understanding of excitation power effects of luminescent properties of various sizes and compositions nanoparticles.

Discipline : Physique

Mots-clés :

- microscope, confocal, nanoparticules, résolution, champ lointain ;
- microscope, confocal, nanoparticles, resolution, far field.

Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents (LPCML), UMR 5620

Bâtiment Alfred Kastler - 10 rue Ada BYRON 69622 Villeurbanne cedex

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents, et je tiens à remercier Mme Marie-France Joubert, directrice de ce laboratoire, de m'y avoir accueilli.

En premier lieu, je tiens à remercier M. Pierre-François Brevet et M. Serge Huant d'avoir accepté de participer au jury de cette thèse, ainsi que M. François Treussart et M. Lionel Canioni d'avoir été les rapporteurs de ce manuscrit, ce qui m'a permis d'en améliorer la qualité.

Je veux ensuite exprimer mes plus sincères remerciements à mes deux directeurs de thèse : Christophe Dujardin et Gilles Ledoux.

Merci à toi Christophe pour ta constante bonne humeur, ton optimisme à toute épreuve et nos discussions à propos de sciences bien sûr, mais pas seulement ! Merci de m'avoir fait confiance pour démarrer ce projet sur le microscope confocal, et d'être parvenu, avec l'équipe, à trouver les financements qui ont permis l'acquisition de ce fameux Laser Titane Saphir ! Ces trois années à tes côtés auront été très agréables tant du point de vue scientifique qu'humain.

Gilles, je te remercie vivement tout d'abord pour tout ce que tu m'as appris, et la liste est longue ! Même assailli de questions, tu as toujours été d'une grande disponibilité, et tu as toujours eu réponse à tout, j'espère pouvoir en être capable un jour dans ma future carrière, mais ce n'est pas évident :) Ton sens pratique et ton grand sens de la pédagogie m'ont vite permis de ne plus être désemparé face au montage d'optiques et leurs réglages parfois longs. Merci enfin pour toutes nos discussions n'ayant pas forcément de lien avec la physique et ton ouverture d'esprit. J'associe d'ailleurs Amina à ces remerciements, entre autres pour nos discussions bébé, qui, je l'espère, se poursuivront !

Que serait cette thèse sans le troisième encadrant officieux David Amans ? Un grand merci à toi pour m'avoir initié aux joies de la patience lorsqu'il faut régler une dizaine de vis micrométriques pendant une heure, ou injecter un faisceau Laser dans une fibre optique. Ces réglages paraissaient heureusement moins longs grâce à ton sens de l'humour et à nos discussions diverses. Merci également d'avoir tenté de m'initier à l'escalade ;)

Ces trois années auront été très agréables à vos côtés, et je tiens enfin à vous remercier pour votre implication dans mon projet professionnel, vous m'avez soutenu et permis d'obtenir une dérogation pour donner des interrogations orales en classes prépas. Sans vous je ne serais sans doute pas où je suis actuellement !

Je tiens à exprimer ma gratitude aux personnes qui m'ont apporté une aide précieuse lors de la réalisation du microscope : Gérald Breton, Yann Guillin, Serge Orival, Elodie

Roméo et Christophe Moulin. Merci également à Hervé Hugueneu pour ses compétences en informatique et son humour ravageur !

J'ai aussi plaisir à remercier Max et Bernardo pour leur bonne humeur et les tennis du jeudi midi ! Je n'oublie pas Greg "Federer" Barbillon, qui est passé par le laboratoire en y laissant sa marque tennistique et scientifique ! Merci pour ce séjour partagé en Allemagne, ces longues discussions à Nanoptec, ta bonne humeur et merci enfin d'avoir fait le déplacement pour ma soutenance.

Merci également à tous les membres du LPCML que j'ai côtoyés pendant ces trois années, pour ce qu'ils m'ont appris et pour la bonne ambiance qu'ils ont fait régner au laboratoire.

J'adresse aussi mes remerciements aux membres de l'équipe pédagogique assurant les enseignements de physique en licence première année avec qui j'ai travaillé dans le cadre de mon monitorat, notamment mon tuteur M. Emmanuel Benichou pour ses conseils, sans oublier les étudiants qui furent mes premiers "cobayes".

Concernant les membres extérieurs au laboratoire, je tiens à exprimer toute mon amitié à Bruno Masenelli : merci en particulier pour ton aide et tes explications concernant la LECBD. Merci également à Jorice Samuel pour son travail sur la dispersion de nanoparticules et le sérieux de son travail.

Je tiens à remercier tous les thésards, stagiaires ou post-doc que j'ai croisés durant ces années : Philippe, Guillaume, Romain, Vincent, Théophile, Camille, Tam, Wei, Dimitri T., Dimitri H., Nayla, Nadia, Eric et ceux que j'aurais oublié de citer ici.

Je veux particulièrement remercier Nicolas Aubry et son ultime frizbee pour sa bonne humeur pendant nos longs scans confocaux (ou pas) de fibres en forme de fleurs : bon courage pour la suite de ta carrière ! Enfin, je tiens à remercier Mouhamed Diouf pour son sérieux et ses qualités humaines au long de cette dernière année où il a débuté sa thèse au laboratoire. Nos discussions ont toujours été passionnantes et ta curiosité me poussait parfois à aller chercher des réponses que je n'avais pas en tête, ce qui m'a fait progresser ! Merci pour ces moments, et bon courage pour la suite de ta thèse !

Qu'auraient été ces années sans ce fidèle groupe d'amis "non illusoire" qui me suit depuis mon arrivée à Lyon : JC la "truite des Vosges", Jérémie "Didier-Nadal", Ben "Minette", Samuel "Djokovic" et Claire, sans oublier Emmanuel. Merci à vous pour ces superbes années, vous avez tous plus ou moins contribué à ce travail de thèse (n'est pas fossoyeur qui veut !)

Je n'oublie pas les amis d'enfance : Damien "Papa", Flo "la Motte" et JC "Madère" qui a relu ce manuscrit et y a repéré une erreur fondamentale ! Merci à vous pour ces moments, et merci d'avoir fait le déplacement pour la soutenance.

Pour conclure, je tiens à remercier ma famille, en particulier mes parents qui m'ont soutenu et toujours permis d'avancer dans les meilleures conditions. A mon tour d'essayer de faire de même ! Une grosse pensée pour toi aussi, mon oiseau !

Mes dernières pensées seront pour ma petite abeille, qui m'a soutenu et aidé plus qu'elle ne le pense. Merci également à Audrey, mon petit rayon de soleil qui est arrivé à la fin de cette thèse et marque le début d'une nouvelle vie.

Table des matières

Introduction	11
1 Motivation scientifique et état de l'art	13
1.1 Problématique	14
1.1.1 Rappels sur la photoluminescence	14
1.1.2 Nanoparticules de semi-conducteur	15
1.1.3 Nanoparticules isolantes dopées	17
1.1.4 Nécessité du microscope confocal achromatique	20
1.2 État de l'art	20
1.2.1 Principe de la microscopie confocale	20
1.2.2 Comparatif entre microscopies classique et confocale	22
1.2.3 Problématique du microscope confocal achromatique	24
2 Caractérisation du dispositif expérimental	27
2.1 Éléments constitutifs du dispositif expérimental	27
2.1.1 Sources	28
2.1.2 Organes de détection	29
2.1.3 Objectifs de microscope utilisés	30
2.1.4 Miroirs dichroïques	32
2.1.5 Choix des filtres spatiaux et optiques	34
2.2 Performances techniques du microscope	36
2.2.1 Résolution spatiale en excitation	36
2.2.2 Résolution spatiale en mode confocal	39
2.2.3 Efficacité de détection du microscope	42

3	Potentialités du microscope	45
3.1	Cartographie de fibres dopées	45
3.1.1	Fibres monocristallines YAG :Yb	46
3.1.2	Problématique	47
3.1.3	Résultats obtenus	47
3.1.4	Mesure de concentration en Ce dans des fibres LuAG :Ce	48
3.2	Cartographie de matériaux céramiques dopés	51
3.2.1	Céramiques YAG :TR	51
3.2.2	Problématique	51
3.2.3	Résultats obtenus	52
3.3	Mesure de distributions en intensité de photoluminescence de nanoparticules $Gd_2O_3 : Tb^{3+}$	55
3.3.1	Nanoparticules $Gd_2O_3 : Tb^{3+}$ et leur utilisation	55
3.3.2	Problématique	55
3.3.3	Résultats obtenus	56
4	Étude de la luminescence de nanoparticules $Gd_2O_3 : TR^{3+}$	61
4.1	Méthodes de synthèse	62
4.1.1	Ablation LASER en phase liquide (PLAL)	62
4.1.2	Dispersion et dépôt des nanoparticules	64
4.1.3	Dépôt d'agrégats de basse énergie (LECBD)	65
4.2	Caractérisation préalable des nanoparticules	67
4.2.1	Images AFM	67
4.2.2	Images TEM	68
4.3	Signal attendu et mesures	70
4.3.1	Quantité de signal attendue pour chaque particule	70
4.3.2	Spectroscopie des nanoparticules	73
4.3.3	Effet de saturation	77
4.3.4	Modifications spectrales sous irradiation UV	81
	Conclusion et perspectives	91

A Évolutions du microscope confocal	93
A.1 Détection	93
A.1.1 EMCCD	93
A.1.2 iCCD	94
A.1.3 EBCMOS	94
A.2 Déplacement	97
 B Publications	 99

Introduction

Au cours des dernières décennies, l'utilisation de nanoparticules dans divers domaines a connu une forte hausse. Qu'il s'agisse d'applications dans les domaines de la biologie, de la cosmétique ou des techniques d'affichage par exemple, ces objets présentent un intérêt majeur : leur taille. Cette caractéristique leur permet de s'intégrer dans bon nombre de matériaux ou tissus biologiques, si leur dispersion en taille est correctement contrôlée.

Plus particulièrement, les nanoparticules luminescentes possèdent des atouts indéniables afin d'être utilisés en tant que marqueurs biologiques ou dans le cadre de la lutte anti-contrefaçon par exemple. Outre les nanoparticules de semiconducteur, dont les principales propriétés sont très bien connues, les nanoparticules de matériau isolant dopé commencent à se développer. Ce développement en vue d'applications s'accompagne d'une démarche plus fondamentale visant à comprendre les mécanismes de l'absorption et de l'émission lumineuse au sein de ces particules nanométriques. Ce sont les propriétés optiques de ces nanoparticules qui font l'objet de ce travail de recherche. Cette démarche ne peut pas se concevoir sans outils adaptés.

C'est pourquoi nous avons mis au point un microscope confocal apte à exciter, imager et analyser le spectre d'émission de ces objets a été mis au point. Le cahier des charges de ce microscope est tout d'abord une excitation efficace d'une grande variété d'objets, ce qui ne se conçoit qu'au moyen d'un faisceau excitateur dont la longueur d'onde peut varier du visible à l'UV dur. Ensuite, il est nécessaire d'obtenir une résolution spatiale la plus proche possible des limites théoriquement atteignables, afin d'imager la distribution spatiale des nanoparticules grâce à leur luminescence. Enfin, le microscope doit permettre une analyse du spectre émis par chaque nanoparticule, celui-ci contenant des informations sur sa structure ou les mécanismes mis en jeu lors de l'émission. Il faut pour cela "isoler optiquement" la nanoparticule étudiée de son environnement, c'est-à-dire ne recueillir idéalement que le signal luminescent qu'elle produit.

La première partie de ce manuscrit est consacrée à la motivation scientifique, à savoir l'étude de nanoobjets isolants luminescents, qui a guidé l'élaboration du microscope. Au cours de ce premier chapitre, les propriétés des nanoparticules de semiconducteur seront évoquées, ainsi que les avantages dont disposent les nanoparticules isolantes par rapport aux précédentes. Par ailleurs, un état de l'art consacré à la microscopie confocale et ses développements récents permettra au lecteur de situer le développement de ce microscope dans le contexte actuel.

Le second chapitre concerne la caractérisation du microscope mis en place, avec une description détaillée de chacun de ses constituants matériels.

Les performances techniques de l'appareil ont été également évaluées, tant du point de vue de la résolution spatiale que de la sensibilité de la détection.

Dans un troisième chapitre, certaines potentialités du microscope seront évoquées, ce qui permet de démontrer son utilité dans le cadre de la recherche appliquée, comme la caractérisation d'échantillons en vue d'applications LASER par exemple. La mesure de dispersion en densité surfacique de nanoparticules dopées dans un polymère fait également partie des résultats présentés au sein de ce chapitre.

Enfin, le quatrième chapitre se concentre sur un type de nanoparticules : les oxydes de gadolinium dopés aux ions terres rares. Ce chapitre, plus fondamental, relate l'étude de la luminescence de tels objets lorsque l'on modifie le dopant ou encore la puissance incidente. Ceci a permis de mettre en évidence le comportement non linéaire de l'intensité émise par certaines particules nanométriques en fonction de la puissance incidente. Des modifications spectrales sous irradiation haute puissance ont également pu être observées, ce que nous avons lié à une modification de l'agencement spatial de la maille cristalline suite à l'augmentation de température.

Deux annexes, l'une détaillant les évolutions du microscope dans les tout derniers mois et les améliorations à venir, l'autre reprenant les articles publiés au cours de ce travail de thèse, concluront ce manuscrit.

Chapitre 1

Motivation scientifique et état de l'art

Sommaire

1.1	Problématique	14
1.1.1	Rappels sur la photoluminescence	14
1.1.2	Nanoparticules de semi-conducteur	15
1.1.3	Nanoparticules isolantes dopées	17
1.1.4	Nécessité du microscope confocal achromatique	20
1.2	État de l'art	20
1.2.1	Principe de la microscopie confocale	20
1.2.2	Comparatif entre microscopies classique et confocale	22
1.2.3	Problématique du microscope confocal achromatique	24

Depuis quelques années, l'utilisation de nanoparticules semi-conductrices (dopées ou non) en tant que marqueurs biologiques [1], [2] s'est fortement développée. Ce sont d'excellents émetteurs de lumière. Parmi leurs avantages on peut citer des temps de vie courts, des rendements quantiques élevés et de forts coefficients d'absorption interbande. Le développement de nanoparticules isolantes dopées dans ce même but (imagerie biologique, entre autres applications) peut présenter une partie de ces avantages, sans certains inconvénients liés à la nature semi-conductrice des précédents matériaux, notamment le clignotement et le photoblanchiment. Ces aspects seront développés dans la suite de ce manuscrit.

Ce chapitre présente ces avantages, qui ont motivé la mise en place d'un outil permettant d'étudier ces nanoparticules isolantes dopées : le microscope confocal achromatique. Outre les applications biologiques qui sont envisagées, cet outil a plus fondamentalement pour but de comprendre les mécanismes inhérents à la photoluminescence de nanosources individuelles composées d'une matrice isolante dopée. Les effets collectifs causés par des assemblées de particules ne masquent alors plus les comportements individuels permettant de remonter aux mécanismes de l'absorption et de l'émission lumineuses.

1.1 Problématique

1.1.1 Rappels sur la photoluminescence

Dans un premier temps, il est essentiel de rappeler quelques notions sur la photoluminescence dans les matériaux cristallins massifs [3]. Dans cet exposé, les termes photoluminescence et fluorescence seront employés indifféremment, mais le lecteur devra garder à l'esprit qu'en toute rigueur la photoluminescence comprend la fluorescence et la phosphorescence, cette dernière n'étant pas spécifiquement abordée au cours de ce travail.

Il existe deux types de fluorescences : l'une intrinsèque et l'autre extrinsèque.

Dans le cadre de la fluorescence intrinsèque (Figure 1.1a), l'excitation s'effectue dans la plupart des cas de la bande de valence vers la bande de conduction, l'énergie du photon incident étant légèrement supérieure à l'énergie de bande interdite ("gap"). Ensuite, après une désexcitation rapide et non radiative, l'émission lumineuse possède une énergie égale à celle du gap. Un exemple de tel comportement est celui des semi-conducteurs à gap direct, comme CdSe.

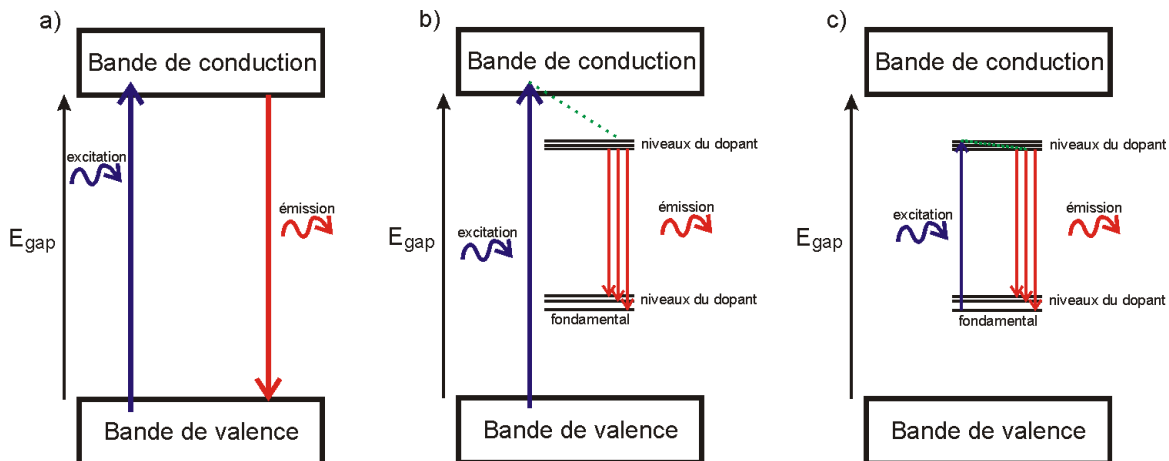


FIGURE 1.1 – Schémas de principe de la photoluminescence dans le cas d'une : a) fluorescence intrinsèque. b) fluorescence extrinsèque avec excitation de la matrice. c) fluorescence extrinsèque avec excitation directe du dopant.

Si cette fois le matériau, alors appelé matrice, contient des défauts ou des ions dopants, qui seront (sauf mention contraire) tous deux nommés "dopants" dans la suite de ce manuscrit, des niveaux autorisés apparaissent au sein du gap. L'excitation peut donc se faire comme précédemment entre bandes de valence et de conduction (Figure 1.1b), mais aussi directement entre les niveaux électroniques du dopant (Figure 1.1c). Par la suite, un transfert d'énergie non radiatif des bandes de la matrice vers les niveaux du dopant, ou directement entre niveaux du dopant va mener à une émission caractéristique de ce dernier (fluorescence extrinsèque). Un exemple du premier cas de figure est l'oxyde de gadolinium Gd_2O_3 dopé aux ions terres rares. Quant au second cas, il peut être illustré par le grenat d'yttrium et d'aluminium ($Y_3Al_5O_{12}$ ou YAG) dopé aux ions cerium (excitation de la transition 4f-5d).

Généralement, les sections efficaces d'absorption obtenues par excitation directe de la matrice sont très supérieures à celles résultant d'une excitation directe de l'ion dopant

(Figure 1.2). De manière naïve, le nombre d'atomes de la matrice est très supérieur à celui des ions dopants, impliquant une plus grande probabilité d'absorption. C'est pourquoi un tel mode d'excitation est à rechercher, dans le but d'obtenir un fort signal lumineux.

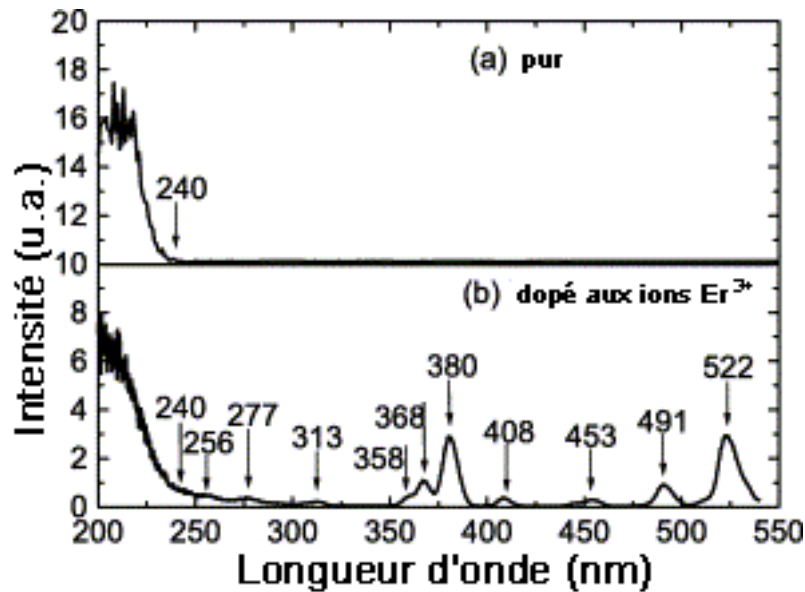


FIGURE 1.2 – Spectres d'absorption à température ambiante de Gd_2O_3 a) pur. b) dopé aux ions erbium [4].

1.1.2 Nanoparticules de semi-conducteur

Les nanoparticules semi-conductrices ont été fortement étudiées au cours des 20 dernières années, la taille de ces particules influençant directement leurs propriétés optiques et électroniques (absorption, indice optique, luminescence, fréquence plasmon...). En 1982, Ekimov et al. [5], [6] ont étudié le phénomène de confinement quantique dans des cristaux de taille submicronique. Dans ce cadre, pour une composition donnée, la taille de l'objet luminescent induit une variation de l'énergie de gap du matériau, et donc un décalage des spectres d'absorption et d'émission (Figure 1.3).

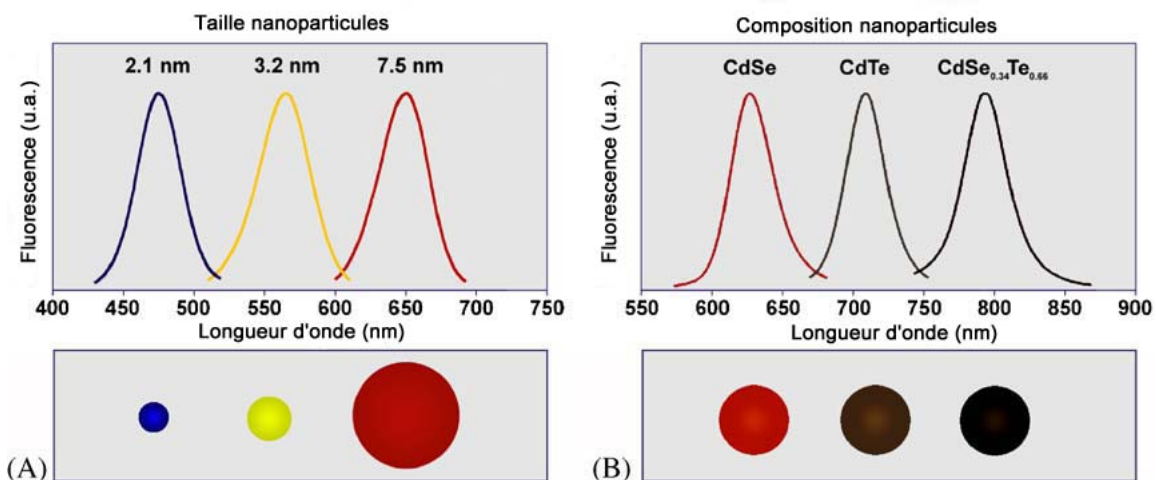


FIGURE 1.3 – Spectres d'émission de (A) : CdSe pour différentes tailles de nanoparticules. (B) : CdSe, CdTe et CdSe_xTe_{1-x} pour une taille unique de 5 nm [1].

Ces nanoobjets pouvant être hydrosolubles et conjugués à des molécules spécifiques, des applications biologiques ont été développées [7], [8].

Ces applications tirent avantage du contrôle de l'émission lumineuse de ces nanocristaux (ayant des propriétés différentes à la fois du matériau massif et de la molécule individuelle) par leur taille [1]. Ensuite, ces nanoparticules peuvent être fonctionnalisées et agir en tant que marqueurs dans les organismes vivants.

Les pics d'émission, symétriques et de largeur de l'ordre de 25 à 35 nm typiquement, permettent des analyses multiples puisqu'avec une unique excitation dans le gap, il est possible de distinguer les différents pics d'émission correspondant à chaque taille de nanoparticule (Figure 1.4).

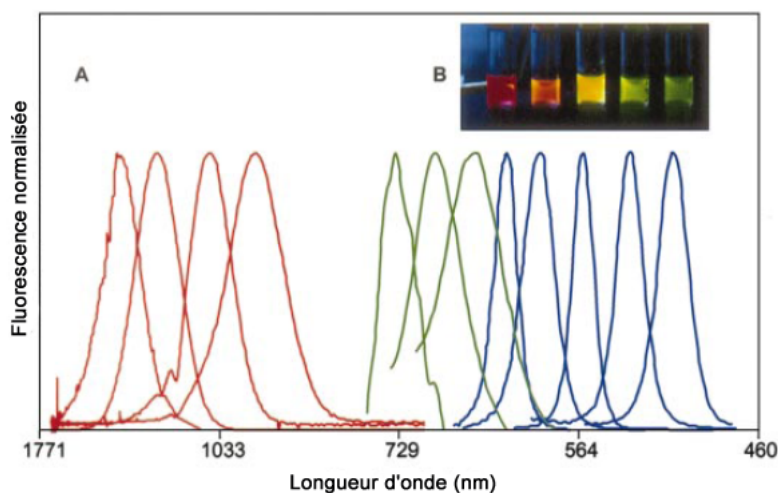


FIGURE 1.4 – (A) : Spectres d'émission de quantum dots (*InAs*, *InP*, *CdSe*) de tailles croissantes des faibles longueurs d'onde vers les grandes. (B) : Image couleur de nanoparticules *CdSe* enrobées de *ZnS* dans l'eau, sous irradiation UV [7].

Concernant les temps de vie radiatifs, ils sont plus longs (10 à 50 ns) que dans le cas des molécules fluorescentes habituellement employées (quelques nanosecondes). Ceci permet donc une sélection temporelle de l'émission de ces "quantum dots" parmi les émissions plus rapides des molécules environnantes sous l'irradiation [7]. Il existe une assez grande diversité de composés présentant ces propriétés : *CdSe*, *CdTe*, *InAs*, *GaAs*, *InP*, *ZnS*, *Si* ou encore des structures coeur-coquille comme *CdSe/ZnS* par exemple.

Ces avantages, ainsi qu'une plus grande résistance au photoblanchiment (dégradation de la luminescence sous irradiation) et une bonne stabilité dans des conditions *in vivo* permettent à cet outil d'être utilisé, par exemple, pour l'imagerie tumorale [2].

Ces nanomatériaux ont donc été largement étudiés et leur champ d'application ne se limite pas à la biologie (affichage numérique, dispositif anti-contrefaçon,...). Plus récemment, d'autres catégories de semi-conducteurs à grand gap tel *GaN*, *SiC* ou *ZnO* ont été étudiés, leur émission lumineuse étant centrée vers le bleu ou l'UV proche (l'énergie de bande interdite de l'oxyde de zinc *ZnO* est égale à 3,3 eV environ) [9].

Cependant, ces matériaux présentent un inconvénient dans le cadre de leurs applications : le clignotement (ou "blinking"). En effet, sous excitation continue, la fluorescence est intermittente [10], l'explication de ce phénomène étant toujours soumise à discussions

[11]. Certaines solutions palliatives ont été récemment proposées pour limiter le blinking des nanoparticules semi-conductrices [12].

De plus, bien que le phénomène n'ait pas été beaucoup étudié dans la littérature, ces matériaux se dégradent à vitesse modérée sous irradiation (photobleaching) [13]. L'explication du phénomène n'est pas connue avec certitude (transformation en défauts non radiatifs, photoionisation...). Là encore, des recherches ont été menées afin de limiter cette dégradation du signal luminescent [14].

Enfin, la toxicité de ces matériaux (CdSe, CdTe pouvant libérer du cadmium dans l'organisme par exemple [15]) constitue une limitation au développement de ces objets en tant que marqueurs biologiques.

Afin de pouvoir bénéficier des potentialités de ces nanoparticules (forte luminescence si l'on excite le matériau de sa bande de valence vers sa bande de conduction), il peut être intéressant de se tourner vers des nanoparticules isolantes dopées. En effet, seuls Barnes et al. [16] rapportent avoir observé le phénomène de fluorescence intermittente dans des nanocristaux Y_2O_3 dopés Eu^{3+} , mais ces intermittences proviennent très probablement de molécules organiques du milieu environnant, car en raison du nombre d'émetteurs présents dans un seul nanocristal, il paraît difficile d'isoler le comportement intermittent de l'un d'entre eux.

Les matériaux isolants massifs étant réputés pour leur stabilité (oxydes de lanthanides par exemple), les nanoparticules correspondantes ne devraient quasiment pas présenter de photoblanchiment ou de clignotement. Par exemple, des nanocristaux YVO_4 dopés avec des ions néodyme ou ytterbium présentent des propriétés optiques similaires à celles des matériaux massifs, avec des temps de vie radiatifs raccourcis [17].

1.1.3 Nanoparticules isolantes dopées

Bien que moins utilisées que les particules semi-conductrices, les particules isolantes dopées avec un activateur (généralement un lanthanide) constituent une alternative prometteuse. A l'instar des semi-conducteurs, il est possible d'exciter dans certains cas la matrice d'un isolant, comme évoqué précédemment (Figure 1.1b), puis l'émission lumineuse provient des transitions entre les niveaux d'énergie du dopant. Mais ici, pour obtenir différents spectres d'émission, l'idée est de changer la nature du dopant, et non la taille des particules, car le confinement quantique, qui modifie l'énergie de bande interdite, ne peut ici intervenir directement sur l'émission, qui est régie par les niveaux du dopant uniquement. S'il est décelable, il n'interviendra qu'au second ordre, via des interactions dopant-matrice [18]. L'énergie de bande interdite des isolants étant supérieure à celle des semi-conducteurs, la longueur d'onde excitatrice doit donc être inférieure (ultra-violet typiquement).

Les isolants ont une énergie de gap allant de quelques eV (sulfures, certains oxydes) à 11 ou 12 eV (fluorures). Ceci correspond à des longueurs d'onde inférieures à celles du visible. Les longueurs d'onde inférieures à 190 nm étant absorbées par l'air (UV du vide), ce travail se focalisera sur des isolants dont l'énergie de bande interdite reste relativement faible.

Des exemples de tels matériaux sont les oxydes de gadolinium Gd_2O_3 dopés avec certains ions de terres rares (europium, terbium, dysprosium, ytterbium,...) en substitution aux atomes de gadolinium. L'énergie de bande interdite de la matrice correspond alors au domaine de l'UV dur (220-240 nm) comme le montre la figure 1.5. On peut remarquer trois ordres de grandeurs du coefficient d'absorption : l'absorption très importante de la matrice (VB-CB), celle du transfert de charge et, dans l'encart, l'absorption directe (beaucoup plus faible) des niveaux du dopant (transitions f-f).

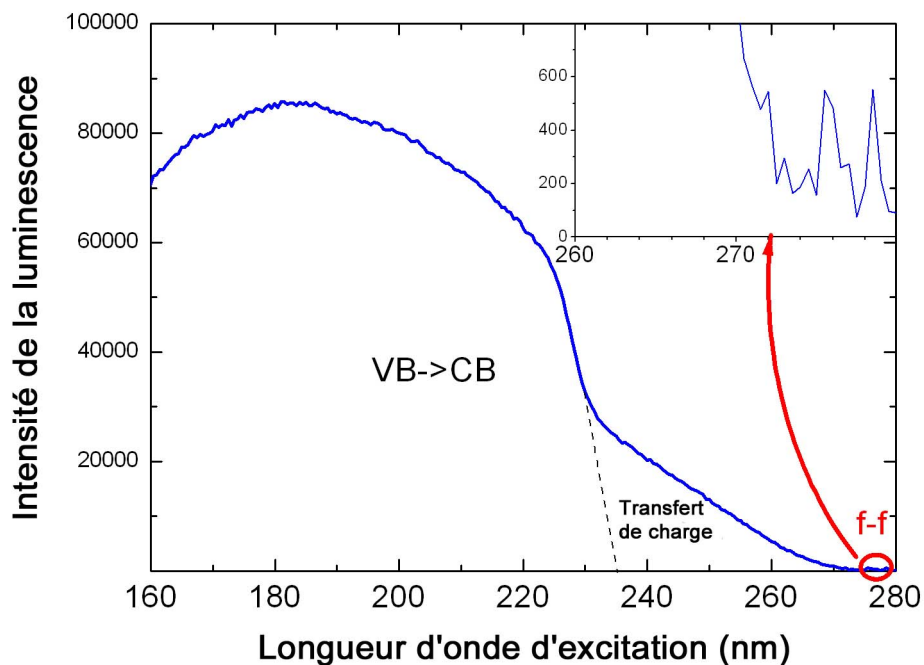


FIGURE 1.5 – Spectre d'excitation de Gd_2O_3 dopé europium, mesure effectuée sur le synchrotron de Hambourg (Allemagne).

Lorsque l'exciton (paire électron/trou) est créé dans la matrice, cette énergie est transférée de manière non radiative vers les niveaux d'un ion dopant proche. Ainsi l'ion dopant se trouve dans un état excité et peut émettre un rayonnement pour retourner à son état fondamental. Dans le cas des terres rares, il peut être utile de détailler plus précisément cet aspect.

La configuration électronique d'un atome de terre rare est généralement de la forme : $(Xe) 6s^2 5d^1 4f^n$ où (Xe) est la configuration du xénon et n un entier allant de 0 à 14. Les orbitales 6s et 5d étant étendues et donc impliquées dans les liaisons chimiques, ces atomes, ionisés, se présentent quasi-systématiquement sous forme trivalente. La configuration de ces ions est alors : $(Kr) 4d^{10} 4f^n 5s^2 5p^6$ où (Kr) est la configuration du krypton.

On remarque ainsi que les orbitales 5s et 5p "protègent" l'orbitale 4f, ce qui explique la faible influence de la matrice sur l'éclatement Stark des niveaux de l'ion activateur. L'effet du champ cristallin peut alors être traité comme une perturbation dans le calcul de l'hamiltonien de l'ion terre rare [19]. Si l'ion dopant était isolé, les transitions entre niveaux 4f (intra-configurationnelles) seraient interdites à l'ordre dipolaire électrique à

cause des règles de parité. En réalité on observe une émission lumineuse "faiblement autorisée" car l'action non centrosymétrique du champ cristallin de la matrice provoque un mélange entre configurations $4f^n$ et $4f^{n-1} 5d$. Les nouveaux niveaux obtenus (7F_j et 5D_i) permettent des transitions radiatives, dont le temps de vie radiatif est très long (bien plus que pour les semi-conducteurs, de l'ordre de la milliseconde ici), ce qui n'autorise qu'un faible taux de rafraîchissement lors de l'excitation. Enfin, il est à noter que la faible interaction électron-phonon implique de faibles variations spatiales de la disposition des niveaux du dopant et donc un spectre de raies fines (quelques nm à mi-hauteur, voir figure 1.6). Toutefois, dans le cas d'un matériau nanométrique, on peut observer des élargissements inhomogènes importants car les ions n'ont pas un environnement strictement identique, en raison des défauts de surface.

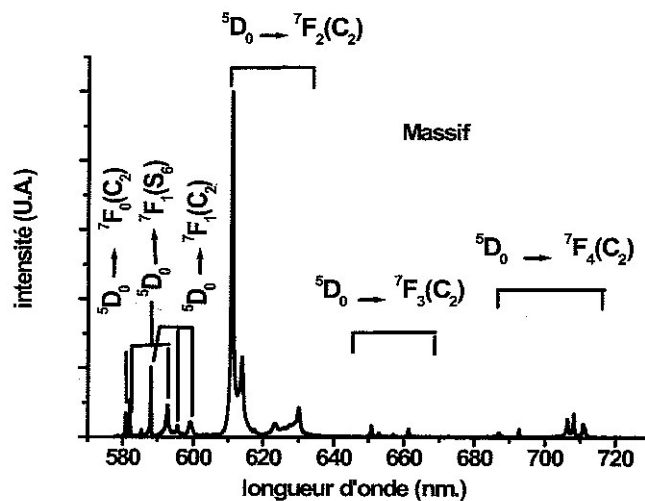


FIGURE 1.6 – Exemple du spectre d'émission de $Gd_2O_3 :Eu^{3+}$ ($\lambda_{excitation} = 260 \text{ nm}$, $T = 10 \text{ K}$, résolution spectrale = 0.1 nm) [20].

Un autre exemple d'isolant dopé possédant les qualités recherchées est l'oxyde d'yttrium et d'aluminium sous forme de grenat (YAG), dopé aux ions terres rares. L'énergie de bande interdite de cette matrice est très élevée (environ 8 eV) et donc non accessible avec les sources conventionnelles. Il s'agit alors du cas typique de la figure 1.1c. La haute capacité d'absorption de la matrice n'étant plus ici mise à contribution, il est indispensable d'utiliser un activateur permettant tout de même d'avoir une forte section efficace d'absorption. L'ion cérium trivalent, par exemple, possède ces caractéristiques, reconnues depuis plus de 40 ans [21].

En effet, l'ion Ce^{3+} excité émet ensuite un photon via une transition du type $5d^1 \rightarrow 4f^1$ qui est totalement autorisée (car inter-configurationnelle). La durée de vie du niveau excité est donc ici assez courte (inférieure à 70 ns dans le matériau massif), ce qui autorise une plus haute cadence d'excitation, donc un rendement lumineux plus élevé. Les orbitales 5d n'étant pas écrantées par les couches $5s^2$ et $5p^6$ comme précédemment, les fortes interactions électron-phonon vont engendrer un grand nombre de transitions voisines autorisées. Ceci engendre un spectre de raies larges (plusieurs dizaines de nm à mi-hauteur) pour une matrice donnée, et un fort décalage des bandes d'émission si l'on change de

matrice (passage du grenat YAG à la perovskite YAP par exemple). De tels matériaux, lorsque leur taille est nanométrique, semblent prometteurs grâce à leur grande stabilité et leur fort rendement lumineux, en tant que marqueurs, mais aussi en tant que nanosources pour l'optique en champ proche, par exemple [13].

1.1.4 Nécessité du microscope confocal achromatique

Dans le but d'étudier tous ces matériaux, il a fallu mettre en place un dispositif capable d'exciter certains isolants de leur bande de valence vers leur bande de conduction. Ce dispositif utilise donc l'UV dur comme source (210-230 nm), mais dans le cas d'ions placés dans une matrice à énergie de bande interdite trop importante (YAG :Ce par exemple), la source doit être adaptable sur une large plage de longueurs d'onde, de l'UV au visible.

L'étude de la photoluminescence de nanoobjets conduit naturellement à l'utilisation d'un microscope, pour pouvoir amener le faisceau excitateur à une zone limitée de l'espace, puis observer la luminescence de l'objet, et l'étudier spectroscopiquement. Le microscope doit être confocal pour améliorer la résolution spatiale et pour isoler le signal luminescent provenant de la zone d'intérêt uniquement.

C'est pour cette raison que le dispositif expérimental construit pendant ce travail de thèse est un microscope confocal achromatique.

1.2 État de l'art

Avant de décrire plus en détail dans le second chapitre ce microscope confocal achromatique, un état de l'art concernant la technique confocale est nécessaire. Seront ici rappelés succinctement le principe et l'historique de la microscopie confocale ainsi que son intérêt par rapport à la microscopie classique. Une dernière partie évoquera enfin la problématique à laquelle le chercheur est confronté, lorsqu'il s'agit d'adapter ce dispositif à toutes les longueurs d'onde.

1.2.1 Principe de la microscopie confocale

En 1955, Minsky eut l'idée d'un microscope amélioré comportant une source et un détecteur ponctuels [22]. L'échantillon n'était alors plus exploré dans sa globalité, mais point par point, la zone étudiée à un instant donné étant très restreinte. Un dispositif adapté mettait en mouvement l'objet imagé, afin de construire l'image point après point. Brakenhoff construisit en 1979 le premier prototype [23].

La technique confocale moderne, largement utilisée notamment en biologie, s'inspire de cette invention [24]. Deux trous de faible diamètre (filtres spatiaux) servent alors de source et détecteur ponctuels, et un dispositif d'illumination point par point de l'échantillon permet de "scanner" ce dernier. Ce dispositif peut être constitué d'une platine micromécanique, ce qui est le cas du microscope faisant l'objet de ce travail de thèse, ou bien d'un système de miroirs motorisés permettant de déplacer le faisceau excitateur sur l'objet à imager, comme c'est généralement le cas dans les microscopes commercialisés

[25]. Le second système permet une plus grande rapidité d'exécution des images, mais souffre d'aberrations géométriques, le faisceau n'ayant pas toujours la même inclinaison par rapport à l'objectif lors du scan. Le premier système permet d'éviter cela, et ne souffre d'aucune limitation de taille, la platine permettant d'effectuer de grandes images, le prix à payer étant une plus grande lenteur, ou encore l'impossibilité d'étudier rapidement des échantillons liquides, qui se renverseraient [26].

L'étude peut être faite en mesurant la lumière diffusée par chaque point de l'échantillon, ou plus rarement en étudiant la lumière transmise par celui-ci. Mais l'utilisation de cette technique est, notamment en biologie, majoritairement associée à l'étude de la luminescence de l'objet, celui-ci étant rendu luminescent par adjonction de marqueurs ayant cette propriété [27]. C'est ce dernier mode d'utilisation qui fait l'objet de ce manuscrit, le but étant l'étude spectroscopique de nanoparticules luminescentes.

Selon l'idée de Minsky, le schéma de principe d'un microscope confocal est donc d'utiliser un filtre spatial d'entrée dont l'image sur l'échantillon via deux lentilles convergentes constitue la zone d'intérêt. A ce montage est ajouté un système de lentilles dont l'image de la zone d'intérêt est concentrée sur un second filtre spatial (Figure 1.7). Les deux filtres spatiaux et la zone d'intérêt constituent alors trois points dits confocaux. Les lentilles O_1 et O_2 étant de très courte focale par rapport à L_1 et L_2 , on obtient un fort grossissement, donc un microscope.

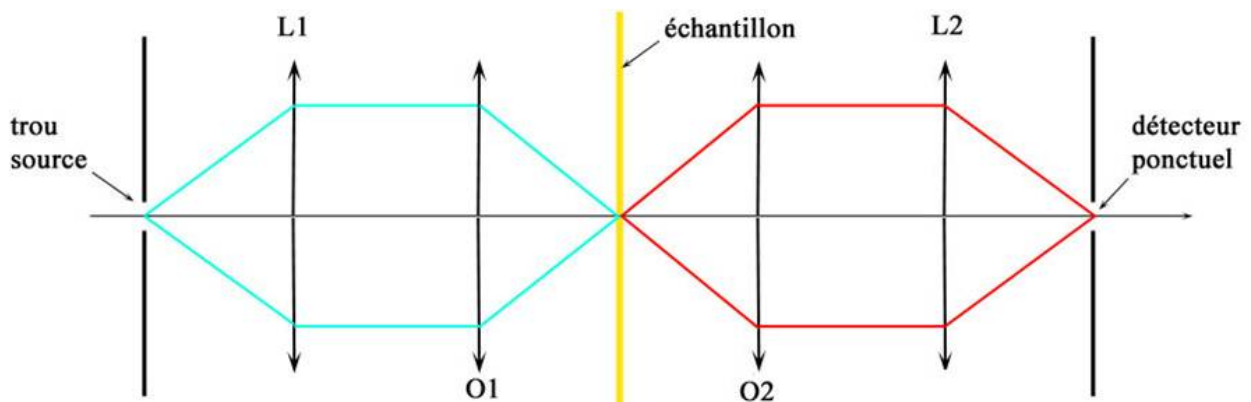


FIGURE 1.7 – Schéma de principe de la microscopie confocale

Une autre manière de présenter ce principe, plus rigoureuse, utilise le formalisme des faisceaux gaussiens (Figure 1.8). En effet un faisceau ne pouvant en toute rigueur pas être focalisé en un point, ce formalisme est nécessaire pour évaluer le diamètre pertinent des filtres spatiaux à utiliser. La zone d'intérêt sur l'échantillon se nomme alors "boîte focale" et constitue l'ensemble des points images, à travers les deux premières lentilles, des points du disque constitué par l'ouverture du filtre spatial d'entrée. De même, l'ensemble des points du filtre spatial de sortie est l'image de la zone d'intérêt par les deux dernières lentilles, ceci afin de respecter l'aspect confocal du système.

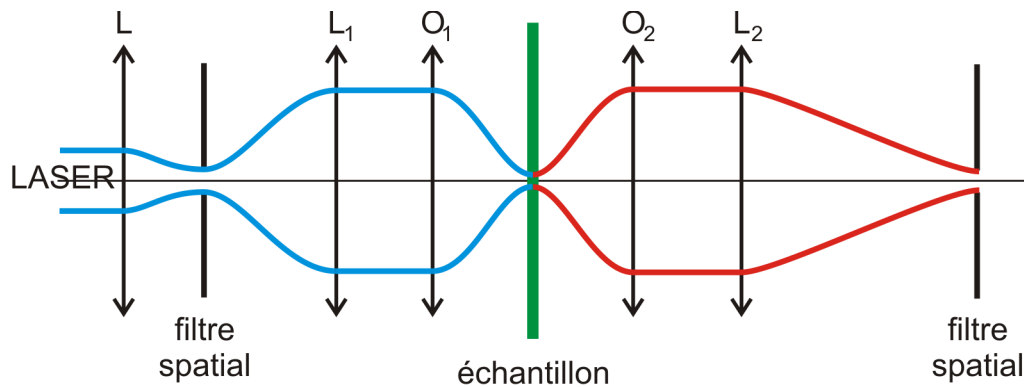


FIGURE 1.8 – Schéma de principe de la microscopie confocale, dans le cadre de l'optique gaussienne

Pour amener une forte densité de puissance sur la zone d'intérêt, le plus simple est l'utilisation d'un faisceau LASER couplé à une lentille L convergente dont le foyer image coïncide avec le centre du filtre spatial d'entrée (figure 1.8).

La relation permettant d'obtenir la demi-largeur à mi-hauteur ω_0 , ou "waist", de la partie la plus fine d'un faisceau focalisé est :

$$\omega_0 = \frac{2}{\pi} \frac{f \lambda}{D} M^2$$

avec D le diamètre avant focalisation, λ la longueur d'onde utilisée et f la distance focale de la lentille. Le facteur " M^2 " est un paramètre du LASER caractérisant la qualité du faisceau émis : plus sa valeur est élevée, plus le profil du faisceau s'éloigne d'une description purement gaussienne ($M^2 = 1$). Le filtre spatial d'entrée joue donc un rôle de filtrage spatial du faisceau exciteur, ce qui en optique de Fourier revient à "nettoyer" le faisceau, c'est-à-dire à tendre vers un $M^2 = 1$. L'objectif consiste à diminuer le diamètre du spot exciteur sur l'échantillon jusqu'à atteindre idéalement la limite de diffraction.

Après ce bref descriptif de la technique confocale, la partie qui suit évoque l'intérêt de la microscopie confocale relativement à la microscopie classique.

1.2.2 Comparatif entre microscopies classique et confocale

Comme Minsky l'a évoqué, le but de la technique confocale est d'augmenter la résolution spatiale d'un microscope conventionnel en limitant à la fois la zone éclairée de l'échantillon et la zone "observée" par le système de détection.

Tout d'abord, le rôle du filtre spatial d'entrée est de limiter la taille de la zone éclairée et, du point de vue de l'optique gaussienne, de filtrer spatialement le faisceau comme évoqué précédemment. Le résultat est une amélioration de la résolution spatiale latérale, qui reste toutefois limitée par la diffraction, comme dans le cas de la microscopie classique. Ainsi, l'expérimentateur ne pourra au mieux qu'éclairer une zone de l'ordre de $\lambda/2$, car l'image d'un point source par le dispositif optique sera une tache circulaire d'Airy. Cette caractéristique est commune à tous les dispositifs optiques fonctionnant en champ lointain [27].

Ensuite, le filtre spatial de sortie, même s'il améliore également dans une moindre mesure la résolution spatiale latérale, permet de ne sélectionner que la luminescence provenant de la zone d'intérêt de l'échantillon. Les points luminescents situés sur le trajet du faisceau mais n'étant pas dans le plan focal observé sont alors rejetés dans la constitution de l'image finale, leur émission lumineuse étant stoppée par le filtre spatial de sortie. Cet aspect permet donc d'effectuer l'imagerie à trois dimensions de structures luminescentes [24], [28].

Généralement, les filtres spatiaux d'entrée et de sortie sont de tailles semblables, et ne forment même souvent qu'un seul et même filtre spatial, pour faciliter les alignements. Durant ce travail, nous avons utilisé deux filtres spatiaux distincts, afin de pouvoir agir librement sur ces deux filtres spatiaux. Ceci revêt, comme nous le verrons par la suite, une importance particulière lors de l'étude d'objets peu luminescents déposés sur un plan.

Enfin, certaines utilisations du microscope confocal peuvent être citées mais n'ont pour l'instant pas été mises en place sur le microscope confocal achromatique.

Par exemple, la microscopie confocale biphotonique consiste à exciter l'objet luminescent via l'absorption quasi-simultanée de deux photons dont la somme des deux énergies permet à l'objet d'entrer dans un état excité puis d'émettre un photon de luminescence. Cette technique permet d'éviter le photoblanchiment d'objets non imagés, mais présents dans la partie non concentrée du faisceau exciteur [29]. L'intensité globale de l'excitation peut donc être diminuée, et seuls les objets proches du point de focalisation du faisceau exciteur auront une probabilité non négligeable d'absorber deux photons car la densité de photons incidents est suffisante.

Il est également possible d'utiliser un objectif à miroir parabolique afin de diminuer la taille du spot exciteur, si la polarisation du faisceau est adaptée [30]. Cette technique permettrait de localiser longitudinalement l'objet luminescent avec une précision de l'ordre de $\lambda/60$, ce qui dépasse largement la résolution spatiale attendue pour un microscope confocal [31].

Enfin, une technique sophistiquée permet de s'affranchir de la limite due à la diffraction inhérente à toute manipulation en champ lointain : la microscopie fluorescente STED ("stimulated emission depletion") [32]. Le faisceau exciteur est ici focalisé sur les structures luminescentes d'intérêt, accompagné d'un autre faisceau focalisé en une tache en forme d'anneau entourant la zone à imager, et dont la longueur d'onde est légèrement décalée vers le rouge. Ce second faisceau interdit donc aux structures excitées situées à la périphérie de la zone étudiée de luminescer spontanément, puisqu'elle se désexcitent par émission stimulée à la même longueur d'onde que le faisceau en anneau. Seules les nanoparticules situées au centre de l'anneau produisent une luminescence spontanée, dont la longueur d'onde est différente du pic précédent correspondant à l'émission stimulée. Un filtre spectral permet ensuite de supprimer les photons indésirables provenant de l'émission stimulée, afin de n'observer que la luminescence de la zone d'intérêt [33]. La taille de cette zone non déplétée est inférieure aux longueurs d'ondes optiques et permet d'imager, par exemple, les centres NV du diamant avec une résolution nanométrique [34].

Après avoir expliqué le principe de la microscopie confocale et son intérêt, la dernière partie de ce chapitre a pour objet la problématique qui s'est posée spécifiquement lors de la mise en place de notre microscope.

1.2.3 Problématique du microscope confocal achromatique

Pour effectuer la spectroscopie en un point tout en excitant l'échantillon avec des longueurs d'onde allant jusqu'à l'UV dur, le premier problème qui se pose est l'absorption des optiques. Il est donc nécessaire d'utiliser des lentilles en silice fondue, le verre ordinaire absorbant quasiment toute l'intensité dans l'UV. De même, les miroirs doivent être de préférence en aluminium spécialement traité pour l'UV, et la lame dichroïque servant à séparer faisceau excitateur et faisceau luminescent doit être adaptée aux conditions d'excitation et d'émission d'un matériau donné.

Concernant le choix de l'objectif, qui est l'un des éléments clés du microscope, son ouverture numérique doit être la plus grande possible, car c'est ce paramètre qui conditionne la quantité de photons pouvant être recueillis lors de l'émission. Les objectifs réfractifs peuvent posséder cette caractéristique, mais l'indice de réfraction du matériau les constituant, même si l'on choisit la silice fondue transparente dans l'UV, varie avec la longueur d'onde (Figure 1.9).

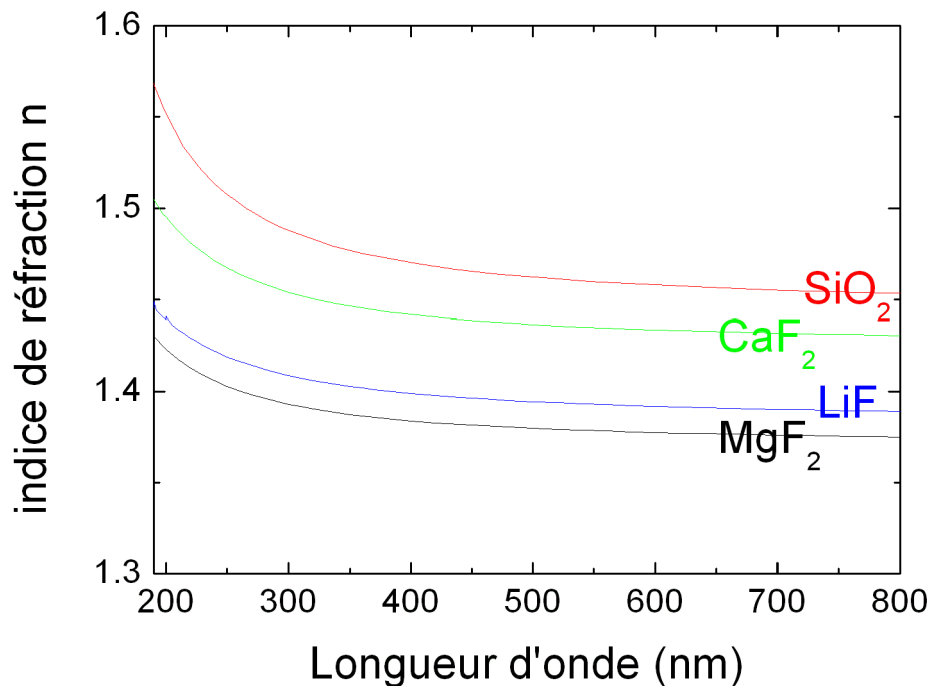


FIGURE 1.9 – Indice de divers matériaux en fonction de la longueur d'onde de la lumière les traversant ([35]).

L'objectif servant à la fois à focaliser un faisceau UV dur autour de 220 nm et à recueillir une luminescence visible (610 nm par exemple), il est impossible d'obtenir une image. En effet, la distance focale f' d'une lentille mince plongée dans l'air varie en fonction de l'indice n :

$$\frac{1}{f'} = (n - 1) \left(\frac{1}{R_1} - \frac{1}{R_2} \right)$$

R_1 et R_2 sont les rayons de courbure des faces d'entrée et de sortie de la lentille.

Prenons l'exemple d'un objectif pouvant être réduit à une lentille convergente en silice fondue, plan-convexe de rayon de courbure $R_2 = -2,25$ mm. Sa distance focale dans le visible, vers 610 nm, serait alors égale à :

$$f'_{vis} = \frac{|R_2|}{n-1} = \frac{2,25}{0,45} = 5 \text{ mm}$$

Sa focale dans l'UV, à 220 nm, vaudrait $f'_{UV} = \frac{2,25}{0,53} = 4,2$ mm. Cette différence de distance est grande devant la taille de la plupart des objets étudiés.

Donc le faisceau UV sera focalisé en un lieu donné et la luminescence collectée en un autre endroit, ce qui est contraire au principe de la microscopie confocale. Cette contrainte impose donc de se tourner vers une catégorie d'objectifs ne générant pas d'aberrations chromatiques : les objectifs réflectifs. C'est pourquoi, en mode excitation UV, ce microscope utilise un objectif Cassegrain constitué de deux miroirs sphériques qui sera évoqué plus en détails dans le chapitre 2.

Chapitre 2

Caractérisation du dispositif expérimental

Sommaire

2.1	Éléments constitutifs du dispositif expérimental	27
2.1.1	Sources	28
2.1.2	Organes de détection	29
2.1.3	Objectifs de microscope utilisés	30
2.1.4	Miroirs dichroïques	32
2.1.5	Choix des filtres spatiaux et optiques	34
2.2	Performances techniques du microscope	36
2.2.1	Résolution spatiale en excitation	36
2.2.2	Résolution spatiale en mode confocal	39
2.2.3	Efficacité de détection du microscope	42

Cette partie a pour objet la description du système expérimental mis en place et utilisé au cours de ce travail de thèse. Le microscope fonctionne de deux manières distinctes : un mode confocal à proprement parler, permettant d'effectuer la spectroscopie détaillée en chaque point de l'échantillon, et un mode "champ large" impliquant une caméra CCD. Le deuxième mode, complémentaire du premier, permet d'imager plus rapidement l'échantillon sans toutefois en effectuer la spectroscopie.

2.1 Éléments constitutifs du dispositif expérimental

Sur la figure 2.1 est présentée l'organisation schématique du microscope en fin de thèse. Dans les paragraphes qui viennent, seront détaillées les différentes parties du dispositif : les sources d'excitation, les instruments de détection, les objectifs utilisés et enfin le choix des filtres spatiaux.

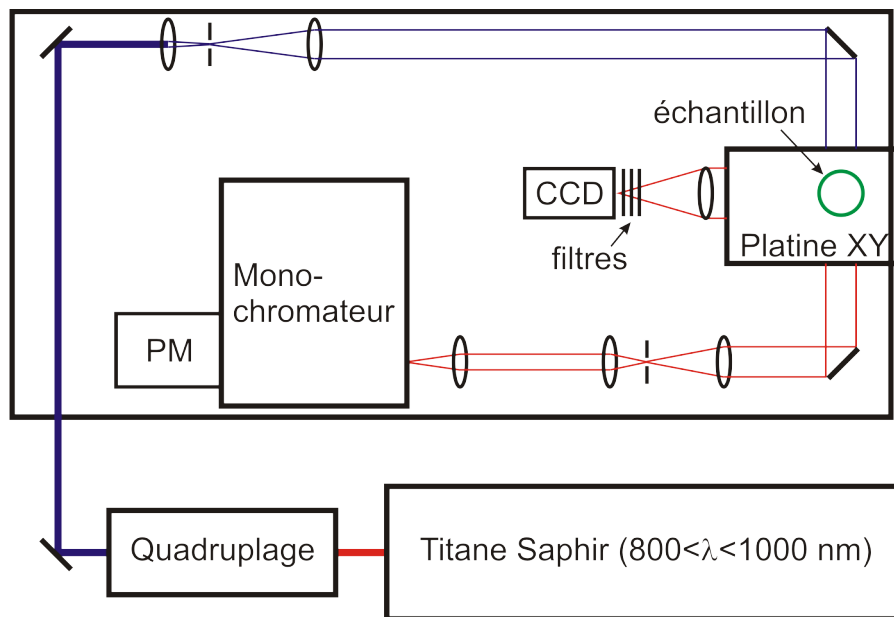


FIGURE 2.1 – Schéma du microscope confocal achromatique en vue de dessus.

2.1.1 Sources

Les sources excitatrices utilisées sont des sources LASER, ceci afin d'amener le plus de puissance possible sur l'échantillon comme cela a été évoqué précédemment. Ce type de sources permet également de mettre en forme facilement le faisceau, et de filtrer ce dernier spatialement avec le filtre spatial d'entrée.

Une source très utile notamment pour exciter les matériaux comme le YAG :Ce est la source diode LASER continue, émettant à 473 nm avec une puissance pouvant atteindre les 100 mW. La largeur spectrale de cette diode est inférieure au nm. Comme nous le verrons par la suite, l'utilisation de cette source se couple généralement à celle d'un objectif réfractif plus performant que l'objectif Cassegrain, les aberrations chromatiques ne posant plus de problème.

Mais la source qui est à la base de la versatilité du microscope est le LASER accordable "Tsunami Spectra Physics" à barreau de Titane-Saphir. Ce laser est pompé par une source continue "Millenia" à la longueur d'onde de 532 nm, ayant une puissance maximale de 15 W. Cette pompe à 532 nm est un LASER reposant sur un cristal de $\text{YVO}_4 : \text{Nd}^{3+}$ comme milieu amplificateur, émettant à 1064 nm, puis doublé intra-cavité, lui-même pompé par diode LASER. La source peut émettre de 800 à 1000 nm en mode pulsé femtoseconde (taux de répétition de 82 MHz), avec une largeur spectrale de l'ordre de 15 nm. Ce faisceau infrarouge a une puissance moyenne d'environ 1 à 2 W. Nous avons ensuite monté un dispositif de quadruplage en fréquence afin d'obtenir un faisceau UV accordable (figure 2.2).

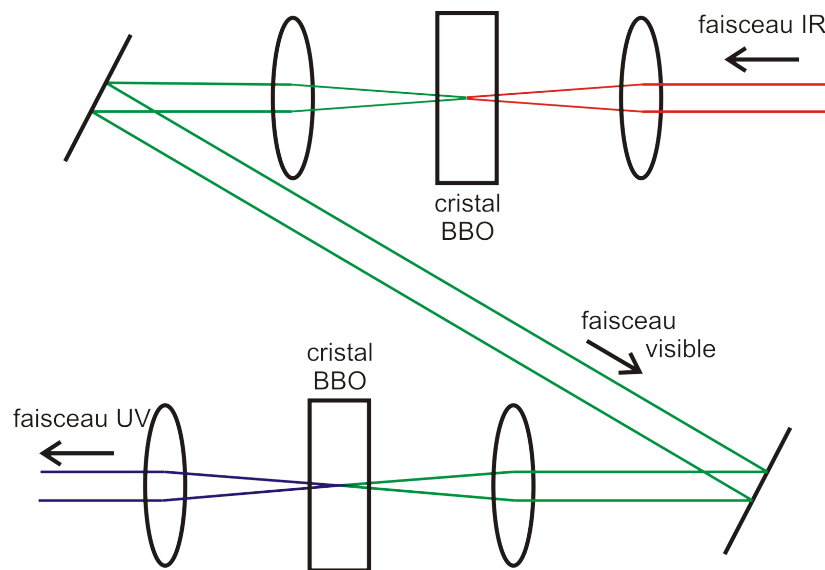


FIGURE 2.2 – Schéma du dispositif de quadruplage en fréquence.

Le faisceau infrarouge pulsé est pour cela doublé en fréquence au moyen d'un cristal non linéaire "BBO" (beta Baryum Borate) placé au foyer image d'une lentille convergente. Après collimation au moyen d'une seconde lentille puis filtrage au moyen de miroirs dichroïques réfléchissant peu l'infra-rouge, le faisceau contient majoritairement des photons visibles de longueur d'onde 400 à 500 nm. La puissance obtenue est alors d'environ 350 mW à 440 nm, par exemple.

Enfin, la manière la moins astreignante est d'opérer identiquement sur le faisceau doublé. Ceci implique un deuxième cristal doubleur et permet d'obtenir un faisceau ultraviolet de longueur d'onde de 205 à 250 nm. La puissance est alors d'environ 2 mW à 223 nm, par exemple. Si un matériau nécessitait une longueur d'onde d'excitation inférieure à 205 nm, ce montage ne serait plus efficace car la puissance incidente nécessaire pour cette conversion directe n'est pas disponible. Il faudrait alors élaborer un procédé de quadruplage plus raffiné, impliquant des lignes à retard [36], [37].

2.1.2 Organes de détection

Le but du dispositif étant la spectroscopie des objets luminescents observés, il était nécessaire de mettre en place un outil spectroscopique à la fois performant et versatile. Ainsi le microscope confocal contient un couple monochromateur-photomultiplicateur ayant une forte sensibilité au signal (pour détecter les particules les plus petites) mais aussi une résolution spectrale élevée (pour obtenir des spectres précis et être à même de mettre en évidence des déplacements de raies d'émission de l'ordre du nm, ou moins).

Le photomultiplicateur utilisé est le modèle R943-02 de chez Hamamatsu, refroidi à -30°C au moyen d'un module à effet Peltier thermalisé avec une circulation d'eau. Il est sensible aux longueurs d'onde allant de 200 à 850 nm, son efficacité quantique se situant entre 10 et 20 % pour ces longueurs d'onde. Enfin, il est à noter que la fenêtre du dispositif de refroidissement laisse passer 90 % du rayonnement, indépendamment de la longueur d'onde.

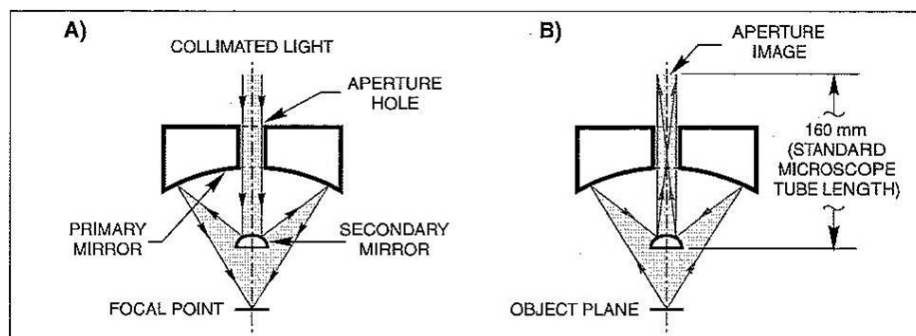
Avant ce photomultiplicateur est positionné un monochromateur SR303i de chez Andor, comprenant un réseau réflectif, et permettant d'atteindre une résolution spectrale théorique de 2,6 nm par mm de largeur de fente. Nous avons mesuré, à 632,8 nm au moyen d'un laser Hélium-Néon, le facteur de transmission de cet appareil dans les conditions utilisées pendant ce travail de thèse (réseau 300 tr/mm), et il apparaît qu'il laisse passer 33 % de l'intensité lumineuse.

La liaison entre ce monochromateur et le photomultiplicateur est assurée par un tube optiquement étanche contenant une lentille convergente adaptée.

Par ailleurs, un système de détection annexe a permis de réaliser des images en champ large (sans filtrage spatial en sortie) afin de faciliter l'obtention d'images en mode confocal par la suite. Ce système de détection comprend une caméra CCD "Pike F-421B/C" monochrome dont la résolution est 2048x2048, chaque pixel mesurant 7,4 μm de côté. Au moyen d'une lentille de projection de distance focale 400 mm, ce dispositif permet d'imager une zone de taille approximativement égale à 80x80 μm^2 avec une résolution spatiale de 100 nm sur l'échantillon (ces valeurs sont données dans le cas d'une utilisation de l'objectif Cassegrain). Une lame à division d'amplitude disposée à 45° permet d'acheminer 50% du signal vers la caméra et 50% vers la ligne de détection. Ceci permet une utilisation simultanée des deux modes de fonctionnement du microscope, et le caractère amovible de cette lame permet, le cas échéant, d'envoyer la totalité du signal vers la ligne de détection. Il faut également noter que l'obtention d'un éclairage étendu de l'échantillon par le faisceau excitateur nécessite l'interposition d'une lentille juste avant l'entrée de l'objectif, de manière à rendre le faisceau excitateur divergent.

2.1.3 Objectifs de microscope utilisés

L'objectif au coeur de ce microscope est l'objectif Cassegrain évoqué dès le premier chapitre. Son utilisation est indispensable lorsque la longueur d'onde d'excitation est éloignée de la longueur d'onde d'émission lumineuse. Cet objectif est constitué d'un miroir convexe répartissant la lumière incidente sur un miroir concave moins courbé lui faisant face. Ce dernier concentre la lumière réfléchie au point focal de l'objectif, donc sur l'échantillon (figure 2.3).



Above: A) Diagram of a typical focusing application of a Reflecting Microscope Objective; B) Illustration of the rear focal plane of the objective

FIGURE 2.3 – Principe de fonctionnement de l'objectif Cassegrain (donné par le fabricant)

Un inconvénient majeur de ce type d'objectifs est le dispositif permettant au petit miroir convexe de tenir en place. En effet les tiges supportant ce dernier, ici au nombre de quatre, sont sur le trajet de la lumière et induisent une rupture de la symétrie de révolution autour de l'axe optique. Ceci conduit à une détérioration par diffraction des images obtenues avec cet objectif par rapport à ce qui est obtenu avec un objectif réfractif traditionnel [38].

En outre, la présence du petit miroir convexe centré sur l'axe implique une forte perte de signal, notamment lors de la collection de luminescence. En effet, la luminescence émise par la zone d'intérêt de l'échantillon est bloquée en partie par l'arrière du miroir convexe, ce qui provoque un effet d'ombre et une perte de signal de l'ordre de 17% d'après le constructeur (voir figure 2.3).

De la même manière, lors de l'excitation de l'échantillon, un faisceau LASER dans son mode fondamental, le plus courant, concentre son énergie au milieu du faisceau, selon un profil spatial gaussien. Or ce sont justement les rayons au centre du faisceau qui seront réfléchis par le miroir convexe sans atteindre le miroir concave qui les aurait fait converger sur l'échantillon. Ces rayons sont perdus car ils ressortent de l'objectif immédiatement (voir figure 2.3).

Une caractéristique technique de cet objectif est sa grande distance de travail, égale à 10,4 mm. Ceci est très utile dans la configuration actuelle de l'expérience, puisque l'étude d'un échantillon peut se faire sur sa face inférieure, l'objectif étant pointé vers le haut, mais aussi sur sa face supérieure. Il suffit pour cela que le substrat constituant l'échantillon soit transparent aux longueurs d'ondes utilisées tant en excitation qu'en détection.

Le grossissement de cet objectif vaut 36x, ce qui n'est pas très élevé dans l'absolu mais est suffisant pour traiter la plupart des échantillons. Ceci permet de plus l'observation simultanée d'une plus grande zone de l'échantillon, lorsque l'on se trouve en mode imagerie classique (caméra CCD).

L'ouverture numérique (NA), paramètre essentiel influençant directement la quantité de photons traversant l'objectif, vaut ici 0,52. Nous rappelons ici la définition de ce paramètre :

$$NA = n \sin \theta$$

avec n l'indice du milieu dans lequel baigne l'objectif et θ le demi-angle au sommet du cône de lumière pouvant entrer (ou sortir) de l'objectif. L'ouverture numérique joue un rôle essentiel à la fois lors de l'excitation (focalisation d'un plus grand nombre de photons sur l'échantillon) et de la détection (collection d'un plus grand nombre de photons luminescents).

Cette valeur n'est pas très élevée relativement aux objectifs réfractifs, comme nous allons le voir, mais elle est liée à la grande distance de travail et au faible grossissement, ce n'est donc pas un paramètre optimisable.

En mode imagerie, cet objectif permet alors une visualisation de la surface de l'échantillon avec une résolution maximale d'environ 100 nm, la lentille de projection sur la CCD possédant une distance focale de 400 mm.

Lorsque l'UV n'est pas nécessaire (échantillons en YAG :Ce par exemple), un autre objectif est utilisé. Il s'agit d'un objectif réfractif Nikon possédant une ouverture numérique de 0,9. Son grossissement vaut 100x et sa distance de travail 1 mm. Ces excellentes caractéristiques, couplées au fait que le faisceau n'est pas déformé par la structure même de l'objectif, permettent d'obtenir de meilleures performances lorsque l'on travaille dans le visible. Ce comparatif sera évoqué de manière plus détaillée dans la partie qui suit.

2.1.4 Miroirs dichroïques

Un autre élément essentiel du microscope est le miroir dichroïque orienté à 45° situé sous l'objectif et la platine. Son rôle est de séparer le faisceau incident du faisceau luminescent, qui empruntent tous deux le même chemin à travers l'objectif (figure 2.4).

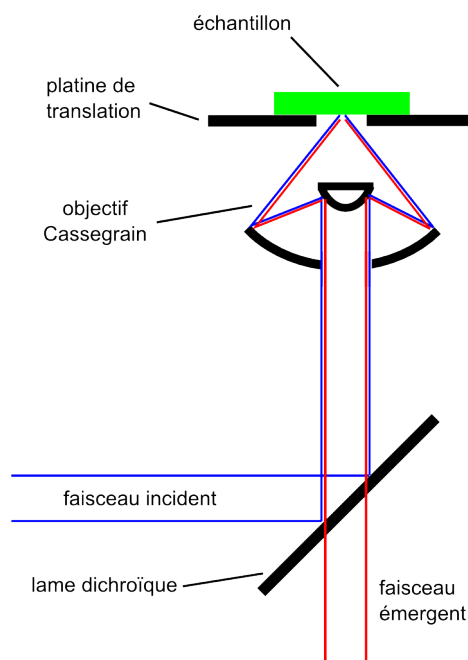


FIGURE 2.4 – Schéma de l'ensemble objectif/lame dichroïque vu de profil.

Afin que cette séparation soit la plus efficace possible, nous avons fait fabriquer ces miroirs sur mesure par Altechna. Dans le cadre de l'utilisation de l'UV à 223 nm, la lame utilisée doit donc réfléchir l'UV et transmettre au maximum les longueurs d'onde visibles. Nous avons effectué la mesure de la densité optique, avec un spectromètre d'absorption, de ce miroir (figure 2.5) qui remplit parfaitement les conditions requises. Cette densité optique a été déterminée selon la relation connue $DO = -\log_{10} \frac{I_{transmise}}{I_0}$, avec I_0 et $I_{transmise}$ les intensités respectivement incidente et transmise par la lame.

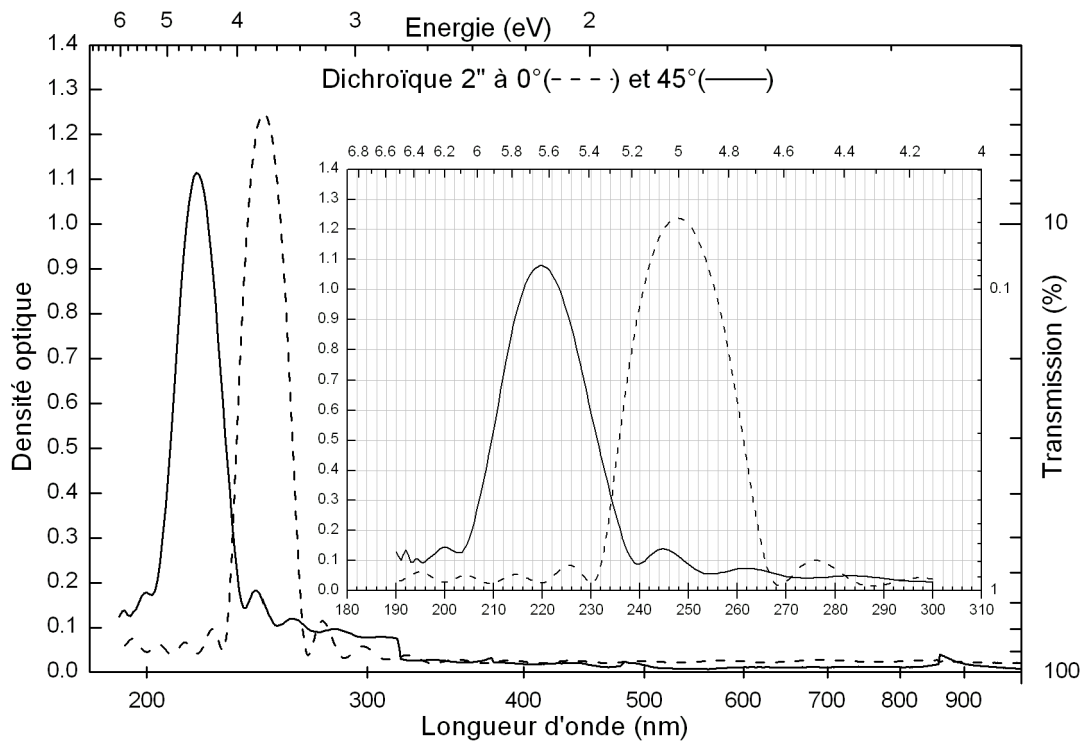


FIGURE 2.5 – Courbe de densité optique de la lame dichroïque UV en fonction de la longueur d'onde, sous incidence normale et sous une incidence de 45° .

Dans le cadre d'une excitation visible à 473 nm, le miroir dichroïque placé sous l'objectif possède une zone de haute réflectivité entre 440 et 500 nm tout en laissant passer la quasi-totalité des photons de longueur d'onde supérieure à 550 nm (figure 2.6).

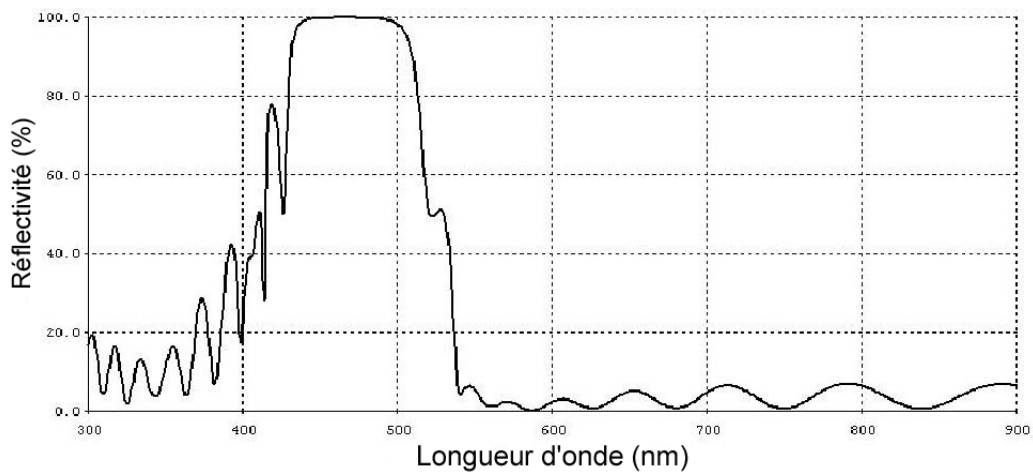


FIGURE 2.6 – Caractérisation du miroir dichroïque visible donnée par le fabricant (Altechna).

La mesure effectuée en transmission au laboratoire confirme relativement bien ces données avec une orientation à 45° (figure 2.7).

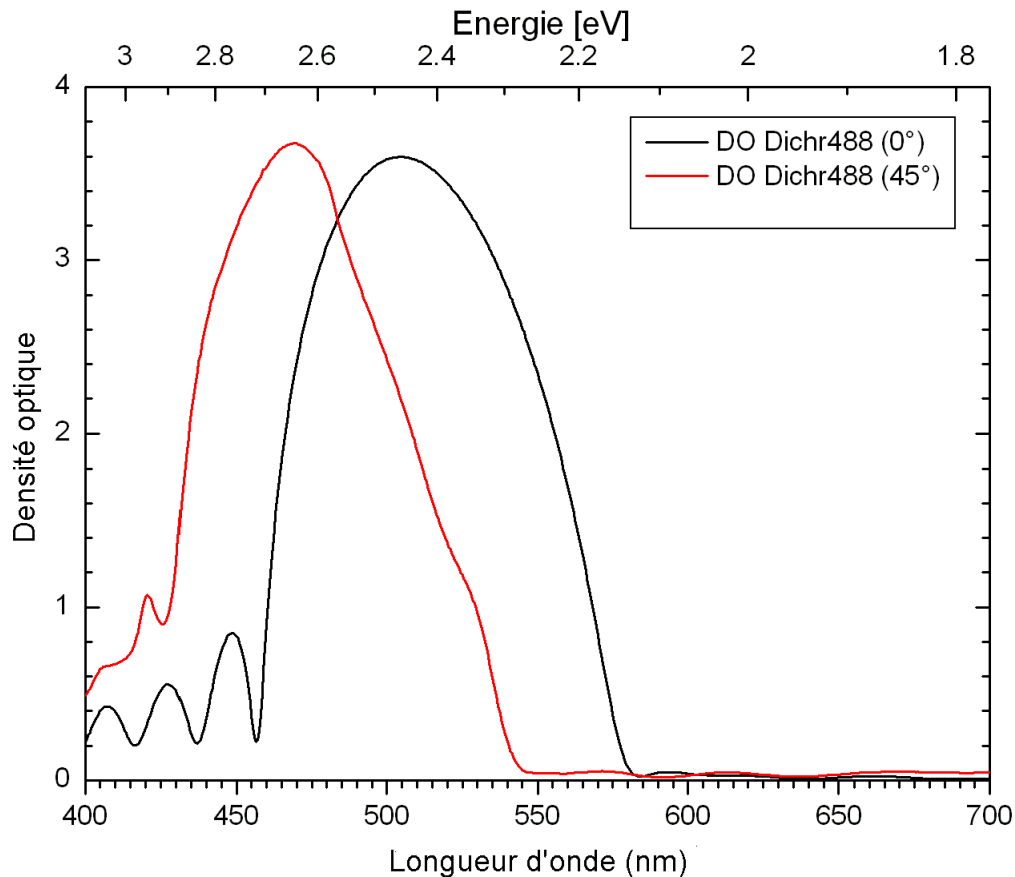


FIGURE 2.7 – Mesure de la transmission du miroir dichroïque visible pour deux incidences données.

Le miroir dichroïque doit donc être choisi de manière judicieuse pour chaque type d'échantillons, afin de minimiser les pertes de signal, tant au niveau de l'excitation que de la détection.

2.1.5 Choix des filtres spatiaux et optiques

La dernière partie du matériel mis en place comporte les optiques, à savoir les lentilles et miroirs servant à mettre en forme les faisceaux et à les acheminer, ainsi que les deux filtres spatiaux, dont il faut déterminer le diamètre.

Concernant les miroirs, il est possible d'opter pour des miroirs dichroïques possédant une haute réflectivité dans les domaines utilisés, mais l'utilisation de miroirs métalliques, aluminium traité pour l'UV par exemple, reste plus commode. Ceci n'est plus vrai si les densités de puissances en excitation sont trop élevées et risquent d'endommager le miroir métallique, mais ce problème ne se pose pas dans le cas présent.

Les lentilles quant à elles doivent évidemment focaliser le faisceau au niveau de chaque filtre spatial puis le collimater à la sortie de ce dernier. Mais le choix des distances focales est régi par une autre contrainte : la mise en forme du faisceau. En effet l'objectif Cassegrain, par exemple, possède un diamètre d'entrée de 5,6 mm. Le faisceau

excitateur doit posséder un diamètre sensiblement égal à cette valeur pour utiliser au maximum les capacités de l'objectif et éviter de perdre trop d'intensité au centre du faisceau dans le cas particulier de l'objectif Cassegrain. Ce diamètre de faisceau ne doit pas dépasser cette valeur pour limiter les phénomènes de diffraction, nuisibles ici. Le rapport des distances focales des deux lentilles donnant le facteur de grandissement du faisceau, il est relativement aisé de sélectionner les valeurs adéquates.

Pour ce qui concerne le doublet de lentilles encadrant le filtre spatial de sortie, c'est cette fois l'ouverture angulaire du dispositif de détection qui impose un certain diamètre de faisceau. Dans le cas présent, il s'agit de l'entrée du monochromateur.

Le matériau de ces lentilles doit également être transparent aux longueurs d'ondes utilisées, comme cela a déjà été mentionné. Nous employons donc des lentilles en silice fondue pour la partie excitation UV, et des achromats visibles pour la partie détection, puisque le filtre spatial de sortie doit effectuer un filtrage spatial mais non spectral du faisceau luminescent.

Enfin, la taille du filtre spatial d'entrée, cette fois-ci, doit permettre un filtrage spatial du faisceau excitateur sans pour autant réduire drastiquement le nombre de photons envoyés sur l'échantillon. La relation donnant le waist du faisceau focalisé par la première lentille, en supposant le faisceau LASER purement gaussien ($M^2=1$), permet d'obtenir la valeur minimale du diamètre du filtre spatial.

Prenons l'exemple du faisceau à 223 nm issu du LASER Titane-Saphir quadruplé en fréquence. Le diamètre de ce faisceau vaut environ 2 mm, et la première lentille possède une distance focale de 50 mm. Le diamètre (waist) vaut alors :

$$2\omega_0 = \frac{4 \cdot 50 \times 223 \cdot 10^{-9}}{\pi \cdot 2} = 7 \mu m$$

Dans ce cas, le filtre spatial doit avoir un diamètre supérieur à $7 \mu m$, disons 10 ou $20 \mu m$. Un compromis doit être trouvé entre le gain en résolution procuré par une diminution du diamètre du filtre spatial, et la perte de signal correspondante, qui peut rapidement devenir problématique. En pratique, on remarque, en mesurant la puissance du faisceau après le filtre spatial, que cette dernière varie peu lorsqu'on approche de la valeur théorique (ici $7 \mu m$) en diminuant le diamètre du trou. La conclusion est que le filtrage spatial apporte peu d'améliorations car le faisceau LASER est déjà de bonne qualité et se focalise déjà sur une petite surface.

Concernant le choix du filtre spatial de sortie, une autre approche que celle de l'optique gaussienne est utilisée. Il s'agit de considérer qu'un point de l'échantillon ne donne pas un point au niveau du filtre spatial de sortie, à travers l'objectif puis la première lentille de détection. Ce point a pour image une figure d'Airy, due à la diffraction de la luminescence par la plus petite des montures (ici il s'agit de l'entrée de l'objectif). Il est alors judicieux de prendre un filtre spatial de diamètre légèrement supérieur au diamètre de la tache principale d'Airy [27]. Certains préconisent même de choisir un filtre spatial de diamètre égal au triple de celui de la tache principale d'Airy [39] afin de bénéficier d'une amélioration de la résolution sans que la diminution de signal récolté ne soit préjudiciable.

Il faut bien noter que cette approche est équivalente à l'approche gaussienne, et peut

tout aussi bien s'appliquer au choix du filtre spatial d'entrée, en utilisant le principe du retour inverse de la lumière.

En pratique, étant donné que ce travail de thèse s'est consacré à l'étude d'objets principalement plans, tels que des collections de particules dispersées sur un substrat de silice par exemple, le diamètre de ce filtre spatial a volontairement une valeur élevée. Le filtre spatial de sortie a pour principal effet l'élimination des photons luminescents ne provenant pas du plan focal de l'objectif, situés cependant sur le trajet du faisceau exciteur [27], [24]. Dans le cas de substrats plans et non luminescents, réduire le diamètre du filtre spatial de sortie n'a donc majoritairement qu'un effet : la diminution du signal recueilli. C'est pourquoi ici ce filtre spatial a généralement un diamètre de l'ordre de 100 ou 150 μm , sa présence éliminant tout de même la lumière parasite diffusée ou émise par les structures que rencontre le faisceau LASER.

2.2 Performances techniques du microscope

Après cette description du dispositif expérimental, la partie qui suit quantifie les performances de ce dernier. La résolution spatiale en excitation sera d'abord évoquée : il s'agit de la zone minimale de l'échantillon soumise au flux de photons focalisés. La résolution spatiale en détection de luminescence sera ensuite déterminée, c'est celle-ci qui fixe la performance réelle du microscope achromatique en mode confocal.

Avant toute chose, il faut bien noter que ce sont les optiques et les filtres spatiaux qui fixent principalement la résolution spatiale du microscope. En effet, l'objectif qui est au coeur du système n'est ici pas le facteur limitant. Certes, son grossissement intrinsèque influe directement sur la taille du spot LASER exciteur sur l'objet étudié, mais à grossissements équivalents, l'ouverture numérique est le paramètre le plus important. Il fixe non pas la résolution de manière directe, mais la quantité de signal luminescent récoltable.

2.2.1 Résolution spatiale en excitation

Afin de quantifier la résolution spatiale en excitation, c'est-à-dire la largeur à mi-hauteur de la tache formée par le LASER focalisé sur l'objet étudié, nous avons utilisé une couche luminescente fine. Il s'agit d'une couche de YAG :Ce déposée par "Pulsed Laser Deposition" sur une lame de verre (ce travail a été effectué par Antonio Pereira au laboratoire). Cette technique consiste à vaporiser le YAG :Ce solide sous l'action d'un LASER haute puissance, dans une enceinte sous vide. Elle permet de déposer une fine couche de YAG :Ce avec un assez bon contrôle. Notre dispositif nécessite une épaisseur de couche la plus petite possible, afin de pouvoir mesurer la largeur de spot à l'aide de la caméra CCD. En effet sans le filtre spatial de sortie, les différentes zones d'une couche épaisse excitées par le LASER luminesceraient et détérioreraient l'image du spot.

En revanche, une couche trop mince ne générerait pas assez de signal luminescent. Il a donc fallu trouver un compromis et une épaisseur de 500 nm convient parfaitement pour cela.

Le faisceau LASER est ensuite focalisé sur cette couche fine par l'objectif de microscope, puis la tache lumineuse formée est observée à l'aide de la caméra CCD.

Nous avons ici évalué la résolution spatiale en excitation dans les deux configurations usuelles : excitation UV couplée à l'objectif Cassegrain d'une part, excitation visible couplée à l'objectif réfractif Nikon d'autre part.

Voici donc l'allure du spot d'excitation sur l'échantillon lorsque le faisceau UV à la longueur d'onde de 223 nm parvient sur la couche de YAG :Ce (figure 2.8a).

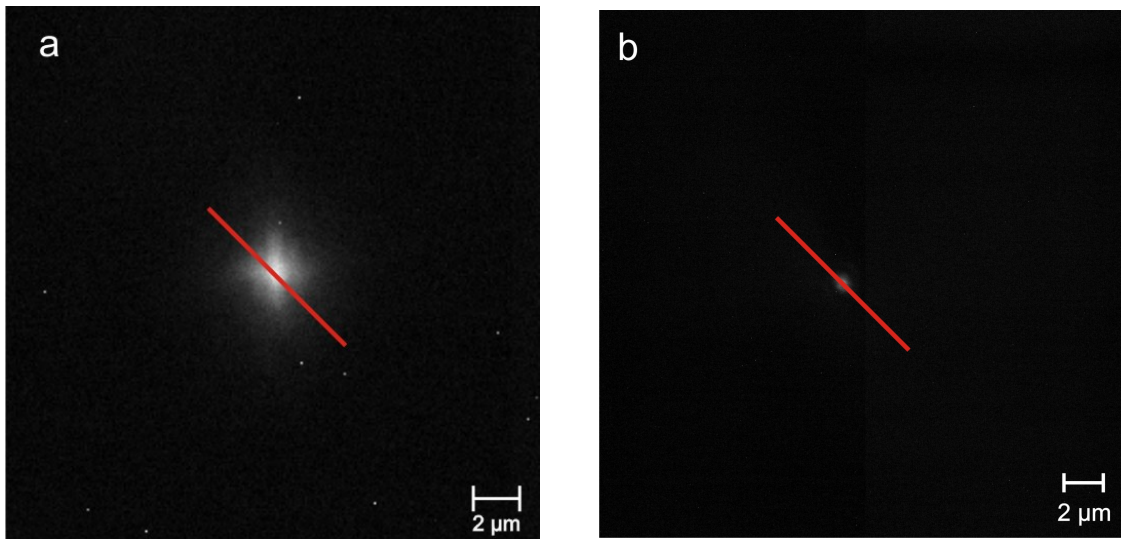


FIGURE 2.8 – a - image en luminescence d'environ $25\mu\text{m} \times 25\mu\text{m}$, faite avec la caméra CCD, du spot UV à 223 nm sur une couche de YAG :Ce d'épaisseur 500 nm ; b - image en luminescence, faite dans les mêmes conditions, du spot à 473 nm.

On peut remarquer la forme non circulaire de ce spot, due aux phénomènes de diffraction par les supports du miroir convexe, comme cela a été évoqué précédemment [38]. La distribution spatiale en intensité n'est pas de forme gaussienne (figure 2.9a), comme on pourrait le supposer étant donné que le faisceau LASER est initialement bien décrit par une distribution gaussienne, et que l'action de deux lentilles convergentes devrait uniquement modifier la largeur de cette distribution gaussienne.

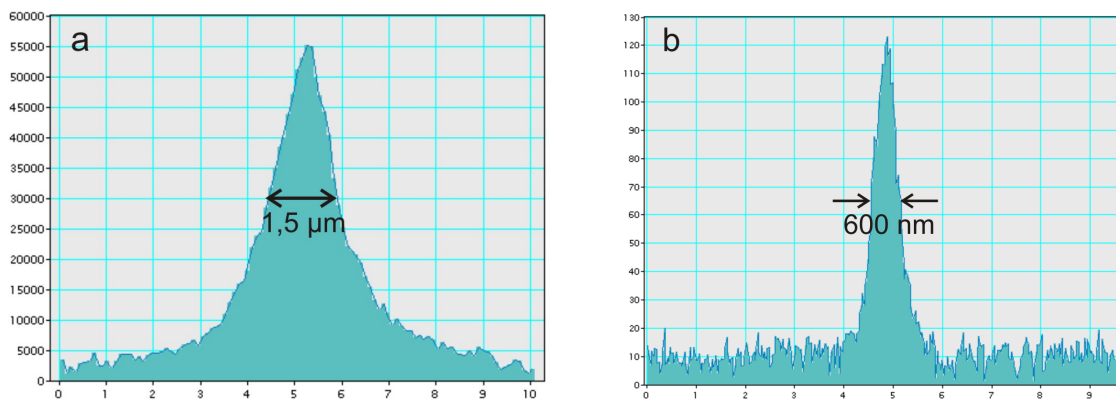


FIGURE 2.9 – a - coupe transversale du spot de la figure 2.8a sous 223 nm, donnant l'intensité lumineuse en fonction de la position sur l'échantillon (en μm) ; b - coupe transversale du spot de la figure 2.8b.

La mesure de la largeur à mi-hauteur de cette coupe donne environ $1,5 \mu\text{m}$. Ceci ne signifie pas, comme le paragraphe suivant l'évoque, que ce microscope en configuration UV ne peut imager des structures de taille inférieure à cette distance. En effet, en mode confocal la luminescence provenant de la zone excitée est filtrée par le filtre spatial de sortie, ce qui réduit la zone réellement explorée. En outre, notre objectif étant l'étude d'objets de taille nanométrique, il suffit de disperser suffisamment ces objets sur le substrat pour que le spot excitateur n'en éclaire qu'un à la fois.

Si l'on considère la seconde configuration du microscope, à savoir une excitation visible et un objectif réfractif, des mesures similaires sur l'échantillon de YAG :Ce synthétisé par PLD ont été effectuées. Dans ce cas, la diode LASER à 473 nm est utilisée, couplée à l'objectif Nikon 100x. L'image luminescente obtenue pour cette configuration est présentée sur la figure 2.8b.

Dans cette configuration, comme cela était prévu, la tache est beaucoup mieux décrite par une distribution gaussienne (figure 2.9b). De plus, la largeur à mi-hauteur de cette coupe vaut environ 600 nm, valeur approchant la limite théorique imposée par la diffraction. Lorsque le matériau peut être excité par une radiation visible, on voit ici tout l'intérêt que peut avoir cette deuxième configuration implémentant un objectif réfractif à forte ouverture numérique. À cela s'ajoute la plus grande quantité de lumière LASER amenée par l'objectif, qui évite les pertes au centre du faisceau.

Pour comparer l'objectif réfléchissant à l'objectif réfractif dans les mêmes conditions, une image du spot excitateur a été effectuée sur cette couche de YAG :Ce, en utilisant le LASER à 473 nm et l'objectif Cassegrain. Cette configuration ne sera pas utilisée en pratique, puisqu'une excitation visible ne nécessite pas l'utilisation de cet objectif réfléchissant. Néanmoins, cette mesure permet de préciser quelle est la cause principale de la détérioration de la résolution en excitation : la qualité de l'objectif ou celle du faisceau LASER.

Le résultat de cette mesure, effectuée dans les mêmes conditions que précédemment, est présentée en figure 2.10.

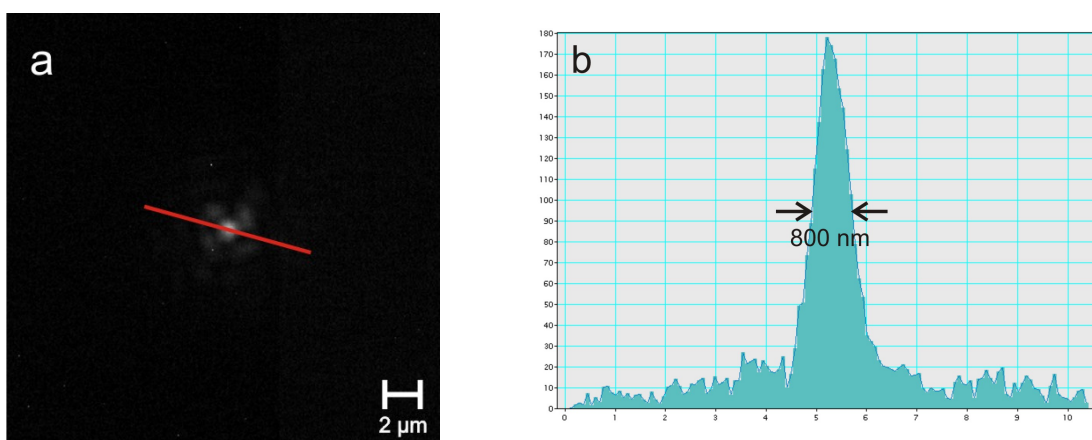


FIGURE 2.10 – a - image en luminescence d'environ $25\mu\text{m} \times 25\mu\text{m}$, faite à la caméra CCD, du spot à 473 nm sur une couche de YAG :Ce d'épaisseur 500 nm ; b - coupe transversale de l'image ci-contre.

La largeur du spot dans cette configuration n'est pas très différente de celle obtenue avec l'objectif réfractif puisqu'elle avoisine les 800 nm. Ainsi, l'objectif Cassegrain,

même s'il implique de fortes pertes d'intensité en raison de sa configuration, ne détériore pas de manière très sensible la résolution spatiale en excitation. La cause de cette augmentation de la largeur du spot jusqu'à $1,5 \mu\text{m}$ dans le cas de l'UV est sans doute la qualité du faisceau UV, loin d'être aussi élevée que celle du faisceau issu de la diode LASER visible à 473 nm. En effet, les multiples interfaces rencontrées lors des phases de doublage et quadruplage en fréquence peuvent avoir des effets néfastes sur l'aspect du faisceau. Un bon filtrage spatial permettra de réduire la taille de ce spot, afin d'améliorer la résolution. Cependant, pour l'étude de nanoparticules correctement dispersées, cette réduction du spot d'excitation n'est pas nécessaire puisque la distance entre nanoparticules est suffisante. De plus, l'emploi d'un filtrage spatial trop drastique réduit significativement la quantité de photons irradiant la nanoparticule étudiée, ce qui rend sa détection plus délicate. C'est pourquoi nous avons décidé de ne pas réduire la taille du spot excitateur si cela entraînait de trop fortes pertes en signal.

2.2.2 Résolution spatiale en mode confocal

Ce paragraphe relate l'étude quantitative de la résolution que l'on peut obtenir avec ce microscope confocal, lorsqu'il fonctionne en luminescence. Dans ce but, un échantillon très luminescent est nécessaire, et la structure à imager doit être bien connue à l'avance, sa taille étant une donnée certaine.

Notre choix s'est porté sur une lame de cristal YAG :Ce épaisse de 1 mm. Cette grande épaisseur permet un haut niveau de signal contrairement à la monocouche utilisée dans le paragraphe précédent. Elle ne constitue pas ici un problème puisque le microscope est utilisé en mode confocal, le filtre spatial de sortie permet ainsi de limiter la détérioration de résolution due aux émetteurs situés au coeur de la lame. La structure à imager est en effet située sur la face d'entrée de la lame, tournée usuellement vers le bas. Il s'agit de traits en aluminium déposés par lithographie électronique par Grégory Barbillon, selon le protocole utilisé pour l'élaboration des plots d'or évoqués précédemment.

Ces traits en aluminium sont parallèles, disposés par groupes de 4 traits identiques espacés d'une distance égale à leur largeur individuelle. Afin de quantifier la résolution, ces traits ont tout d'abord comme largeur $6,4 \mu\text{m}$ pour la première série de 4 traits, puis leur largeur est divisée par deux, ce qui donne des traits de largeur $3,2 \mu\text{m}$. Ces diminutions successives se poursuivent jusqu'à 100 nm.

Afin de confirmer cette structuration, une image AFM (Atomic Force Microscope) a été réalisée par Grégory Barbillon après la synthèse (figure 2.11).

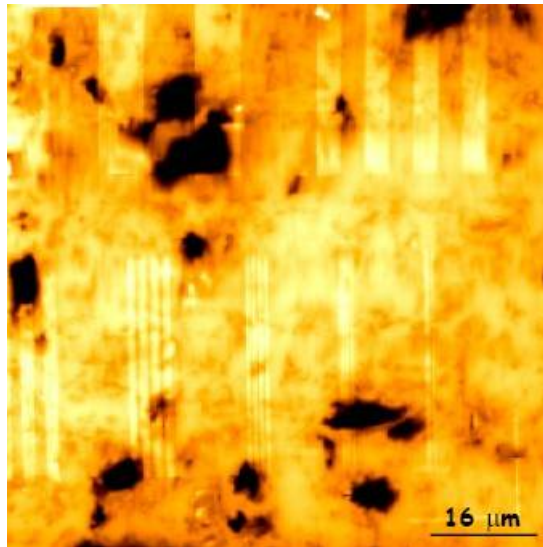


FIGURE 2.11 – *mire Al sur YAG :Ce (image AFM)*

Sous excitation UV à 224 nm, une image en mode confocal de cet ensemble de traits a été effectuée. Les filtres spatiaux utilisés possédaient des diamètres respectifs égaux à 20 μm et 150 μm pour l'entrée et la sortie. La détection quant à elle, s'effectue au maximum d'émission du cérium dans la matrice YAG, c'est-à-dire à environ 540 nm. Les fentes du monochromateur sont ouvertes au maximum (2,5 mm) car le pic d'émission est très large, il faut donc récolter une quantité maximale de photons de fluorescence. D'après les données constructeur, les photons sont alors recueillis sur une plage spectrale de 26 nm environ, autour de 540 nm.

L'image globale constitue la figure 2.12, la résolution spatiale est relativement médiocre pour des raisons de coût en temps. En effet, effectuer une image sur une telle surface, au moyen d'une platine micromécanique, peut se révéler très long si le nombre total de points est élevé.

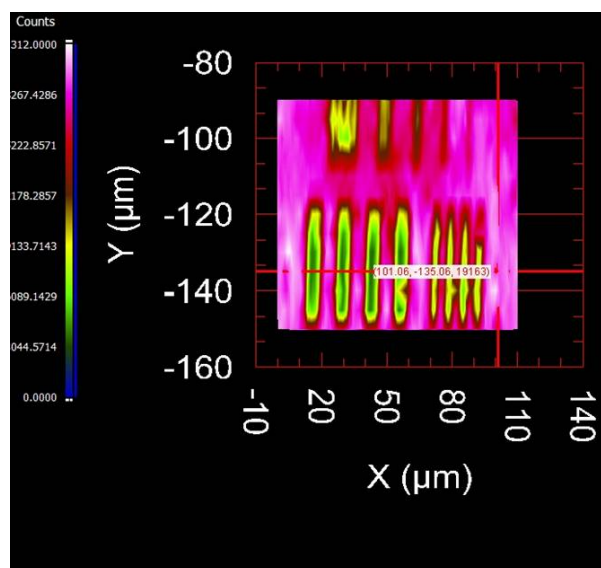


FIGURE 2.12 – *Image de la luminescence, en mode confocal de la mire Aluminium sur YAG :Ce sous excitation 224 nm.*

Ensuite, nous avons effectué une ligne de mesure, moins coûteuse en temps, perpendiculairement aux traits. Pour cette ligne, la résolution permise par le déplacement moteur de la platine supportant l'échantillon est de 100 nm par pas. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux traits de 800 nm, pour lesquels la limite de résolution du microscope commence à être approchée. Afin de bien visualiser l'effet du mode confocal, une image de la même zone a été réalisée dans les mêmes conditions, sous éclairage large cependant. Ensuite, une coupe perpendiculaire aux traits de 800 nm a été faite au moyen d'un logiciel de traitement d'images. Ces deux coupes (mode caméra CCD et mode confocal) ont été superposées sur la figure 2.13 avec une échelle logarithmique pour l'intensité.

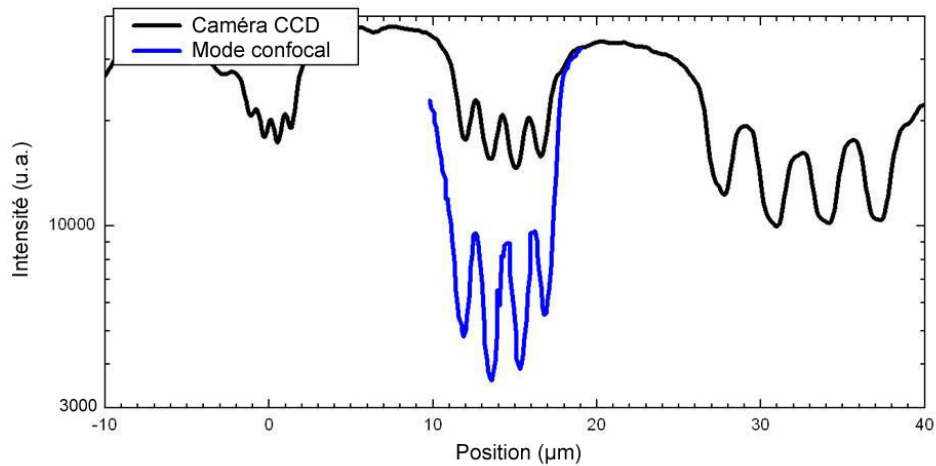


FIGURE 2.13 – *Intensité lumineuse de la mire aluminium sur YAG :Ce en fonction de la distance perpendiculairement aux traits d'Al (en mode confocal et en mode imagerie CCD).*

En considérant un facteur de contraste égal à la différence des intensités entre traits lumineux et traits sombres en échelle logarithmique, la figure 2.13 permet de comparer quantitativement les deux résultats. Dans le cas de l'imagerie à la caméra CCD, ce facteur est de l'ordre de 3000. Dans le cas du mode confocal, il avoisine les 5000. L'apport du mode confocal par rapport à l'imagerie classique au niveau de la résolution spatiale atteinte se traduit ici par une amélioration d'un facteur 2 du contraste.

Si l'on veut aller plus loin, l'étude des traits de largeur 400 nm permet de tester les limites du dispositif. Pour bien comparer l'apport des filtres spatiaux, nous avons cette fois effectué d'une part une ligne de mesure perpendiculairement aux traits, en utilisant les mêmes filtres spatiaux que précédemment, et d'autre part la même ligne, en ôtant les filtres spatiaux. Ainsi, le comparatif ne dépend plus du type de caméra CCD choisi, ou de la lentille de projection placée devant celle-ci. Ces deux lignes sont représentées en figure 2.14.

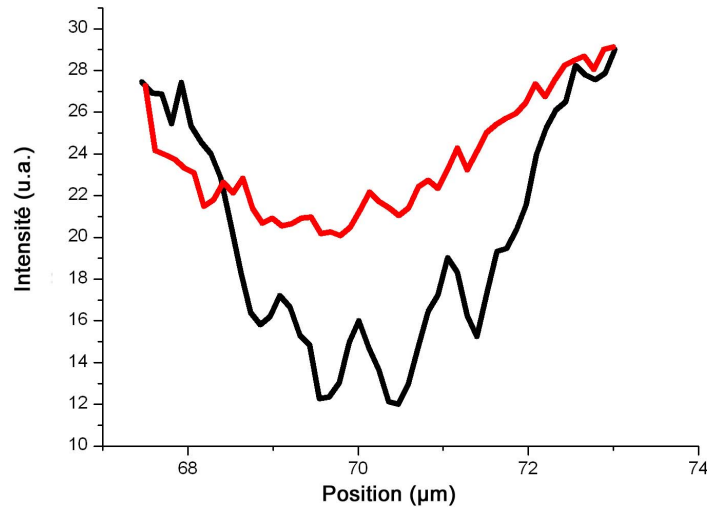


FIGURE 2.14 – *Intensité lumineuse de la mire aluminium sur YAG : Ce en fonction de la distance perpendiculairement aux traits d'Al de 400 nm de largeur (en mode confocal, courbe noire et en enlevant les filtres spatiaux, courbe rouge).*

Cette figure permet tout d'abord de confirmer l'intérêt de l'usage des filtres spatiaux dans notre dispositif, puisque sans eux il est impossible de distinguer les traits de 400 nm. Ensuite elle permet de conclure que la résolution en luminescence, en mode confocal avec filtres spatiaux appropriés, est d'environ 400 nm si l'on utilise l'excitation UV et l'objectif Cassegrain. Ceci est un indicateur sur la performance de notre microscope lors de l'étude des divers matériaux évoqués dans les chapitres suivants de ce manuscrit. Il est ainsi illusoire de vouloir distinguer des nanoparticules espacées de moins de 400 nm les unes des autres, le procédé de dispersion de ces objets sera donc un élément clé de la réussite de l'étude spectroscopique de nanoparticules luminescentes.

Pour achever la description du microscope confocal, la résolution spatiale atteinte ne suffit pas, il faut également quantifier le rendement en excitation et en détection. En effet, un microscope confocal possédant une faible efficacité de détection, incluant la transmission des optiques, ne permettrait pas d'observer et d'étudier des nanoparticules qui, en raison de leur taille, émettent nécessairement peu de photons. Le paragraphe suivant expose le calcul menant à cette efficacité de détection estimée du microscope confocal.

2.2.3 Efficacité de détection du microscope

Évaluons tout d'abord, dans le cas d'un émetteur considéré ponctuel situé au point focal de l'objectif Cassegrain, le rapport entre le flux de photons comptabilisés par l'ensemble photomultiplicateur-compteur et le flux de photons émis par l'objet. L'aspect spectral sera considéré ensuite, pour l'instant nous pouvons supposer la source monochromatique. L'efficacité de détection correspondante sera notée $H_{detec} = \frac{\Phi_{PM}}{\Phi_{mis}}$ car elle est liée à la détection.

Une des causes de la diminution du nombre de photons est la perte de signal par

réflexions au niveau des interfaces air/verre des lentilles convergentes et de la lame dichroïque située sous l'objectif. On négligera les pertes au niveau des miroirs métalliques, qui réfléchissent plus de 99 % des photons incidents. À l'aide de la courbe de transmission de la lame dichroïque UV (figure 2.5), la transmission des photons visibles avoisine les 98 %.

La ligne optique de détection comporte 2 achromats de part et d'autre du filtre spatial de sortie, 1 lentille de projection vers l'entrée du monochromateur et 1 lentille assurant la liaison entre monochromateur et photomultiplicateur. Nous avons mesuré précisément, avec un faisceau LASER à 473 nm et un mesureur de puissance, la transmission en puissance de ces optiques. Il s'avère que chaque achromat réduit la puissance lumineuse de 3 %, tandis que chacune des deux lentilles simples provoque une diminution de 8 % de la puissance. La transmission de ces optiques vaut donc, si l'on tient compte de la diminution de 50 % due à la lame à 45° :

$$T_{opt} = 0,50 \times 0,98 \times (0,97)^2 \times (0,92)^2 = 0,39$$

La transmission du monochromateur, mesurée par nos soins vaut environ $T_{mono} = 0,30$. Quant à celle de l'ensemble photomultiplicateur-compteur, elle est estimée à $T_{PM} = 0,10$ si l'on considère la courbe de rendement quantique de la photocathode donnée par le constructeur.

Enfin, la transmission de l'objectif Cassegrain a été mesurée au moyen d'un mesureur de puissance disposé avant l'objectif, puis après celui-ci. L'objectif transmet 70% des photons incidents, en excitation comme en détection, ceci à cause du miroir convexe et de son support.

Cependant, ce facteur de transmission ne suffit pas à décrire la proportion de signal issue de l'objet émetteur qui va réellement passer l'objectif. En effet, la mesure précédente, pour être utilisable, suppose que l'objet émet dans le cône correspondant à l'ouverture numérique de l'objectif Cassegrain (figure 2.15).

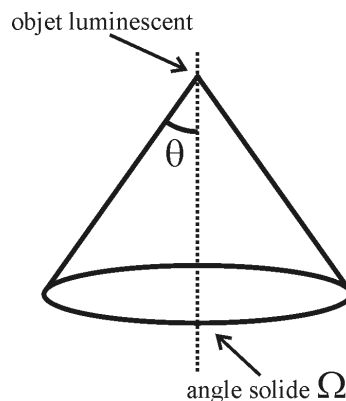


FIGURE 2.15 – Schéma illustrant l'ouverture numérique de l'objectif de microscope.

L'angle solide correspondant à un tel cône vaut :

$$\Omega = 2\pi(1 - \cos\theta) = 2\pi(1 - \sqrt{1 - \sin^2\theta})$$

Or l'indice de l'air valant 1, le sinus du demi-angle au sommet du cône peut être remplacé par l'ouverture numérique NA. De plus, l'objet émet de manière isotrope, donc selon un angle solide de 4π . La fraction $F_{objectif}$ du signal émis par l'objet luminescent réellement transmise par l'objectif vaut donc au final pour l'objectif Cassegrain, d'ouverture numérique 0,52 :

$$F_{objectif} = 0,70 \times \frac{\Omega}{4\pi} = \frac{0,70}{2} (1 - \sqrt{1 - NA^2}) = 0,051$$

En combinant tous ces éléments, l'efficacité de détection vaut :

$$H_{detec} = T_{opt} \times T_{mono} \times T_{PM} \times F_{objectif} = 6,0 \cdot 10^{-4}$$

Cette efficacité de détection permet de caractériser les pertes relatives à la ligne de détection du microscope confocal dans sa configuration actuelle, mais également dans toute autre configuration (objectif réfractif par exemple). Il suffit pour cela d'adapter les valeurs numériques.

Si les caractéristiques d'absorption et d'émission de l'échantillon étudié sont connues, cette efficacité de détection permet alors d'obtenir, pour une puissance LASER incidente donnée, le flux de photons mesuré par le photomultiplicateur. Ce calcul sera mené en détails dans le chapitre 4.

Après avoir exposé les éléments constitutifs du microscope, évalué sa résolution en excitation, en imagerie luminescente et son efficacité de détection en intensité, le chapitre qui suit détaille une partie des résultats obtenus à ce jour.

Chapitre 3

Potentialités du microscope

Sommaire

3.1	Cartographie de fibres dopées	45
3.1.1	Fibres monocristallines YAG :Yb	46
3.1.2	Problématique	47
3.1.3	Résultats obtenus	47
3.1.4	Mesure de concentration en Ce dans des fibres LuAG :Ce	48
3.2	Cartographie de matériaux céramiques dopés	51
3.2.1	Céramiques YAG :TR	51
3.2.2	Problématique	51
3.2.3	Résultats obtenus	52
3.3	Mesure de distributions en intensité de photoluminescence de nanoparticules Gd₂O₃ : Tb³⁺	55
3.3.1	Nanoparticules Gd ₂ O ₃ : Tb ³⁺ et leur utilisation	55
3.3.2	Problématique	55
3.3.3	Résultats obtenus	56

Au cours de ce travail de thèse, l'équipe a été amenée à collaborer avec diverses personnes, au sein et en dehors du laboratoire. Au cours de ces collaborations, qui ne seront pas toutes exposées ici, certains projets et les résultats qui en ont découlé ont permis de valider le concept de microscope confocal achromatique.

Dans ce chapitre, les résultats démontrant les potentialités du microscope sont classés par ordre décroissant en taille des objets étudiés. Ce choix de classement, à défaut d'un classement chronologique par exemple, permet au lecteur d'aboutir naturellement au chapitre 4, dédié à l'étude de particules luminescentes de taille nanométrique.

3.1 Cartographie de fibres dopées

Lors de cette collaboration impliquant l'entreprise Fibercryst, le but a été d'effectuer la cartographie des dopants dans des fibres cristallines. Les fibres ayant un diamètre de l'ordre du millimètre, la résolution requise ne nécessitait pas l'emploi du mode confocal. Cependant, la valeur ajoutée du microscope confocal achromatique sur ce type de projets provient de la versatilité de son excitation et de l'outil spectroscopique qu'il propose.

3.1.1 Fibres monocristallines YAG :Yb

Comme cela a été évoqué au cours du premier chapitre, les grenats d'oxyde d'aluminium et d'yttrium (YAG) peuvent présenter une photoluminescence liée aux défauts, ou aux dopants, qu'ils contiennent. Les rendements en luminescence élevés de certains dopants dans les gammes visible et infrarouge font de ces grenats de parfaits milieux amplificateurs pour les applications LASER. Le plus connu est le LASER YAG dopé néodyme (Nd), très répandu dans le domaine médical, mais l'ion Yb^{3+} est également un dopant permettant d'avoir une émission LASER efficace [40], [41].

Dans le but d'améliorer la puissance générée par les LASER utilisant ces milieux amplificateurs sous forme monocristalline, il faut pouvoir assurer un refroidissement efficace de ces derniers. Dans ce but, il est préférable de façonner le milieu amplificateur sous forme d'un barreau long mais de faible diamètre.

Le procédé Czochralski est le moyen le plus connu d'obtenir des monocristaux à partir du matériau d'origine. Cependant, parmi toutes les autres méthodes de synthèse, la technique "micro-pulling down" permet d'obtenir directement des fibres de faible diamètre (1 mm ou moins) sans traitement de surface particulier [42], [43], [44]. Contrairement à la méthode Czochralski, la fibre est ici générée de haut en bas (figure 3.1).

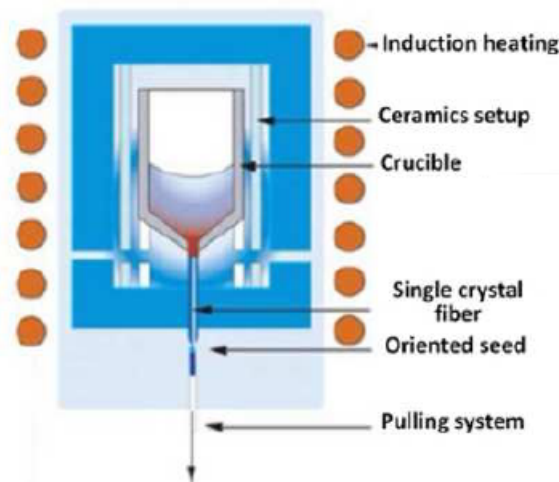


FIGURE 3.1 – Schéma de principe du procédé micro-pulling down [45].

Le matériau YAG :Yb est placé dans un creuset chauffé par induction, et un germe cristallisé selon les directions cristallographiques souhaitées est positionné à sa sortie. Le matériau fondu peut ensuite être tiré le long d'un capillaire à la vitesse d'environ 1 mm/min et forme une fibre monocristalline en se refroidissant.

Nous nous intéressons ici au cas du YAG dopé ytterbium (Yb), reconnu comme étant un bon matériau LASER aux environs de 1 μm . La transition entre les niveaux $^2\text{F}_{5/2}$ et $^2\text{F}_{7/2}$ se traduit en effet par une raie intense à la longueur d'onde de 1030 nm lorsqu'il est pompé aux alentours de 940 nm, usuellement avec une diode LASER [45].

Même s'ils ne sont pas utilisés dans le cas des matériaux LASER, il faut noter qu'en plus des niveaux de l'ion Yb^{3+} à proprement parler, il existe des états intermédiaires

résultant du transfert d'un électron de l'oxygène de la matrice YAG vers l'ion dopant. Ces états de "transfert de charge" (CTS) permettent également des transitions radiatives [46], [47] lorsque le matériau est excité à plus haute énergie, dans l'UV ou le domaine des rayons X. Ce phénomène de transfert de charge se manifeste par deux bandes d'émission : l'une centrée à 333 nm et correspondant à la transition $\text{CTS} \rightarrow {}^2\text{F}_{7/2}$ et la seconde autour de 500 nm, relative à la transition $\text{CTS} \rightarrow {}^2\text{F}_{5/2}$.

3.1.2 Problématique

Au cours de la synthèse par micro-pulling down, différents phénomènes peuvent modifier la distribution des ions dopants. Des gradients de température induisent en effet des courants de matière. Ces courants induisent une ségrégation des dopants préférentiellement vers la périphérie de la fibre, ce qui peut se quantifier au moyen d'un coefficient de ségrégation [48]. Par ailleurs, la synthèse peut être accompagnée d'une création de défauts ou de centres colorés qui sont autant de nuisances aux performances du LASER [49].

La distribution radiale des concentrations en activateur impacte les performances LASER. Le faisceau étant modélisé par une distribution gaussienne pour ce qui concerne le mode TEM_{00} , l'idéal serait de disposer d'une concentration supérieure au centre du barreau amplificateur, sans toutefois excéder la valeur engendrant des pertes de luminescence par "quenching" en concentration [50].

Plusieurs caractérisations ont été effectuées juste après la synthèse, afin de vérifier la composition effective du matériau, son état de surface, sa qualité optique et son spectre d'émission [45].

Il est cependant nécessaire de caractériser la distribution radiale de dopants dans une section droite de la fibre, afin de pouvoir ultérieurement optimiser si nécessaire cette distribution, et donc d'améliorer les performances du milieu LASER. Pour cela, une excitation de la matrice YAG est exclue, car son gap possède une énergie trop élevée (8 eV).

À l'aide du microscope confocal, après polissage de la face d'entrée de la fibre, nous avons effectué la cartographie de différentes fibres en excitant le dopant directement ou indirectement selon les cas.

3.1.3 Résultats obtenus

Au cours de la caractérisation du YAG :Yb, nous ne disposions pas de la source accordable Titane-Saphir. L'excitation directe des niveaux de l'ion Yb^{3+} dans l'infrarouge n'a pas pu être effectuée. Nous disposions à ce moment d'une source LASER UV Helium-Argent émettant autour de 224 nm en mode pulsé basse fréquence (quelques Hz). L'ion Yb^{3+} ne possède pas de raies d'absorption à cette longueur d'onde, mais il existe des états de transfert de charge entre la matrice YAG et cet ion, comme cela a été exposé au cours du paragraphe précédent. Ceci induit une absorption du faisceau UV, puis une émission aux alentours de 333 nm et 500 nm, ce qui permet indirectement de connaître la répartition des ions dopants.

Le système de détection du microscope confocal a été réglé de manière à ne comptabiliser que les photons autour de 500 nm, avec une plage spectrale la plus grande possible (26 nm), en raison de la grande largeur de la raie émise. Une cartographie de la totalité de la fibre a été réalisée en mode confocal, avec un pas de 25 μm et un temps d'intégration par point égal à 1 s (figure 3.2).

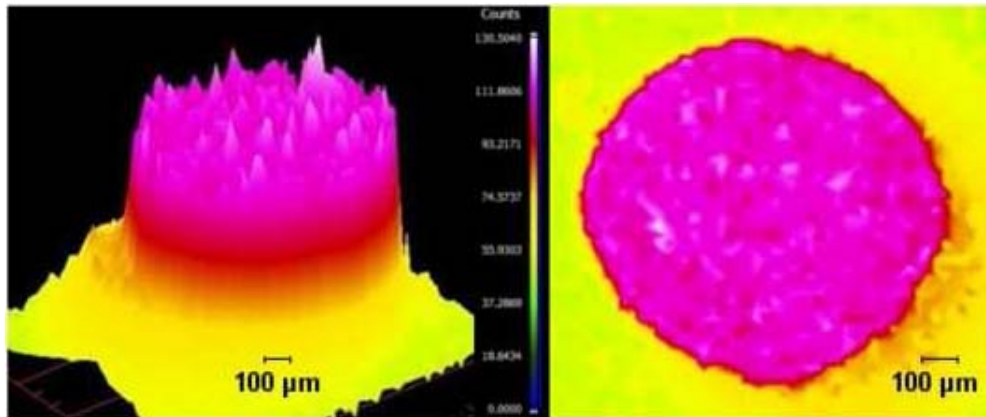


FIGURE 3.2 – *Distribution radiale des ions Yb^{3+} basée sur l'image de la luminescence d'une section de fibre YAG :Yb de diamètre 1 mm dopée à 1% [45].*

Pour ce type de fibres (non guidantes), la microscopie confocale a pu apporter la certitude d'une répartition homogène en ions dopants. Il peut également être utile de connaître les quantités absolues, et non relatives, de dopants présents dans chaque zone d'une fibre, ce qui fait l'objet du paragraphe suivant.

3.1.4 Mesure de concentration en Ce dans des fibres LuAG :Ce

Mesures d'absorption

Dans le cadre de la détection de particules de haute énergie, les fibres monocristallines telles que le LuAG :Ce (grenat $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ dopé cérium) présentent des propriétés de scintillation dont les caractéristiques temporelles conviennent à l'application visée. Ce matériau est donc évalué en tant que candidat potentiel pour les futurs détecteurs de rayonnements ionisants. Afin de comparer ses propriétés scintillatrices à celles d'autres matériaux, une évaluation de la concentration absolue en dopant cérium en chaque point de la section droite d'une fibre était requise.

Pour cette calibration, des échantillons cylindriques de 2 mm de diamètre et 30 cm de long, fabriqués par la méthode Bridgman [51], [52] ou la méthode micro-pulling down, ont donc été étudiés à l'aide du microscope confocal achromatique [53]. Avant toute chose, les spectres d'absorption du LuAG :Ce ont été effectués sur une série d'échantillons calibrés en concentration (figure 3.3) et ont permis d'obtenir la loi linéaire liant coefficient d'absorption et composition en Ce du cristal. Pour cela, différentes tranches fines de LuAG :Ce de compositions connues ont été successivement mesurées.

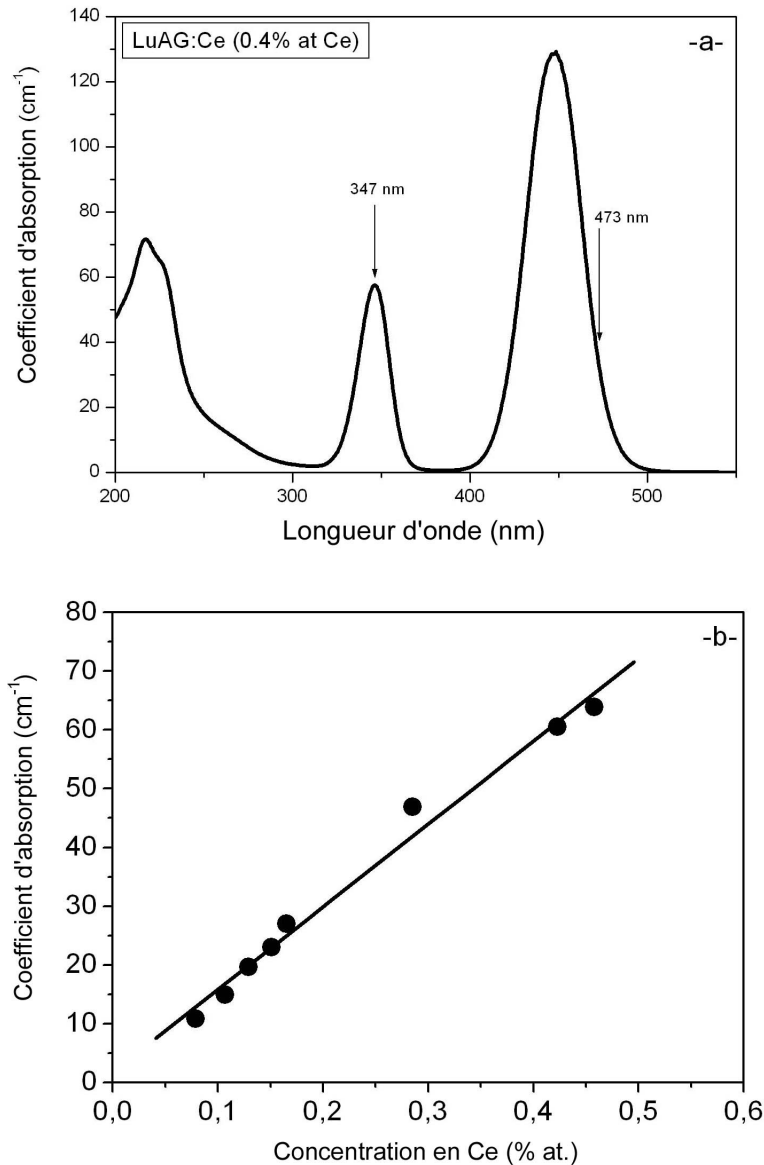


FIGURE 3.3 – a - Spectre d'absorption de LuAG :Ce dopé à 0,4 % en cérium ; b - relation entre coefficient d'absorption à $\lambda = 347 \text{ nm}$ et concentration en Ce^{3+} [53].

Dans le but d'étudier quantitativement la distribution radiale en cérium, le microscope a été utilisé en mode confocal avec une excitation visible à 473 nm (diode LASER) ainsi qu'un objectif réfractif x100. Cette longueur d'onde correspond à la bande d'absorption de plus basse énergie des transitions 4f-5d du cérium. Avec des filtres spatiaux respectifs de diamètres 30 μm et 50 μm en entrée et en sortie, la résolution spatiale latérale est de l'ordre de 500 nm, tandis que la résolution spatiale en profondeur est de l'ordre de 2 μm . Le système de détection permet d'observer la luminescence du cérium à 550 nm avec une résolution spectrale de 10 nm.

Mesures d'émission

Afin de calibrer les mesures en valeur absolue de concentration en cérium, 4 cristaux de concentrations en Ce connues via leur absorption ont été utilisés (encart de la figure 3.4). Par interpolation linéaire, on obtient ainsi une correspondance entre le signal obtenu en mode confocal et la concentration en cérium.

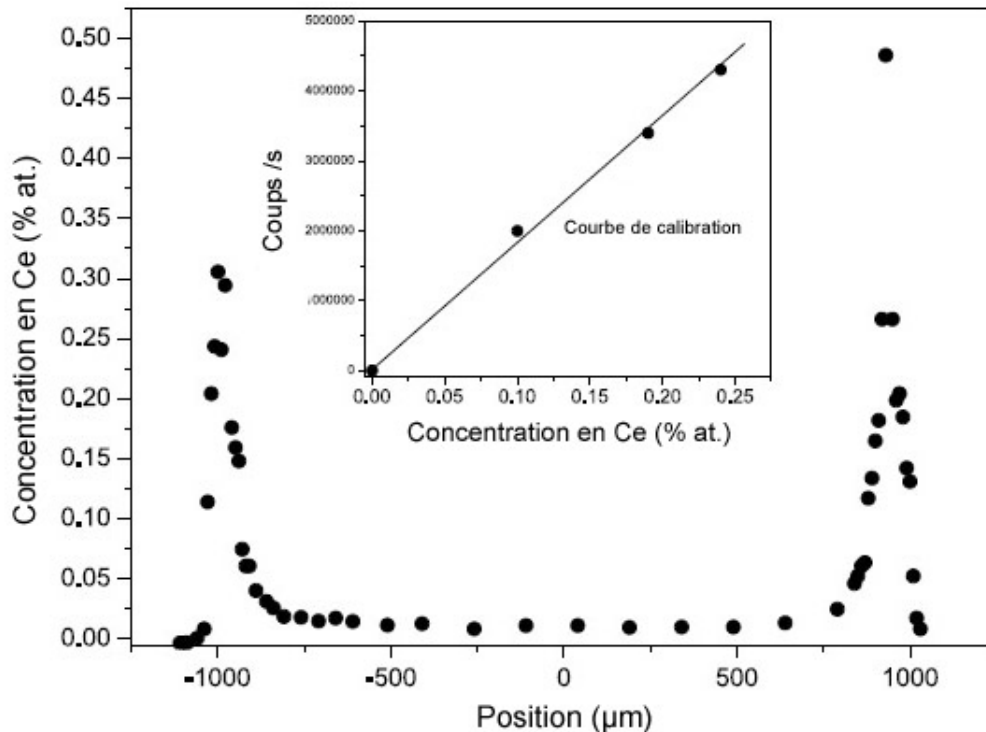


FIGURE 3.4 – Évolution de la concentration en cérium selon le diamètre d'une fibre. L'encart montre la courbe de calibration [53].

La mesure du signal luminescent a été effectuée en mode confocal le long d'un diamètre d'une fibre, avec un pas de $10\ \mu\text{m}$ au niveau des bords de fibre, et $200\ \mu\text{m}$ au milieu de la fibre car les variations de signal y sont beaucoup plus lentes. En effet la concentration en ions augmente fortement sur les bords de la fibre, d'un facteur 10 sur une distance de quelques dizaines de microns, en raison d'un phénomène de ségrégation. À l'aide d'autres mesures destinées à évaluer le rendement quantique et l'atténuation de ces fibres, la microscopie confocale a participé à la démonstration de performances encourageantes des fibres LuAG :Ce [53].

La partie suivante relate les mesures effectuées par microscopie confocale sur des matériaux céramiques afin d'en effectuer la cartographie.

3.2 Cartographie de matériaux céramiques dopés

Les matériaux d'intérêt sont ici les grenat d'aluminium et d'yttrium (YAG) dopés aux ions terres rares (TR), plus spécifiquement sous forme de céramiques.

3.2.1 Céramiques YAG :TR

Dans la course à l'obtention de LASER solides pompés par diodes LASER, les monocristaux évoqués précédemment ne constituent pas la seule possibilité. Dans le cas connu des LASER YAG :Nd par exemple, les fibres monocristallines sont actuellement produites par la méthode Czochralski, et la ségrégation des ions Nd^{3+} limite l'efficacité du matériau [54], [55]. Pour pallier à ce problème, l'alternative de matériaux constitués de petits grains monocristallins a été recherchée : les céramiques en constituent le meilleur exemple. La distribution en dopant est ainsi homogénéisée à l'échelle macroscopique de la fibre LASER. En outre, les propriétés mécaniques des céramiques en font des matériaux plus simples à travailler, modeler, et ceci à moindre coût. Enfin, certaines compositions de matériaux ne peuvent être synthétisées sous forme de monocristaux macroscopiques, mais peuvent l'être par procédé de frittage menant à la formation de céramiques.

Il a été démontré que le YAG :Nd sous forme de céramiques transparentes pouvait concurrencer les fibres YAG :Nd traditionnelles [56], [57], [58], [59], la concentration en Nd pouvant atteindre 9 % contre un peu plus de 1 % seulement pour les monocristaux.

Plusieurs autres applications de ces matériaux dopés au cérium notamment existent, comme par exemple les détecteurs à scintillation [60], [61]. Ce sont ces matériaux YAG :Ce qui font l'objet de l'étude qui suit.

3.2.2 Problématique

Afin d'évaluer les performances des céramiques YAG :Ce, il est essentiel d'accéder à la distribution des dopants dans le matériau céramique, plus spécifiquement dans les grains et au niveau des joints de grains. En effet la ségrégation des ions posant des problèmes d'atténuation de luminescence par concentration ("quenching") [62], il faut éviter les trop hautes concentrations en Ce en certains endroits. Le matériau doit également rester transparent malgré les variations d'indice et les nombreuses interfaces liées à la présence de grains soudés entre eux par frittage.

Dans le cadre de cette étude, après constitution du mélange en solution aqueuse et séchage, le frittage a été effectué à 1700 °C pendant 20h [63]. La matrice YAG a été enrichie en gadolinium (GYAG) pour certains échantillons, en raison du plus fort pouvoir d'atténuation des rayonnements ionisants que confère cet élément lourd à la céramique utilisée en tant que scintillateur. L'échantillon étudié ici se présente sous la forme d'une pastille de GYAG :Ce de 15 mm de diamètre et 2 mm d'épaisseur, enrichie à 0,5 % en cérium. Le milieu de cette pastille a été poli par faisceau d'ions afin d'affiner le matériau jusqu'à environ 80 μm d'épaisseur à cet endroit.

L'étude de l'absorption et de la photoluminescence de l'échantillon global confirme la présence de Ce dans la matrice GYAG, les deux raies d'émission du Ce n'en faisant qu'une, suite à l'élargissement inhomogène dans la céramique [63].

Par ailleurs, des mesures d'analyse dispersive en énergie sous un faisceau d'électrons (EDX) ont permis de confirmer plus précisément la composition chimique globale du matériau. Cette technique consiste en effet à analyser spectralement les rayons X émis par le matériau suite à la création d'une lacune électronique dans ses couches internes par le bombardement des électrons. Ces rayons X sont caractéristiques de chaque élément du matériau, ce qui permet d'avoir une information précise sur la composition chimique de ce dernier. Il faut à présent effectuer l'imagerie des différents grains et leurs joints, et connaître la répartition des centres luminescents en leur sein.

3.2.3 Résultats obtenus

La microscopie électronique en transmission à haute résolution (HRTEM) permet d'imager précisément les interfaces entre grains (figure 3.5).

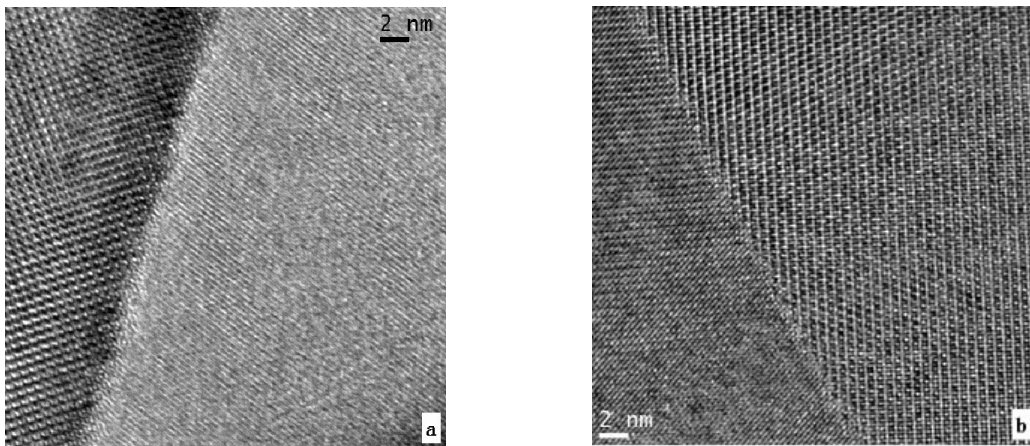


FIGURE 3.5 – Images HRTEM des joints de grains en deux zones a, b [63].

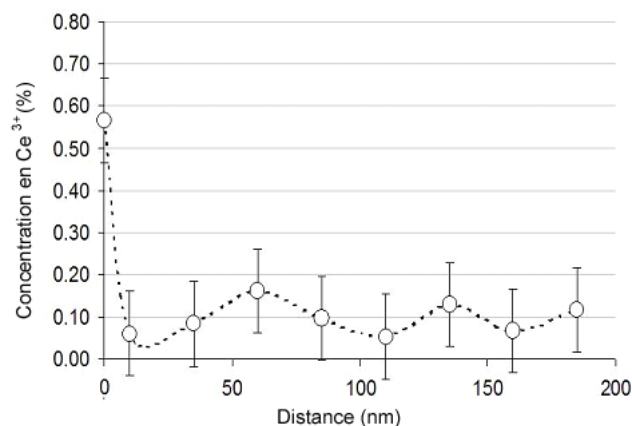


FIGURE 3.6 – Concentration en Ce³⁺ le long d'une ligne partant d'un joint (à gauche) et finissant au centre d'un grain (droite); les barres d'erreur symbolisent l'incertitude sur la concentration [63].

L'analyse dispersive en énergie (EDX) en différents points d'une droite partant d'un joint et s'acheminant vers le centre d'un grain permet de déduire la courbe de distribution spatiale du cérium (figure 3.6).

L'apport de la microscopie confocale ici est la confirmation de ces résultats par des moyens optiques. La source continue à 473 nm permet d'exciter l'ion cérium à travers l'objectif réfractif x100, puis on observe principalement la luminescence de la transition double bande $5d^1 \rightarrow 4f^1$ ($^2F_{5/2}$) et $5d^1 \rightarrow 4f^1$ ($^2F_{7/2}$). L'imagerie grand champ (CCD), couplée à un filtrage spectral destiné à atténuer l'intensité LASER résiduelle à 473 nm, a dans un premier temps été employée pour cartographier une large zone (figure 3.7a).

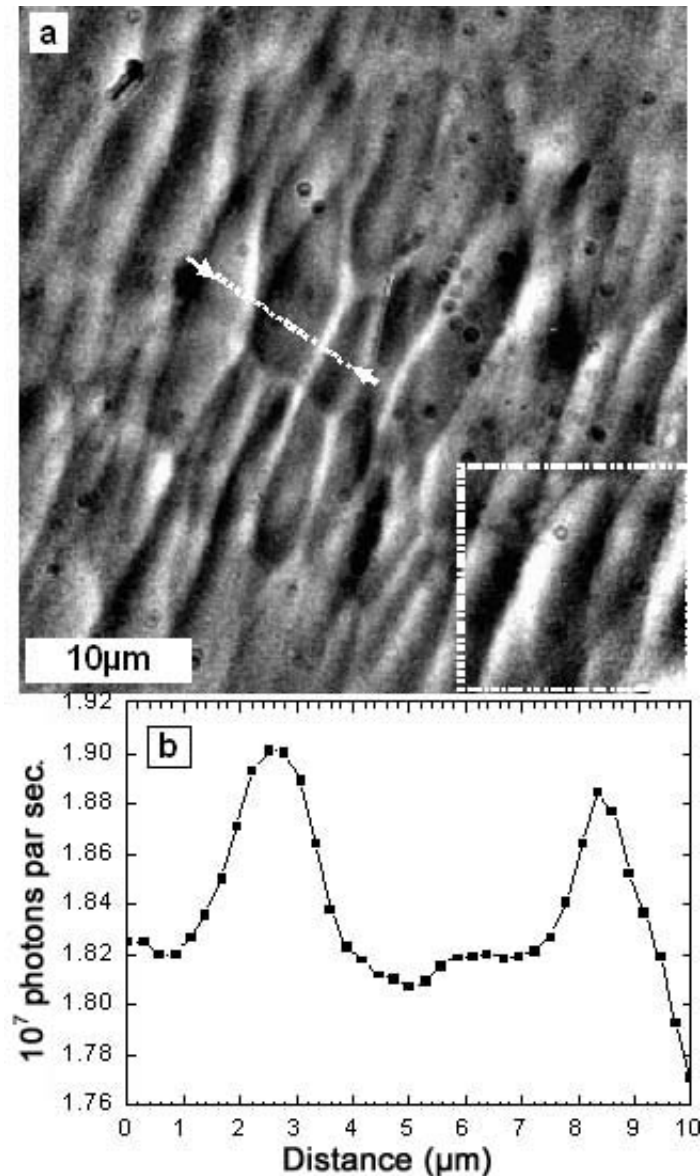


FIGURE 3.7 – a - imagerie grand champ sur matrice CCD de la céramique GYAG :Ce dopée à 0,5 % ; b - mesure d'intensité luminescente en mode confocal sur la ligne délimitée par les deux flèches blanches. La largeur des pics correspond à la résolution du microscope car comme le montre la figure 3.6, la zone fortement concentrée est très localisée autour des joints de grains sur des distances très inférieures à la résolution du microscope [63].

Pour les taux de dopage et pour le type d'ions utilisés, aucun phénomène de saturation n'est attendu et l'intensité lumineuse reste proportionnelle à la population en ions Ce^{3+} . Ceci permet d'obtenir indirectement les variations de la concentration en dopants. On peut conclure à une concentration des ions dans les joints, au détriment des grains, en accord avec ce que l'analyse EDX avait montré.

La forme allongée des grains n'est ici pas caractéristique du milieu, qui est isotrope, mais est due au polissage. En effet, l'échantillon est poli de manière à former un cratère au centre duquel l'épaisseur est minimale. La zone imagée correspond donc à une face polie de l'échantillon non parallèle au plan focal, mais inclinée par rapport à celui-ci.

Lorsqu'on adopte le mode confocal, permettant ici d'isoler la zone d'intérêt et d'éviter la luminescence parasite, il est possible de tracer l'intensité, donc la concentration en dopant, en fonction de la position de part et d'autre d'un joint de grains (figure 3.7b). La longueur d'onde de détection est fixée à 550 nm, centre de la raie principale d'émission du cérium, avec une largeur spectrale de collection égale à 10 nm.

Ces mesures permettent donc de confirmer l'augmentation de la population en cérium au niveau des joints. Cependant, la faible variation d'intensité détectée en mode confocal, de l'ordre de 4 %, n'est pas en très bon accord avec les résultats du TEM puisque la boîte focale observée à chaque point de mesure possède une taille de l'ordre de 500 nm. Or comme le montre la figure 3.6, la zone fortement concentrée est très localisée autour des joints de grains sur des distances très inférieures à la résolution du microscope. Ainsi, le microscope confocal, dont la résolution est limitée, ne peut pas exciter sélectivement et observer uniquement les ions Ce^{3+} présents sur un joint. Ceci explique cette baisse apparente de contraste sur la ligne de mesure, le résultat observé reflétant une moyenne glissante de la zone.

Ce qui peut être noté, en revanche, est la faible incertitude relative mesurée sur cette ligne, puisque la variation de signal entre le joint et le grain est très supérieure au bruit de mesure, quasi invisible sur cette courbe (figure 3.7b). En effet, l'incertitude relative liée aux barres d'erreur de la mesure EDX est plus importante (figure 3.6).

Cette mesure a permis de confirmer l'utilité du microscope confocal achromatique dans le cadre de l'étude d'objets macroscopiques. À cela s'ajoute la souplesse d'emploi du microscope, car il faut souligner la nécessité d'affiner et polir longuement l'échantillon en vue d'une analyse TEM, l'épaisseur de celui-ci devant être très faible pour permettre le passage des électrons. L'étude des grains et de leurs joints permet d'appréhender les limites de résolution spatiale de l'appareil, liée à l'utilisation du champ lointain. C'est pourquoi, dans la suite de ce manuscrit, les échantillons étudiés, de tailles inférieures, se présentent sous forme de nanoparticules déposées sur un substrat non luminescent. De tels objets, s'ils étaient trop proches, ne seraient pas distingués par le microscope confocal pour les raisons citées précédemment, mais un espacement suffisant permet de contourner ce problème.

3.3 Mesure de distributions en intensité de photoluminescence de nanoparticules $\text{Gd}_2\text{O}_3 : \text{Tb}^{3+}$

Dans cette partie, nous nous consacrons à l'étude de nanoparticules d'oxyde de gadolinium dopées terbium, le but étant de vérifier leur bonne dispersion dans un milieu donné.

3.3.1 Nanoparticules $\text{Gd}_2\text{O}_3 : \text{Tb}^{3+}$ et leur utilisation

Avant tout, il convient de préciser l'utilité que peuvent avoir des nanoparticules dispersées dans un milieu de type polymère. Par exemple, il a été montré que l'incorporation de nanoparticules de silice dans le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) augmente la résistance aux hautes températures et la robustesse mécanique de ce dernier [64], [65]. Ensuite, si les nanoparticules sont luminescentes, et nous nous intéresserons ici au cas particulier de $\text{Gd}_2\text{O}_3 : \text{Tb}^{3+}$, elles peuvent servir de marqueurs spécifiques d'un matériau donné. La grande photostabilité, l'absence de clignotement avéré et la finesse des raies d'émission sont autant d'atouts offrant à ces nanoparticules un avenir prometteur dans le domaine du marquage [66].

Outre le marquage d'objets coûteux dans le cadre de la lutte anti-contrefaçon, une application possible de ce procédé est l'identification automatisée de diverses variétés de plastiques et leur adressage rapide vers les centres de recyclage appropriés. On pourra également citer les applications déjà largement utilisées qui utilisent de telles particules disposées dans un environnement organique, telles que les techniques d'affichage [3], les amplificateurs optiques [67] ou les milieux LASER [68].

3.3.2 Problématique

L'objet de ce travail est de démontrer la faisabilité d'une incorporation de nanoparticules $\text{Gd}_2\text{O}_3 : \text{Tb}^{3+}$, fournies par la société Nano-H (Lyon, France), de taille 300 à 400 nm dans le polyméthacrylate de méthyle (PMMA), matériau amorphe thermoplastique, sans en altérer les propriétés mécaniques. Il a été démontré qu'une bonne dispersion de ce type de particules dans l'oxyde de polyéthylène (PEO) permet de les rendre aisément détectables par photoluminescence [66]. Le but de notre travail était donc de combiner ces avantages afin d'améliorer les propriétés luminescentes du PMMA tout en ne réduisant pas ses propriétés mécaniques, à cause de la formation d'agrégats de nanoparticules. En effet, sans traitement spécifique, les nanoparticules ont tendance à s'assembler pour former de gros groupements, nuisibles à la fois pour les propriétés mécaniques du matériau, mais aussi pour le marquage, qui ne serait pas homogène.

Dans le cadre de ce travail, deux méthodes ont été mises au point et utilisées par Jorice Samuel, sous la direction du Pr Olivier Tillement et du Dr Olivier Raccurt) pour disperser efficacement les nanoparticules : une méthode hybride et une non-hybride [69]. La méthode hybride consiste à entourer la nanoparticule d'une coquille de silice puis à fonctionnaliser celle-ci afin de favoriser la liaison avec le polymère. Cette opération a déjà été testée sur diverses compositions de nanoparticules, y compris les oxydes de gadolinium

[70], [71]. La seconde méthode, non-hybride, emploie des molécules surfactantes telles que le SDS (dodécylsulfate de sodium) permettant une répulsion entre les nanoparticules et est largement utilisée pour d'autres types de particules.

Dans les deux cas, la synthèse est effectuée dans le solvant 2-butanone. Les suspensions obtenues subissent ensuite des mesures en phase de sédimentation. Ces mesures consistent à homogénéiser la solution, puis à déterminer l'évolution de l'absorption d'un faisceau lumineux de spectre continu par la partie supérieure de la solution au cours de la sédimentation. D'autres mesures, de taille par diffusion dynamique de lumière, de potentiel zeta par électrophorèse capillaire ou encore de composition chimique par spectrométrie photoélectronique X, ont été effectuées [69]. Elles ont permis de prouver la bonne dispersion et la stabilisation en phase liquide des nanoparticules. Le succès de la fonctionnalisation dans le cas hybride, et le choix pertinent du surfactant dans le cas non-hybride ont pu être établis via ces mesures.

Après incorporation dans le polymère PMMA avec une concentration pondérale de 0,1 % en nanoparticules, il était nécessaire de confirmer le maintien de cette dispersion et c'est donc à ce niveau que le microscope confocal achromatique est intervenu. Afin d'exciter efficacement les nanoparticules Gd₂O₃ : Tb³⁺, la source UV a été utilisée, le dispositif quadrupleur permettant d'obtenir une puissance LASER de 2 mW à 223 nm. Les modes imagerie classique (CCD) et confocal ont été utilisés, l'objectif étant bien entendu réfectif de grossissement x36. Pour plus de détails sur l'élaboration des échantillons et leur étude, le lecteur est invité à consulter l'article [69] reproduit en annexe de ce manuscrit.

3.3.3 Résultats obtenus

Diverses images au moyen de la caméra CCD, avec une excitation large de l'échantillon, non focalisée, ont été obtenues. L'image d'un pixel du détecteur sur l'échantillon possède une taille de 200 nm ce qui est cohérent avec la résolution de 400 nm du microscope. Ces images ont été faites sur trois films minces de composite PMMA/nanoparticules : un non traité, un autre traité par la méthode non-hybride et le dernier traité par la méthode hybride (figure 3.8). Ces films, d'une épaisseur approximative de 500 μm, ont été déposés sur des lames utilisées en microscopie puis ont subi une évaporation du solvant sous atmosphère contrôlée.

Sur ces images typiques, une tendance se remarque aisément : le traitement, quel qu'il soit, empêche la formation de gros agrégats de particules dans le polymère. Afin de vérifier que chaque tache lumineuse est bien produite par l'ion terbium des nanoparticules, le microscope a été utilisé en mode confocal. Cette étude spectroscopique nécessitant une focalisation de l'énergie UV sur une zone très réduite, nous nous sommes rendu compte à cette occasion que le PMMA dopé émettait une forte luminescence à spectre très large (figure 3.9).

Cette luminescence est en fait due exclusivement au PMMA car des essais similaires ont été faits sur du PMMA pur, qui présente une luminescence sous irradiation uniquement. Ainsi, en focalisant une intensité moindre sur une zone encore vierge, il a été observé que le spectre large de luminescence s'intensifiait au cours du temps, mais plus

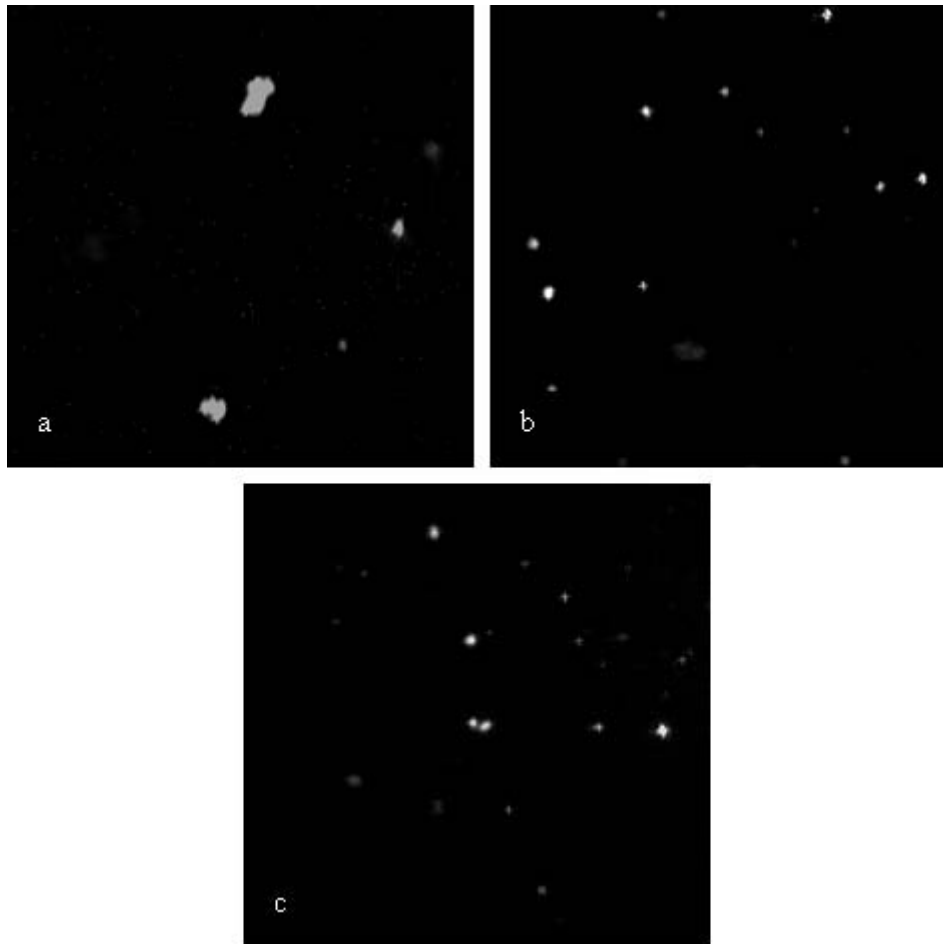


FIGURE 3.8 – Images en champ large de films minces de PMMA contenant des nanoparticules d'oxyde de gadolinium dopées terbium ; taille de chaque image = $100 \times 100 \mu m^2$. a - sans traitement ; b - traitement avec l'approche non-hybride ; c - traitement avec l'approche hybride [69].

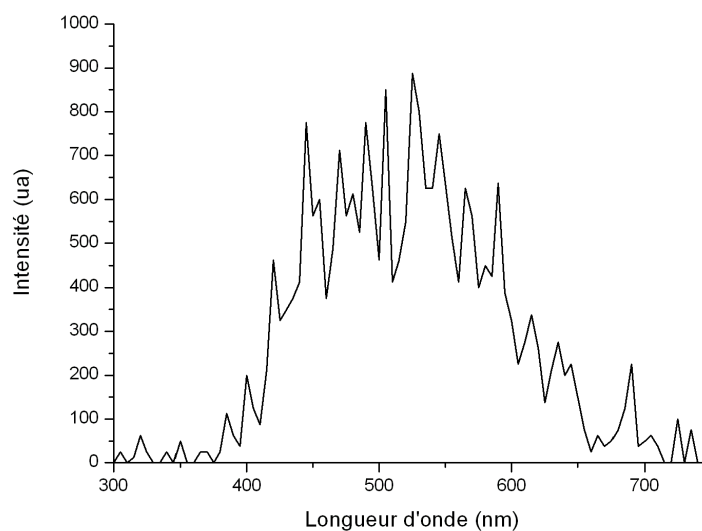


FIGURE 3.9 – Spectre typique d'émission fluorescente produit par la matrice PMMA contenant des nanoparticules dopées Tb [69].

lentement. Lorsque les images sont effectuées à l'aide de la caméra CCD, la densité d'excitation étant beaucoup plus faible à cause de la défocalisation, il est normal que la luminescence photoinduite du polymère n'ait pas le temps de se manifester. Pour le confirmer, nous avons attendu plus longtemps sous excitation défocalisée, ce qui a permis l'observation d'une luminescence croissante occultant au final les taches dues aux nanoparticules.

Cette luminescence photoinduite du PMMA serait à priori due à des créations de défauts dans la matrice. Afin de pouvoir tout de même effectuer la spectroscopie des nanoparticules, nous avons mis en place un système de détection résolue en temps impliquant une roue percée ("chopper"). La fréquence du LASER Titane-Saphir étant trop élevée (82 MHz), il a fallu hacher le faisceau qui peut donc être considéré comme continu ici. La luminescence des ions Tb^{3+} possédant une durée de vie de l'ordre de la milliseconde, et celle du PMMA étant probablement plus courte (quelques dizaines de nanosecondes), un filtrage temporel est réalisable.

Un hacheur de faisceau ("chopper") permettant l'obtention d'impulsions LASER à une fréquence de 40 Hz a donc été utilisé. En synchronisant la détection sur ces impulsions et en retardant le début de la fenêtre de comptage d'une durée supérieure à la durée de vie de la luminescence du PMMA, les photons comptabilisés proviennent principalement du terbium, de durée de vie plus longue. Ainsi, nous avons pu observer des spectres typiques du terbium sur la quasi-totalité des taches lumineuses observées avec la caméra (figure 3.10).

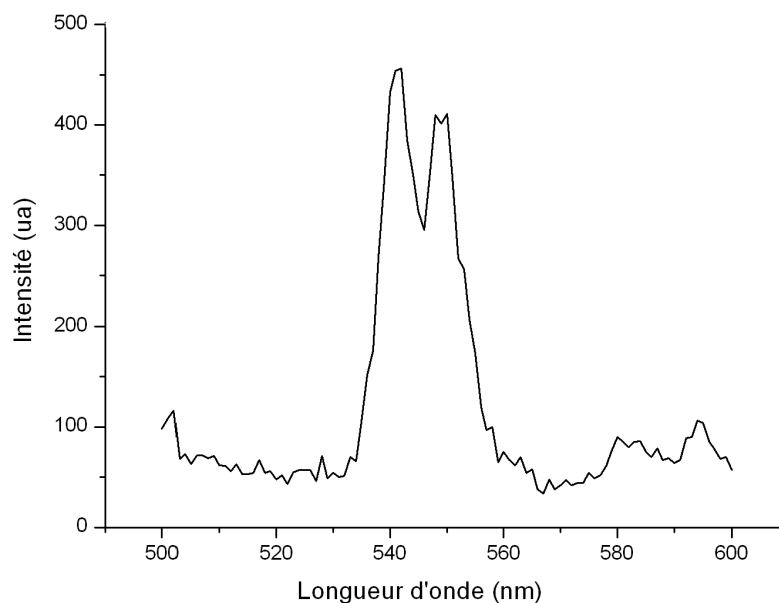


FIGURE 3.10 – Spectre typique d'émission fluorescente produit par les particules dopées au terbium dans une matrice PMMA, avec sélection temporelle du signal recueilli [69].

Une fois cette confirmation effectuée via la microscopie confocale, des études statistiques dénombrant les spots luminescents d'une taille donnée ont été faites pour ces échantillons, en mesurant directement la taille des structures sur les images effectuées (figures 3.11, 3.12 et 3.13).

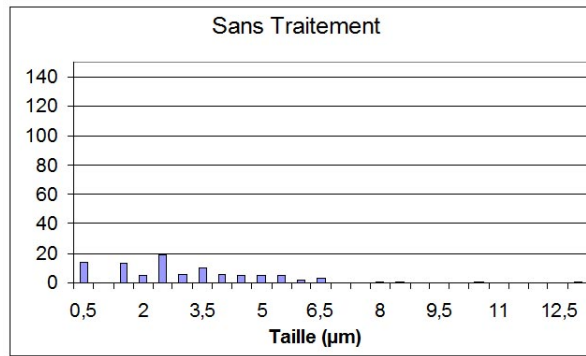


FIGURE 3.11 – Distribution de tailles (μm) des spots luminescents associés aux particules dispersées dans le PMMA sans traitement particulier [69].

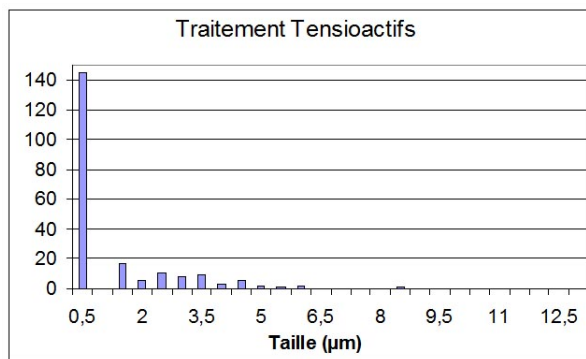


FIGURE 3.12 – Distribution de tailles (μm) des spots luminescents associés aux particules dispersées dans le PMMA par traitement à base de tensioactifs [69].

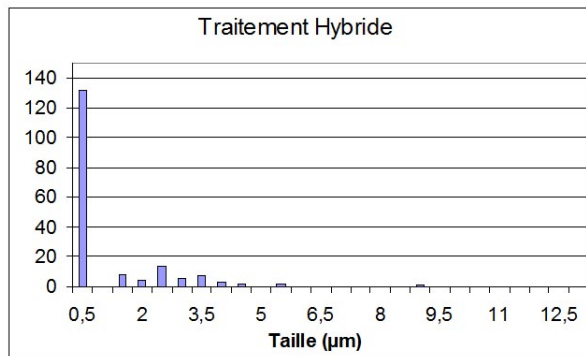


FIGURE 3.13 – Distribution de tailles (μm) des spots luminescents associés aux particules dispersées dans le PMMA par traitement hybride [69].

Ces mesures quantitatives prouvent que sans traitement, une majorité de particules se trouve sous la forme d'agrégats de taille supérieure à $2 \mu m$, et que la distribution en tailles est large. En revanche, pour les deux traitements adoptés, près de 70 % des nanoparticules, initialement de diamètre 400 nm, sont présentes dans des structures submicroniques. On peut donc supposer que la majorité des particules reste isolée grâce à ces traitements.

En conclusion, ce chapitre a permis de démontrer la validité du concept et l'utilité du microscope confocal achromatique. Les collaborations et les publications qui en ont

découlé mettent en avant les points forts de ce dispositif qui sont principalement la versatilité de l'excitation et le dispositif spectroscopique. Elles permettent également d'étudier les limites de résolution spatiale de l'appareil.

Le chapitre suivant est consacré à l'étude spectroscopique de nanoparticules Gd_2O_3 dopées aux ions terres rares. Il permet d'appréhender les limites de la sensibilité du microscope au signal luminescent, et d'explorer des phénomènes physiques intéressants se manifestant au sein de ces nanoparticules.

Chapitre 4

Étude de la luminescence de nanoparticules $\text{Gd}_2\text{O}_3 : \text{TR}^{3+}$

Sommaire

4.1 Méthodes de synthèse	62
4.1.1 Ablation LASER en phase liquide (PLAL)	62
4.1.2 Dispersion et dépôt des nanoparticules	64
4.1.3 Dépôt d'agrégats de basse énergie (LECBD)	65
4.2 Caractérisation préalable des nanoparticules	67
4.2.1 Images AFM	67
4.2.2 Images TEM	68
4.3 Signal attendu et mesures	70
4.3.1 Quantité de signal attendue pour chaque particule	70
4.3.2 Spectroscopie des nanoparticules	73
4.3.3 Effet de saturation	77
4.3.4 Modifications spectrales sous irradiation UV	81

Dès le départ, le microscope confocal achromatique a été développé dans le but d'observer la luminescence de nanoparticules. Leur spectroscopie permet par la suite d'obtenir des informations sur les émetteurs qu'elle contient, ainsi que sur la matrice. Nous avons choisi de concentrer nos efforts sur l'oxyde de gadolinium dopé aux ions terres rares. Ce choix s'est basé sur la possibilité d'exciter le gap du matériau avec une source UV, ce qui engendre un fort signal luminescent, mais également sur ses propriétés intéressantes déjà évoquées lors du premier chapitre. En effet l'énergie de bande interdite du matériau n'est pas trop élevée et accessible à notre dispositif car la longueur d'onde correspondante est supérieure à 210 nm. On pourra citer également la grande photostabilité, l'absence de phénomènes de clignotement ou la finesse des raies émises par la plupart des dopants.

Pour créer ces nanoparticules, nous sommes partis de cibles polycristallines constituées de Gd_2O_3 dopé aux terres rares (TR) avec le taux de dopage souhaité, de l'ordre de quelques pourcents généralement. Ces cibles ont été fabriquées au laboratoire à partir de poudres commerciales de Gd_2O_3 et TR_2O_3 qui ont été mélangées dans les proportions voulues, broyées et recuites plusieurs fois, avant d'être finalement compactées sous forme de pastilles.

Ensuite, nous avons utilisé deux voies de synthèse explicitées dans ce chapitre : l'ablation LASER en phase liquide développée au sein de l'équipe, et le dépôt d'agrégats de basse énergie en collaboration avec Bruno Masenelli et Patrice Mélinon (LPMCN).

Une fois les particules déposées sur un substrat plan non luminescent (silicium ou silice fondue), leur étude par microscopie à force atomique et par microscopie confocale en luminescence a été menée. De plus, les matériaux ont été caractérisés par microscopie électronique en transmission.

Le microscope confocal a permis de mettre en avant deux phénomènes intéressants qui seront détaillés ci-après : la saturation de l'émission en fonction de l'excitation et l'évolution du spectre de luminescence sous irradiation UV dans le cas particulier de l'euporium.

4.1 Méthodes de synthèse

Pour chaque composition choisie (nature de la terre rare et taux de dopage), la cible va subir l'une des deux phases de synthèse qui seront décrites dans ce paragraphe. La première de ces voies de synthèse est développée au laboratoire dans le cadre de la thèse de Mouhamed Diouf, en collaboration avec l'équipe de Frédéric Chaput pour le traitement chimique en solution. La seconde a été développée par l'équipe de Bruno Masenelli et Patrice Mélinon, au LPMCN (Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures) et dans le cadre de la plateforme PLYRA (Plateforme LYonnaise de Recherche sur les Agrégats).

4.1.1 Ablation LASER en phase liquide (PLAL)

La première technique de synthèse est une ablation LASER en phase liquide ("Pulsed LASER Ablation in Liquids", ou PLAL). Alors que l'ablation LASER en phase gazeuse ou sous vide est largement utilisée et permet la production de particules nanométriques, son homologue en phase liquide n'a commencé à se développer qu'au cours des dix dernières années. Les premières synthèses PLAL ont fait appel à des molécules surfactantes, indispensables à la bonne séparation des nanoparticules en solution [72], [73].

Les principaux avantages de cette technique en pleine croissance sont sa grande souplesse d'utilisation et la multitude de compositions qu'elle peut générer. En effet, pour un coût moindre et durant un temps de développement incomparablement plus court que la mise en place d'un protocole complet de synthèse par voie chimique, cette méthode permet très simplement de produire de nombreux types de particules, y compris des phases complexes [74]. En outre, le fait d'être en phase liquide induit un fort confinement du plasma généré par l'interaction entre l'impulsion LASER et le matériau de la cible. Ceci permet une synthèse de matériaux sous très haute pression, pouvant mener à des composés tels que le diamant [75], [76]. Une limitation de ce procédé est son faible taux de production en comparaison de certaines méthodes de synthèse chimique, mais ceci n'entre pas en ligne de compte dans le cadre de ce travail, la quantité de matière nécessaire étant très faible.

Le dispositif utilisé ici comprend une source LASER YAG :Nd impulsionnelle triplée à 355 nm. Chaque impulsion de 5 ns possède une énergie de 80 mJ et la fréquence des impulsions est 10 Hz [76]. Ce faisceau est focalisé par une lentille de focale 200 mm sur une cible recuite constituée de microcristaux de Gd_2O_3 dopés TR. Cette cible est plongée dans un liquide, ici l'eau déminéralisée et l'ensemble est en mouvement par rapport au faisceau de manière à ne pas ablater la même zone, ce qui engendrerait rapidement un cratère et empêcherait le LASER d'être focalisé précisément sur la cible (figure 4.1).

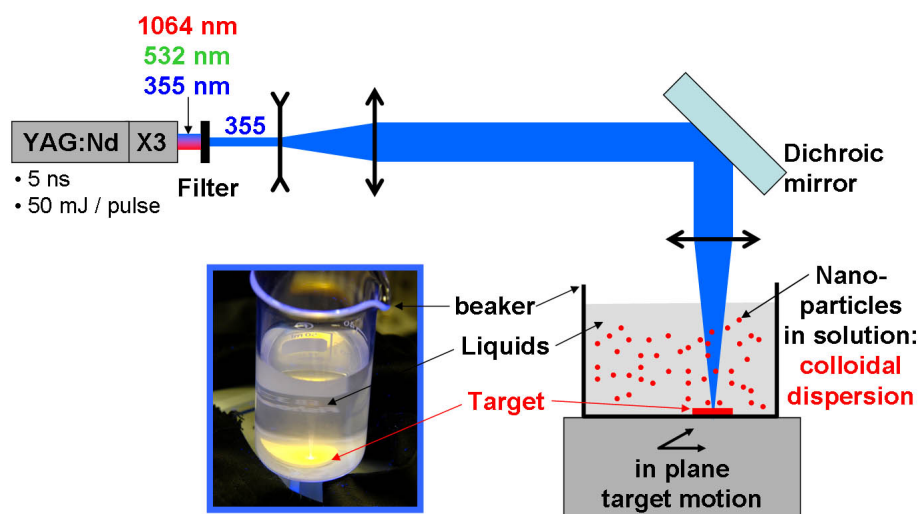


FIGURE 4.1 – Schéma du dispositif de synthèse PLAL utilisé au laboratoire.

De par la simplicité du dispositif de synthèse, cette technique pourrait apparaître comme parfaitement maîtrisée. Cependant, la compréhension des phénomènes apparaissant fugitivement dans le plasma et dans le matériau cible est loin d'être totale, la nature des impulsions LASER et du solvant ayant une forte influence sur la morphologie des particules [77], [78]. Il est même possible, dans certains cas, que le solvant lui-même entre dans la composition finale des nanoparticules [79].

Pour ce qui concerne le surfactant, qui va complexer les nanoparticules dès leur création, induisant des interactions répulsives interparticulaires, il a été montré que sa nature et sa concentration influençaient également la taille et l'état de surface des nanoparticules [80]. Dans le cas présent, le complexant choisi est l'acide 2-[2-(2-méthoxyéthoxy)éthoxy] acétique (figure 4.2), des tests préalables ayant montré une bonne action complexante sur les particules d'oxydes via la fonction acide carboxylique de cette molécule.

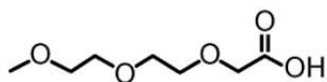


FIGURE 4.2 – Formule chimique de l'acide 2-[2-(2-méthoxyéthoxy)éthoxy] acétique.

Une fois les nanoparticules produites en utilisant une durée d'ablation et une puissance LASER adéquates, ce qui a nécessité de nombreux essais, il reste à les conditionner de manière à pouvoir les étudier au microscope confocal.

4.1.2 Dispersion et dépôt des nanoparticules

Lors de la synthèse, certaines impulsions LASER fragmentent la cible, ces éléments lourds restent alors en solution mais ne sont d'aucun intérêt pour notre étude. Pire, ces éléments, par leur taille, sont très luminescents et occultent les nanoparticules voisines lors de l'étude au microscope confocal. Afin de ne conserver que les nanoparticules produites au sein du plasma se formant au voisinage de la cible, les solutions sont laissées plusieurs heures au repos. Après sédimentation, le surnageant est prélevé afin d'être déposé sur des substrats non luminescents.

Ce surnageant peut également être centrifugé afin d'obtenir un meilleur tri que lors de la sédimentation, la solution centrifugée étant ensuite déposée sur substrat plan. Dans ce cas, il arrive que le microscope confocal ne parvienne pas à détecter de particules, car elles sont trop petites et/ou trop raréfiées. C'est pourquoi les portions de solutions surnageant après simple sédimentation ont également été utilisées dans cette étude.

Le dépôt d'une goutte sur substrat de silicium ou de silice fondue n'était pas satisfaisant, car lors de l'évaporation de l'eau, les particules se regroupaient pour former des agrégats, malgré la présence de la molécule complexante. Nous avons donc opté pour le "dip coating", consistant à tremper le substrat dans la solution puis à le retirer verticalement afin que le film mince se retire en glissant du substrat tout en déposant quelques particules par capillarité (figure 4.3).

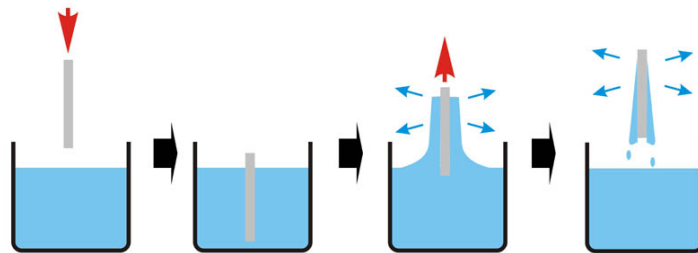


FIGURE 4.3 – Étapes du *dip coating*.

Une alternative au dip coating a également été utilisée : le "dépôt à la tournette", ou "spin coating" (figure 4.4). Il s'agit alors de déposer une goutte de solution sur le substrat tournant afin d'étaler rapidement la goutte par force centrifuge. Le solvant s'évapore ensuite et la couche mince laisse sur place les particules dispersées.

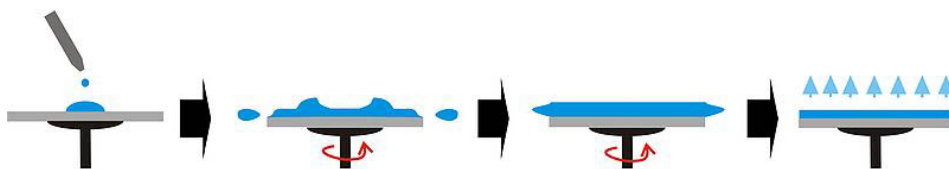


FIGURE 4.4 – Étapes du "*spin coating*".

En jouant sur la concentration de la solution par dilutions successives, il est possible de déposer la quantité de nanoparticules souhaitée sur le substrat. Enfin, les substrats sont placés quelques heures dans une étuve à 200°C afin de finaliser l'évaporation de l'eau qui, sans ce traitement, mettrait plusieurs jours à s'achever.

4.1.3 Dépôt d'agrégats de basse énergie (LECBD)

Une autre voie de synthèse a également été exploitée, partant des mêmes cibles de départ. Il s'agit d'un dépôt d'agrégats de basse énergie sur le substrat (LECBD ou "Low Energy Cluster Beam Deposition") [81], les agrégats étant ensuite triés en fonction de leur masse.

La cible est vaporisée dans la chambre source sous vide, à l'aide d'impulsions LASER produites par une source YAG :Nd doublée à 532 nm, et dont la puissance crête est de l'ordre de 200 mW pendant 10 ns. Un plasma d'atomes est alors formé puis entraîné et refroidi par un courant d'hélium porteur. Il s'opère alors une phase de germination, qui correspond à une agrégation des différents atomes constitutifs de la cible, pour former des dimères ou des trimères principalement (figure 4.5).

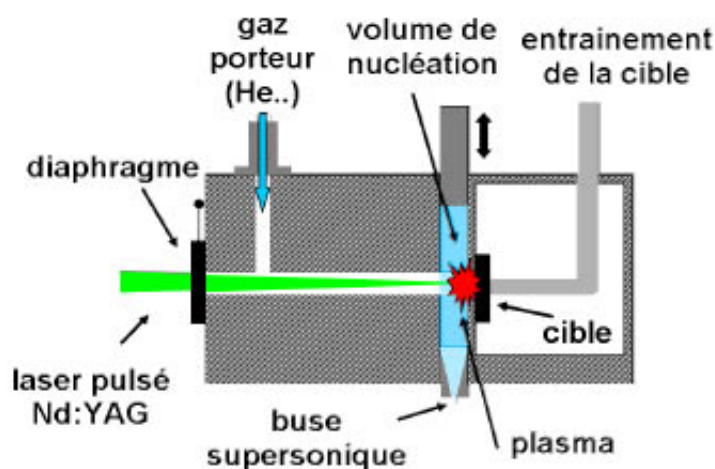


FIGURE 4.5 – Schéma illustrant la chambre source du dispositif LECBD, où se déroulent la germination et l'accrétion [82].

En sortie de cette chambre source, les particules parviennent à une chambre sous vide poussé (10^{-7} mbar environ) à travers une buse permettant une détente adiabatique. Se produit alors une phase d'accrétion permettant aux différents germes de se réunir pour former des nanoparticules de quelques nm de diamètre. Le fort gradient de pression induit un refroidissement brutal dont la vitesse de trempe est de l'ordre de 10^{10} K.s⁻¹, ce qui permet de travailler hors équilibre thermodynamique.

Un diaphragme métallique de 0,6 mm de diamètre collimate ce faisceau de particules qui parvient ensuite au déviateur électrostatique quadrupolaire permettant le tri en masse (figure 4.6).

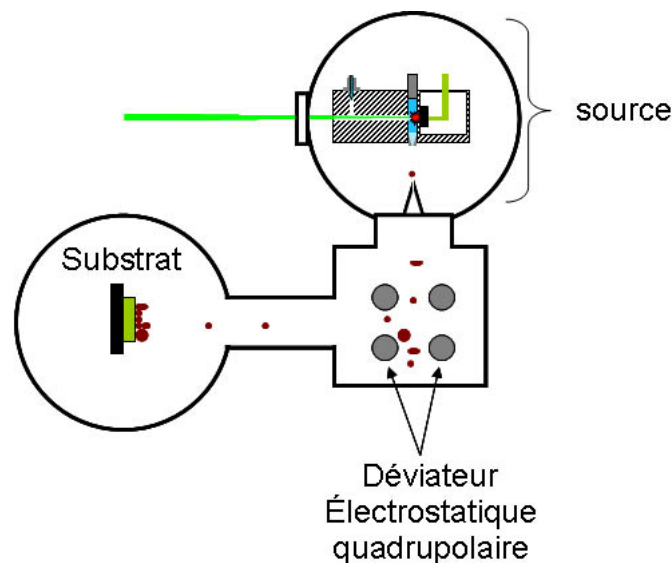


FIGURE 4.6 – Schéma illustrant le tri en masse faisant partie intégrante du dispositif LECBD [83].

Le principe de ce tri est le suivant : chaque agrégat peut être neutre, monochargé ou polychargé. Si l'on se concentre sur les particules monochargées refroidies transistant dans le faisceau, leur vitesse commune est notée v , c'est celle du faisceau de gaz porteur. Lorsqu'elles sont placées dans le champ électrostatique produit par les 4 électrodes, alternativement polarisées aux potentiels $+U$ et $-U$, les particules subissant une déviation à 90° sont celles qui possédaient une énergie cinétique incidente telle que :

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 = eU$$

avec m la masse de l'agrégat considéré et e la charge élémentaire.

Pour sélectionner une masse donnée, il suffit donc de régler la tension U sur la valeur souhaitée, qui correspond à un potentiel d'arrêt, tous les autres paramètres étant constants. Les agrégats neutres n'étant pas déviés, et les agrégats polychargés étant trop déviés, ils sont eux aussi exclus de la procédure de tri.

Enfin, les agrégats triés en masse se déposent sur un substrat de silicium ou silice fondue disposé sur leur trajet. La masse déposée au cours du temps peut également être contrôlée par l'interposition d'une balance à quartz sur le trajet des ions, entre le déviateur quadrupolaire et le substrat.

L'énergie cinétique des agrégats étant inférieure à l'énergie de liaison entre atomes comme le rappelle le sigle LECBD, le dépôt s'effectue sans modification structurale des nanoparticules. Ce procédé de synthèse et de dépôt permet donc d'utiliser un "effet mémoire" des agrégats dont les propriétés restent inchangées de leur formation à leur étude sur substrat.

L'autre gros avantage de cette méthode de synthèse physique est l'absence d'impuretés ou de ligands sur les agrégats contrairement aux méthodes de synthèse chimique.

Dans le cas présent, avec Bruno Masenelli (LPMCN) nous avons produit et déposé sur silicium des agrégats de $Gd_2O_3 :Eu^{3+}$ dopés à 5% ou 10 % en europium, valeurs permet-

tant de disposer d'assez d'émetteurs sans que l'extinction de luminescence ("quenching") par concentration ne devienne importante. La masse moyenne sélectionnée correspond à un diamètre de 4 à 5 nm si l'on suppose les agrégats sphériques.

4.2 Caractérisation préalable des nanoparticules

Avant d'étudier la luminescence des échantillons au microscope confocal, il est nécessaire de caractériser ceux-ci par d'autres techniques permettant d'avoir des certitudes sur les objets observés, comme leur taille, leur composition chimique ou leur structure cristallographique. Nous avons donc utilisé ici : l'imagerie à force atomique (AFM) et la microscopie électronique en transmission (TEM).

4.2.1 Images AFM

Le microscope à force atomique utilisé est le modèle easyscan2 de chez Nanosurf. Nous avons utilisé le mode dynamique ("tapping mode") car les particules étant simplement déposées sur le substrat de silicium, leur liaison avec celui-ci est due à des forces de type Van der Waals. Une image en mode statique n'aurait donc pas donné de résultats satisfaisants car les particules auraient été captées ou déplacées par la pointe AFM.

Diverses images des nanoparticules déposées sur substrats de silicium ont été effectuées, pour les échantillons produits par LECBD et pour ceux produits par PLAL.

Une image AFM typique est présentée en figure 4.7 :

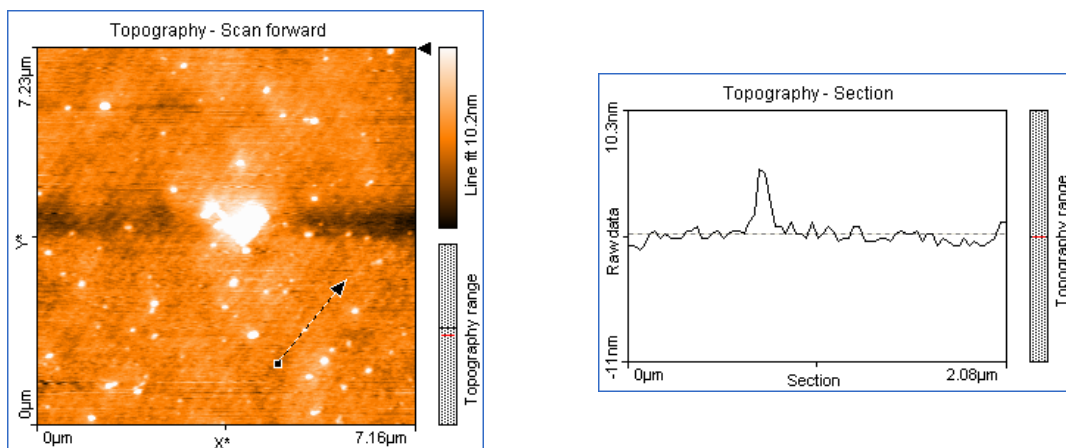


FIGURE 4.7 – Image AFM d'un dépôt par "spincoating" sur substrat Si de nanoparticules Gd_2O_3 dopées europium à 10 % et synthétisées par PLAL avec complexant (à gauche) ; coupe de l'image au niveau d'une particule (à droite).

Si l'on suppose que tous les points observés sur cette image topographique sont des nanoparticules synthétisées, les mesures AFM permettent de conclure à l'existence de particules dont le diamètre avoisine les 5 nm. Cependant, la distribution en tailles n'est pas homogène, tout comme la distribution spatiale de particules. Ceci permettra au microscope confocal de détecter des agglomérats de particules qui, sans nécessairement se toucher, sont assez nombreux sous le faisceau LASER focalisé pour émettre un signal

suffisant. Il est donc normal de s'attendre à des variations spatiales du signal luminescent sur quelques μm au vu des images AFM, les particules n'étant pas distribuées de manière régulière sur le substrat.

La confirmation de l'existence de nanoparticules dont la taille avoisine les 5 nm étant obtenue, nous avons utilisé une autre technique permettant d'obtenir des informations sur la structure des nanoparticules : la microscopie électronique en transmission.

4.2.2 Images TEM

Les particules synthétisées par PLAL sont ici déposées sur des grilles TEM constituées d'un quadrillage fin de cuivre sur lequel repose une feuille de graphite.

Ensuite, ces échantillons ont été étudiés au moyen d'un microscope électronique en transmission TOPCOM 002B localisé au Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures (LPMCN) à Lyon et fonctionnant sous une tension de travail égale à 200 kV.

Dans le cas de $\text{Gd}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ dopé à 10 %, une image TEM typique permet de distinguer des structures bien cristallisées en certains endroits de la grille (figure 4.8).

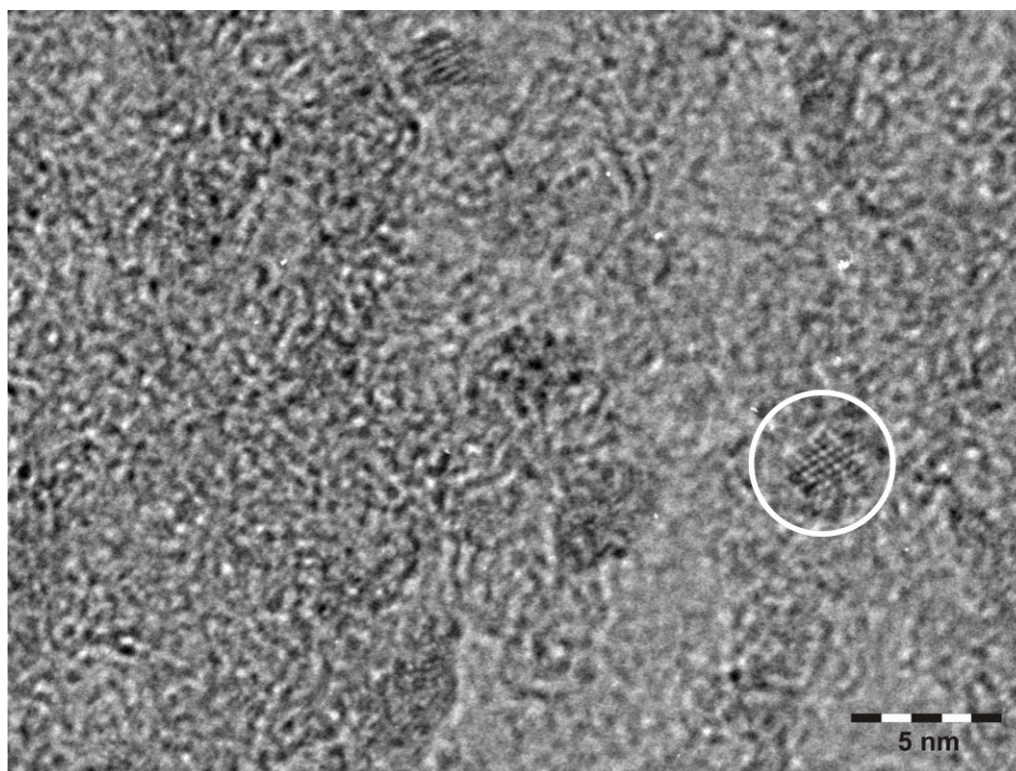


FIGURE 4.8 – Image effectuée au microscope électronique en transmission sous 200 kV d'une distribution de particules $\text{Gd}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ synthétisées par PLAL (la zone entourée en blanc correspond à la particule faisant l'objet de la figure suivante).

Une étude plus détaillée en microscopie haute résolution (HRTEM) de certaines particules conduit à des images telles que la figure 4.9.

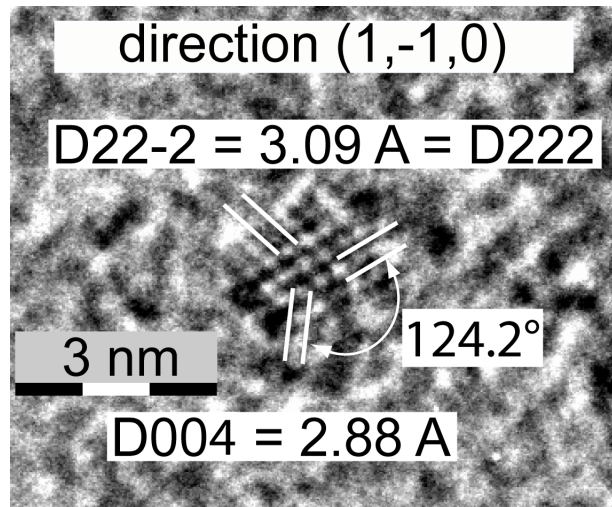


FIGURE 4.9 – Image en HRTEM de la particule entourée sur la figure précédente.

Sur cette particule étudiée dans le plan d'indices $(1,-1,0)$ dans l'espace réciproque, les rangées de plans atomiques sont clairement visibles. Le long des directions cristallographiques $[2,2,-2]$ et $[2,2,2]$, les plans réticulaires sont espacés de $3,09 \pm 0,2 \text{ \AA}$, ce qui est conforme à la valeur théorique de $3,10 \text{ \AA}$ obtenue pour le matériau massif cubique. Selon la direction $[0,0,4]$, l'espacement inter-plans vaut $2,88 \pm 0,2 \text{ \AA}$, pour une valeur attendue de $2,71 \text{ \AA}$. Enfin, l'angle de $124,2 \pm 5^\circ$ repéré sur la figure est conforme à la valeur théorique de $125,3^\circ$. Ces valeurs permettent de prouver que nous sommes en présence de particules de Gd_2O_3 cristallisées en phase cubique. De plus, nous avons accès à la taille des particules, qui se situe aux alentours de $2,8 \text{ nm}$ pour cet échantillon.

Une étude sur un grand nombre de particules a en effet permis de montrer que les tailles médianes des particules issues de différentes synthèses sont comprises entre $2,5$ et 5 nm avec une distribution relativement piquée (figure 4.10), mais qu'il est possible de trouver des agrégats de plusieurs dizaines de nm .

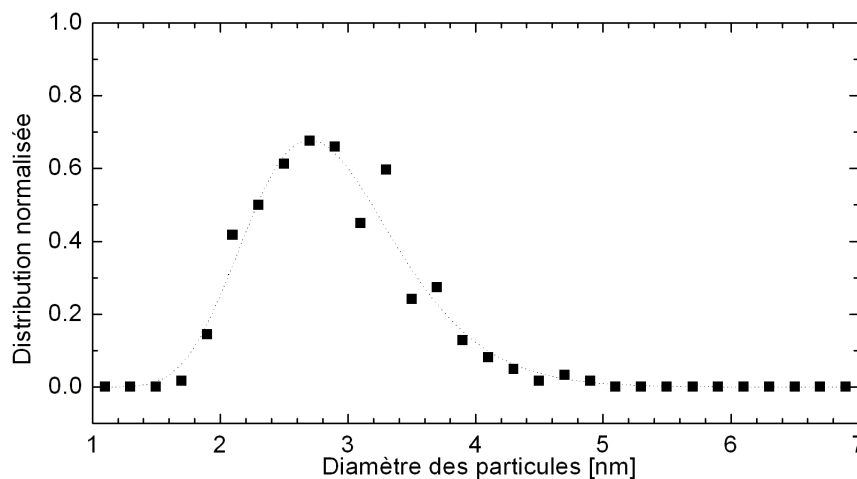


FIGURE 4.10 – Courbe de distribution en taille des nanoparticules $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ synthétisées par PLAL, sous 20 mJ par impulsion LASER, avec utilisation de complexant ; les mesures ont été effectuées sur environ 300 nanoparticules.

Afin d'estimer la quantité de signal luminescent que l'on peut espérer obtenir par étude en microscopie confocale, le paragraphe qui suit détaille le calcul donnant l'ordre de grandeur du signal attendu dans le cas de ces nanoparticules.

4.3 Signal attendu et mesures

Les échantillons étant bien caractérisés, le paragraphe suivant détaille les mesures effectuées sur ces nanoparticules d'oxyde de gadolinium dopées, après avoir exposé le calcul donnant le flux de photons attendus pour une taille de nanoparticule donnée.

4.3.1 Quantité de signal attendue pour chaque particule

Afin de pouvoir indirectement connaître la taille approximative de l'objet étudié, il faut pouvoir estimer la quantité de photons attendue au niveau du photomultiplicateur pour un dopage donné.

L'efficacité de détection du microscope en excitation UV, déterminée au chapitre 2, permet de connaître le flux luminescent détecté lorsque l'on connaît le flux luminescent émis par la particule. Il reste donc à quantifier ce flux émis Φ_{emis} , connaissant le flux de photons UV incident et le matériau constituant la particule.

Dans un premier temps, déterminons le nombre de "structures Gd_2O_3 " par unité de volume dans le matériau. Connaissant les masses molaires de Gd et O, on obtient $M_{Gd_2O_3} = 362,5 \text{ g.mol}^{-1}$. La densité du matériau étant égale à 7,8 cela donne une densité volumique en "structures Gd_2O_3 " :

$$n_{Gd_2O_3} = \frac{7,8}{362,5} \cdot 6 \cdot 10^{23} = 1,3 \cdot 10^{22} \text{ structures.cm}^{-3}$$

On convertit cela en section efficace d'absorption pour une seule structure Gd_2O_3 , connaissant l'ordre de grandeur du coefficient d'absorption linéique de Gd_2O_3 massif qui est $\alpha = 1,5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ dans nos conditions de travail :

$$\sigma = \frac{\alpha}{n_{Gd_2O_3}} = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ nm}^2$$

Pour déterminer α à la longueur d'onde de 223 nm dans le cas de Gd_2O_3 , il est possible de partir des données de Y_2O_3 , composé voisin donc le coefficient d'absorption est connu [35]. Son évolution avec la longueur d'onde incidente est représentée en figure 4.11 :

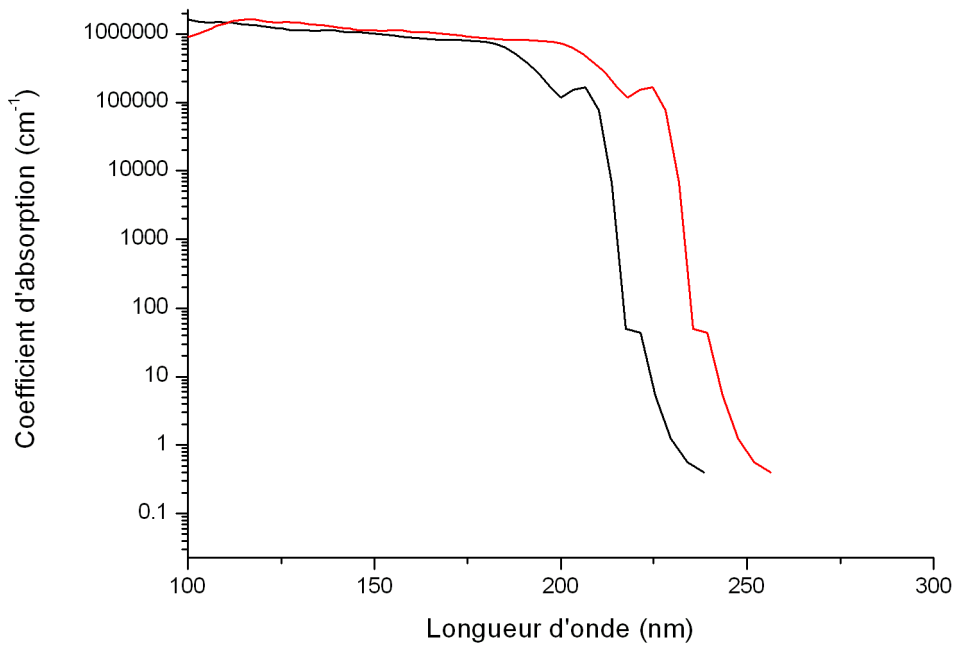


FIGURE 4.11 – Coefficient d'absorption de Y_2O_3 massif en fonction de la longueur d'onde incidente (noir) [35], et courbe déduite pour Gd_2O_3 massif (rouge).

Dans le cas de Gd_2O_3 , le point d'inflexion de cette courbe a été mesuré à 5,44 eV, soit 228 nm, par annulation de la dérivée seconde du spectre d'absorption [18]. Les deux matériaux étant proches, il est pertinent, dans le cadre de ce calcul d'ordre de grandeur, de considérer une forme analogue pour la courbe donnant le coefficient d'absorption de Gd_2O_3 , translatée de 18 nm, puisque le point d'inflexion correspondant à Y_2O_3 est situé à 210 nm (figure 4.11).

C'est pourquoi, d'après cette courbe, le coefficient d'absorption de Gd_2O_3 est estimé à $1,5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$ à 223 nm.

Pour ce qui est de la densité d'ions europium, pour un dopage de 5% relativement aux atomes de gadolinium, nous obtenons :

$$n_{Eu^{3+}} = 0,05 \times 2 \times n_{Gd_2O_3} = 0,10 \times 1,3 \cdot 10^{22} = 1,3 \cdot 10^{21} \text{ Eu}^{3+} \cdot \text{cm}^{-3}$$

Le facteur 2 traduit le fait qu'il y a deux atomes de gadolinium par structure Gd_2O_3 . En simplifiant au maximum, on considère l'absorption et l'émission spontanée entre les deux niveaux de l'euporium correspondant au pic principal à 611 nm.

Afin de déterminer, par unité de volume, le nombre d'ions europium excités n_{exc} parmi cette population de $n_{Eu^{3+}}$ ions, écrivons les équations régissant les variations de populations, dans le cas simplifié d'un système à deux niveaux :

$$\frac{dn_f}{dt} = \frac{n_{exc}}{\tau_{rad}} + \frac{n_{exc}}{\tau_{nrad}} - W \cdot n_f$$

$$\frac{dn_{exc}}{dt} = -\frac{dn_f}{dt}$$

avec n_f la densité volumique d'ions dans leur état fondamental, τ_{rad} le temps de vie radiatif valant environ 1 ms et W la probabilité par unité de temps d'exciter un ion.

Le régime permanent est supposé établi, et l'excitation est considérée continue puisque la fréquence des impulsions LASER dans le cas du dispositif Ti-Sa est très élevée (82 MHz). Dans ce cas, on obtient :

$$0 = \frac{dn_f}{dt} = \frac{n_{exc}}{\tau_{rad}} + \frac{n_{exc}}{\tau_{nrad}} - Wn_f$$

D'où, en remplaçant $n_f = n_{Eu^{3+}} - n_{exc}$:

$$n_{exc} = \frac{W \cdot n_{Eu^{3+}}}{\frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{nrad}} + W}$$

Si l'on suppose un rendement quantique égal à 1, pour simplifier le calcul dans un premier temps, cela se traduit par $\frac{1}{\tau_{nrad}} \rightarrow 0$. Si l'on introduit de plus le temps caractéristique d'excitation $\tau_{exc} = \frac{1}{W}$ correspondant à l'intervalle moyen entre deux absorptions successives de photons par le matériau, l'expression de n_{exc} devient :

$$n_{exc} = n_{Eu^{3+}} \frac{1}{1 + \frac{\tau_{exc}}{\tau_{rad}}}$$

Ce dernier temps peut se calculer de la manière suivante :

$$\frac{1}{\tau_{exc}} = W = \frac{P}{S \times h\nu} \sigma$$

avec P la puissance en Watt du faisceau UV, ν la fréquence des photons UV et S la section du spot LASER sur l'échantillon.

La puissance P nécessaire pour que la moitié environ des ions soient excités est telle que $\tau_{exc} \sim \tau_{rad}$. Ceci correspond, si l'on fait l'application numérique avec des photons de longueur d'onde approximative 223 nm et un diamètre de spot d'environ 1,5 μm , à une valeur $P = 10 \mu\text{W}$ environ.

Notre dispositif pouvant amener jusqu'à un peu plus d'une centaine de μW sur l'échantillon, il est raisonnable de penser qu'à haute puissance, la quasi totalité des ions europium sont excités, dans l'hypothèse d'un rendement quantique égal à 1.

Pour résumer, si la puissance est suffisamment élevée, l'ordre de grandeur du nombre d'ions europium excités, si la particule est de rayon R , est donné par :

$$N_{exc} = n_{exc} \times \frac{4}{3} \pi R^3$$

Ensuite, le flux de photons émis à 611 nm par la particule sera environ :

$$\Phi_{emis} = \frac{N_{exc}}{\tau_{rad}}$$

Enfin, le flux de photons Φ_{PM} reçu par le détecteur est obtenu via l'efficacité de détection H_{detec} , ainsi que l'estimation de la fraction du spectre d'émission collectée. En effet, le calcul de H_{detec} supposait l'émission monochromatique, mais l'euporium émet ici à plusieurs longueurs d'onde. Une estimation de l'aire totale du spectre et de l'aire collectée lorsque les fentes du monochromateur sont réglées sur 1 mm permet de conclure qu'environ un tiers des photons sont collectés autour de 611 nm.

Nous avons donc ici :

$$\Phi_{PM} = \frac{1}{3} H_{detec} \times \frac{n_{Eu^{3+}}}{\tau_{rad}} \times \frac{4}{3} \pi R^3 \quad (4.1)$$

Ce calcul, donnant l'ordre de grandeur du flux de photons attendu sur le détecteur dans le cas d'un dopage à l'euporium et dans le cas d'une puissance incidente élevée, ne rend en aucun cas compte de la complexité des phénomènes se déroulant au niveau de la particule. Les approximations les plus grossières sont ici l'absence supposée de phénomènes non radiatifs, l'absence de prise en compte des autres niveaux de l'euporium ou encore le fait d'utiliser les valeurs du coefficient d'absorption α ou du temps de vie radiatif τ_{rad} du matériau massif, alors qu'il est ici présent sous forme nanométrique et que les effets de surface jouent un rôle prédominant.

Dans le cas d'un exemple concret, si l'on considère des particules $Gd_2O_3 :Eu^{3+}$ de diamètre 5 nm, le calcul donne un flux de photons détectés de l'ordre de 17 coups par seconde. Le bruit de mesure étant de cet ordre, il est pour l'instant impossible de discerner de si petites particules au microscope confocal.

D'après la caractérisation qui a été effectuée au moyen des techniques AFM et TEM, et grâce à ce calcul, nous savons que les particules détectées par le microscope confocal feront partie de deux catégories. Ce seront soit des agrégats de plus de 10 ou 20 nm de diamètre, soit des assemblées de particules de taille individuelle inférieure à 10 nm, mais réunies sur une surface inférieure à celle du spot d'excitation, c'est-à-dire $1,5 \times 1,5 \mu m^2$ typiquement.

Afin d'analyser simultanément une particule avec les techniques AFM et confocale, il est prévu d'inclure prochainement un dispositif AFM sur la platine du microscope confocal.

4.3.2 Spectroscopie des nanoparticules

Lorsque l'on se consacre spécifiquement aux échantillons synthétisés par PLAL, l'étude par AFM et TEM a permis de conclure à une production de nanocristallites dont la taille avoisine quelques nm à une dizaine de nm. Les dépôts contiennent également des agrégats, non majoritaires, de tailles disparates pouvant atteindre plusieurs dizaines de nm.

Lors de l'étude de ces échantillons au microscope confocal, certaines de ces particules ont pu être détectées. D'après le calcul précédent, les particules observées sont a priori

des agrégats, la quantité de signal étant suffisante pour la sensibilité actuelle de l'appareil. Ceci est confirmé par l'étude statistique des échantillons : la densité surfacique d'agrégats de 20 nm ou plus "vues" à l'aide de l'AFM est comparable à celle des taches lumineuses détectées au microscope confocal, et donc bien inférieure à celle des nanoparticules de quelques nm de diamètre.

En effectuant la spectroscopie détaillée de ces particules pour diverses compositions de la cible de départ, le microscope confocal permet rapidement de démontrer la validité de la synthèse.

Au cours de diverses tentatives de synthèse, trois compositions ont pu être produites de manière certaine, sans doute en raison du fort rendement lumineux des dopants concernés. Les taux de dopage ont, comme dans le cas de l'euprémium, été choisis de manière à optimiser la quantité de signal lumineux émis par les matériaux massifs correspondants, sans que l'extinction par concentration ne nuise à ce flux émis.

Le premier est l'oxyde de gadolinium dopé au terbium à 4 %, sous des impulsions d'énergie 47 mJ chacune. La portion de solution utilisée est le surnageant non centrifugé, après sédimentation. Le spectre obtenu sous puissance modérée (environ 1 μ W à 223 nm) après dépôt sur silicium est représenté en figure 4.12.

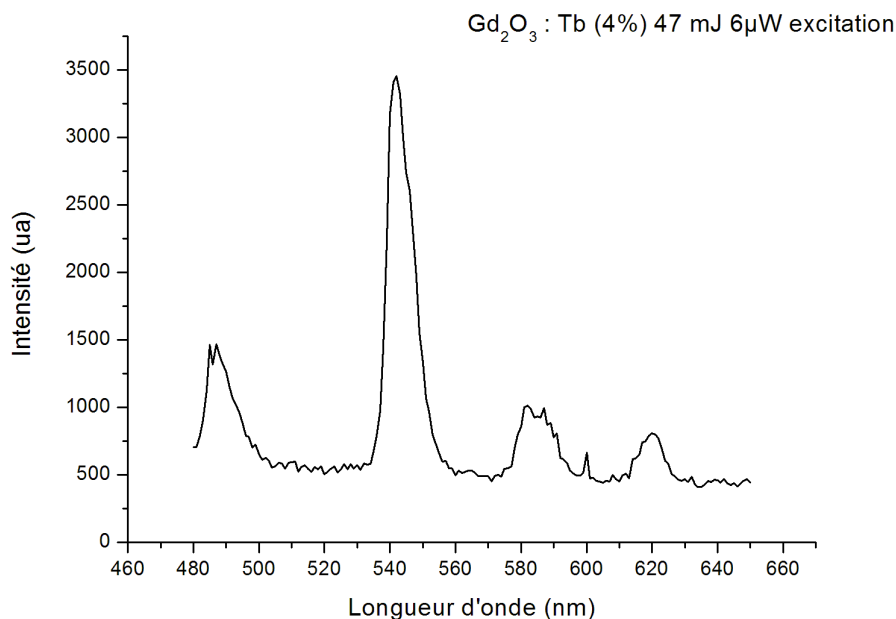


FIGURE 4.12 – Spectre d'émission d'une particule $Gd_2O_3:Tb^{3+}$ sous 223 nm.

La transition principale du terbium à la longueur d'onde 545 nm correspondant à la transition $^5D_4 - ^7F_5$ est bien présente, ainsi que celle à 490 nm relative aux états 5D_4 et 7F_6 du terbium [3].

Le second matériau synthétisé sous forme de nanoparticules par PLAL est Gd_2O_3 dopé à 3 % en dysprosium, sous des impulsions de 52 mJ. Les conditions de prélèvement et de conditionnement sur silicium sont les mêmes que dans le cas du terbium. Le spectre

d'émission obtenu sur une grosse particule visualisée à la caméra CCD, sous $1 \mu\text{W}$ à 223 nm est représenté en figure 4.13 :

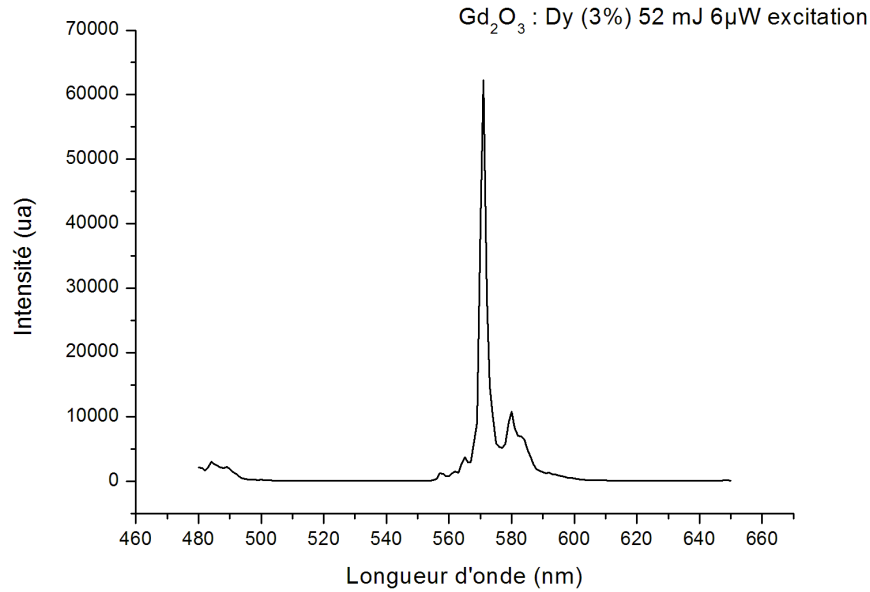


FIGURE 4.13 – Spectre d'émission d'une particule $\text{Gd}_2\text{O}_3 : \text{Dy}^{3+}$ sous 223 nm .

On reconnaît la forte transition à 570 nm typique du dysprosium, mettant en jeu les niveaux ${}^4\text{F}_{9/2}$ et ${}^6\text{H}_{13/2}$ [3].

Enfin, si l'on utilise une cible dopée à 10% en europium, sous des impulsions de 63 mJ , le spectre obtenu sur une particule en mode confocal permet de confirmer la synthèse de nanoparticules dopées à l'europium (figure 4.14).

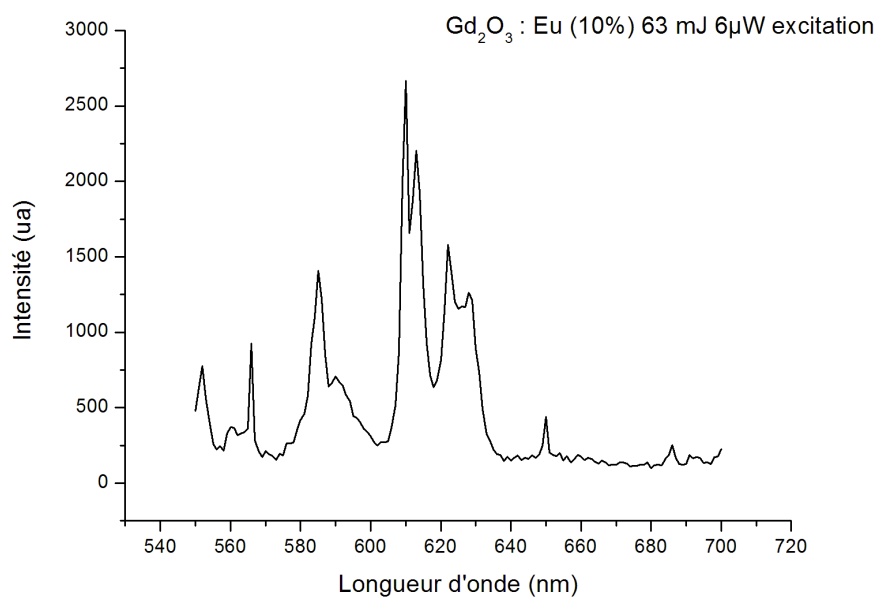


FIGURE 4.14 – Spectre d'émission d'une particule $\text{Gd}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ sous 223 nm .

Cependant, le spectre est dans ce cas plus complexe, en raison de la géométrie de la matrice qui l'entoure. En effet, malgré la protection des orbitales 4f par les couches $5s^2 5p^6$ évoquée au premier chapitre, le spectre de raies de l'euporium n'est pas insensible à l'environnement de l'ion. Les niveaux d'énergie dépendent peu de la matrice dans laquelle se trouvent ces ions, mais les règles de sélection favorisent plus ou moins certaines transitions radiatives. Or ces règles de sélection sont sensibles à l'environnement dans le cas des transitions $^5D_0 - ^7F_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$) de l'euporium en particulier [3]. Ceci permet d'envisager l'ion euporium comme capteur, son spectre d'émission étant lié à l'environnement immédiat de l'ion dopant, donc à la structure cristallographique de la matrice.

L'oxyde de gadolinium massif se présente habituellement sous forme cubique à température et pression ambiantes, mais peut également subir une transition de phase vers une forme monoclinique aux alentours de 1560 K [84]. La figure 4.15 illustre l'organisation des atomes de gadolinium et d'oxygène dans ces deux phases.

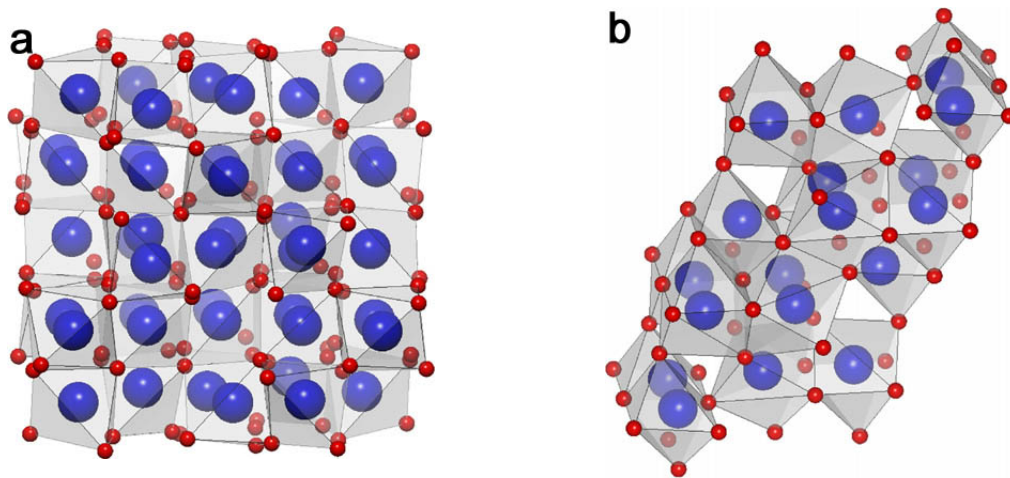


FIGURE 4.15 – *a* - représentation en 3 dimensions de la structure cubique (type C) de Gd_2O_3 ; *b* - représentation de la structure monoclinique (type B) de Gd_2O_3 ; les grosses et petites sphères représentent respectivement les atomes Gd et O [84].

Dans le cas cubique, le dopant se substitue à des ions Gd^{3+} au niveau des sites C_2 et S_6 du réseau cristallin tandis que dans le cas monoclinique, trois sites non équivalents de symétrie C_s sont occupés, chacun d'entre eux engendrant un spectre d'émission spécifique [85].

Ainsi, la transition principale ($^5D_0 - ^7F_2$) se manifeste sous forme d'une raie intense à 611 nm dans la matrice cubique, les sites C_2 équivalents entre eux étant les plus peuplés en euporium. Dans le cas cette fois-ci d'une matrice monoclinique, la non-équivalence des sites occupés conduit à un éclatement du niveau 7F_2 . Ceci conduit à un spectre contenant des raies principales à 615 nm et 621 nm, relatives ici encore à la transition $^5D_0 - ^7F_2$ [86].

Le spectre d'émission (figure 4.14) présente donc les raies de l'euporium lorsqu'il se substitue au gadolinium dans Gd_2O_3 sous forme cubique, mais aussi sous forme monoclinique. Ce mélange de raies suppose donc que l'agrégat observé ici est un mélange des deux phases. Comme nous le verrons plus en détail par la suite, ce spectre varie en fonction de la particule étudiée sur l'échantillon, certains spectres étant purement cubiques, d'autres purement monocliniques.

Pour conclure, cette étude spectroscopique a démontré la possibilité de synthétiser des nanoparticules d'oxyde de gadolinium dopées terbium, dysprosium ou europium de manière certaine par la méthode PLAL.

En raison de son intérêt relatif ici à sa sensibilité à la phase dans laquelle il s'insère, nous nous intéresserons plus particulièrement à l'europium en tant que dopant dans la fin de ce manuscrit. Dans un premier temps, il peut être intéressant d'étudier le comportement des nanoparticules dopées en fonction de la puissance d'excitation.

4.3.3 Effet de saturation

En effet, en raison de la petite taille des objets et de la longue durée de vie radiative impliquée ici (de l'ordre de la ms), le calcul prévoit une saturation en excitation pour les faibles puissances d'excitation (de l'ordre de quelques μW). Nous avons donc, pour chaque particule sélectionnée à l'aide du microscope confocal, effectué une série de spectres d'émission, chacun d'entre eux sous une puissance incidente différente du faisceau UV. Ces mesures ont été effectuées à partir des deux sources de production : PLAL et LECBD.

Le dispositif confocal utilise ici la configuration d'excitation à 223 nm décrite précédemment. Le mesureur de puissance utilisé est le modèle 1931C de chez Newport utilisant une tête de détection 918D-UV en silicium sensible de 190 nm à 1,1 μm et disposée sur le trajet du faisceau incident afin de contrôler la puissance d'excitation de l'échantillon.

La résolution optique ne permet pas de déterminer avec précision la dimension des nanoparticules observées. Il est néanmoins clair vu les procédés de synthèse utilisés et les caractérisations AFM et TEM effectuées que ces particules ont une taille allant de quelques nm à une dizaine de nm. Ceci est confirmé par la luminosité produite par les nanoparticules en mode confocal, qui varie d'une particule à une autre, le signal détecté étant a priori linéaire avec la quantité de matière en dehors de la zone de saturation (si celle-ci est homogène).

Pour chaque particule, une série de spectres a été mesurée pour des puissances croissantes allant de quelques centaines de nW à la centaine de μW au maximum sur l'échantillon, ce qui correspond à des valeurs environ 10 fois plus élevées avant le miroir dichroïque et l'objectif. Nous avons utilisé pour ce faire un jeu de densités optiques neutres dont nous avons contrôlé par ailleurs la transmission à 223 nm et nous nous sommes limités au tracé du pic principal d'émission de l'ion concerné dans un souci de gain de temps.

Nous avons donc étudié l'oxyde de gadolinium dopé europium en sélectionnant une particule (ou une assemblée) puis en effectuant sa spectroscopie de luminescence sous excitation UV. Le résultat d'une étude aux faibles puissances est représenté en figure 4.16 :

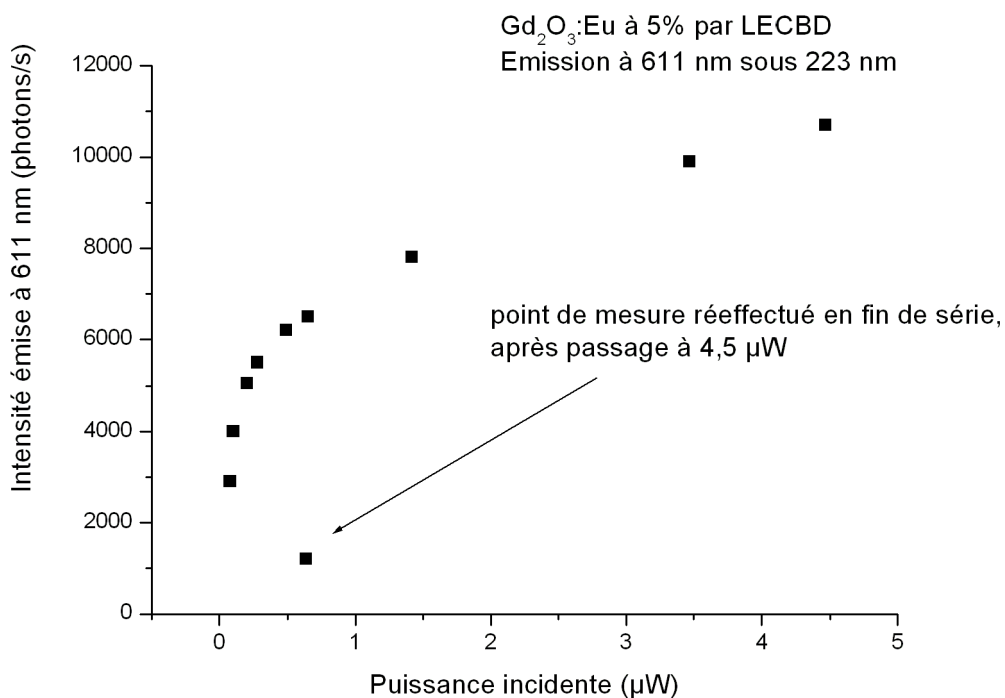


FIGURE 4.16 – Flux de photons de luminescence émis à 611 nm par une particule $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ synthétisée par LECBD en fonction de la puissance incidente.

Il est clair d'après ce graphe que le comportement est très rapidement non linéaire. Cependant, en refaisant la mesure pour une puissance égale à environ $0,6 \mu W$, nous nous sommes aperçus que le signal avait diminué de manière irréversible, passant de 6500 photons/s à 1200 photons/s sous $0,6 \mu W$. Après divers essais sur d'autres particules, et sous des puissances plus élevées, il s'avère que plus la particule est petite, plus elle subit une diminution irréversible de sa luminosité sous irradiation. De plus, si la puissance incidente augmente, cette diminution de signal s'accélère, ce qui est logique. Ce phénomène de blanchiment, quasiment invisible sur des particules plus grosses, dont le diamètre dépasse la centaine de nm, est problématique dans le cadre de cette étude de réponse du matériau en fonction de la puissance incidente.

Après plusieurs mesures, il s'est avéré que ce blanchiment correspond à une détérioration irréversible du niveau de signal. Nous nous sommes donc affranchis de ce phénomène afin de confirmer ou d'infirmer la dépendance non linéaire de l'intensité d'émission avec la puissance incidente. Pour cela, nous avons irradié pendant plusieurs dizaines de minutes sous puissance maximale (typiquement de l'ordre du mW) la particule étudiée. Après la décroissance rapide du signal, ce dernier se stabilise sans jamais tomber à zéro. C'est alors que peut commencer l'étude en fonction de la puissance, les points de mesure étant parfaitement reproductibles.

Dans ce cas, si l'on observe cette fois une particule $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ synthétisée par PLAL (mais ce résultat est strictement identique pour la synthèse LECBD, ou même pour d'autres dopants que l'euporium), on obtient une évolution des spectres présentés en figure 4.17.

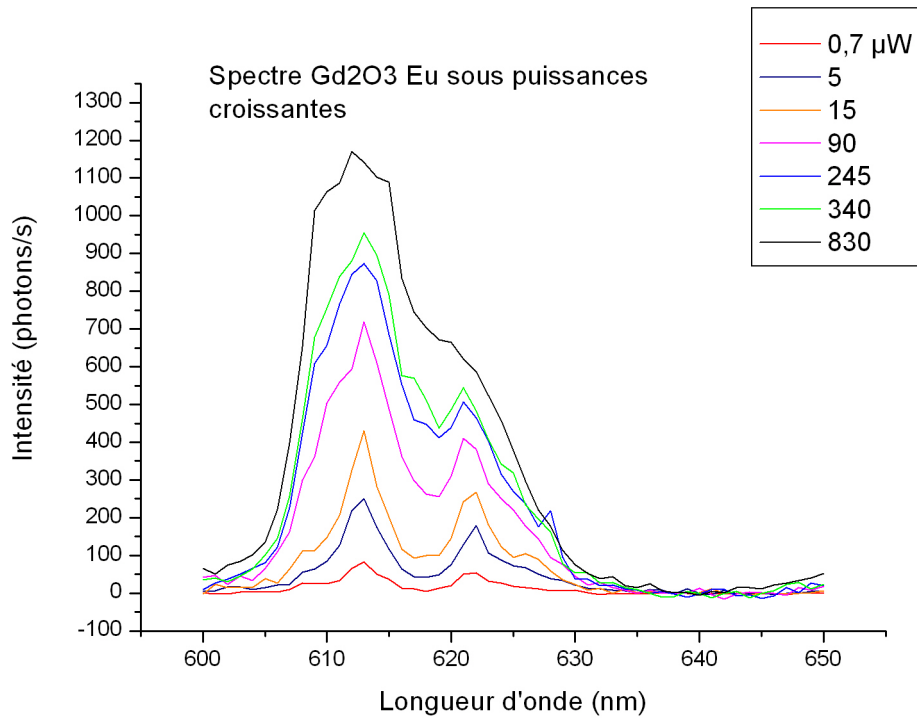


FIGURE 4.17 – Spectres d'émission de $Gd_2O_3 :Eu^{3+}$ produit par PLAL sous diverses puissances incidentes (puissances mesurées avant l'ensemble dichroïque-objectif), avec une résolution spectrale de 6 nm environ, et un pas de 1 nm.

En reportant le maximum d'émission (vers 611 nm) en fonction de la puissance incidente, on obtient la courbe présentée en figure 4.18.

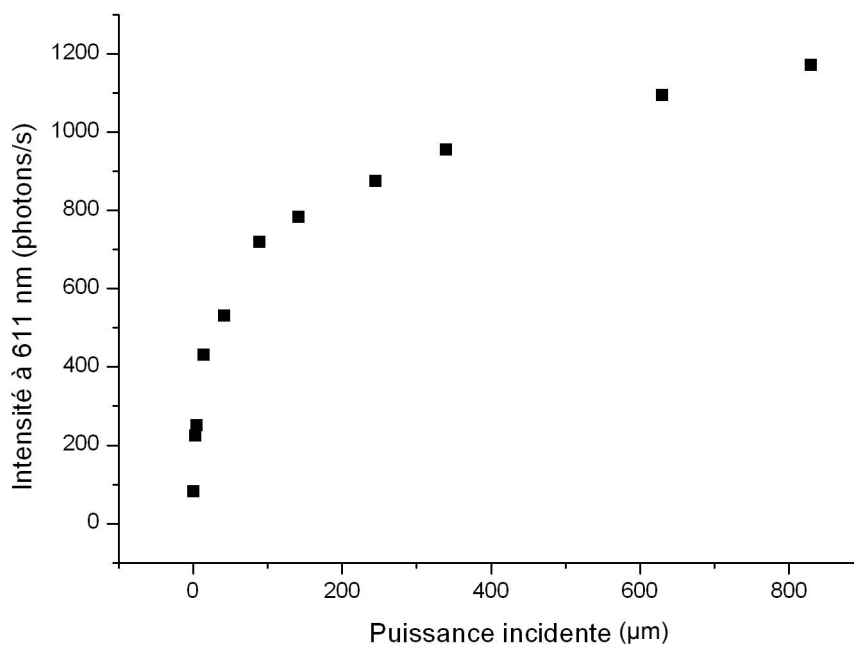


FIGURE 4.18 – Maximum d'émission à 611 nm en fonction de la puissance incidente (en μW).

Une telle courbe montre toujours un comportement non linéaire, restant croissante tout en semblant tendre vers un palier de saturation. Lors de cette série de mesure, la gamme de puissances utilisées était plus grande (jusque 800 μW) que lors de l'étude montrée en figure 4.16 par exemple. On aurait donc pu s'attendre à atteindre le palier horizontal de saturation, signifiant que nous sommes dans un régime stationnaire d'excitation-déexcitation. Cependant, malgré la forte augmentation de puissance incidente, la courbe reste croissante et n'atteint pas de palier horizontal.

Tout ceci amène deux conclusions principales :

Tout d'abord, la cause du phénomène de blanchiment n'étant pas connue pour ce matériau et pour ces tailles de particules, le fait de rendre irréversiblement indisponibles un certain nombre d'émetteurs ne permet pas d'appliquer les résultats du calcul de l'ordre de grandeur du signal attendu pour une taille de particule donnée. Cela donne cependant une estimation de la valeur minimale de la taille des particules, ce qui est une information intéressante.

Deuxièmement, le phénomène provoquant cette croissance de l'émission lorsque la puissance incidente augmente suscite une réflexion, car il n'est pas encore totalement compris.

Après s'être assurés, en effectuant les spectres de luminescence aux alentours de la particule d'intérêt, que le signal provenait d'elle seule et que le substrat ne contribuait pas au signal détecté, une explication à ce phénomène peut être proposée.

L'absorption de photon porte le système dans un état excité qui relaxe de façon non radiative vers l'état excité émetteur. Le système chauffe donc et l'évaluation de l'ordre de grandeur d'élévation de température sera détaillée dans la partie suivante. Il est assez fréquent que l'augmentation de température favorise les relaxations non radiatives au détriment des relaxations radiatives.

Ainsi, la probabilité par unité de temps qu'un émetteur se désexcite de manière radiative est notée $p_{rad} = \frac{1}{\tau_{rad}}$, et celle de se désexciter par voie non radiative est notée $p_{nrad} = \frac{1}{\tau_{nrad}}$. Le rendement lumineux est alors donné par :

$$\eta = \frac{p_{rad}}{p_{rad} + p_{nrad}} = \frac{\frac{1}{\tau_{rad}}}{\frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{nrad}}}$$

Si l'on considère que p_{nrad} est augmentée par des effets thermiques liés à l'excitation si la puissance incidente augmente, alors τ_{nrad} diminue et le rendement lumineux chute pour la particule. En reprenant les équations de populations développées lors de l'étude du signal luminescent attendu, nous obtenons une densité d'ions excités :

$$n_{exc} = \frac{W \cdot n_{Eu^{3+}}}{\frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{nrad}} + W} = \frac{n_{Eu^{3+}}}{\frac{1}{W} \left(\frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{nrad}} \right) + 1}$$

Soit un flux de photons émis :

$$\Phi_{emis} = \frac{n_{exc}}{\tau_{rad}} = \frac{n_{Eu^{3+}}}{\tau_{rad} + \frac{1}{W} \left(1 + \frac{\tau_{rad}}{\tau_{nrad}} \right)}$$

En remplaçant les expressions du rendement quantique et de W en fonction de la puissance, il vient :

$$\Phi_{emis} = \frac{n_{Eu^{3+}}}{\tau_{rad} + \frac{S.h\nu}{\sigma \cdot \eta} \cdot \frac{1}{P}}$$

Selon cette expression, la quantité de photons émis atteindrait donc un palier si le rendement quantique, même inférieur à 1, restait constant. Cependant, les données expérimentales conduisent à penser que ce palier ne peut être atteint dans la gamme de puissances à laquelle nous avons actuellement accès. En effet, le comportement de l'émission à 611 nm en fonction de la puissance suggère une augmentation du niveau de ce palier lorsque la puissance augmente.

Une baisse du rendement lumineux causée par une élévation de la température de la nanoparticule sous irradiation UV nécessiterait ainsi une puissance encore plus élevée pour tenter d'atteindre le palier de saturation. Selon nous, cette diminution du rendement quantique se poursuivrait à mesure que la puissance incidente augmente, élevant toujours davantage le niveau du palier de saturation.

Pour confirmer cette hypothèse, des mesures de déclin sous excitation pulsée à plus faible cadence sont prévues sur ces particules, lorsque le dispositif requis sera opérationnel sur le microscope confocal.

Au cours de ces mesures, nous avons également observé un phénomène intéressant sous irradiation forte (de l'ordre de la centaine de μW dans l'UV) pendant de longues durées. Il s'agit d'une évolution du spectre d'émission, se manifestant dans le cas de l'euporium et détaillée dans la partie qui suit.

4.3.4 Modifications spectrales sous irradiation UV

Au cours des nombreuses études spectroscopiques de particules dopées à l'euporium effectuées, une majorité de spectres présentaient les caractéristiques d'une structure cubique (figure 4.19).

En effet, des mesures de photoluminescence effectuées sous UV dur à 223 nm au laboratoire ont permis d'obtenir les spectres typiques d'une structure $\text{Gd}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ cubique et monoclinique sur le matériau massif (figure 4.21).

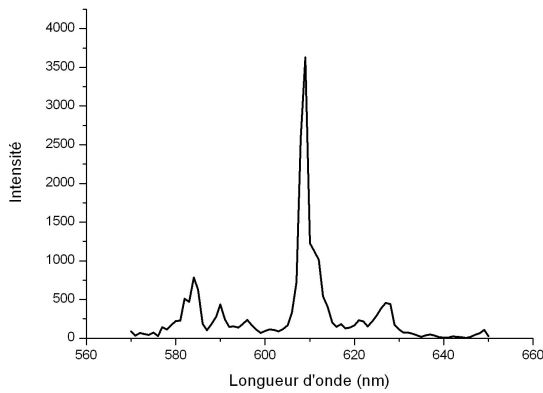


FIGURE 4.19 – Spectre d'émission d'une particule $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ sous forme cubique sous irradiation à 223 nm.

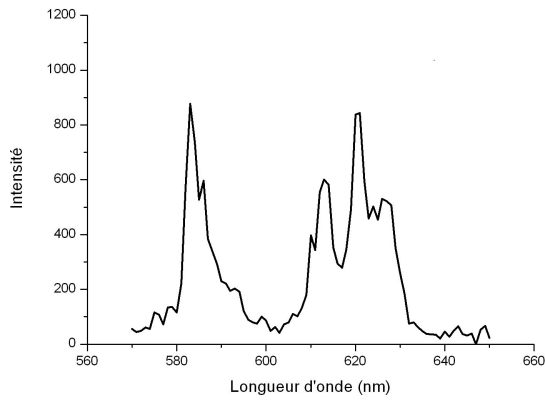


FIGURE 4.20 – Spectre d'émission d'une particule $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ sous forme monoclinique sous irradiation à 223 nm.

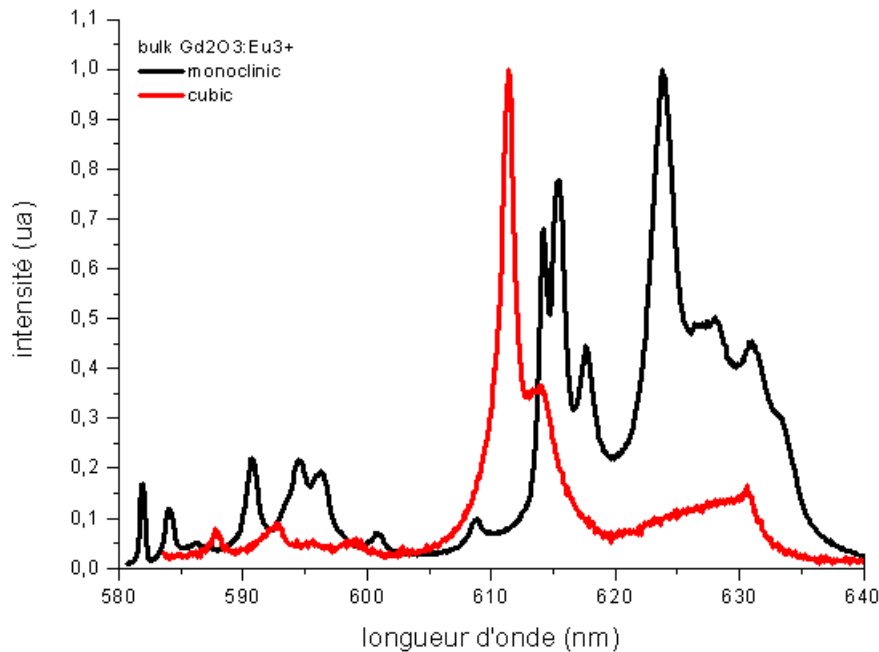


FIGURE 4.21 – Spectres d'émission sous excitation à 223 nm de matériaux massifs $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ cubique et monoclinique.

Cependant, certaines particules possédaient un spectre de raies typique d'une structure monoclinique (figure 4.20), tandis que d'autres présentaient un mélange des deux.

Ceci n'est pas surprenant puisque la cible utilisée au départ est constituée de microcristaux de structure monoclinique ayant subi une trempe les figeant dans cet état. Dans le cas de la LECBD, l'environnement est de très faible pression (vide poussé) ce qui favorise la phase cubique pour des particules de diamètre supérieur à 2,3 nm et monoclinique pour les plus petits agrégats [87]. Le cas du PLAL est plus complexe, le plasma est chaud (température de quelques milliers de K) et la pression peut atteindre localement des centaines de MPa. De plus, l'environnement liquide peut impliquer une trempe. La compréhension

des processus thermodynamiques lors de la synthèse PLAL est encore un sujet neuf. Toutefois, nous avons principalement observé des particules présentant une cristallographie cubique en TEM.

Ainsi, quelle que soit la voie de synthèse, la majorité des particules étudiées ici présente ce spectre d'émission cubique.

Au cours de l'étude précédente, nous avons observé une évolution du spectre d'émission de l'euporium sous forte puissance (de l'ordre de plusieurs centaines de μW concentrés sur l'échantillon). Cette évolution se présentait généralement sous la forme d'une apparition des raies de la structure monoclinique au détriment du spectre cubique d'une particule donnée. Un exemple de telle évolution au cours du temps est exposé en figure 4.22 :

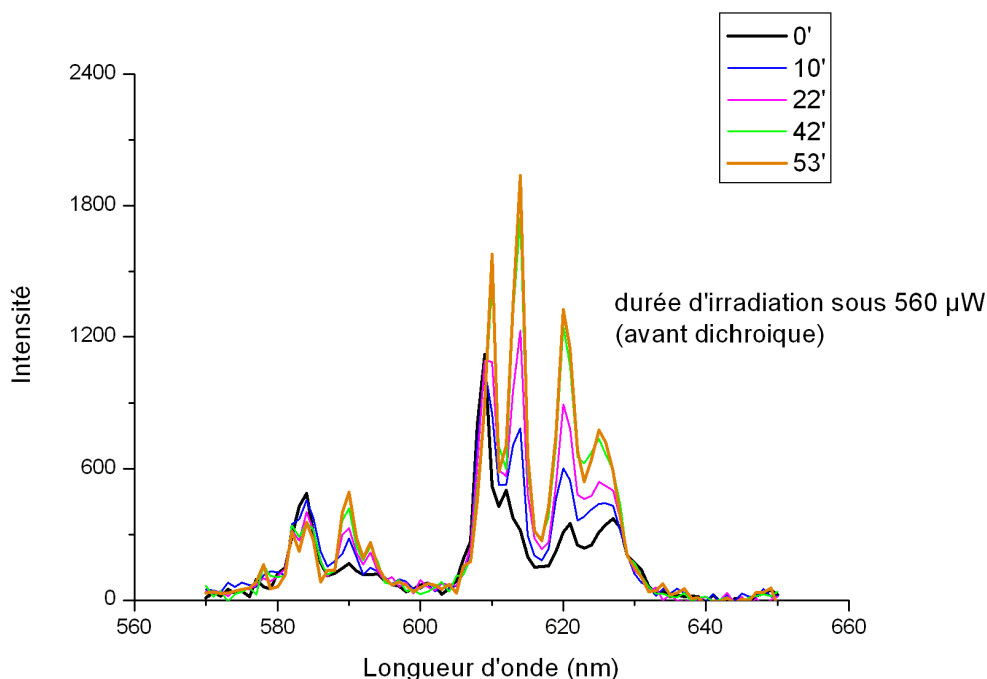


FIGURE 4.22 – Spectres d'émission sous $560 \mu\text{W}$ à 223 nm d'une particule $\text{Gd}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ évoluant au cours du temps.

Ceci montre que la structure monoclinique prend de plus en plus d'importance par rapport à la phase cubique, même si cette dernière voit son spectre légèrement augmenter. Ce type de mesure se retrouve sur quasiment toutes les particules présentant au départ un spectre cubique. Dans certains cas, plus rares, le spectre reste celui de la forme cubique et l'intensité de ce spectre augmente jusqu'à un certain point avant de se stabiliser. Enfin, si l'irradiation est stoppée pendant quelques dizaines de minutes, le spectre revient quasiment à sa position initiale avec une dominante cubique, pour diverses tailles de particules, ce qui démontre la réversibilité de la transformation.

À l'inverse, la même étude conduite sur les quelques particules présentant dès le départ un spectre monoclinique ne montre aucune apparition de structure cubique.

Il faut noter que cette évolution spectrale ne se manifeste que sous irradiation longue à haute puissance, les mesures précédentes concernant la saturation ne sont donc pas per-

turbées car l'irradiation s'effectuait alors brièvement, le temps d'un spectre, et à diverses puissances inférieures à la puissance utilisée ici. Je n'ai ainsi observé aucun changement spectral lors du tracé des courbes de saturation.

L'hypothèse avancée pour expliquer cette évolution spectrale, donc structurale, est celle d'une transition de phase induite par une élévation de la température des particules sous le flux de photons.

Récemment, il a été montré que la synthèse par pyrolyse sous flamme d'un spray de particules submicroniques ("Flame Spray Pyrolysis", FSP) dopées à l'euporium permettait l'obtention de particules cubiques ou monocliniques, selon la température de flamme utilisée [88]. Si la température de synthèse dépasse une certaine valeur, située aux environs de 1800 K, c'est la forme monoclinique pure qui est produite.

Mais si l'on réduit encore la taille des particules, jusqu'à quelques nanomètres, il s'avère que la pression de Gibbs due à la forte tension de surface exercée par le pourtour très courbé de la particule sur le coeur de la structure provoque un abaissement de la température de transition cubique-monoclinique. Dans le cas de $Gd_2O_3 :Eu^{3+}$, si la taille des particules est égale à 2,8 nm, il a été montré que la transition s'effectuait à température ambiante [87].

Ces résultats montrent qu'à la pression atmosphérique, le matériau massif ne pourrait passer à l'état monoclinique que si l'irradiation UV communiquait assez d'énergie pour augmenter la température des particules jusqu'à des valeurs élevées, ce qui paraît peu probable. Mais ils montrent aussi qu'aux tailles nanométriques, la pression ressentie par les particules devient principalement la pression de Gibbs. Ainsi, plus la taille des particules diminue, plus la température de transition cubique-monoclinique diminue jusqu'à atteindre 300 K.

Il est donc pertinent de proposer un diagramme de changement d'état gradué en température et en taille de particules à la place de la pression usuelle (figure 4.23) :

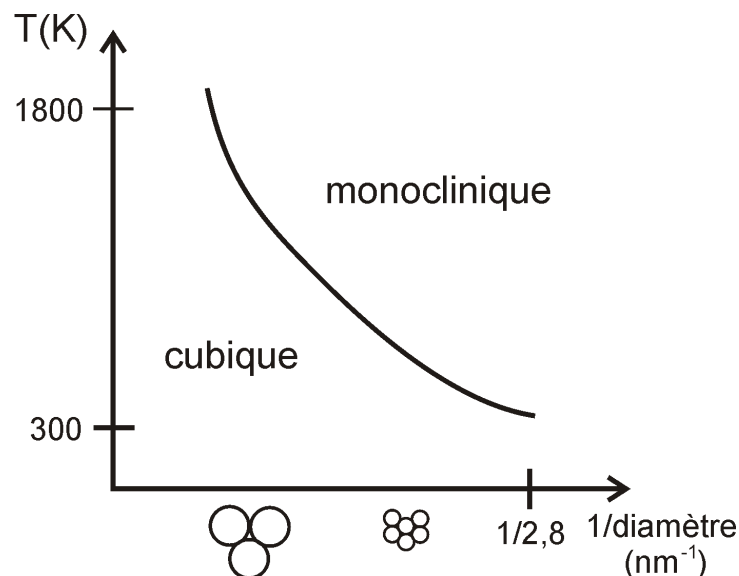


FIGURE 4.23 – Diagramme schématique d'état donnant la température de transition de phase cubique-monoclinique en fonction de l'inverse du diamètre des monocristaux de taille primaire de $Gd_2O_3 :Eu^{3+}$ et les domaines d'existence des deux structures.

Les nanoparticules synthétisées dans le cadre de cette étude ont un diamètre moyen de 3 à 5 nm, ce qui signifie que la température de transition de phase cubique-monoclinique est susceptible de s'approcher par valeurs supérieures de la température ambiante. Ceci expliquerait l'évolution spectrale observée se faisant toujours dans le sens cubique → monoclinique, ainsi que sa réversibilité quand le système cesse d'être irradié.

Pour apporter une justification à cette hypothèse, il convient de calculer l'ordre de grandeur de l'élévation de température provoquée sur ce matériau par les photons UV incidents. Dans ce calcul inspiré de l'étude des poussières stellaires [89], nous supposons que la particule, supposée sphérique, est plongée dans un milieu de température extérieure $T_{ext} = 300$ K et que la puissance absorbée P_{abs} est principalement réémise sous forme de rayonnement du corps noir P_{CN} et de luminescence P_{lum} . La conservation de la puissance donne immédiatement :

$$P_{abs} = P_{CN} + P_{lum}$$

Ceci suppose de négliger le transfert thermique de la particule vers le substrat de silicium, car nous supposons un contact ponctuel entre la sphère et le plan de silicium.

Pour déterminer l'importance de P_{lum} par rapport à P_{CN} , évaluons le temps caractéristique d'excitation τ_{exc} dans les conditions de l'expérience. Comme nous l'avons vu lors du calcul du signal attendu, son expression est la suivante :

$$\tau_{exc} = \frac{1}{W} = \frac{Sxh\nu}{P_X\sigma}$$

Avec une puissance sur l'échantillon égale à $50 \mu\text{W}$, nous obtenons une valeur de l'ordre de $\tau_{exc} \simeq 24 \mu\text{s}$.

Puisque $\tau_{rad} \gg \tau_{exc}$, il apparaît que les photons UV absorbés par la matrice vont principalement donner naissance à des excitons qui ne donneront pas lieu à une luminescence. Cette énergie sera dissipée sous forme de chaleur dans le matériau, ce qui conduira à une élévation de température. Mis à part au début du régime transitoire, la puissance émise sous forme lumineuse est donc ici négligeable devant la puissance rayonnée :

$$P_{abs} = P_{CN}$$

Au moyen du calcul mené précédemment (équation 4.1), il est possible d'évaluer la taille approximative de la particule observée puisque l'on a accès à la quantité de signal détectée par le photomultiplicateur. Ici la quantité de photons collectés autour de 611 nm vaut environ 1500 par seconde. L'équation 4.1 permet de déduire que le rayon de la particule vaut $R = 11$ nm environ. Il faut bien rappeler que ce calcul sert uniquement à évaluer l'ordre de grandeur de la quantité de matière dont la luminescence est détectée. Ce rayon de 11 nm ne reflète donc pas la réalité, mais la matière équivalente à celle qui est étudiée ici, si elle était regroupée sous la forme d'une sphère de rayon R. En réalité, les particules, on l'a vu, ont un diamètre allant de 3 à 5 nm en moyenne, et sont regroupées dans un espace plus petit que le disque d'illumination UV, c'est pourquoi on ne les discerne pas.

Si l'on raisonne sur cette "sphère équivalente" de $Gd_2O_3 :Eu^{3+}$ de rayon 11 nm, on se propose alors de calculer la puissance absorbée par la particule.

La puissance absorbée par une structure Gd_2O_3 est :

$$P_{abs,Gd_2O_3} = \frac{hc}{\lambda_{exc}} \frac{1}{\tau_{exc}}$$

Ce qui donne une puissance totale absorbée par la particule :

$$P_{abs} = n_{Gd_2O_3} \times \frac{4}{3} \pi R^3 \frac{hc}{\lambda_{exc}} \frac{1}{\tau_{exc}} = 1,9 \cdot 10^{-10} \text{ W}$$

Le second terme permet d'estimer la température de la particule de rayon R , via la loi d'émission du corps noir lui-même plongé dans un milieu de température T_{ext} :

$$P_{CN} = 4\pi R^2 \sigma_{stephan} (T^4 - T_{ext}^4)$$

avec $\sigma_{stephan} = 5,7 \cdot 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-4}$ la constante de Stephan.

L'équation de conservation de la puissance donne alors :

$$4\pi R^2 \sigma_{stephan} (T^4 - T_{ext}^4) = 1,9 \cdot 10^{-10} \text{ W}$$

La température approximative d'une particule de diamètre 5 nm faisant partie d'un ensemble de particules équivalent à une sphère de rayon 11 nm est alors estimée à :

$$T = \left(\frac{1,9 \cdot 10^{-10}}{4\pi 11^2 \times 10^{-18} \times 5,7 \cdot 10^{-8}} + 300^4 \right)^{1/4} \simeq 1200 \text{ K}$$

Cette température estimée est un ordre de grandeur, et il ne fait aucun doute que l'évacuation de chaleur par le substrat, qui a été négligée ici, joue un rôle permettant la diminution de cette température. De plus, le rendement quantique a ici été pris égal à un lors de l'estimation du signal attendu pour une taille de particules donnée. Ce rendement étant d'autant plus inférieur à un que la particule a été irradiée et portée à haute température, un signal mesuré au photomultiplicateur égal à 1500 photons/s correspondrait plutôt à une quantité de matière équivalente à une sphère de plusieurs dizaines de nm de rayon.

La quantité de matière réellement présente dans le faisceau UV étant plus importante, et un transfert thermique vers le substrat étant possible, la température réelle d'une particule de 5 nm de diamètre sera moins élevée que la valeur estimée ci-dessus. Enfin, un autre phénomène lié à la taille nanométrique des objets permettrait d'expliquer une évacuation accrue de chaleur : le transfert thermique serait accentué par la formation d'ondes évanescentes à la surface du substrat, à l'instar du phénomène bien connu en microscopie à champ proche [90].

Il reste cependant vrai que la particule est susceptible d'être portée à une température supérieure à la température de transition de phase pour cette assemblée de particules de diamètre 3 à 5 nm. En effet, du point de vue de la transition de phase, il serait faux

de raisonner sur la sphère équivalente de rayon 10 nm, puisque c'est la taille de chaque cristallite qui va influencer sur la température de transition cubique-monoclinique [87].

Ceci expliquerait les évolutions spectrales observées au cours de l'irradiation, mais aussi lorsque le système retombe à la température ambiante après irradiation. La figure 4.24 illustre ce passage de la phase cubique à la phase monoclinique pour les particules dont la taille est suffisamment faible pour que la transition se produise :

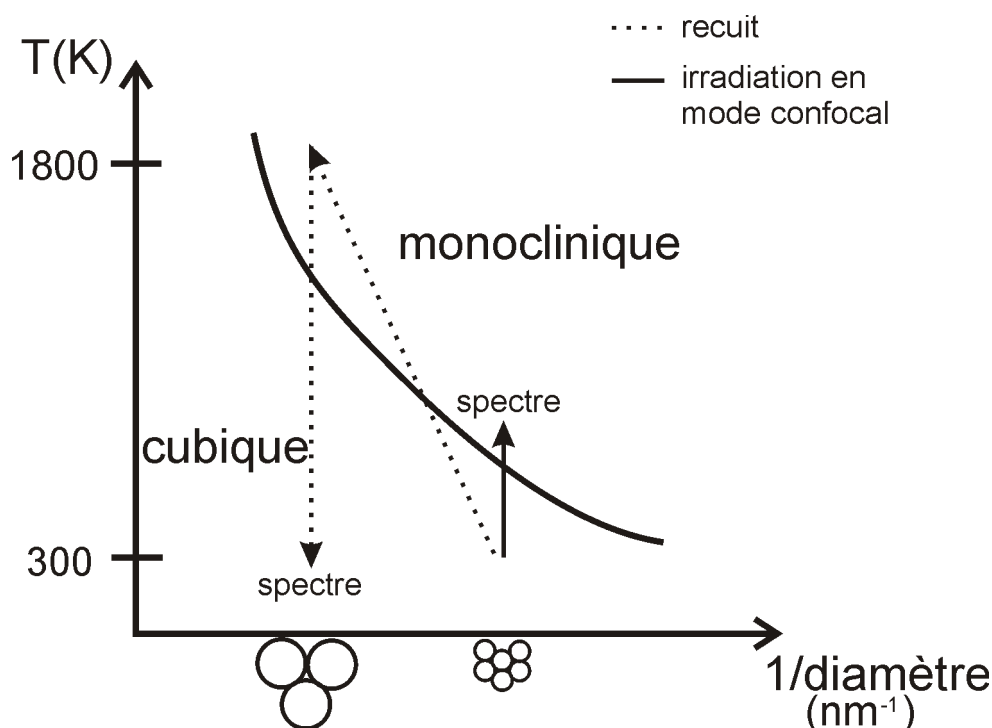


FIGURE 4.24 – Diagramme schématique d'état d'un cristal de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ comportant en trait plein le chauffage sous irradiation en mode confocal, et en trait pointillé le traitement de recuit au four auquel a été soumis l'échantillon, puis son refroidissement.

En effet, sous irradiation la plupart des particules passent la température de transition et prennent une forme monoclinique. Cette conversion conduit à une augmentation de l'intensité du spectre monoclinique, de plus en plus de particules dans la zone irradiée par le LASER étant transformées. Le spectre cubique, quant à lui, reste généralement stable au lieu de diminuer, et augmente même légèrement dans certains cas.

Ceci est explicable par une meilleure cristallisation de la phase cubique lors du chauffage, qui peut améliorer d'un facteur 2 ou 3 la luminescence de l'euporium dans cette phase. En effet, il a été montré que le chauffage de particules de $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ jusqu'à une température proche du seuil de transition permettait une recristallisation éliminant les défauts et augmentant donc le rendement quantique du matériau [88]. Parmi les particules éclairées, certaines ont probablement un diamètre trop important, ce qui leur confère une température de transition légèrement plus élevée que la température atteinte sous irradiation. Cette amélioration de la cristallinité permet d'expliquer également le comportement de quelques particules, qui comme on l'a évoqué voient leur luminescence de type cubique augmenter et se stabiliser, sans apparition de pics monocliniques.

Afin d'apporter un argument de plus à cette explication du phénomène, nous avons

soumis les échantillons à des traitements de recuit au four puis réeffectué ces mesures. Il s'avère que les spectres sont cette fois stables sous longue irradiation et restent cubiques, si le traitement de recuit est effectué à une température minimale de 840 K environ.

A cette température de 840 K, une transition est remarquable également lorsqu'on effectue le spectre d'émission sous 250 nm (figure 4.25). Pour ces mesures, nous avons augmenté la densité de particules éclairées par un simple dépôt sur silicium d'une goutte de la solution après synthèse PLAL. Le dispositif utilisé était constitué d'une lampe UV à 250 nm et d'un système de détection comprenant un monochromateur et un photomultiplicateur.

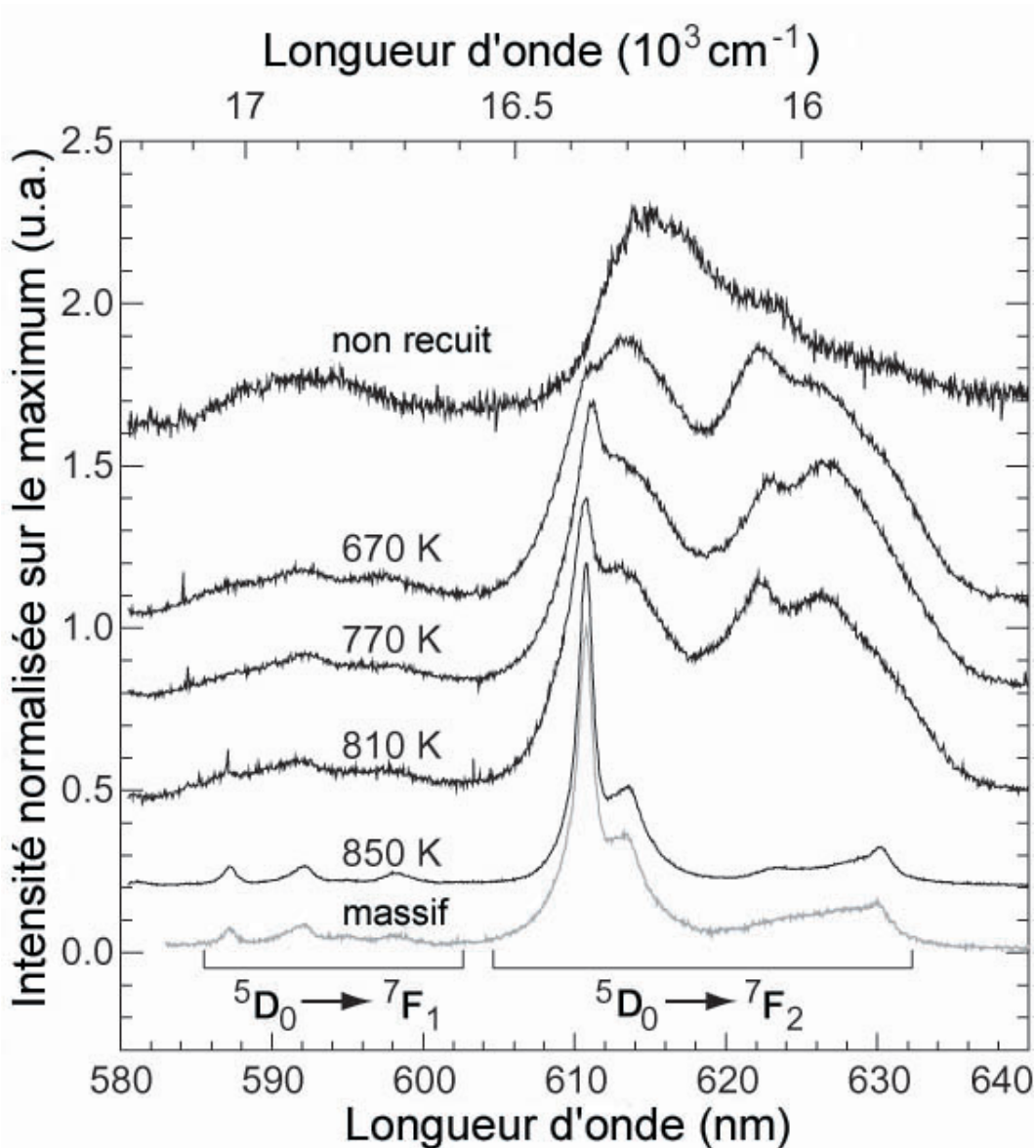


FIGURE 4.25 – Spectres d'émission sous lampe UV à 250 nm (à température ambiante) d'une assemblée de particules Gd_2O_3 dopées europium à 5 % après traitements de recuits aux températures 670, 770, 810 et 850 K.

Cette mesure prouve qu'à partir de 840 K, les particules dont le spectre n'était pas purement cubique ont acquis une meilleure cristallisation dans cette phase, ce qui se traduit par un spectre plus piqué, typique d'une phase cubique pure. Concernant le spectre

du matériau non recuit, son aspect provient de l'élargissement inhomogène dû à la taille nanométrique des particules. La structure de ces nanoobjets n'est en effet pas précisément définie, et les effets de surface jouent un rôle important.

Ceci est en accord avec ce qui a été exposé précédemment : un recuit permet d'amener les particules à coalescer tout en améliorant leur cristallisation, et la taille des cristaux augmente. De ce fait, la température de transition se révèle être plus élevée d'après notre explication, et ne peut généralement plus être atteinte par irradiation en mode confocal (figure 4.24).

La trajectoire pointillée montre ainsi que l'effet du recuit est d'augmenter la taille des cristaux, le déplacement s'effectue donc vers la gauche. Ensuite, le refroidissement lent provoque une transition vers la phase cubique stable. Enfin, l'irradiation au confocal ne permet plus d'atteindre la température de transition de phase pour cette taille de nanocristaux, d'où la stabilité du spectre cubique sous irradiation UV.

En conclusion, l'irradiation "longue" sous haute puissance de nanocristallites permettrait une transition de la phase cubique vers la phase monoclinique de Gd_2O_3 , les ions europium jouant alors le rôle de sondes structurales. Cette transition serait réversible, au moins partiellement, dès lors que l'irradiation cesse, si toutefois la taille des nanocristallites n'a pas augmenté.

Conclusion et perspectives

Ce travail de thèse avait pour but d'élaborer un outil permettant l'étude spectroscopique de particules de taille nanométrique, pouvant s'adapter à une large gamme de matériaux. S'inspirant de l'étude effectuée sur les nanoparticules de semi-conducteur, cet outil devait permettre une étude similaire concernant les nanoparticules isolantes, dont les propriétés sont moins bien connues.

Le microscope confocal achromatique développé au cours de cette thèse possède les caractéristiques nécessaires pour mener cette étude. Dans son état actuel, il permet l'imagerie et la spectroscopie de nanoparticules efficacement excitées avec une longueur d'onde supérieure ou égale à 210 nm environ. Sa résolution spatiale approche la résolution théorique imposée par le travail en champ lointain et sa sensibilité au signal luminescent est suffisante pour l'étude de particules dont la taille est de l'ordre de quelques dizaines de nm, lorsqu'elles sont efficacement excitées.

L'efficacité de ce dispositif a été démontrée à travers diverses collaborations ayant mené, pour certaines, à des publications. Le microscope confocal permet ainsi d'étudier la distribution spatiale en dopants dans des fibres ou des céramiques de matériaux isolants dopés. Une étude de la dispersion de nanoparticules luminescentes dans un polymère a également été effectuée. Au-delà de ces utilisations potentielles du microscope, l'étude spectroscopique de nanoparticules d'oxyde de gadolinium dopées aux ions terres rares a été menée. Ce travail a permis la mise en évidence d'un phénomène de saturation en puissance pour les particules les plus petites, ainsi qu'une évolution des spectres d'émission sous irradiation importante. Ce dernier phénomène est lié, selon nous, à une transition de phase du matériau consécutivement à l'augmentation de température due à l'irradiation.

Au cours des derniers mois, le microscope a poursuivi son évolution, ce qui lui accorde de nouvelles possibilités techniques. Ces évolutions, détaillées en annexe A, concernent principalement les organes de détection, mais aussi le dispositif déplaçant l'échantillon.

Dans le cadre d'une collaboration, le microscope accueille actuellement une caméra ebCMOS en cours de développement par une équipe de l'Institut de Physique Nucléaire. Cette caméra permet une détection rapide, et donc un suivi au cours du temps de particules luminescentes, même si elles émettent un faible signal. En quelques semaines, le clignotement de nanoparticules Cd-Se a ainsi pu être mis en évidence avec le microscope confocal comportant cette caméra.

En outre, l'équipe s'est équipée récemment d'une caméra EMCCD et d'un monochromateur plus performant que celui qui a été présenté dans ce manuscrit. Ceci rend possible l'obtention d'un spectre de luminescence en un point de l'échantillon quasi instantanément, avec une sensibilité au signal aussi importante qu'avec le photomultiplicateur décrit pré-

cédemment. L'achat d'une iCCD, pouvant également être couplée au nouveau monochromateur, permettra dorénavant d'effectuer des mesures résolues en temps avec une grande précision.

L'acquisition très prochaine d'un "pulse picker" permettra de diminuer la fréquence effective des impulsions issues du LASER Ti-Sa. Ceci autorisera l'étude résolue en temps des spectres d'émission, et nous donnera accès aux temps de déclin relatifs à cette émission.

Enfin, du point de vue des déplacements, le microscope possède maintenant une platine à effet piézo électrique combinée à la platine utilisée jusqu'à présent. Ceci permet d'effectuer des mouvements de l'ordre de 0,2 nm dans les trois directions de l'espace. Outre le meilleur positionnement latéral, ce dispositif va permettre une mise au point de grande précision, le mouvement vertical de l'objectif du microscope étant assuré par une vis micrométrique dont la précision avoisine les 250 nm. L'opérateur pourra ainsi, via le pilotage informatique, s'assurer de la bonne mise au point du microscope.

Toutes ces améliorations récentes, permises suite à la validation du concept de microscope confocal achromatique qui a fait l'objet de cette thèse, vont très certainement permettre à cet outil de trouver une utilité auprès de plus en plus de chercheurs. Ensuite, son utilisation couplée à d'autres techniques d'investigation préexistantes permettra de mener une étude détaillée des propriétés de nombreux matériaux de taille nanométrique.

Annexe A

Évolutions du microscope confocal

Cette partie détaille les principales évolutions du microscope confocal à la toute fin de mon travail de thèse. Les résultats obtenus n'ont pas eu le temps d'être pleinement exploités mais permettent d'appréhender les nouvelles possibilités offertes par cet outil en permanente évolution.

A.1 Détection

A.1.1 EMCCD

À la fin de ce travail de thèse, l'équipe s'est munie d'une EMCCD ("Electron Multiplying Charge Coupled Device") et d'un meilleur monochromateur afin d'améliorer la sensibilité de la détection, la résolution spectrale et la rapidité d'obtention des spectres d'émission.

Pour ce qui est du monochromateur, le modèle SR500 de chez ANDOR a été retenu : il s'agit de la version améliorée de l'ancien monochromateur. La dispersion nominale passe ainsi de 2,3 à 1,7 nm par mm de largeur de fente, la distance focale valant ici 500 mm.

Le détecteur qui lui a été associé, lui aussi fourni par ANDOR, est une EMCCD DU970P refroidie à -100°C . Sa surface active est constituée de 1600×200 pixels de taille $16 \times 16 \mu\text{m}$. Couplée au monochromateur décrit précédemment et au microscope confocal achromatique, cette caméra est capable de produire plus de 600 spectres par seconde en un point donné, ces spectres étant très résolus. Lorsque l'on compare ceci au dispositif précédent impliquant un photomultiplicateur, qui nécessitait plusieurs minutes pour tracer un seul spectre, il est aisé de prendre conscience des nouvelles potentialités du microscope.

Concernant la sensibilité, le fait d'utiliser une EMCCD en remplacement d'une CCD permet d'obtenir sensiblement les mêmes résultats qu'au moyen du photomultiplicateur précédemment utilisé. En effet, l'EMCCD consiste à amplifier la charge collectée au niveau de chaque pixel du registre série grâce à une série de pixels d'amplification portés à différentes tensions. Les ionisations successives par impact de charges conduisent à une amplification du signal similaire à celle d'une diode à avalanche [91].

Cette détection améliorée permet d'effectuer rapidement un spectre luminescent constitué de 1600 points en chaque lieu de l'échantillon, tout en formant l'image de l'échantillon en mode confocal. De fins effets spectraux peuvent donc être décelés sur une image, et la signature spectroscopique des objets visualisés est connue avec certitude, ce qui permet un gain de temps substantiel.

A.1.2 iCCD

Le système de détection permet également de coupler le monochromateur à un autre type de CCD améliorée : la iCCD ("intensified CCD"). Le but de ce détecteur est, à l'instar de l'EMCCD, d'augmenter sa sensibilité tout en restant très rapide. Le principe quant à lui est différent : l'amplification du signal se fait cette fois avant exposition de la CCD au signal lumineux, au moyen d'une photocathode suivie d'une galette de micro-canaux puis d'un écran phosphore. Chaque photon crée un électron par effet photoélectrique en un point donné de la photocathode, puis une haute tension achemine cet électron dans le microcanal situé en face de ce pixel. Au cours de cette phase, des chocs avec le matériau de la galette engendrent une multiplication des électrons, à l'instar de ce qui se produit dans le système de dynodes d'un photomultiplicateur. Enfin, ces électrons sont convertis en photons par l'écran phosphore, puis ces photons vont impressionner la zone correspondante d'un détecteur CCD classique.

Virtuellement, ceci reviendrait à positionner un photomultiplicateur devant chaque pixel d'une caméra CCD classique. Le bruit de lecture, tout comme pour l'EMCCD, ne perturbe pas la mesure puisque le signal a été au préalable amplifié. Le principal atout de l'iCCD sur l'EMCCD est la possibilité de contrôler la tension à laquelle est soumise la galette de microcanaux, et donc de n'amplifier le signal que pendant des durées très courtes (jusqu'à 2 ns) tout en bloquant celui-ci le reste du temps. Ceci permet des études résolues en temps de grande finesse.

Outre le coût plus important, le prix à payer est la gamme de sensibilité spectrale qui s'en voit réduite. En effet, le matériau constitutif de la photocathode n'est en général pas très sensible pour des longueurs d'onde supérieures à 800 ou 850 nm, contrairement à l'EMCCD qui reste sensible jusque 1,1 μm .

Le modèle dont le confocal s'est doté est le iStar DH734 de chez ANDOR, de résolution maximale 1024x1024 et dont chaque pixel possède les dimensions 13x13 μm . L'efficacité quantique du dispositif est supérieure à 50 %.

A.1.3 EBCMOS

Le microscope confocal s'est par ailleurs muni récemment d'une caméra ebCMOS ("electron bombarded Complementary Metal Oxyde Semiconductor"), actuellement développée par Rémi Barbier et son équipe, à l'Institut de Physique Nucléaire de Lyon (IPNL). Ce travail en collaboration avec l'IPNL permet au microscope confocal d'améliorer ses performances tout en participant au développement de l'ebCMOS. L'objectif de ce détecteur est le suivi rapide de particules lumineuses au cours du temps, et ceci pour

de faibles niveaux de signal lumineux. Cette caméra remplace donc, en imagerie à champ large, la caméra CCD Pike utilisée jusque-là.

Le principe de fonctionnement du dispositif est basé sur l'interaction photoélectrique, à l'instar d'un photomultiplicateur, suivie de la détection par un dispositif CMOS de l'électron accéléré [92]. Un photon incident éjecte donc un électron de la photocathode, cet électron étant ensuite fortement accéléré dans l'ultra-vide vers le détecteur CMOS situé à 1 mm de là par une haute tension de quelques kV. L'impact de cet électron sur un pixel du CMOS génère une gerbe d'électrons secondaires dans le silicium, cette gerbe se répartissant également dans les pixels voisins (figure A.1).

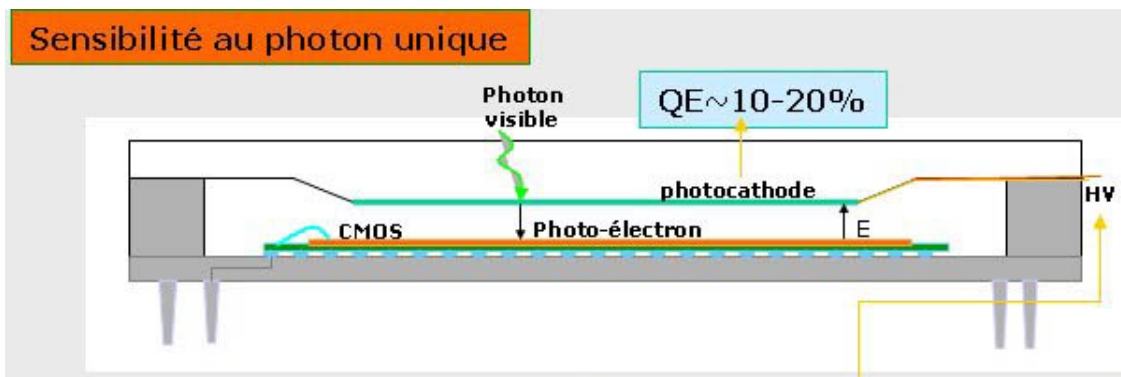


FIGURE A.1 – Schéma du dispositif ebCMOS [93].

La distribution de charges créées dans le matériau suite à l'impact de l'électron accéléré permet de remonter au lieu d'impact avec une précision allant jusqu'à un dixième de la taille du pixel. La grande précision de ce détecteur hybride et son fonctionnement en mode comptage de photons lui promettent un bel avenir pour des applications telles que le suivi de molécules en biologie cellulaire ou moléculaire.

Certains inconvénients de ce dispositif sont le bruit intrinsèque, qui entraîne l'apparition de signal spontané sur des pixels isolés, et le retour ionique. Il s'agit alors de l'ionisation par l'électron accéléré d'un atome de gaz présent entre la photocathode et le CMOS, car le vide n'est pas parfait. Le noyau positif ainsi créé va heurter violemment la photocathode, ce qui engendre une gerbe d'électrons parasites qui vont repartir sur le CMOS.

L'équipe de R. Barbier développe donc des logiciels et des algorithmes permettant, en temps réel, de supprimer ces artéfacts de mesure. Actuellement, le système est capable de produire jusqu'à 500 images par seconde tout en corrigeant ces images, ce qui permet le suivi de molécules luminescentes en mouvement, ou l'étude du blinking de "quantum dots" (QD).

À la fin de mon travail de thèse, cette caméra a été installée sur le microscope confocal achromatique, et a permis par exemple d'observer le blinking de nanoparticules de CdSe en temps réel. En figure A.2 sont présentées deux images du film effectué à l'aide de la caméra, permettant de mettre en évidence le phénomène de clignotement.

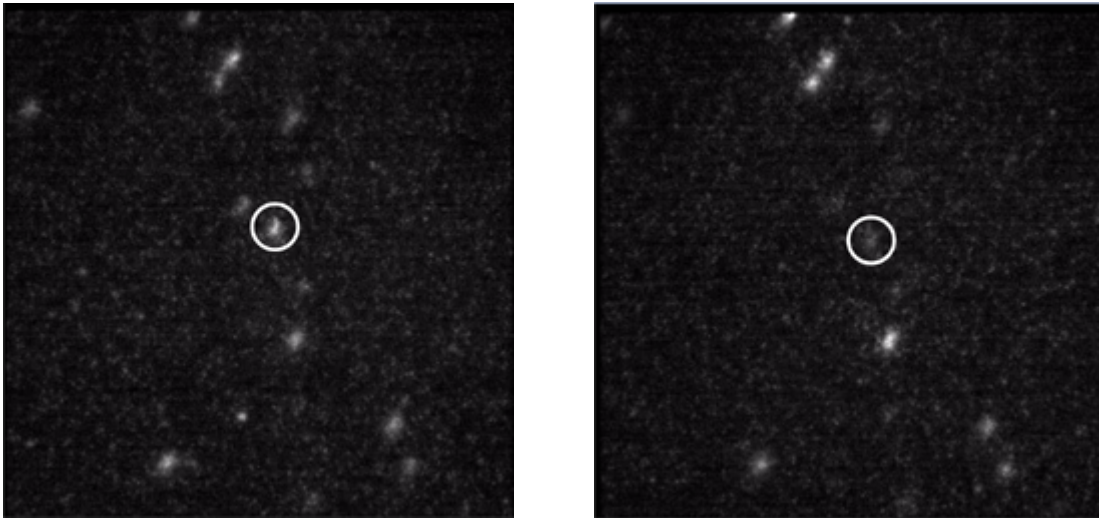


FIGURE A.2 – Images à quelques secondes d'intervalle à l'aide de l'ebCMOS d'une distribution de nanoparticules CdSe sous irradiation à 473 nm ; la particule entourée est étudiée au moyen du monochromateur et de l'EMCCD.

La charge accumulée par la zone entourée sur la figure précédente a été étudiée en fonction du temps, comme l'indique la figure A.3 :

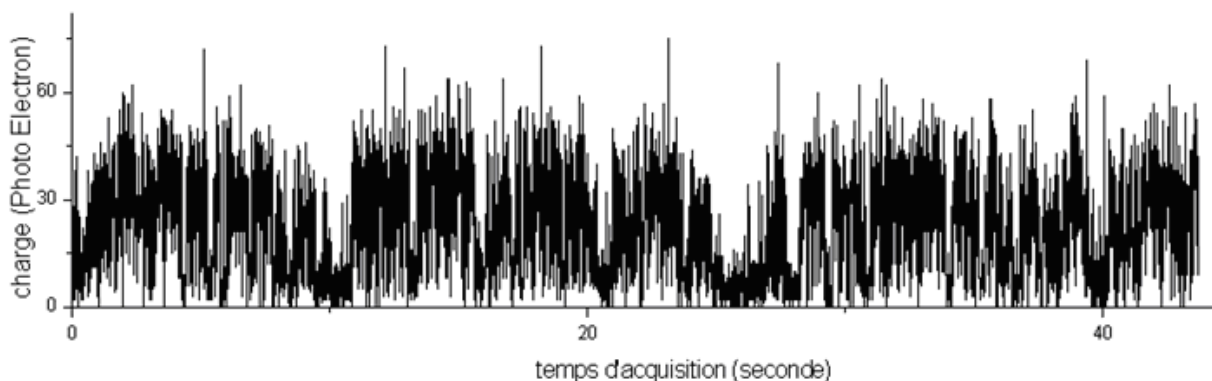


FIGURE A.3 – Charge de la zone d'intérêt en fonction du temps.

Une étude statistique de ces données, effectuée par Maxime Ignacio dans le cadre d'un stage de première année de master, permet de mettre en évidence le phénomène de clignotement (figure A.4).

Cette courbe comporte en abscisse le nombre de photo électrons reçus lors d'un cycle de mesure, avec en ordonnée le nombre d'occurrences correspondantes, sur la durée totale de l'expérience. Par un procédé de moyenne glissante sur 3 points, une courbe lissée a pu être obtenue (courbe rouge). Enfin, deux modélisations gaussiennes correspondent à ces résultats expérimentaux (courbes bleues), déterminant ainsi avec précision chacun des deux états possibles de la nanoparticule ("on" ou "off"). Le signal non nul obtenu lorsque la particule est dans l'état "off" correspond alors au bruit optique ambiant.

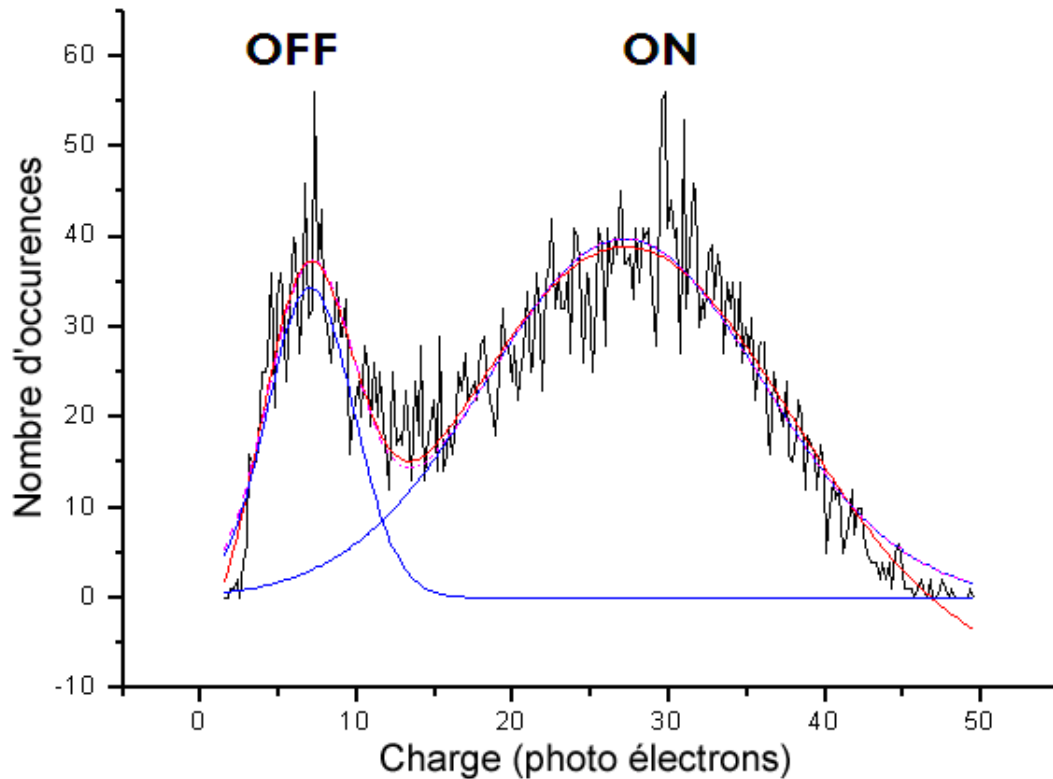


FIGURE A.4 – *Histogramme de la charge de la zone d'intérêt.*

Ces mesures, rendues possible par l'ajout de ces détecteurs, permettent de confirmer la nature unique de cette nanoparticule de Cd-Se. En effet, dans le cas d'un agrégat, les états "on" et "off" de chaque particule étant indépendants, le signal total résultant présenterait un niveau moyen ne permettant pas la distinction des deux états.

A.2 Déplacement

Le microscope confocal achromatique utilisait jusqu'à présent une platine de translation impliquant deux moteurs pas à pas pour déplacer l'échantillon par rapport au faisceau exciteur. Ce mode de déplacement avait un avantage : une grande course de travail (2 cm) mais un pas minimal de déplacement de l'ordre de 200 nm. Étant donnée la résolution maximale atteinte par le microscope, ceci n'était pas gênant en ce qui concerne les déplacements dans le plan focal. En revanche, concernant la mise au point du microscope, une vis micrométrique permettait de translater l'objectif dans la direction verticale, avec une précision de l'ordre de 250 nm.

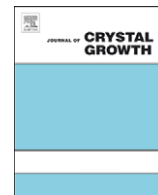
Afin de pouvoir régler la mise au point finale à moins d'un nanomètre près, de manière automatisée grâce à l'outil informatique, une platine piézoélectrique a été récemment acquise. Cette platine "NanoLP100" fournie par Mad City Labs permet des déplacements de l'échantillon dans les 3 directions de l'espace, avec une résolution de 0,2 nm et une course maximale de 100 μm .

Malgré la limitation de résolution spatiale liée au travail en champ lointain, effectuer une image scannée d'une particule avec un pas inférieur à cette résolution théorique maximale permettra tout de même d'améliorer l'image. Ceci serait faux si la distribution lumineuse dans le spot exciteur sur l'échantillon passait instantanément de zéro à la valeur maximale au niveau du bord du spot. En réalité, cette distribution étant correctement modélisée par une distribution gaussienne, il est possible d'obtenir une meilleure image grâce à la variation lente de l'intensité sur les "ailes" de la gaussienne.

Enfin, ce dispositif permet une meilleure reproductibilité de la position de l'échantillon entre deux mesures par exemple. Le fait d'implémenter ce système piézoélectrique au sein de l'ancien système permet de conserver une grande course maximale pour l'étude de gros échantillons, avec une grande précision lors des positionnements finaux.

Annexe B

Publications



Characterizations of 0.4 and 1 mm diameter Yb:YAG single-crystal fibers grown by the micro-pulling-down method for laser applications

N. Aubry^{a,b,*}, D. Sangla^{b,c}, C. Mancini^b, J. Didierjean^a, D. Perrodin^a, J.M. Fourmigué^a, O. Tillement^b, K. Lebbou^b, A. Brenier^b, C. Dujardin^b, F. Balembois^c, P. Georges^c

^a FiberCryst SA, La Doua, Bâtiment l'ATRIUM, Boulevard Latarjet, F-69616 Villeurbanne Cedex, France

^b Université de Lyon, Université Lyon 1, CNRS, UMR5620, Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents, F-69622 Villeurbanne Cedex, France

^c Laboratoire Charles Fabry de l'Institut d'Optique, CNRS, Univ Paris-Sud, Campus Polytechnique, RD 128, F-91127 Palaiseau, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 13 May 2009

Received in revised form

21 September 2009

Accepted 23 September 2009

Communicated by R.S. Feigelson

Available online 9 October 2009

PACS:

42.70.Hj

42.55.Xi

81.05.-t

81.10.Fq

78.20.-e

Keywords:

A1. Characterization

A2. Fibers growth

A2. Single crystal growth

A2. Micro-pulling-down method

B1. Yb:YAG

B3. Lasers

ABSTRACT

70 cm long Yb³⁺-doped Y₃Al₅O₁₂ (Yb:YAG) single-crystal fibers of 1 and 0.4 mm diameters were grown by the micro-pulling-down method. The structural and optical characterizations of those fibers showed that they exhibited a perfect single crystalline structure and have a homogeneous distribution of the Yb³⁺ ion in the YAG host. In diode-pumped laser operation, a continuous wave output power of 50 W at 1030 nm was demonstrated for 180 W of pump power at 940 nm, for 1 mm diameter fibers. For 0.4 mm diameter fibers, 28 W at 1030 nm for 100 W of incident pump at 940 nm power was achieved. To the best of our knowledge, these results are the highest laser power ever obtained with directly grown single-crystal fibers.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Rare-earth-doped YAG single crystals have been used for many years as efficient laser medium. In the last few years, a great interest appeared in single-crystal fiber lasers to improve thermal management and increase laser power [1,2]. Single-crystal fibers have a small diameter (typically 1 mm or below) and a length of several centimeters. The optical quality of the barrel surface is good enough to efficiently guide the light, for example, from a high power laser diode in end-pumped configuration [1,2]. Many different processes enable to make such specifically shaped single crystals among them, Czochralski method is the best known to grow bulk single crystal but requires complicated after-grown processes or shaping to reach small geometries. There is much

more interest in others melt-growth processes that have successfully led to the production of small diameter single-crystal fibers directly from the melt, and have been successfully demonstrated: Laser Heated Pedestal Growth (LHPG) [3], Edge-defined Film-fed Growth (EFG or Stepanov method)[4], and Micro-Pulling-Down (μ PD) [5]. We consider the last technique as one of the best methods to grow single-crystal fibers with diameters below 1 mm and length above several tens of centimeters.

We have already demonstrated efficient laser operation from Nd:YAG single-crystal fibers grown by the micro-pulling-down method [6]. Yb³⁺-doped YAG is another promising crystal as it can offer better thermal behavior since the quantum defect can be strongly reduced. Indeed, its value decreases from 24% for a Nd:YAG pumped at 808 nm emitting at 1064 nm to 9% for an Yb:YAG pumped at 940 nm emitting at 1030 nm [1,7,8].

We have recently shown efficient laser operation of Yb:YAG μ PD single-crystal fibers [8]. In this work we provide the details of ones study of spectroscopic and optical properties of Yb:YAG single-crystal fibers. Moreover, we discuss properties of 0.4 mm

* Corresponding author at: Université de Lyon 1, Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents, Bâtiment Kastler, 4ème étage, 69622 Villeurbanne Cedex, France. Tel.: +33 426 23 71 19; fax: +33 426 68 98 74.

E-mail address: n.aubry@fiberCryst.com (N. Aubry).

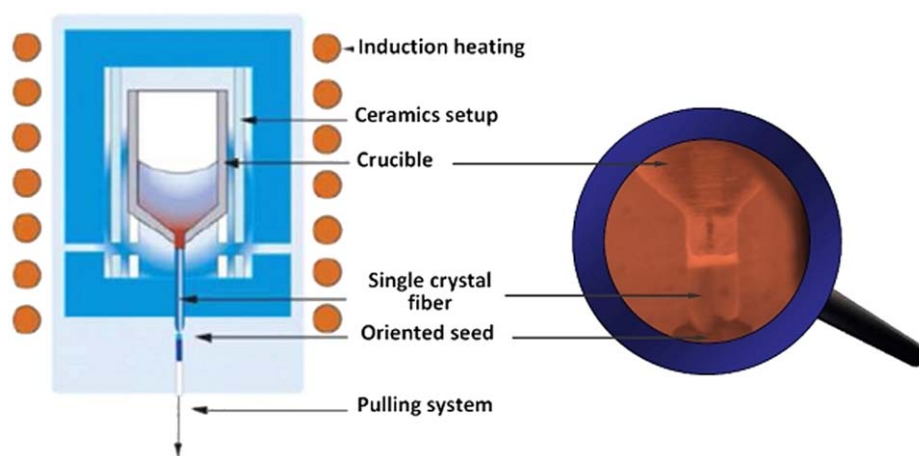


Fig. 1. Micro-pulling down setup and view of the growth of a single-crystal fiber.

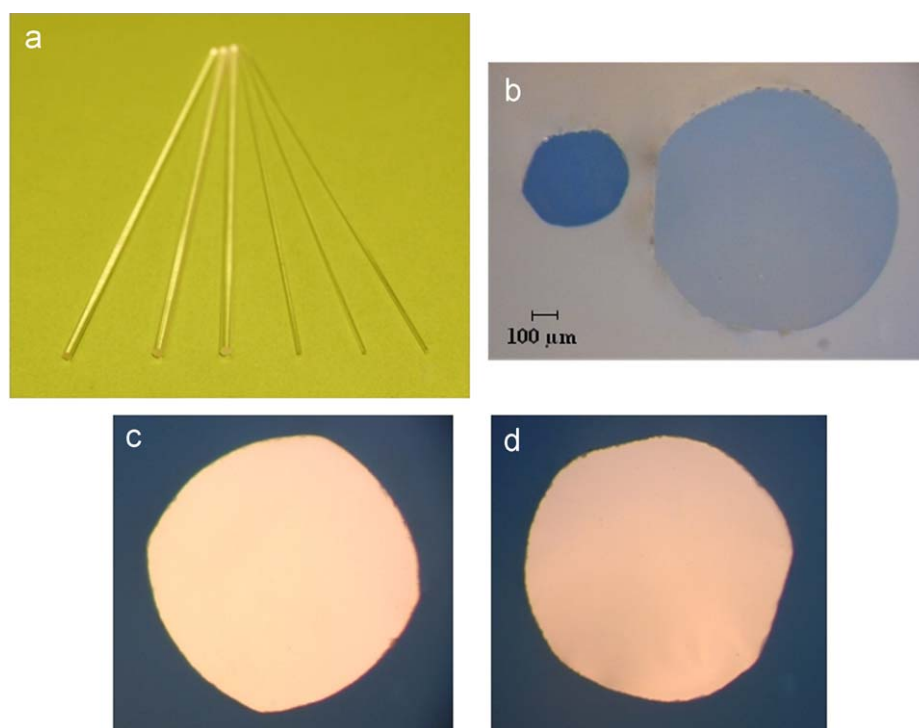


Fig. 2. (a) View of 50 mm long, 1 and 0.4 mm diameter samples cut from 1 m long 1 at% Yb-doped YAG single-crystal fibers grown by the micro-pulling-down method, (b) polished cross-section of 0.4 and 1 mm diameter $\langle 111 \rangle$ fibers, and (c,d) polished cross-section of 1 mm diameter Yb:YAG single-crystal fiber with $\langle 100 \rangle$; orientation (left) and $\langle 111 \rangle$ orientation (right).

μ PD fibers for the first time, to our knowledge. Finally, we briefly report new high-power laser performances obtained from our Yb:YAG single-crystal fibers.

2. Growth of single-crystal fibers

The micro-pulling-down technique is a melt-growth method, which differs from Czochralski or EFG method by the fact that the crystal is grown by pulling the melt and the crystal in downward direction (Fig. 1). Radiative or conductive heating can be used to heat the crucible. In our process, we used specially shaped iridium crucible heated inductively in a neutral atmosphere to pull down cylindrical Yb:YAG fiber crystals, seen Fig. 2. Ceramics setup is surrounding the crucible to obtain the best thermal homogeneity. $\langle 111 \rangle$ or $\langle 100 \rangle$

oriented seeds were used. Incorporation of the dopant into the crystal depends on number of processes that take place during the crystal growth (mass transport, heat transfer, and shape of the solid/liquid interface) [9]. Therefore, radial and axial distribution of ytterbium in the YAG has been studied in this work. Moreover, internal stresses due to the temperature gradient can occur during crystallization. It may create defects within and at the surface of the crystal fiber, which affect light propagation, polarization state, beam quality, and disturb the laser mode [10]. Accordingly, the solid/liquid interface located under the nozzle of the crucible needs careful control of its shape in order to insure high fiber crystalline and optical quality, and appropriate dopant segregation for high laser efficiency.

Crystallographic orientation, pulling rate, temperature, and also geometry of crucible and of nozzle are key growth parameters that affect crystal quality. The nozzle shape is very important in order to

obtain desired geometrical dimensions of the fiber and to control optical quality by influencing thermal gradient at the solid/liquid interface. The seed orientation affects the fibers cross-section, as illustrated in Fig. 2, by creating facets linked to crystallographic planes. Studied samples were grown along the $\langle 100 \rangle$ crystallographic axis. The growth rate was around 1 mm/min to avoid fast crystallization, which creates colored centers. Up to 1 m long Yb:YAG single-crystal fibers, with diameters from 0.4 to 3 mm, were produced. In this work, our study is focused on 1 and 0.4 mm diameter single-crystal fibers for 0.3 and 1 at% Yb:YAG.

3. Experimental characterization and discussion

3.1. Material analysis

X-ray diffraction powder analysis was performed on Yb:YAG 0.3 at% fiber. The X-ray spectra perfectly fit to the known YAG pattern. The crystal of YAG grown by μ PD was free of secondary phases or unreacted products.

3.2. Spectroscopy

Emission spectrum of the Yb:YAG fibers was obtained by exciting the sample at room temperature at 953 nm from an hydrogen cell Raman shifter (Stokes 2) pumped at 532 nm with a BM Industries pulsed frequency doubled YAG laser. The duration of the pulse was 8 ns. Detection was performed with Jobin YVON HRS2 monochromator equipped with a R1767 Hamamatsu photomultiplier. The signal was sent to a Stanford Research

boxcar averager. Its gate was 200 μ s delayed in order to remove of the spectrum of the signal of the fast laser pulse. To measure decay times, a Lecroy 9410 oscilloscope was used and detection spectral range was centered at 1030 nm. The results are shown in Fig. 3 for a 0.3 at% Yb:YAG single-crystal fiber.

Considering the emission spectrum, we observed four main peaks, at 942, 970, 1030, and 1048 nm, attributed to the ${}^2F_{7/2} \rightarrow {}^2F_{5/2}$ transition of Yb^{3+} in YAG. These results are in perfect agreement with measurements done by Wang et al. [11], where we can see proportionality between emission peaks depending on the doping concentration. Measuring the lifetime of 0.3 at% Yb:YAG fibers we observed a value of 1.06 ms, which fits with literature [11] for low Yb^{3+} concentration YAG crystals.

3.3. Surface quality

Interferometric measurements were made on two Yb:YAG single-crystal fibers of 0.4 and 1 mm diameters. We examined cylindrical surface roughnesses of 50 nm RMS (root mean square) for the 1 mm diameter fiber (Fig. 4a) and 70 nm RMS for the 0.4 mm diameter fiber (Fig. 4b). These values correspond, respectively, to $\lambda/20$ and $\lambda/15$ roughnesses, where λ is laser wavelength (1030 nm). The break of the cylindrical shape in Fig. 4a illustrates effect of faceting of the fiber that is in good agreement with Fig. 2. Fig. 4b allows us to observe growth streaks of around 10 μ m that is a result of mechanical oscillations, which occurred during the growth process, and they are more visible for small diameter crystals. As we have seen when measuring the guiding efficiency of 1 and 0.4 mm diameter fibers (cf Section 3.5), streaks do not disturb the optical guiding efficiency, which was over 95%.

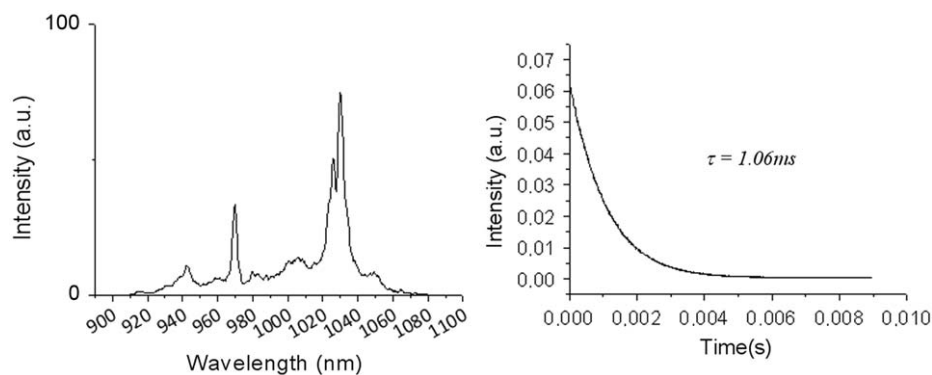


Fig. 3. Emission spectrum and lifetime measurement (made at 1030 nm) of an Yb:YAG 0.3 at% single-crystal fiber grown by μ PD.

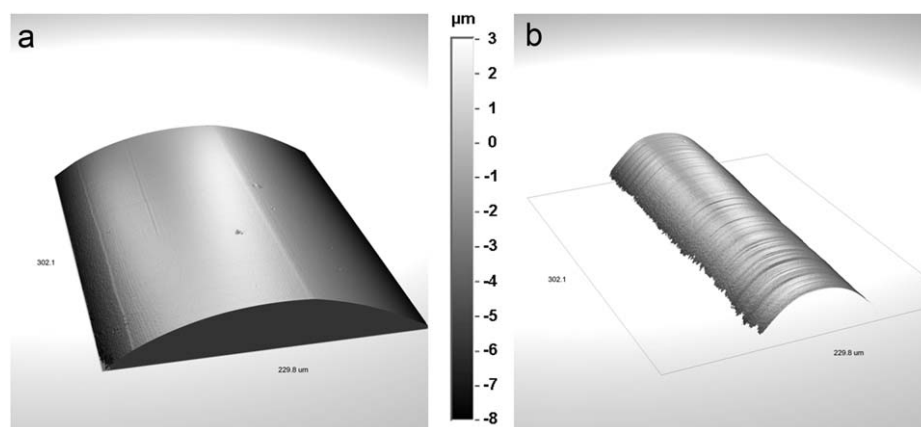


Fig. 4. Interferometric pictures of Yb:YAG single-crystal fibers grown by μ PD: (a) 1 mm diameter and (b) 0.4 mm diameter.

3.4. Segregation of Yb

Each doping ion owns its proper segregation coefficient, which determines the final repartition in the host for a given process. A heterogeneous distribution of such ions in the longitudinal or radial direction may lead to defects in the crystallographic network and non-uniform optical and spectroscopic properties of the material [9]. In our case, we studied the longitudinal and radial repartitions of the Yb³⁺ ion in the YAG host for single-crystal fibers pulled by the micro-pulling-down method.

3.4.1. Axial direction

Starting material for the growth of Yb:YAG fiber crystal ($\varnothing 1 \times 700$ mm) was 1 at% ytterbium-doped YAG. From this fiber 50 mm long samples were cut and polished on both ends to carry out optical measurements. To measure the absorption, samples were excited at 969 nm with a CW Ti:Sa laser. We obtained transmission values for each referenced sample, which lead us to the average concentration of Yb in each samples, using the absorption cross section of 0.71×10^{-20} cm² at 969 nm [12].

Fig. 5 illustrates that the ytterbium distribution in the YAG matrix was homogeneous along the Yb:YAG fiber at this relatively low level of Yb concentration.

The segregation coefficient of Yb³⁺ in YAG grown by μ PD process was 1 ± 0.1 [13], which is nearly the value of 1.08 found by Xu et al. [14] in Czochralski process. This value makes ytterbium a good doping ion for the YAG matrix as there is no variation of the doping ion concentration along the growth axis.

3.4.2. Radial direction

Radial distribution of Yb was examined using a micro-luminescence experimental setup: a 224 nm He–Ag pulsed laser, able to excite efficiently the charge transfer state of Yb³⁺ [15],

illuminates the sample through a Cassegrain microscope objective $\times 36$ with a 0.56 numerical aperture (Fig. 5). From the fiber $\varnothing 1 \times 1$ mm samples were cut and optically polished to avoid loss of signal due to scattering at the surface. The samples were placed in the focal plane of the microscope objective. The Yb³⁺ charge transfer luminescence of the sample was collected at 480 nm, corresponding to the transition from charge transfer state to the ²F_{5/2} [15], through the same microscope objective, and directed towards the collection systems by a dichroic mirror. The emitted light was then detected by a cooled PMT (Photomultiplier tube Hamamatsu R2949) in continuous wave counting mode through a monochromator set at 500 nm with a wide spectral band. In the confocal mode, the excitation beam and the luminescence passed through spatial filters in order to define a confocal box of about 1 μ m³, which was one order of magnitude better than the scan step (25 μ m for the presented images).

We observed in Fig. 5 that Yb³⁺ concentration in YAG was homogeneous all over cross-section of the fiber. The low profile slopes at the periphery of the fiber section are seen due to diffraction of the laser beam near the edge of the sample.

In conclusion, the radial and the axial distribution measurements confirm that the Yb³⁺ ion easily substitutes the yttrium in the YAG host when pulled by micro-pulling-down method with a segregation coefficient around 1. This value corresponds well to Yb segregation reported by Xu et al. [13].

3.5. Optical quality

From 70 cm long crystal 10 specimens with dimensions $\varnothing 1 \times 50$ mm were cut and polished. Those pieces were polished to finally obtain 50 mm long samples. They were first tested for transmission with a probe beam of 633 nm focused inside the fiber with a 330 μ m waist in order to avoid reaching the barrel of

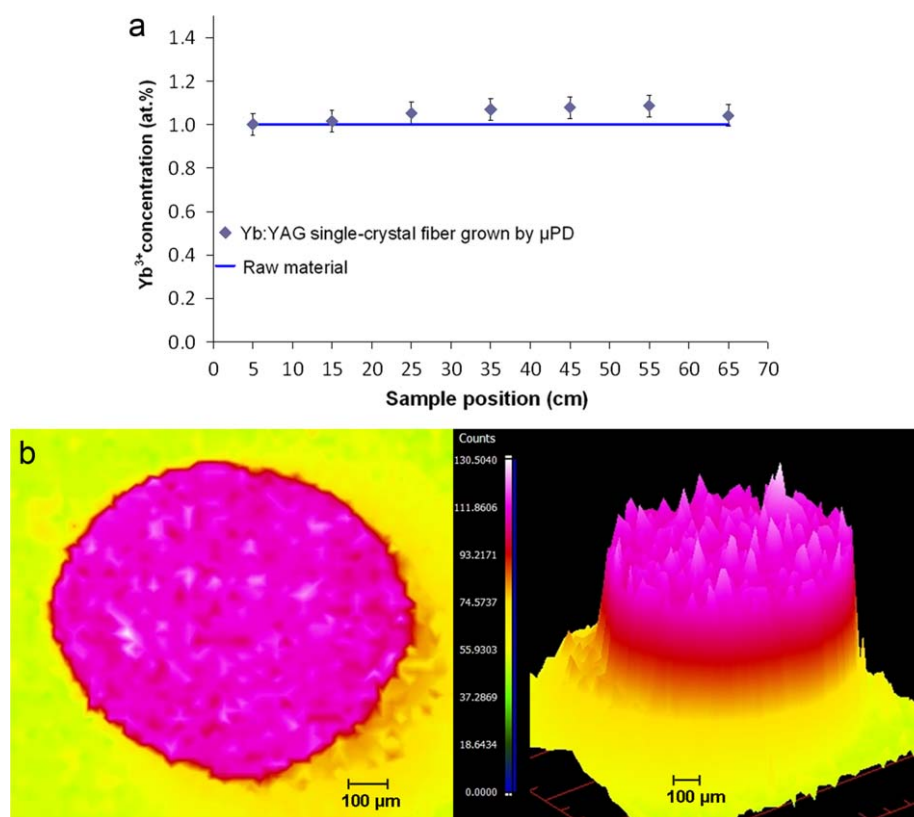


Fig. 5. Uniformity of Yb:YAG fiber crystals: (a) axial distribution of Yb and (b) radial distribution of Yb based on Yb³⁺ ions luminescence in a 1 mm diameter 1 at% Yb:YAG fiber section (clear dark=highest concentration).

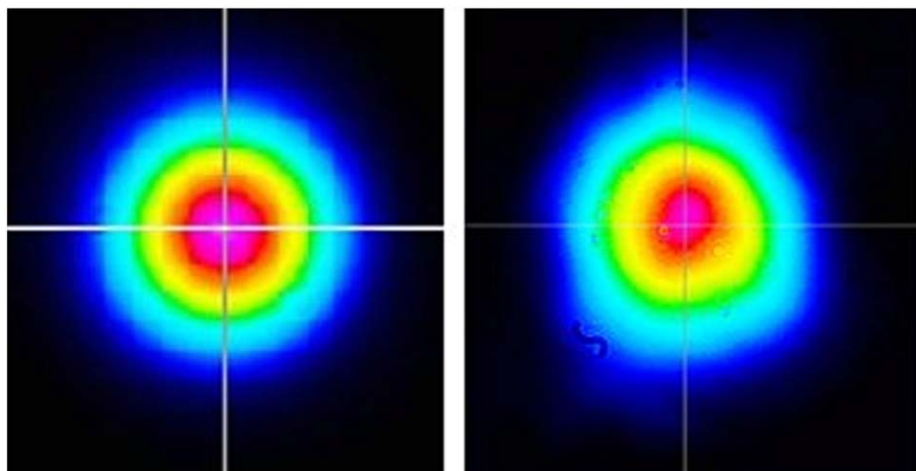


Fig. 6. Intensity profile of the 633 nm laser beam without Yb:YAG fiber (left) and passing through a 1 mm diameter, 50 mm long Yb:YAG fiber (right).

the fiber. Then we evaluated the guiding efficiency with a beam at 633 nm passing through an optical fiber with a numerical aperture of 0.22. As Yb:YAG has no absorption band at 633 nm, we observed only losses due to crystal defects within or at the surface of the fiber. Fresnel corrections were applied for YAG refractive index 1.835 at 633 nm.

This way an average transmission of 99% and a guiding efficiency of 94% were observed.

We also measured the guiding efficiency of 0.4 mm diameter 1 at% Yb:YAG fibers with the same setup. We obtained a value of 95% for our best quality samples. It has been impossible to evaluate the transmission because of the short Rayleigh length of the probe laser beam, which was not enough to avoid diffraction effect at the 0.4 mm diameter fiber extremities.

In Fig. 6, the beam spatial profiles reflect the deformation of the probe beam when passing through a $\varnothing 1 \times 50$ mm sample in transmission measurement. Gaussian mode as well as the beam circularity with an ellipticity, which was very close to 1 (0.93), was preserved. These results confirm very good optical quality of fibers grown by micro-pulling-down method, for 1 and 0.4 mm diameters.

3.6. Birefringence

Depolarization measurements were carried out on $\varnothing 1 \times 50$ mm. The experimental setup was almost the same as the one used in Section 3.5 to measure transmission. We used a polarized 633 nm laser and added an analyzer cube between the fiber and the detector with an extinction ratio angle of 90° . The aim of this measurement was to check that fibers do not affect the polarization of the laser signal, which could be explained by anisotropic defects or growth stress inducing polarization-dependent index variation.

We evaluated the error on the measurement of the depolarization coefficient to be $\pm 0.5\%$. Fig. 7 shows the curves of the transmission versus analyzer angle obtained for a 0.3 at% doped fiber. The minimum transmission value was 4.8% at 90° (close to extinction) and the maximum transmitted value was 95.9% at 0° . We defined a depolarization coefficient as the ratio of the transmitted light at 90° over the transmitted light at 0° . The induced depolarization coefficient was therefore equal to 5% ($\pm 0.5\%$). The curves obtained with and without the fiber are very close to each other showing clearly that depolarization effects are

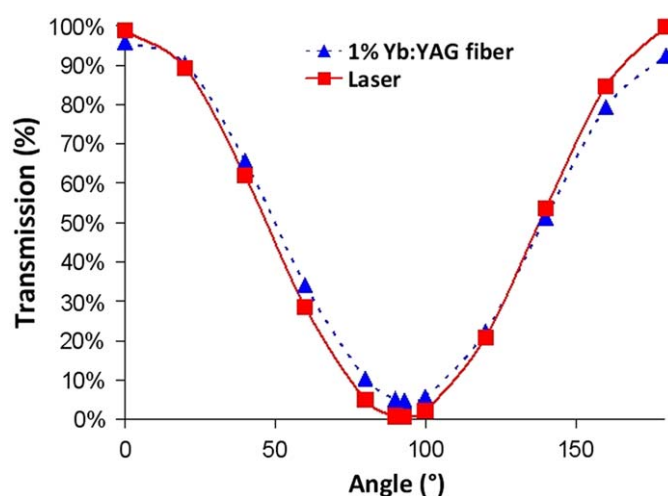


Fig. 7. Polarization curve of an Yb:YAG single-crystal sample ($\varnothing 1 \times 50$ mm) compared to laser polarization curve.

low. This experiment was conducted on other samples with similar results, and we found an average depolarization rate of 4.7%, with no values higher than 6%.

These measurements showed that our fibers have a very low depolarization rate, around 5%, which provides very good optical quality. As a consequence, the quality of the laser signal should not be altered given the very low intrinsic birefringence of these fibers.

3.7. Laser experiments

1 at% Yb:YAG fibers, 1 and 0.4 mm wide and 50 mm long were AR coated at 940 and 1030 nm at both ends. They were longitudinally pumped by a fiber-coupled laser diode. The pump power at 940 nm was injected inside the fibers, thanks to two doublets. The maximum pump power was 200 W. Laser emission was achieved inside the two mirrors cavity surrounding the fibers. The laser mode was not guided inside the fiber and imposed by the cavity mirrors. The output mirror had a curvature radius of 100 mm and a transmission of 40% at 1030 nm for the 1 mm diameter fibers, and 80% for the 0.4 mm

diameter crystal fibers. Fibers were placed between two copper plates with thermal grease to ensure a simple but sufficient thermal contact. The lower copper plate was placed on a water cooling system.

The obtained laser efficiencies are plotted in Fig. 8 for both diameters. Considering the 1 mm diameter sample, we achieved a maximum continuous wave output power of 50 W with a M^2 quality factor of 2.2 for an incident pump power of 180 W. This leads to a 35% slope efficiency obtained for the first time with a 1 at% Yb^{3+} -doped YAG single crystal grown by the micro-pulling-down technology. With 0.4 mm diameter samples, we obtained an output power of 28 W for 100 W of incident pump power. For this experiment, compared to 1 mm diameter fibers, a different cavity design in which both pump and laser signals were guided was used. Therefore, a high number of transversal modes may oscillate in the cavity. As a result, emission was highly multimode ($M^2 > 10$). We limited the pump power to 100 W because the laser cavity was very sensitive to thermal lensing effects inside the crystal fiber at such high pump powers.

These preliminary results are not optimized yet because of the multimode output and of the strong clipping losses experienced by the laser beam when propagating within the fiber. Nevertheless, it demonstrated the high crystalline and optical quality of the 0.4 mm fibers. In future works, we will design a specific laser cavity in which the laser beam could remain unguided in order to limit the diffraction losses at the fiber end faces and thus to improve the beam quality and laser efficiency.

4. Conclusion

Ytterbium-doped YAG single-crystal fibers with high quality were successfully grown by the micro-pulling-down method for the first time to the best of our knowledge. We obtained 70 cm long transparent fibers with regular diameters of 1 and 0.4 mm. Growth parameters were optimized to obtain high-quality fibers characterized by a low surface roughness (less than $\lambda/10$) and very good optical characteristics. We measured up to 99% in transmission mode and measured a guiding efficiency around 95% for both diameters without any additional polishing on the barrel surface. The segregation coefficient of Yb was close to 1 and that resulted in uniform distribution of Yb in both radial and axial directions. Fibers were free of defects, which allowed preserving the Gaussian mode of the laser signal and its polarization. Laser oscillation in CW operation was demonstrated with 1 at% Yb^{3+} -doped fibers with more than 35% efficiency for both diameters. For 50 mm long fibers laser powers of 28 and 50 W at 1030 nm were achieved from 0.4 and 1 mm diameters, respectively. These results represent, to our knowledge, the highest laser powers ever achieved with directly grown single-crystal fibers.

Acknowledgments

The microluminescence measurements were performed in the Center for Nano-Optics (NanOptec), Lyon. This work has been supported by the Agence Nationale de la Recherche within the project Idealaser under contract no. ANR-06-BLAN-0364.

References

- [1] D. Sangla, N. Aubry, J. Didierjean, D. Perrodin, F. Balembois, K. Lebbou, A. Brenier, P. Georges, J.M. Fourmigue, O. Tillement. Diode-pumped laser with Yb:YAG single-crystal fiber grown by the micro-pulling down technique, *Solid State Lasers XVIII: Technology and Devices*, 2009, SPIE, pp. 71930L-8.
- [2] J. Didierjean, M. Castaing, F. Balembois, P. Georges, D. Perrodin, J.M. Fourmigue, K. Lebbou, A. Brenier, O. Tillement, High-power laser with Nd:YAG single-crystal fiber grown by the micro-pulling-down technique, *Optics Letters* 31 (23) (2006) 3468–3470.
- [3] C.hen-H.ung Huang, Jyh-Chen Chen, Nd: YVO₄ single crystal fiber growth by the LHPG method, *Journal of Crystal Growth* 229 (1-4) (2001) 184–187.
- [4] Y. Hou, N. Quan, X. Chen, R. Wang, H. Zhong, Growth of Lithium Niobate Single Crystal Fiber by an Edge-defined Film-fed Growth Method, vol., 26, 1991, pp. 395–399.
- [5] T. Fukuda, V.I. Chani, *Shaped Crystals Growth by Micro-pulling-down Technique*, 2007.
- [6] D. Sangla, N. Aubry, J. Didierjean, D. Perrodin, F. Balembois, K. Lebbou, A. Brenier, P. Georges, J.M. Fourmigue, O. Tillement, High-power laser with Nd:YAG single-crystal fiber grown by micro-pulling down technique, *Solid State Lasers XVII: Technology and Devices*, SPIE, San Jose, CA, USA, 2008 pp. 68710X–68711X.
- [7] D. Sangla, N. Aubry, J. Didierjean, D. Perrodin, F. Balembois, K. Lebbou, A. Brenier, P. Georges, J. M. Fourmigue, O. Tillement, First demonstration of laser emission from an Yb:YAG single crystal fiber grown by the micro-pulling down technique, *Conference on Lasers and Electro-Optics/Quantum Electronics and Laser Science Conference and Photonic Applications Systems Technologies*, Optical Society of America, 2008, p. CThFF4.
- [8] D. Sangla, N. Aubry, J. Didierjean, D. Perrodin, F. Balembois, K. Lebbou, A. Brenier, P. Georges, J.M. Fourmigue, O. Tillement, Diode-pumped laser with Yb:YAG single-crystal fiber grown by the micro-pulling-down technique, *Applied Physics B* 94 (2) (2008) 203–207.
- [9] L. Braescu, T. Duffar, Effect of buoyancy and Marangoni forces on the dopant distribution in a single crystal fiber grown from the melt by edge-defined film-fed growth (EFG) method, *Journal of Crystal Growth* 310 (2) (2008) 484–489.
- [10] Y. Peizhi, D. Peizhen, Y. Zhiwen, T. Yulian, The growth defects in Czochralski-grown Yb: YAG crystal, *Journal of Crystal Growth* 218 (1) (2000) 87–92.
- [11] X. Wang, X. Xua, X. Zenga, Z. Zhaoa, B. Jiang, X. Hea, J. Xua, Effects of Yb concentration on the spectroscopic properties of Yb: Y₃Al₅O₁₂, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 63 (1) (2006) 49–54.

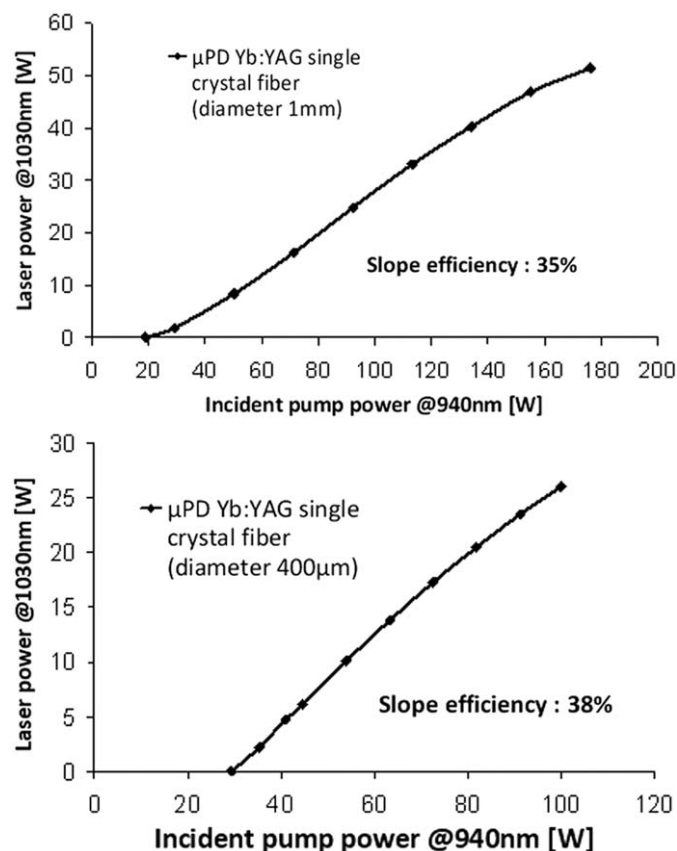


Fig. 8. Laser efficiency in CW operation at 1030 nm under 940 nm pump power of 1 mm diameter Yb:YAG fiber (above) and of 0.4 mm diameter Yb:YAG fiber (below).

- [12] Laura D. Deloach, Stephen A. Payne, L.L. Chase, Larry K. Smith, Wayne L. Kway, William F. Krupke, Evaluation of absorption and emission properties of Yb doped crystals for laser applications, *IEEE Journal of Quantum Electronics* 29 (4) (1993) 1179–1191.
- [13] X. Xu, Z. Zhao, J. Xu, P. Deng, Distribution of ytterbium in Yb:YAG crystals and lattice parameters of the crystals, *Journal of Crystal Growth* 255 (3–4) (2003) 338–341.
- [14] X. Xu, Z. Zhao, P.X. Song, J. Xu, P. Deng, Growth of high-quality single crystal of 50 at.% Yb:YAG and its spectral properties, *Journal of Alloys and Compounds* 364 (1–2) (2004) 311–314.
- [15] N. Guerassimova, N. Garnier, C. Dujardin, A.G. Petrosyan, C. Pedrini, X-ray excited charge transfer luminescence of ytterbium-containing aluminium garnets, *Chemical Physics Letters* 339 (3–4) (2001) 197–202.

Evidence of the inhomogeneous Ce³⁺ distribution across grain boundaries in transparent polycrystalline Ce³⁺-doped (Gd,Y)₃Al₅O₁₂ garnet optical ceramics

Wei Zhao^{1,3}, Cedric Mancini¹, David Amans¹, Georges Boulon^{1,5}

¹Physico Chimie des Matériaux Luminescents (LPCML), Université de Lyon, Université Claude Bernard/Lyon 1, UMR 5620 CNRS, La Doua, Villeurbanne 69622, France.

Thierry Epicier²

²Matériaux, Ingénierie et Sciences (MATEIS), UMR 5510 CNRS, Université de Lyon, INSA-Lyon, 7 avenue Jean Capelle, 69621 Villeurbanne, France

Yin Min³

³University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui, 230026, China

Hideki Yagi⁴, Takagimi Yanagitani⁴

⁴Takuma Works, Konoshima Chemical Co. Ltd., 80 Kouda, Takuma, Mitoyo, Japan

Takayuki Yanagida⁴, Akira Yoshikawa⁵

⁵IMRAM, Tohoku University, 2-1-1, Katahira, Sendai 980-8577, Japan

**Corresponding author: georges.boulon@pcml.univ-lyon1.fr*

Abstract

This paper characterizes the inhomogeneous rare earth activator distribution across grain boundaries in transparent rare earth -doped optical ceramics. Ce³⁺ has been selected due to its high intensity fluorescence in visible range under blue or UV excitations, especially in (Gd,Y)₃Al₅O₁₂ disordered garnet ceramic for scintillator application. Optical spectroscopy and visualization of grains and grain boundaries based on spatially resolved techniques as Imaging Confocal Microscopy and Transmission Electronic Microscopy have been used for 0.5%Ce³⁺-doped (Gd,Y)₃Al₅O₁₂ ceramic. A strong Ce³⁺ segregation and spatial distribution between grains and grain boundaries were observed.

1. Introduction

Research on advanced optical materials for a large variety of applications is always increasing. As an example, we can note high progress in solid-state laser sources like laser-diode (LD) - pumped solid-state lasers (DPSSL). This includes development of new materials and high-power laser diode that led to high-power and tunable solid-state lasers. A wide variety of materials has been studied to develop more efficient and high power microchip lasers¹⁾. In end-pumping schemes, in particular, materials with a short absorption length for the LD pump beam are strongly desired for highly efficient operations because of the excellent match between the mode and pump beam profiles. The crystals with high Nd concentrations such as $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$, $\text{LiNdP}_4\text{O}_{12}$ (LNP), and $\text{NdAl}_3(\text{BO}_3)\text{O}_4$ are also desirable. However, growth of these crystals is not easy.

Cubic crystals are well studied. When looking at the literature for actual applications, we note importance of cubic garnet crystals. The dodecahedral (Y^{3+}), octahedral (Al^{3+}) and tetrahedral (Al^{3+}) sites of the garnet structure are considered as a reservoir for many activators. Ce^{3+} , Nd^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} , and Yb^{3+} rare earth ions fit well to the dodecahedral sites, transition metal ions like Cr^{3+} to the octahedral sites, and Cr^{4+} to the tetrahedral sites. Among garnet crystals, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) host is the most known. It is produced commercially by the Czochralski method. However, in the case of the most used Nd^{3+} :YAG laser crystal, the Nd^{3+} concentration that affects the performance in laser applications, is strongly limited to 0.2–1.4 Nd^{3+} at.% as a result of the segregation¹⁾. Consequently, the technique of sintering monocrystalline grains to large optically transparent ceramics was developed. Ceramics have advantages in their sizes, mechanical strengths and manufacturing costs. New transparent optical materials, which cannot be grown as single crystals, may be also produced, because the laser sintering method is applicable at high-temperatures (2000 K). Ikesue et al^{2,3)} first demonstrated the possibility of fabricating transparent Nd^{3+} :YAG ceramics of sufficient quality for solid-state lasers with reasonable efficiency. More recently, a number of studies have shown that transparent polycrystalline Nd^{3+} :YAG is equivalent or better than single crystals grown by the Czochralski method⁴⁻⁶⁾. In the polycrystalline Nd^{3+} :YAG ceramics, Nd^{3+} doping concentration can be increased to as much as 9 at.%. Such high concentrations of Nd^{3+} ions in the YAG ceramics has been successfully attained to overcome the short absorption length in Nd^{3+} :YAG single crystals. Thus, 2.3 times higher output power than that of 0.9 at. % Nd^{3+} :YAG single crystal laser has been reported in a 3.4 at. % Nd^{3+} :YAG ceramic laser⁷⁾, thus providing the possibility to develop more efficient and higher power microchip lasers. Systematic studies of Nd^{3+} :YAG ceramic lasers for different doping levels such as fabrication process, optical properties and thermal properties have been reported^{2-3,8-10)}. It has been shown that if concentration of Nd^{3+} ions is higher than 4 at. %, it is difficult to keep large grain size, although the thermal conductivity is unchanged. Then, the number of grain boundaries will increase within the same path length and the cavity loss increases accordingly. Although high laser efficiencies have been demonstrated, one limitation seems to exist due to Nd^{3+} segregation at grain boundaries in transparent Nd^{3+} :YAG ceramics lasers¹¹⁾. Any development of laser ceramics means to know more about Nd^{3+} segregation or rare earth activator segregation.

The second important application within this scientific area is the development of inorganic crystals for scintillators which are playing a major role in many fields of radiation detection, including medical imaging, astrophysics, and exploring resources like oil¹²⁾. Garnet crystals like Ce^{3+} -doped YAG and the higher density analog Ce^{3+} -doped LuAG are also proposed as fast and efficient scintillator materials. In fact, Ce^{3+} -doped YAG ceramic

scintillators have already been manufactured, and their gamma-ray responses evaluated¹³⁾ as well as temperature dependences as a scintillator¹⁴⁾.

The third recent application of Ce³⁺-doped YAG luminescence to be mentioned is the use under single-crystalline disks to monitor and control the dose of VUV radiation in wafer steppers.

Another application of Ce³⁺-doped YAG crystals has received renewed interest related to their use as colour converters in (In,Ga)N-based phosphor-converted LEDs (pc-LEDs). At present, Ce³⁺-doped YAG is the most widely applied phosphor in white light LEDs. Part of the blue light from the (In,Ga)N LED is absorbed by a thin layer of Ce³⁺-doped YAG and then it is converted into yellow light. The combination of blue and yellow gives a bright white light source with an overall energy efficiency that is approaching that of the compact fluorescent lamp¹⁵⁾. Lastly, active-tip based near-field optics are realized by coating a standard tips with Ce³⁺-doped YAG particles¹⁶⁾.

Considering such development of new Ce³⁺-doped crystals, there is also a need to know if Ce³⁺-doped ceramics would provide better optical performances. Among parameters influencing efficiency, especially Ce³⁺ ions distribution is important for quenching processes. Therefore, we should understand Ce³⁺ homogeneous distribution inside grains and across grain boundaries.

In this study, we report properties of Ce³⁺-doped (Gd,Y)₃Al₅O₁₂, namely Ce³⁺-doped GYAG, instead of Ce³⁺-doped YAG, in which heavy Gd³⁺ ions allow to achieve a higher stopping power to gamma-rays¹²⁾. Ce³⁺ has been selected due to its high intensity of fluorescence in visible range under blue or UV excitations, by using complementary tools as Optical Spectroscopy, Imaging Confocal Microscopy and Transmission Electronic Microscopy.

2. Experimental procedure

2.1. Sintering processes of Ce³⁺-doped (Gd,Y)₃Al₅O₁₂ garnet ceramic

The ceramic sample has been sintered by Takuma Works, Konoshima Chemical Co. Ltd. in Japan¹²⁾. Aqueous solutions of aluminium, gadolinium, yttrium, and cerium chlorides were mixed together. The mixed aqueous solution was added drop wise and mixed with aqueous solution of ammonium hydro-carbonate. Thereafter steps of filtration and washing with water were repeated several times, and the obtained powder material was dried for two days at 120 °C in an oven. The obtained precursor consists of yttrium, gadolinium, aluminium, and cerium hydrates, i.e. Y(OH)₃, Gd(OH)₃, Al(OH)₃, Ce(OH)₃ and corresponding carbonates (Y(CO₃)₃, Gd(CO₃)₃, Al(CO₃)₃, Ce(CO₃)₃). This precursor was calcinated at approximately 1200 °C to produce Ce:(Gd,Y)₃Al₅O₁₂ oxide powder, with an average particle diameter of about 200 nm. The powder was ball-milled with solvent, binder and dispersion medium, and mixed for 24 h. The milled slurry was put into a gypsum mold and dried to obtain a desired form. By slip casting forming method, high density and uniform green body was obtained. After removing the organic components by calcinations, the materials were sintered under vacuum at 1700 C for 20 h. After annealing, highly transparent Ce³⁺-doped GYAG ceramic samples were obtained.

Figure 1 shows photographs of the 0.5mol% Ce³⁺-doped YAG and 0.5mol% Ce³⁺-doped GYAG ceramics which have been initially manufactured as scintillators. Two samples of 0.5mol% Ce³⁺-doped GYAG has been synthesized with different sizes. Only the sample on the right side, 15mm in diameter and 2mm in thickness, which was obtained by annealing process, has been studied in this paper. For TEM and ICM measurements, the sample was polished by ion beam polishing machine to have a thin disk shape with a small hole and thinnest area in the center. The average thickness was about 80µm.

2.2. Optical measurements

Absorption spectra were measured with a Lambda 900 spectrophotometer equipped with a continuous flow helium refrigerator. The emission spectrum was obtained by using a 150-W Xe lamp as the excitation source. The excitation was adjusted at 340 nm (resolution 2 nm) with a Jobin Yvon GEMINI double monochromator. Light was collected with an optical fiber coupled to a Jobin Yvon TRIAX320 monochromator and a CCD camera. The spectral resolution was 2 nm. A low-pass filter with a cut-off wavelength at 385 nm was added to avoid the second-order diffracted light of the monochromator. The spectrum was corrected from the spectral response of the set-up.

2.3. Imaging Confocal Microscopy (ICM)

The imaging was carried out on a micro-luminescence experimental setup. A 473 nm laser diode, with a TEM₀₀ gaussian beam, shined the sample through a microscope objective x100 with 0.9 numerical aperture. The sample was placed in the focal plane of the microscope objective. The luminescence of the sample was collected through the same microscope objective and directed towards the collection systems by a dichroic mirror. Finally edge filters (488nm) removed the residual light coming from the laser. The images were obtained in a standard mode and a confocal mode. In the first one, a lens was placed upstream of the objective and allows the lighting of a large area on the sample. The image was then formed on a camera Pike F-421B with a spectral sensitivity from 350 nm to 1000 nm. The image was corrected from the spatial distribution of the shining intensity. The maximum image size was 67.6 μm times 67.6 μm , with 2048x2048 pixels. The spatial resolution allowed observing of a periodic feature formed from luminescent lines of 200 nm wide each one spaced of 200 nm. In the confocal mode, the excitation beam and the luminescence passed through spatial filters in order to define two focal boxes, of excitation and collection respectively. The sample was moved by a mechanical stage with a minimum step of 200nm. The spatial resolution reached was about 500 nm (FWHM obtained for a single particle). The luminescence radiation was sent through a monochromator towards a photomultiplier used in photon counting mode. It was thus possible to choose the wavelength of collection. The cerium emission is a broad band. We have chosen to collect light at 550nm with a 10nm spectral resolution in order to maximize the amount of light collected.

2.4. Transmission Electron Microscopy (TEM)

TEM experiments were conducted on thin foils classically prepared by ion beam thinning (PIPS Gatan), using a JEOL2010F field emission gun transmission electron microscope operating at 200 kV. The microscope was fitted with an Oxford EDX (energy dispersive X-ray) analyser which was used for all elemental chemical analysis. The probe used for these measurements was about 500 nm in diameter for average values and mainly 2.4 nm (Full-Width at Half-Maximum) for local analysis, and down to 1 nm for measurements at or near grain-boundaries. In the later cases, counting times were about 30 s.

3. Results and discussion

3.1. Assignment of the absorption and emission transitions

The normalized room temperature (RT) absorption (optical density) and emission spectra of the 0.5mol% Ce³⁺-doped GYAG sample which had the average thickness of 80µm are depicted in Figure 2. In the absorption spectra, the three bands at around 464, 340 and 230 nm are assigned to transitions to the three lowest crystal field levels on the five expected levels of Ce³⁺ ions in D₂ symmetry. The absorption lines at 275nm are due to Gd³⁺ excited states in the garnet host. The weak transmission of 30% measured in the range of transparency of the sample, from red to infrared, is caused by the diffusion on the surface roughness. It is not representative of the excellent transmission of the bulk samples as shown in Figure 1. For the present analysis, we have chosen to excite into 340 nm, the second Ce³⁺ energy level, to avoid any overlapping between the excitation into the first absorption 5d band at 464 nm and the broad emission spectrum from blue to red ranges.

The maximum of the corrected emission spectrum was observed at 576nm, at much longer wavelength than that for Ce³⁺-doped YAG: 536 nm for 0.033% and 0.33% Ce³⁺, 546 nm for 1% Ce³⁺ and 558 nm for 3.33% Ce³⁺, respectively¹⁵⁾. The emission is ascribed to the well-known 5d¹ → ²F_{5/2} and 5d¹ → ²F_{7/2} double band structure of the Ce³⁺ ions split here by 1870 cm⁻¹, which of the corrected spectrum is resolved in Figure 2. The flat shape of the broad band around the maximum reflects the two broad bands, which should be assigned to the transitions mentioned above. In addition, especially in such GYAG garnet, the emission bands are thought to be due to different Ce³⁺ sites in the garnet arising from the dodecahedral site disorder between Gd³⁺ and Y³⁺. Thus, the broadening is enhanced in comparison with YAG or GGG crystals. Another known effect occurs in the interpretation of the emission spectrum, by the self-trapping mechanism or radiative energy transfer leading to re-absorption of the high-energy part of the emission spectrum and the low-energy part of the absorption spectrum of the first 5d broad band in the blue range. Consequently, as would be expected on structural grounds, the absorption and luminescence spectra of Ce³⁺ ions are the superposition of the spectra of many optical centers and are characterized by significant inhomogeneous broadening.

As we shall demonstrate it, among different samples of rare earth-doped ceramics which are under analysis, allowed transitions of Ce³⁺ ions in visible region were easily detected by sensitive photomultipliers. This phenomenon was very useful to probe the distribution of Ce³⁺ ions between grains and grain boundaries inside the ceramic.

3.2. Characterization of the Ce³⁺ distribution by using imaging techniques

Visualization of grains and grain boundaries based on spatially resolved techniques can be seen both in Figures 3 by applying Imaging Confocal Microscopy and from Figure 4 to Figure 9 by applying Transmission Electronic Microscopy.

Figure 3 (a) shows the luminescence image (standard mode) of the grains in the thin sample. We can clearly see the Ce³⁺ luminescence mainly in the grain boundaries. In Figure 3 (b) the intensity dependence of the Ce³⁺ luminescence imaging signal through one line clearly establishes the increasing of the luminescence in the grain boundaries. Indeed, in the confocal mode one lights and one observes a very localized area, called focal box, which eliminates the artifacts related to the diffusion from the light which can appear in the standard mode, as observed in the bottom right corner rectangle area of Figure 3 (a). If we assume that the Ce³⁺ luminescence intensity in the ceramic sample is proportional to the population of Ce³⁺ ions at relatively low concentration, then we can make a conclusion about clear trend of increasing spatial inhomogeneity in Ce³⁺ concentration between grains and grain boundaries with much higher concentration in the grain boundaries. The change in the light intensity observed in confocal mode, roughly 4% in photon counting mode, does not seem important. However, in confocal measurement, the luminescence signal from a heavily doped area is diluted in the

whole focal box. In this Figure, the image has been convoluted by the point spread function of the confocal set-up.

Some grain orientation can be noted in Figure 3 (a). Considering the polishing process and the optical structure of the ICM setup, some explanation for this orientation can be made. The sample used for the measurements was not flat because it was polished by two beams on top and bottom sides of it. Consequently, there was a small slope along the surface, which causes projection of one direction combined with the optical structure of ICM experiments. This special orientation of the grain shapes can be attributed to this kind of projection. As the grain boundaries are much thinner than the diameter of the focal box, the luminescence image contrast is flattened. In order to improve the spatial segregation characteristic, we have used the EDX measurement in a TEM, which is more resolved system.

Examples of TEM images are presented in Figure 4 (a, b) and more precisely around grain boundaries in Figure 6 (a,b). Results of EDX analysis are shown in Figures 5 for the global chemical analysis and in Figure 7 for comparison of the Ce^{3+} evolution around the grain boundary in Figure 6 (a). The most remarkable observation is considerable variation of the Ce^{3+} concentration in the grains and in the grain-boundaries as it is shown in Tables 1 and 2. Like in Confocal Microscopy, a clear tendency of higher Ce^{3+} concentration in the grain boundaries is definitely evidenced by EDX. Number of grain-boundaries have been simultaneously studied by EDX and HRTEM imaging, and two examples are presented here for illustration. The EDX analysis of grain-boundary shown in figure 6 (a) is presented in figure 7 and Table 1. Table 2 presents similar results for figure 6 (b). It gives higher Ce^{3+} concentration of 0.6% and 0.5% in the grain boundaries compared with that of the grains in Figure 6 (a,b). In all cases, the fitted curves in Figure 7 are the EDX spectrum calculated from internal standards, according to the measured element concentrations. Note that a minor quantity of unexpected vanadium, less than 0.1 at. %, was frequently observed as a result of an impurity of the alumina raw material.

Under the experimental conditions used for such analysis, as nanometric probe size and careful orientation of the grain-boundaries with respect to the detector, we can estimate accuracy better than 0.1at. % for all EDX analysis. According to all results reported here, it is reasonable to assume that the Ce^{3+} content is roughly constant within different grains. The scheme in Figure 8 illustrates statistical Ce^{3+} concentration measurements performed for several grains. It shows that any Ce^{3+} variations within the grains remain less than about 40 % around the mean value, while the Ce^{3+} content at the grain boundary on the left side is in average 500 % greater than that of mean grain value. Then, depending on the grain boundary under consideration in the two analyzed cases and the illustration in Figure 8, the dispersion of concentration values are clearly demonstrated in Tables 1 and 2 not only for Ce^{3+} ions but also for Y^{3+} and Gd^{3+} ions.

To summarize, whatever the technique used, we observed coherent data with Ce^{3+} segregation and spatial concentration variations, mainly in the grain boundaries. Transmission electron microscopy allowed us to get quantitative data as compared to Confocal Microscopy. These observations are in agreement with two recent reports. The first one reported on microstructuration induced differences in the thermo-optical and luminescence properties as seen in Nd^{3+} :YAG fine grain ceramics and crystals. It has been shown that grain boundary diffusion in the presence of impurities involves a complex interplay between grain boundary and bulk regions that is dictated, at least in part, by the impurity concentration¹⁷⁾. The second report was connected with the role of segregating impurities in grain-boundary diffusion in which the results are interpreted in the variation of the grain-boundary diffusivity in un-doped and doped ceramic oxides. Slower diffusion in doped ceramics is the result from segregation of the impurity concentration in the grain boundaries^{10,17)}.

Another interesting feature in our observation can be enhanced from Figure 3 and Figure 4. The grains are relatively large: about $5 \times 30 \mu\text{m}$. Under 473nm laser excitation, a relatively wide luminescence area is observed in Figure 3, where Ce^{3+} ions are present. We can assign the luminescence and dark areas to the inhomogeneous dispersion in the grain boundaries and inside the grains. Consequently, improvement of the optical properties in more uniform Ce^{3+} distribution should be reached with much smaller grains, rather of few μm sizes than higher, to coincide with only the luminescence area. The same conclusion has already been proposed in Nd^{3+} -doped YAG ceramics¹¹⁾. Indeed, we can expect much more homogeneous Ce^{3+} population in ceramics with higher concentration than 0.5at%, as it has been especially selected here.

4. Conclusion

Transparent polycrystalline ceramic used as optical materials can offer numerous advantages over single crystals. They show the ability to engineer profiles and structures before sintering and faster production times. The improvement of their optical properties stimulates the research of new materials in relationship for laser, scintillator and luminophore applications. In this work, we have presented our new and successful approach in characterizing optical ceramics by combining both, optical spectroscopy and two spatially resolved techniques, as imaging confocal microscopy and transmission electronic microscopy. As a probe for this approach, we have selected 0.5% Ce^{3+} -doped $(\text{Gd}, \text{Y})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ garnet optical ceramic for scintillator application. The pump wavelengths and the high intensity of yellow fluorescence were especially well adapted to the new imaging confocal microscopy setup. In the analyzed sample of low Ce^{3+} concentration, we have visualized strong Ce^{3+} segregation and spatial variations between grains and grain boundaries. This has been confirmed by quantitative data of TEM microscopy. This example of the analysis of Ce^{3+} -doped $(\text{Gd}, \text{Y})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ garnet optical ceramics by applying three simultaneous complementary techniques, is a clear evidence of the inhomogeneous Ce^{3+} distribution across grain and grain boundaries in optical ceramics.

At last, we mention that the present ceramic sample has been practically utilized as a scintillator in spite of large inhomogeneity of Ce^{3+} ions distribution (low concentration in the grain and high concentration within the grain boundary). The interesting property of Ce^{3+} -doped $(\text{Gd}, \text{Y})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ garnet is its red scintillation. At present, almost all scintillators emit at the blue wavelength, because it is suitable for PMT detection. Red wavelength range emission opens a possibility to develop radiation detectors using a combination of optimized ceramic-based red emitting scintillators and Si semiconductors. This shows high quantum efficiency ($\sim 90\%$), providing a better energy resolution than PMT's.

Acknowledgements:

Warm thanks are to the "NanOpTec" center and the laboratory "Physico Chimie des Matériaux Luminescents", UMR 5620 CNRS, UCBLyon1 for access to the optical spectroscopy and the imaging confocal microscopy facilities. Authors are also grateful to the CLYM (Centre Lyonnais de Microscopie) and the laboratory "Matériaux, Ingénierie et Sciences (MATEIS)", CNRS UMR 5510, Université de Lyon, INSA-Lyon for the access to the transmission electron microscope.

We also thank the China Scholarship Council (CSC) and University of Science and Technology of China (USTC) for the scholarship supporting one of the authors (w.z) for working in the laboratory "Physico Chimie des Matériaux Luminescents", UMR 5620 CNRS, UCBLyon1

References

- [1] Ryoji Kawai*, Yoshihiko Miyasaka, Kenju Otsuka, Takayuki Ohtomo, Tatsuro Narita Jing-Yuan Ko, Ichiro Shoji and Takunori Taira *OPTICS EXPRESS* 12 (2004) No.10 2293
- [2] A. Ikesue, I. Furusato, and K. Kamata, *J. Am. Ceram. Soc.* 78 (1995) 225-228
- [3] A. Ikesue, T. Kinoshita, K. Kamata, and K. Yoshida, *J. Am. Ceram. Soc.* 78 (1995), 1033-1040
- [4] J. R. Lu, K. Ueda, H. Yagi, T. Yanagitani, T. Akiyama, and A. A. Kaminskii, *J. Alloys Comp.*, 341 [1, 2] (2002) 220–5
- [5] Y. Rabinovitch, D. Tetard, M. D. Faucher, and M. Pham-Thi, *Opt. Mater.*, 24 [1, 2] (2003) 345–51
- [6] M. Dubinskiy, L. D. Merkle, J. R. Goff, G. J. Quarles, V. K. Castillo, K. L. Schepler, D. Zelmon, S. Guha, L. P. Gonzalez, M. R. Rickey, J. J. Lee, S. M. Hegde, J. Q. Dumm, G. L. Messing, and S.-H. Lee, (2005) *SPIE-5792*, 1–9
- [7] I. Shoji, S. Kurimura, Y. Sato, T. Taira, A. Ikesue, and K. Yoshida, *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) 939-941.
- [8] I. Shoji, Y. Sato, S. Kurimura, V. Lupei, T. Taira, A. Ikesue, and K. Yoshida, *Opt. Lett.* 27 (2002) 234-236.
- [9] T. Taira, A. Ikesue, and K. Yoshida, “Diode-pumped Nd:YAG ceramic lasers,” (1998) *OSA TOPS* 19, 430-432.
- [10] Mariola O. Ramirez, Jeffrey Wisdom, Haifeng Li, Yan Lin Aung, Joseph Stitt, Gary L. Messing, V. Dierolf, Zhiwen Liu, Akio Ikesue, Robert L. Byer and Venkatraman Gopalan, *OPTICS EXPRESS* Vol. 16 (2008), No.9 5965
- [11] Takayuki Yanagida, Takeshi Itoh, Hiromitsu Takahashi, Shinya Hirakuri, Motohide Kokubun, Kazuo Makishima, Mistuhiro Sato, Teruaki Enoto, Takagimi Yanagitani, Hideki Yagi, Takashi Shigetad and Takashi Ito, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 21 (2007) 23-26
- [12] T. Yanagida, et al., *IEEE Trans. Nucl. Sci.* NS-52 (5) (2005) part 3 1836
- [13] H. Takahashi, T. Yanagida, et al., *IEEE Trans. Nucl. Sci.* 53 (2006) 2404
- [14] Volker Bachmann, Cees Ronda and Andries Meijerink, *Chem. Mater.*, 21 (10) (2009) 2077–2084
- [15] A. Cuche, B. Masenelli, G. Ledoux, D. Amans, C. Dujardin, Y. Sonnefraud, P. Mélinon and S. Huant, *Nanotechnology* 20 (2009) 015603.
- [16] C. Jacinto, A. Benayas, T. Catunda, J. García-Solé, A. A. Kaminskii, and D. Jaque *J. Chem. Phys.* 129 (2008) 104705
- [17] P. Kansuwan, J. M. Rickman, *J. Chem. Phys.* 126 (2007) 094707

List of captions

Fig.1. View of the three ceramics specimens. From left to right: one sample of 0.5%Ce³⁺-doped YAG and two samples of 0.5%Ce³⁺-doped GYAG. In this work, only GYAG specimens have been analyzed.

Figure 2 : Absorption and emission spectra for 0.5%Ce³⁺-doped GYAG ceramic at room temperature. The curve at the left side shows the absorption spectrum. The three broad bands belong to the Ce³⁺ 4f-5d configuration and the line at 275 nm belongs to the Gd³⁺ 4f configuration. The curve at the right side is the emission spectrum. 5d¹ → ²F_{5/2} and 5d¹ → ²F_{7/2} double band structure of the Ce³⁺ emission is not resolved due to a significant inhomogeneous broadening of Ce³⁺ ions in both Y³⁺ and Gd³⁺ sites of the disordered garnet. The position of 5d¹ → ²F_{5/2} and 5d¹ → ²F_{7/2} transitions were shown by dashed lines

Fig.3. Imaging Confocal Microscopy measurements on the 0.5%Ce³⁺-doped GYAG ceramic sample. (a) Micro-luminescence image (standard mode). The grey scale is chosen in order to emphasize contrast. The dark areas correspond to 92% of the average signal, but the white

areas correspond to 112% of the average signal. The dark dots are induced by dust. (b) Luminescence intensity measurement in confocal mode for a line demarcates by the two white arrows in (a).

Fig.4. Examples of TEM images of 0.5% Ce³⁺-doped GYAG ceramic sample showing its microstructure: (a) thin regions, (b) thick regions.

Fig.5. TEM-EDX analysis of 0.5% Ce³⁺-doped GYAG ceramic sample showing a global chemical analysis. Ce, O, Y,Al and Gd are the major elements in the sample.

Fig.6. HRTEM images of the grain boundary areas a,b.

Fig.7. TEM-EDX spectra of the grain boundary (GB) shown in Fig.6.a.

(a) chemical analysis spot of the grain boundary,

(b) chemical analysis spot at the left region of the grain boundary, about 10 nm from the interface.

(c) chemical analysis spot at the right region of the grain boundary, again about 10 nm from the interface.

Fig. 8 Typical EDX line-scan from a grain-boundary (left) towards the center of a grain (right) showing the relative constant Ce³⁺ content within the grain. The error bars show uncertainty of the concentration.

TableI. Nano-probe EDX analysis results calculated from Fig. 6.a

Elements	Atomic% O	Atomic % Al	Atomic% Y	Atomic% Ce	Atomic% Gd
GB	59.9	23.2	8.1	0.6	8.2
grain at the left of the GB	59.7	22.5	9.3	0.1	8.5
grain at the right of the GB	59.9	22.8	9.0	0.0	8.0

TableII. Nano-probe EDX analysis results calculated from Fig.6.b

Elements	Atomic % O	Atomic% Al	Atomic% Y	Atomic% Ce L	Atomic % Gd
GB	60.0	22.5	8.6	0.5	8.0
grain at the left of the GB	60.0	22.3	9.5	0.2	8.1
grain at the right of the GB	60.0	24.2	8.3	0.0	7.5

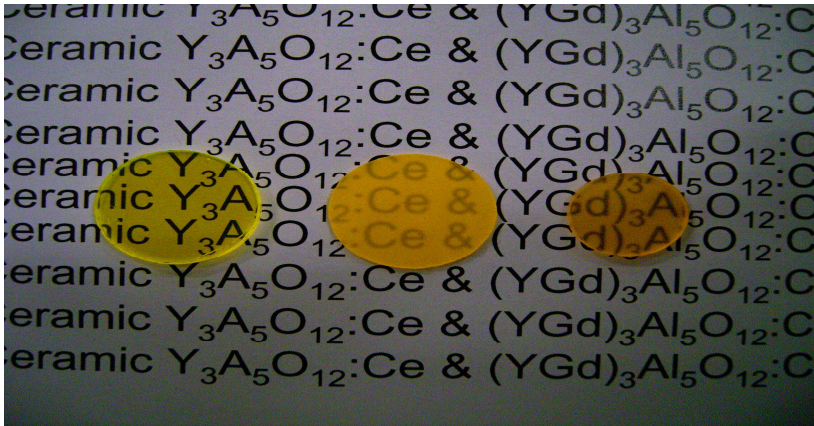


Fig.1. View of the three ceramics specimens. From left to right: one sample of 0.5%Ce³⁺-doped YAG and two samples of 0.5%Ce³⁺-doped GYAG. In this work, only GYAG specimens have been analyzed.

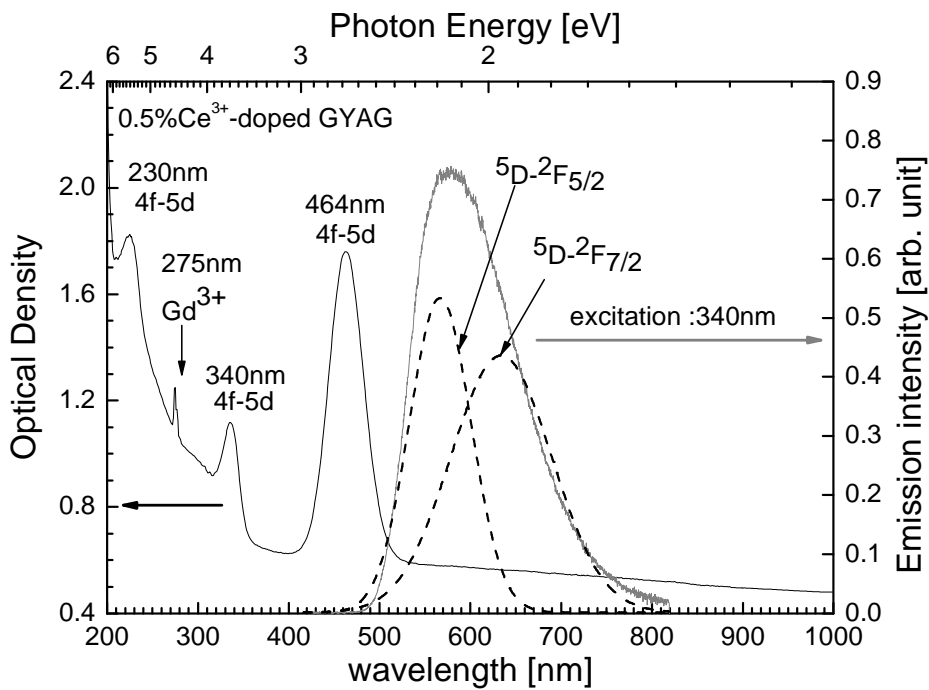


Figure 2 : Absorption and emission spectra for 0.5%Ce³⁺-doped GYAG ceramic at room temperature. The curve at the left side shows the absorption spectrum. The three broad bands belong to the Ce³⁺ 4f-5d configuration and the line at 275 nm belongs to the Gd³⁺ 4f configuration. The curve at the right side is the emission spectrum. 5d¹ → ²F_{5/2} and 5d¹ → ²F_{7/2} double band structure of the Ce³⁺ emission is not resolved due to a significant inhomogeneous broadening of Ce³⁺ ions in both Y³⁺ and Gd³⁺ sites of the disordered garnet. The position of 5d¹ → ²F_{5/2} and 5d¹ → ²F_{7/2} transitions were shown by dashed lines

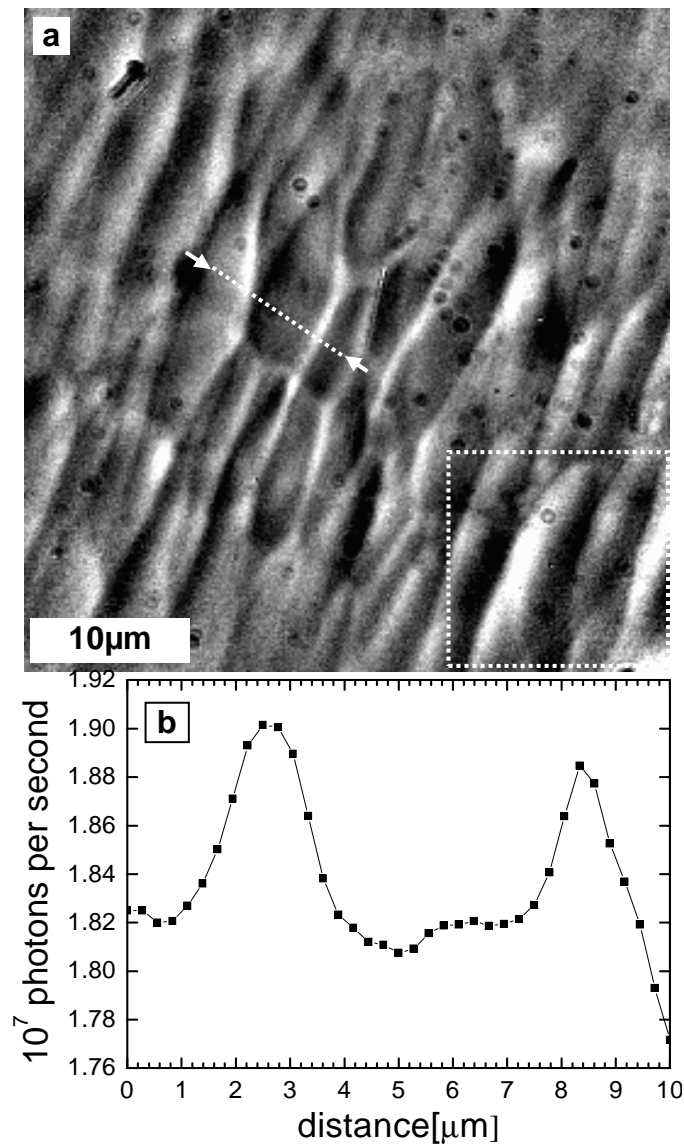


Fig.3. Imaging Confocal Microscopy measurements on the 0.5%Ce³⁺-doped GYAG ceramic sample. (a) Micro-luminescence image (standard mode). The grey scale is chosen in order to emphasize contrast. The dark areas correspond to 92% of the average signal, but the white areas correspond to 112% of the average signal. The dark dots are induced by dust. (b) Luminescence intensity measurement in confocal mode for a line demarcated by the two white arrows in (a).

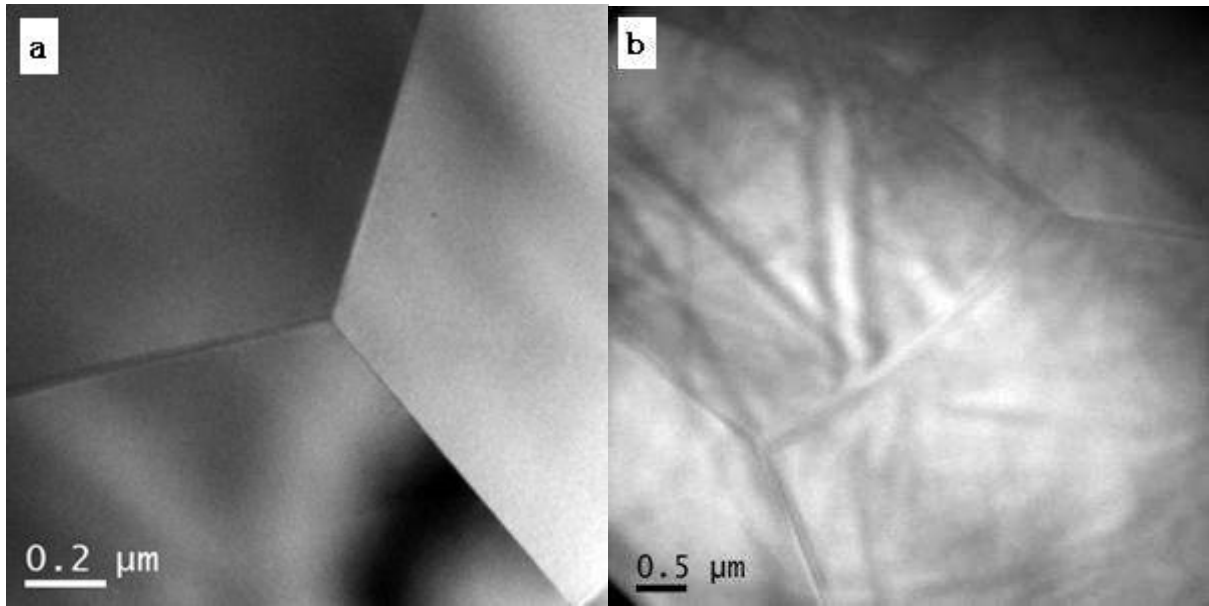


Fig.4. Examples of TEM images of 0.5% Ce³⁺-doped GYAG ceramic sample showing its microstructure: (a) thin regions, (b) thick regions.

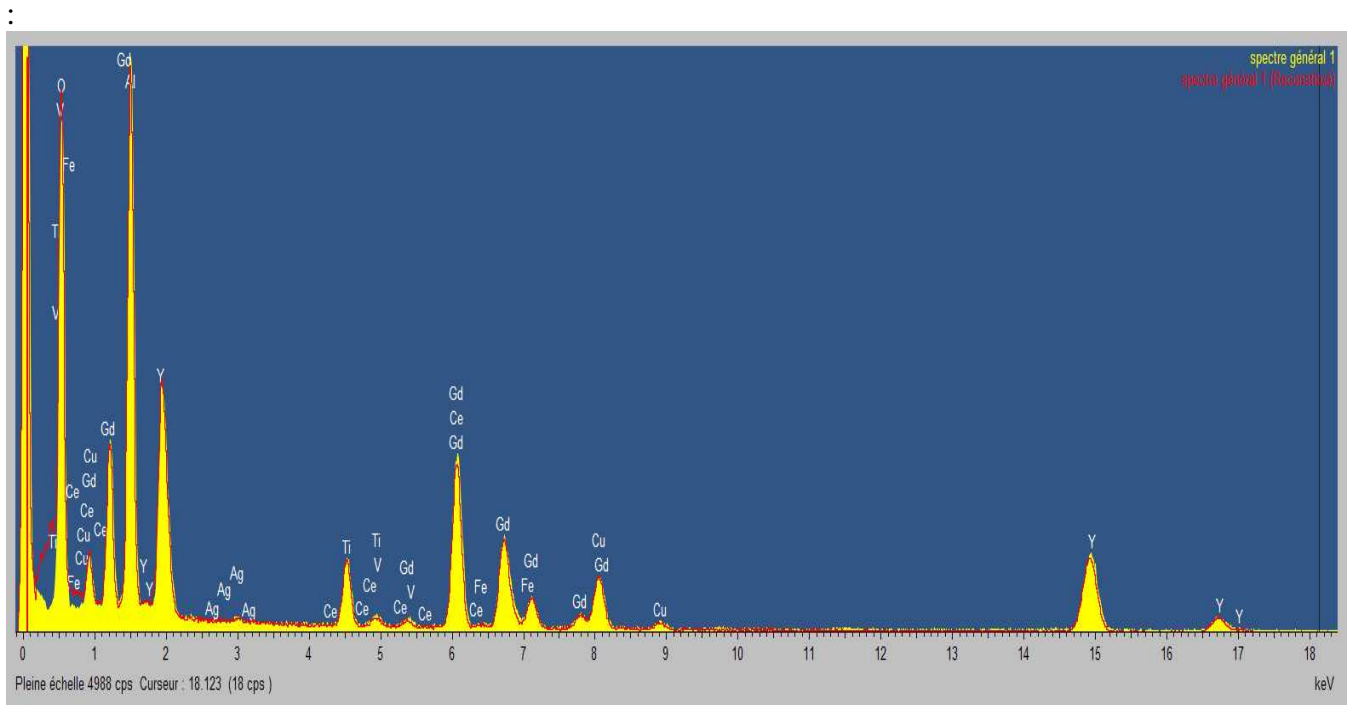


Fig.5. TEM-EDX analysis of 0.5% Ce³⁺-doped GYAG ceramic sample showing a global chemical analysis. Ce, O, Y,Al and Gd are the major elements in the sample.
 Fig.6. HRTEM images of the grain boundary areas a,b.

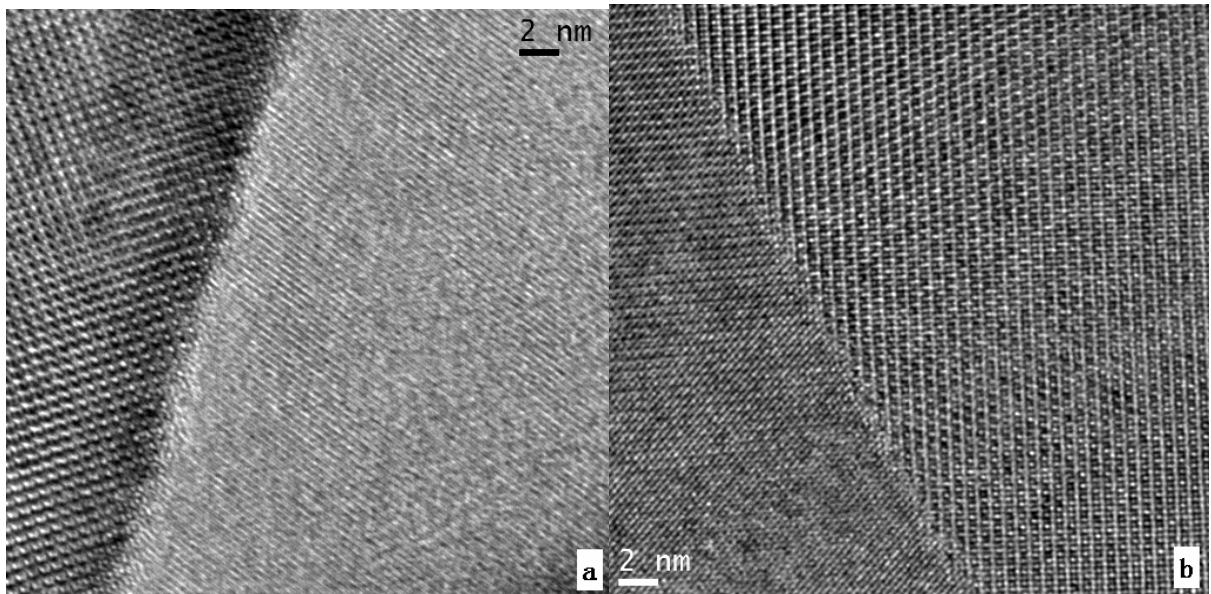
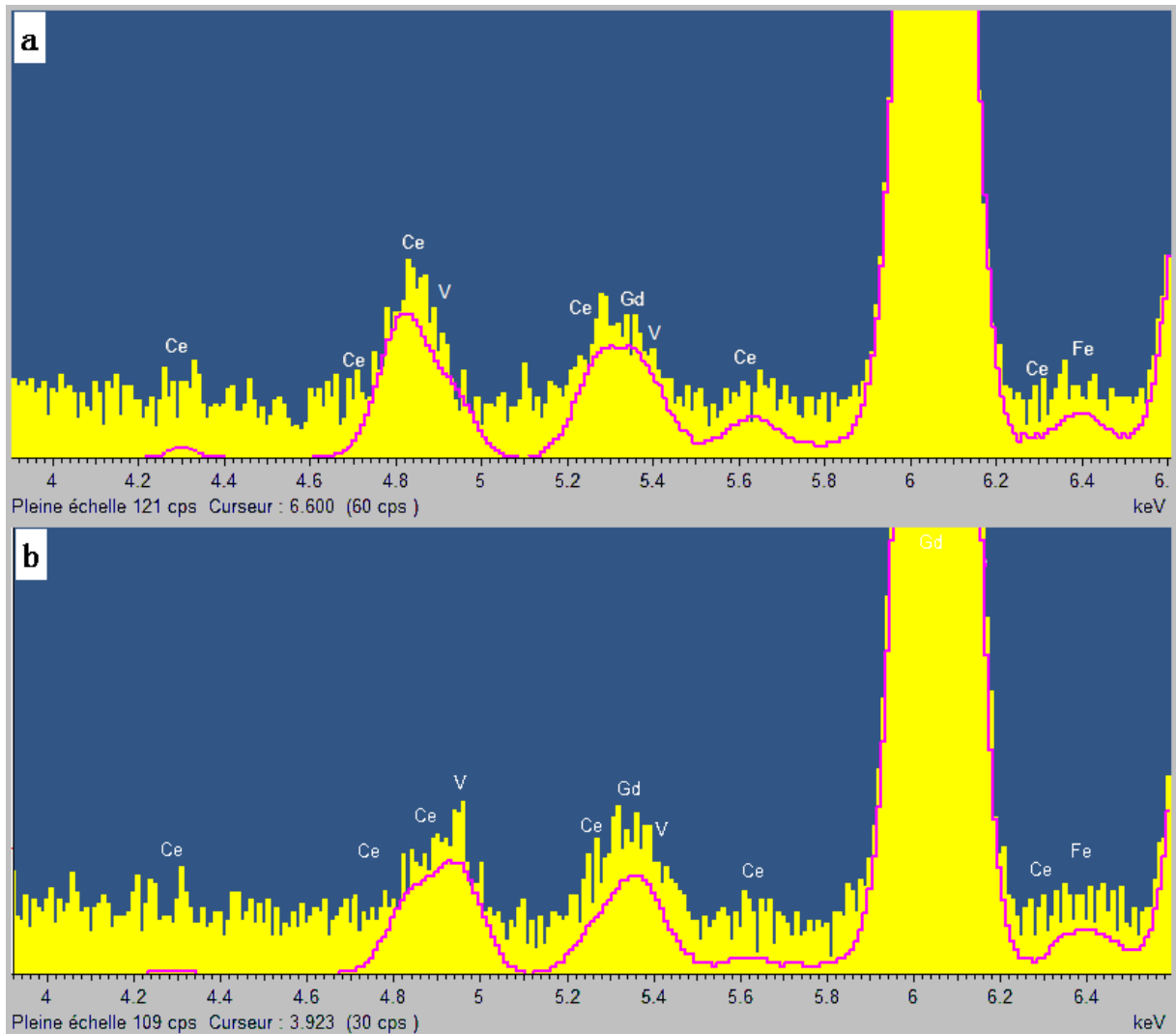


Fig.6. HRTEM images of the grain boundary areas a,b.



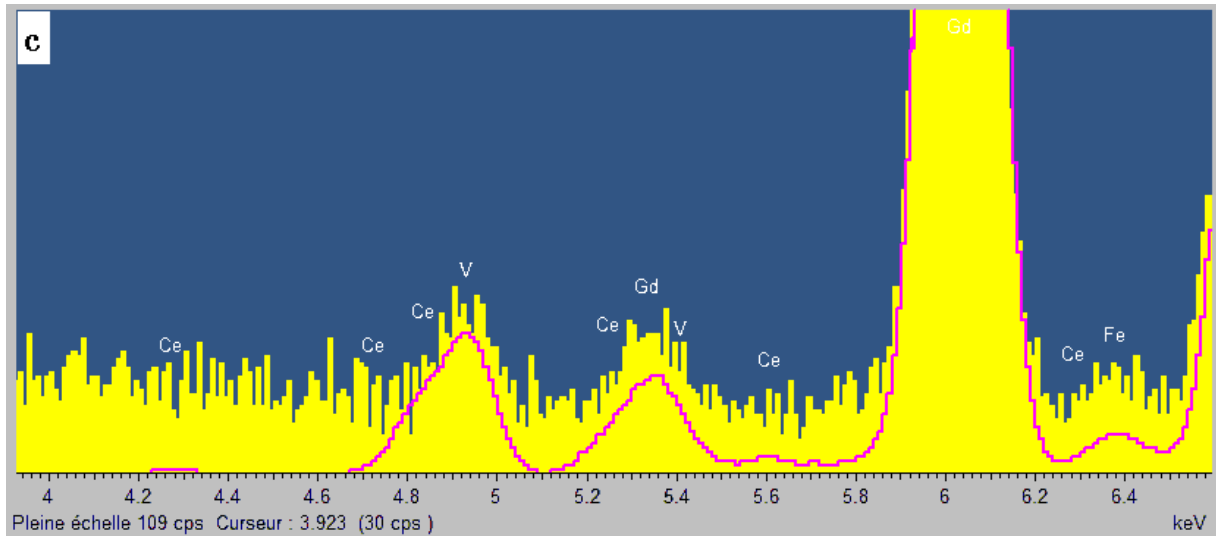


Fig.7. TEM-EDX spectra of the grain boundary (GB) shown in Fig.6.a.

(a) chemical analysis spot of the grain boundary,

(b) chemical analysis spot at the left region of the grain boundary, about 10 nm from the interface.

(c) chemical analysis spot at the right region of the grain boundary, again about 10 nm from the interface.

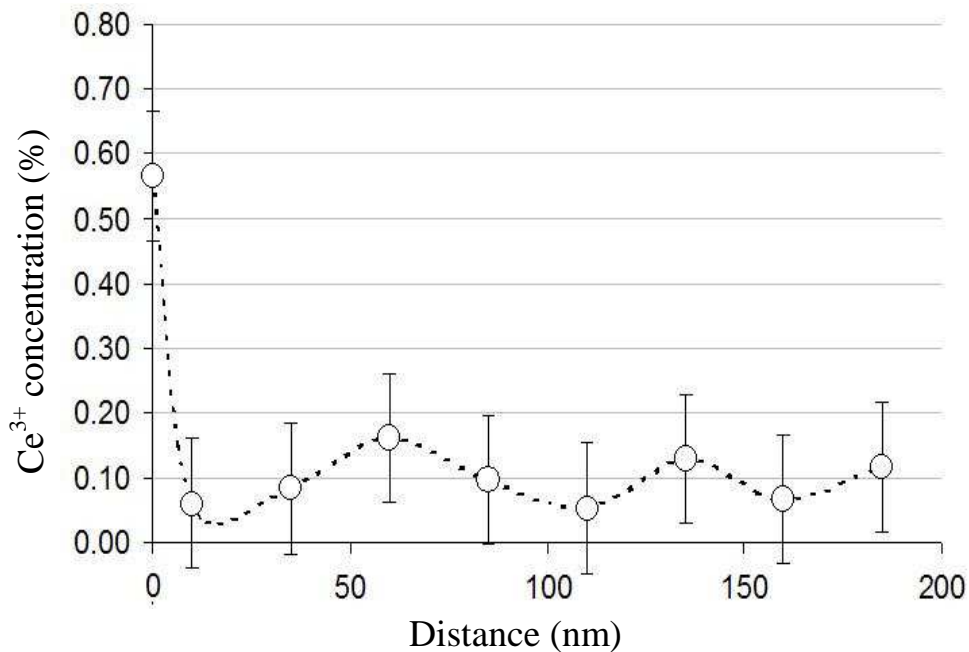


Fig. 8 Typical EDX line-scan from a grain-boundary (left) towards the center of a grain (right) showing the relative constant Ce^{3+} content within the grain. The error bars show uncertainty of the concentration.

LuAG:Ce fibers for high energy calorimetry

C. Dujardin,¹ C. Mancini,¹ D. Amans,¹ G. Ledoux,¹ D. Ablér,² E. Auffray,² P. Lecoq,² D. Perrodin,³ A. Petrosyan,⁴ and K. L. Ovanesyan⁴¹Université Lyon 1, CNRS, UMR5620, Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents, Université de Lyon, F-69622 Villeurbanne Cedex, France²CERN, 1211 Geneva 23, Switzerland³Fibercryst, La Doua, Bat. Atrium, Bd Latarjet, F- 69616 Villeurbanne, France⁴Laboratory of Crystal Growth of Luminescent Materials, Institute for Physical Research, Armenian National Academy of Science, 0203 Asharak-2, Armenia

(Received 5 February 2010; accepted 18 May 2010; published online 6 July 2010)

The main objective of this contribution is to point out the potentialities of cerium doped LuAG single crystal as pixels and fibers. We first show that after optimization of growth conditions using Bridgman technology, this composition exhibits very good performances for scintillating applications (up to 26 000 photons/MeV). When grown with the micropulling down technology, fiber shapes can be obtained while the intrinsic performances are preserved. For the future high energy experiments requiring new detector concepts capable of delivering much richer informations about x- or gamma-ray energy deposition, unusual fiber shaped dense materials need to be developed. We demonstrate in this frame that cerium doped LuAG is a serious candidate for the next generation of ionizing radiation calorimeters. © 2010 American Institute of Physics.

[doi:10.1063/1.3452358]

I. INTRODUCTION

Inorganic scintillators play an important role in nuclear and particle physics. Physics analysis of high energy particle jets in the next generation of high energy physics experiments requires a high granularity calorimeter with excellent energy, position and timing resolution, thus leading to new detector designs. A recently proposed solution is based on metamaterial block made of dense and fast scintillating crystal fibers.¹ Such fibers are currently produced using micropulling-down techniques as shown in Refs. 2–5.

Among various inorganic crystalline compositions, cerium activated dense host matrices are very popular since the discovery of Gd₂SiO₅ and Lu₂SiO₅ (LSO) bright and fast scintillators (Refs. 6 and 7). Lutetium based materials doped with cerium ions became then very popular. Among all the studied compositions, lutetium based aluminate Lu₃Al₅O₁₂ (LuAG, Garnet) and LuAlO₃ (LuAP, perovskite) have been proposed in 1995.⁸ LuAG appeared not really promising since, as compared to the other compositions, its density (6.7 g/cm³) was slightly smaller, the decay time (about 60 ns) is longer and the scintillation yield was significantly lower.⁹ Nevertheless the research is still active on this material and using Ga as codopant, it was shown that the light yield can be improved from 1200–1600 to 1859 photoelectrons/MeV.¹⁰ In addition, LuAG offers major advantages: as compared to LSO, its melting point is slightly lower (by about 90°), and as compared to LuAP, it has a congruent melting and is a stable compound. It has also a very good mechanical stability and chemical stability. It is a nonhygroscopic composition. This last advantage is of prior importance when large scale production and unusual shapes are desired. In addition, note that lower light yield might not be an intrinsic property of LuAG and might be due to poor quality of the first grown crystals. We propose in this paper

to study the scintillation of Bridgman grown LuAG:Ce crystals in terms of cerium content in order to show that LuAG is able to exhibit high light output as LSO. We propose then to study the first LuAG in fiber shape produced at relatively large scale (20 fibers of 2 mm diameter and 30 cm long). This peculiar shape requires, in addition to the intrinsic performances, to study the attenuation of emitted light along the fiber. Regarding cerium distribution within the fiber, we also propose in this contribution an original method of mapping cerium concentration in the fiber using confocal microscopy. Finally, all these promising results show that LuAG:Ce fibers have a high potential for the next generation of calorimeters.

II. MATERIAL AND METHODS

A. Growth of the LuAG crystals and Ce concentration determination

1. LuAG pixels with the Bridgman method

LuAG and LuAG:Ce as bulk single crystals were grown by the vertical Bridgman technique^{11,12} using high purity (99.99%) oxides and molybdenum containers under an enclosed Ar/H₂ (85/15 vol %) atmosphere. For the doped crystals the starting melt concentration of Ce in different runs was in between 0.5 and 1.8 at. %. The crystals were grown along the ⟨100⟩ crystallographic axis in order to eliminate the faceting defect to crystal peripheral regions.¹³ Clear and light scatter-free crystals 14–18 mm in diameter and 60–80 mm in length were obtained with a color varying from green to yellow depending on Ce concentration. For optical and scintillation studies, 0.5 and 2 mm thick plates and 2 × 2 × 8 mm³ pixels polished on all sides were cut from the as grown ingots.

2. LuAG fibers with the micropulling-down method

The micropulling down principle is based on a homogeneously melted single-phase starting material passing through a micronozzle made in the bottom of the crucible. This method allows the preparation of oriented single crystal fibers 0.3–3 mm in diameter and up to 1 m in length. We have grown 2 mm diameter Ce:LuAG single crystal fibers along the $\langle 111 \rangle$ crystallographic axis with an accurate control of the pulling-down rate and of the applied heating power. The growth process was initiated once a direct contact has been established between the oriented seed crystal and the capillary die at the bottom of the iridium crucible. The seed was then continuously pulled down at a rate of 1 mm/min.

3. Cerium concentration determination in pixels

The distribution coefficient of Pr^{3+} in $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Pr}$ is reported in Ref. 14, $k=0.06$ – 0.065 . A similar value can be taken for the distribution coefficient of Ce^{3+} in LuAG, since Pr and Ce are neighbors in the lanthanide group and Ce^{3+} ion is only slightly larger than Pr^{3+} .¹⁵ In this approximation, the doping distribution curve over the crystal length was calculated for $k=0.06$ using the normal freeze equation¹⁶ which, as shown in Ref. 12, is applicable to crystals grown in the vertical Bridgman configuration. The relationships between Ce^{3+} concentration and absorption coefficients at $\lambda=347$ nm and $\lambda=450$ nm associated with Ce^{3+} were obtained by measuring the absorption (Specord M40 spectrophotometer) in a series of thin plates cut from different crystal portions over the crystal length with specified fraction of crystallized melt. Figure 1 shows the obtained relationship between the absorption coefficient at $\lambda=347$ nm and Ce^{3+} concentration; the linear shape of the dependence justifies the choice of the value $k=0.06$. The intensity of the band at $\lambda=347$ nm is about twice smaller, as compared to the maximum absorption band of Ce^{3+} ; therefore, it is more convenient for measurements on thick samples. The obtained relationship can be applied to LuAG:Ce crystals grown by various methods. The estimated Ce^{3+} concentrations in $2 \times 2 \times 8$ mm³ pixels fabricated from Bridgman-grown crystals for scintillation studies cover the range 0.05–0.55 at. %.

4. Radial cerium distribution in the micropulling down fibers

It is known that micropulling down technique generally leads to a strong radial dispersion of dopant when the distribution coefficient is small.^{17,18} As described above, the distribution coefficient of Ce can be assumed to be close to 0.06. A strong radial gradient is then expected. In order to obtain quantitative informations on the spacial distribution of cerium content across a diameter, confocal spectroscopy in fluorescence mode has been performed under excitation at 473 nm with a continuous laser diode, looking at the 550 nm fluorescence emission with a spectral resolution of 10 nm. This excitation wavelength corresponds to the edge of the lowest energy absorption band of the Ce^{3+} f - d transition [see Fig. 1(a)]. The main advantage of confocal spectroscopy relies on the three-dimensional precision of the measurement. Using appropriate pinholes (30 μm entrance, 50 μm exit)

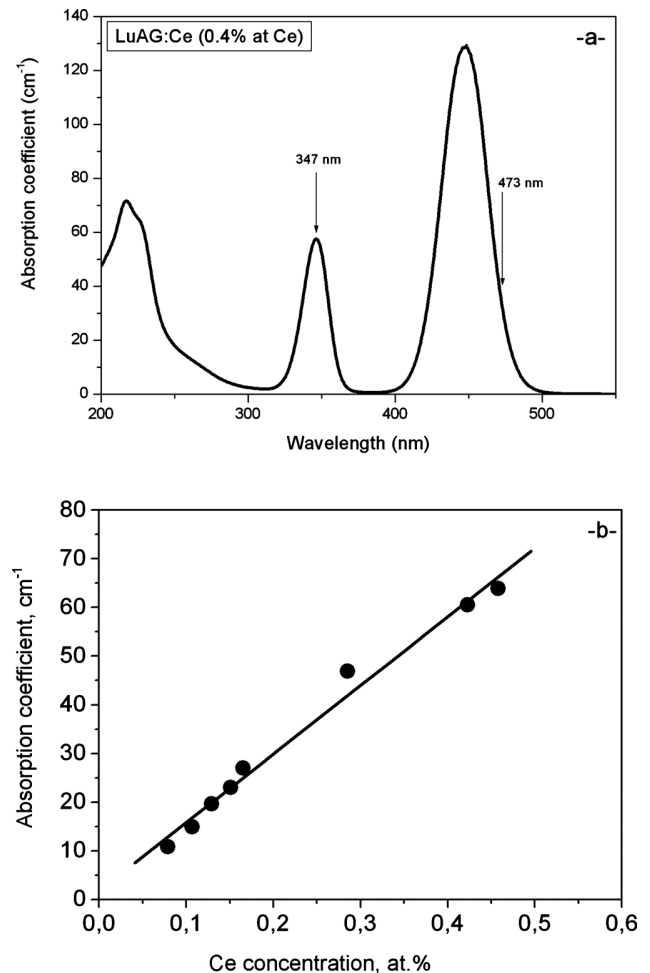


FIG. 1. (a) Absorption spectrum of LuAG doped with 0.4 at. % of cerium. The particular wavelengths used for the Ce concentration estimation and for confocal microscopy are pointed out. (b) Relationship between absorption coefficient at $\lambda=347$ nm and Ce^{3+} concentration in LuAG:Ce.

and a $\times 100$ objective, the zone dimension is estimated to be 2 μm in depth and the radial resolution is around 500 nm. The depth resolution is measured using a 200 nm YAG:Ce (where YAG denotes yttrium aluminum garnet) thin film elaborated with pulsed laser deposition. Moving the sample along the optical axis allows to evaluate the beam waist shape at the focus. The radial resolution is estimated using a luminescent pattern with details down to 100 nm. The radial resolution is two order of magnitude higher than needed for such experiment where the diameter of the fiber is 2 mm. The depth resolution is more important. With such resolution, no absorption saturation is expected for cerium at the maximum absorption band since the absorption coefficient for LuAG containing 0.4% of cerium is about 130 cm^{-1} [Fig. 1(a)]. Considering a 2 μm thick investigated zone, less than 3% of the incident light is absorbed in the focal box. It is even less since the laser excitation wavelength does not match the maximum of the absorption band. We expect then a linear response of the luminescence as a function of the cerium concentration in this experimental configuration. For each sample and for each position, the focus is adjusted in order to obtain the highest amount of signal corresponding to the appropriate zone.

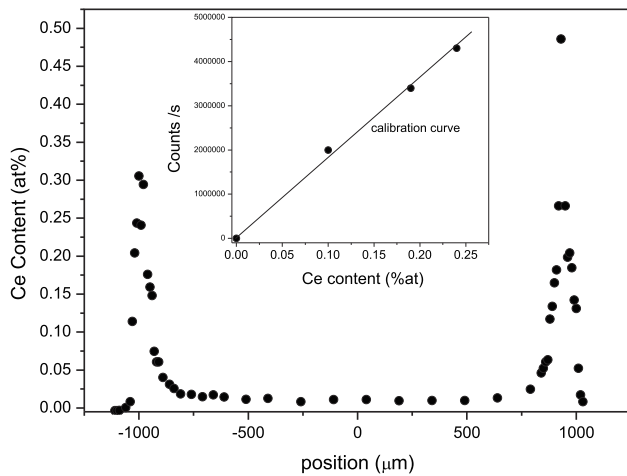


FIG. 2. Evolution of the cerium concentration across a typical fiber. About the same result has been obtained on other measured fibers. The onset of the pictures shows the calibration curve using plates of Bridgman samples with cerium concentration estimated via absorption measurements.

In order to calibrate the system, a set of four crystals have been used, where the absolute cerium concentration has been evaluated through absorption (0%, 0.1%, 0.19%, and 0.24%). The onset of Fig. 2 shows the evolution of the luminescence intensity as a function of the cerium concentration for the four calibrated samples. Here the signal is taken from the surface of the sample within the focal box. With the same adjustment, the fiber has been then measured with a lateral step of 10 μm near the edge where the fluctuation of cerium concentration is high. In the flat zone, the measurement pitch is about 200 μm . The amount of signal has been converted to the cerium content according to the calibration curve shown on the onset of the Fig. 2. This curve shape is universal for all the measured fibers.

B. Scintillation response of LuAG:Ce pixels

The first step is to perform an optimization of LuAG in order to estimate the intrinsic potential of this composition. We use pixels of $2 \times 2 \times 8 \text{ mm}^3$ with different Ce content grown by the Bridgman method. Using a shaping time of 1.5 μs and a ^{137}Cs radioactive source ($E_\gamma=662 \text{ keV}$), the pulse height spectra have been recorded. Typical spectra are presented in Fig. 3. The samples wrapped with Teflon were measured using an optical grease coupling with a photomultiplier tube (PMT) (2020Q from Photonis). All the estimated yields are obtained by comparison of the photopeak channel number and the single photoelectron channel number, taking

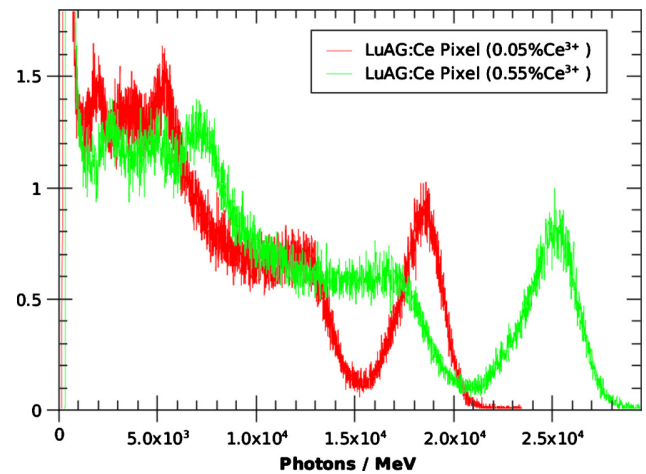


FIG. 3. (Color online) Typical pulse height spectra of two LuAG pixels obtained under 662 keV of a ^{137}Cs .

into account the PMT absolute spectral sensitivity with convolution with the emission spectrum of LuAG. Note that based on the scintillating decay time of these sample, the light yield measured with a shaping time of 1.5 μs induces an increase of about 12% as compared to a light yield obtained with a shaping time of 1 μs .

The light yield has been measured in horizontal and vertical positions in order to point out self absorption as proposed in Ref. 19. When undoped, LuAG is known to exhibit intrinsic emission ascribed to trapped exciton around the antisite defects.²⁰ We therefore also measured the scintillation yield of an undoped crystal taking into account the strong change in the PMT spectral sensitivity. All the results are reported in Table I.

Timing performances are really important in case of LuAG doped with cerium ions. It has been shown that under continuous x-ray excitation, the light yield of Czochralski grown LuAG can be comparable to those of $\text{YAlO}_3:\text{Ce}^{3+}$ while under pulsed x-ray, the time resolved light yield is significantly decreased.^{21,22} It has been assigned to complex energy transfers to the activator where the slow component is mainly due to retrapping of migrating electrons involving antisite Lu–Al defects.²³ When using Bridgman growth technique, the crystallization process being different, one may expect changes in terms of traps which can induce changes in terms of slow components in the scintillation decay times. The timing performances have been evaluated under 662 keV excitation. For each event within the photopeak, the digitized traces from 0 to 1 μs have been averaged over

TABLE I. Light yield (L.Y.) given in number of photons per MeV, energy resolution (E.Res.) and timing performances of LuAG crystals with Ce concentrations ranging from 0.05% up to 0.55% for vertical (V) and horizontal (H) positions.

Ce content	H-L.Y. (photons/MeV)	H-E.Res. (%)	V-L.Y. (photons/MeV)	V-E.Res. (%)	Fast/amp (ns/%)	Slow/amp (ns/%)
0.05	17 722	14	12 036	25	67/79	229/21
0.18	22 540	13	16 459	18	57/78	215/22
0.36	23 940	13	17 662	19	53/72	177/28
0.55	25 714	13	18 130	19	60/76	321/24

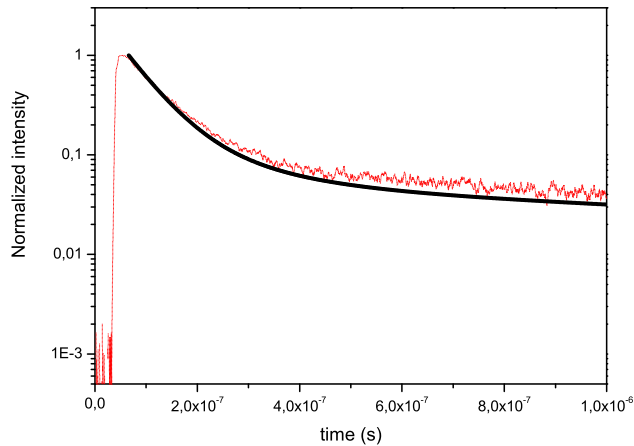


FIG. 4. (Color online) Dots: decay measurements at room temperature and under ^{137}Cs excitation on LuAG:0.05%Ce. Solid: calculated scintillation decay under x-ray excitation on Czochralski grown crystal with similar cerium content using normalized data taken from Ref. 22.

1000 events. Each scintillation decay curve shows a double exponential shape: a fast one corresponding to the well-known Ce $5d-4f$ radiative recombination in the range of 60 ns and a slower one (from 100 to 300 ns) explained by the presence of an antisite defect as described earlier. All the parameters are reported in Table I. In Fig. 4, the scintillation decay time obtained on LuAG:0.05%Ce from our measurements and the calculated scintillation decay under x-ray excitation on Czochralski grown crystal with similar cerium content using normalized data taken from Ref. 22 are compared. No significant change is then observed indicating that traps are probably similar when crystals are grown using both growth technique. The next step of our study will be to perform thermoluminescence studies on these compounds.

Figure 5 shows the evolution of the light yield versus the cerium concentration. As for other crystals such as LuAG:Pr (Ref. 14) and LuAP:Ce,¹⁹ an increase in the scintillation yield followed by a plateau is observed in the concentration range from 0 to 1%. A small light yield decrease is even observed in case of LuAG:Pr. The Ce distribution coefficient

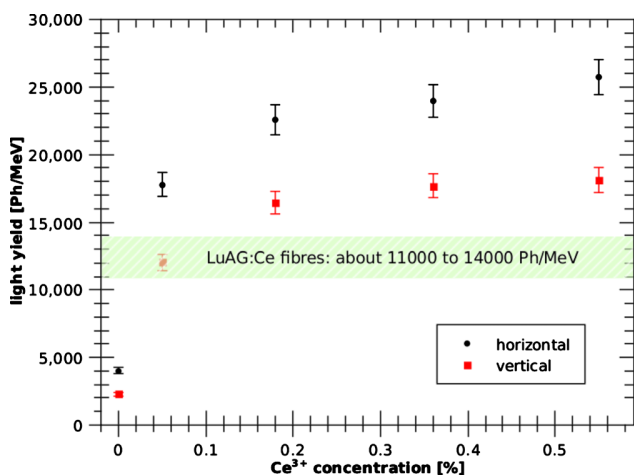


FIG. 5. (Color online) Light yield evolution of LuAG as function of the cerium content. The range of measured yield for a 1 cm piece of fiber is also reported.

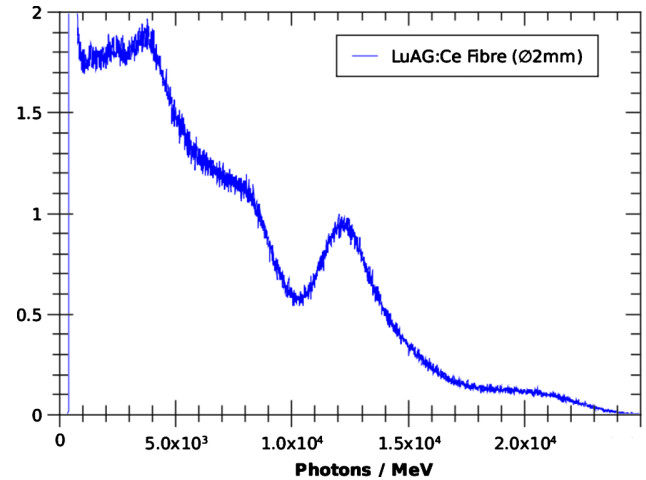


FIG. 6. (Color online) Typical pulse height spectra of a fiber (length 8 mm) obtained under 662 keV of a ^{137}Cs .

in LuAG makes very difficult the production of good quality crystals at higher concentrations. For this reason, the expected concentration quenching is not observed. These results show for the first time that at concentration over 0.2%, LuAG:Ce is an highly competitive scintillating crystal in terms of scintillation yield. In Bridgman growth the whole melt volume is being crystallized, while in Czochralski only a part of the initial melt volume is pulled from the crucible (typically not more than about 50%). As the growth proceeds, the melt becomes gradually enriched with Ce ($k < 1$); therefore the last crystal portions ($g > 0.6-0.7$) in the Bridgman system are grown from concentrated melts providing for high Ce concentrations in the solid.

To do the same in Czochralski system is difficult. The growth of the whole crystal in the Bridgman system proceeds under approximately the same axial temperature gradient. In the Czochralski system, its value is gradually decreasing with lowering of the melt height in the crucible as the crystal growth proceeds. The crucible wall starts to act as an additional heater and decreases the thermal gradient leading to constitutional supercooling and degradation of the crystal quality. In Czochralski method, to get higher Ce concentration in the crystal, one can take a higher starting melt concentration of Ce. This possibility has been demonstrated for the case of LuAG:Pr—Czochralski growth of LuAG:Pr with Pr concentration in the crystal up to 0.6% by Ogino *et al.*¹⁴ Therefore, it must be possible also for the case of LuAG:Ce crystals.

C. Scintillation response of LuAG:Ce fibers: Light yield and attenuation

Using the same set up as for pixels, a 8 mm piece cut from the fiber has been measured. Its pulse height spectrum, presented in Fig. 6, exhibits a double photopeak: a major one with a yield about 12 300 photons/MeV and a weaker one leading to a yield of about 20 000 photons/MeV. It can be deduced that the pixel extracted from the fiber shows a double composition leading to two very different yields. From the radial Ce concentration measurement presented above, one can remark that fibers finally consist of 2 mate-

rials having 2 very different cerium concentration. The edge with linear dimension of 0.2 mm (radius from 0.8 to 1 mm) which represents about 35% of the volume contains about 0.2 at. % of Ce while the core (from center up to radius of 0.8 mm which represents about 65% of the volume exhibits a cerium concentration of about 0.02 at. %. Using Fig. 5, the edge should exhibit a yield of about 20 000 photons/MeV while the light yield from the fiber core should be around 10 000 photons/MeV. In addition, due to the strong fluctuations of the Ce content within the edge one can expect a very broad photopeak from the crystal part. These results are in reasonable agreement with the global pulse height spectra presented in Fig. 6 on the fiber. From the scintillation point of view a piece of fiber appears as two different materials: a weakly doped core and a highly doped shell.

Once the light is emitted within the fiber, the propagation along the two opposite directions takes place. Therefore the propagation properties become crucial in order to detect as much as possible light at each end of the fiber. In order to estimate the attenuation properties a dedicated setup has been built using a collimated x-ray source using a high voltage of 35 kV and a current of 35 mA. The x-ray source beam dimensions are determined by two slits and the spot on the fiber is set to $0.5 \times 10 \text{ mm}^3$ (the height being larger than the fiber diameter). The scintillating fiber as well as the optical fiber for light collection are moved perpendicularly to the x-ray beam. The emitted light is then detected through a monochromator Triax 320 (Jobin Yvon) and a CCD2000 camera. Considering that organic scintillator fibers are the best so far in terms of attenuation, we also performed this measurement on a BC20 organic fiber (diameter 2 mm) from Bicorn for comparison. For each interacting position, the radioluminescence spectrum is recorded and the set of measurements is presented on Fig. 7. The intensity is deduced from the area under the emission spectra. The nearest position from the collection light side is considered as the initial emission (I_0). The function $I(x)$ is presented in Log scale in Fig. 8. The data have been fitted in order to extract the attenuation length over the whole emission spectrum spectral range. As reported in Refs. 19 and 24 for large LuAP single crystals and more recently in Ref. 25 for LuAG:Ce crystal and in Ref. 26 with LSO:Ce scintillating fibers, two kinds of attenuation occur. Autoabsorption due to the overlap between emission and absorption is an intrinsic effect. The only way to decrease this effect is to reduce the activator concentration which reduce the light yield (Fig. 3). This effect induces a modification of shape of the emission spectrum, and a short wavelength cutoff is observed. As an example, the emission spectra for excitation in 1 and 5 cm distance from the light collection side are presented in Fig. 7(a). In this figure, one can remark that the emission spectrum shape does not change significantly after 5 or 20 cm of emitted light propagation in the fiber. This effect is then not considered as a crucial point for the attenuation behavior. The other attenuation origin comes from scattering of the light along its propagation due to surfaces roughness and existing scattering centers (cracks, bubbles, etc.) in the fiber core. In addition, the cerium concentration distribution across the fiber diameter may induce changes of index of refraction and therefore

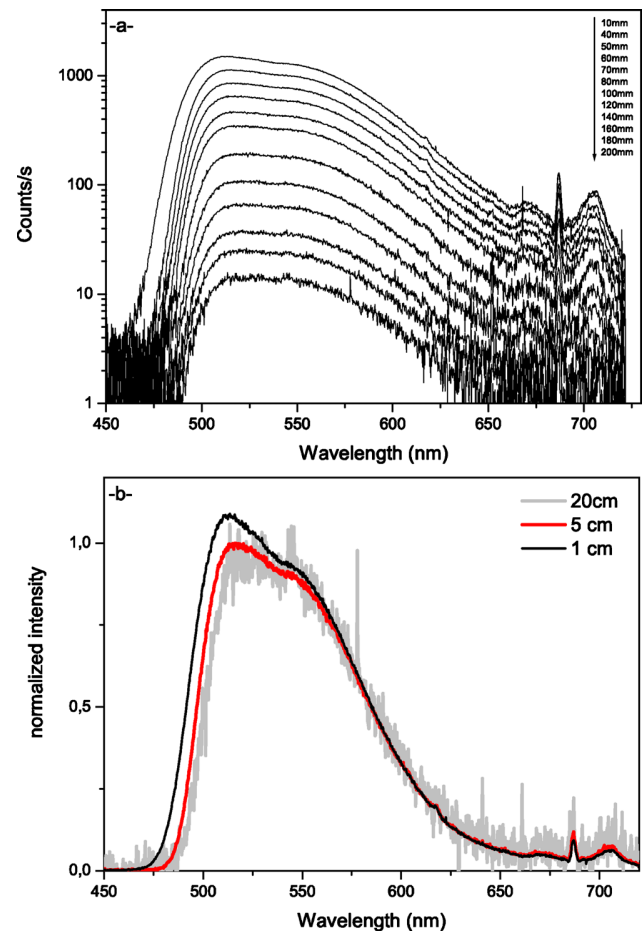


FIG. 7. (Color online) (a) Typical evolution of the radioluminescence spectra as function of the interacting position for fiber no. 88 presented in Log scale. (b) Comparison of the emission spectra shape (after normalization) for 1, 5, and 20 cm position from the output side.

modifications of the propagation conditions. We expect this effect to be marginal until the problem of scatters is solved. It is clear that the growth conditions are a key factor in order to improve the attenuation properties. Two attenuation curves

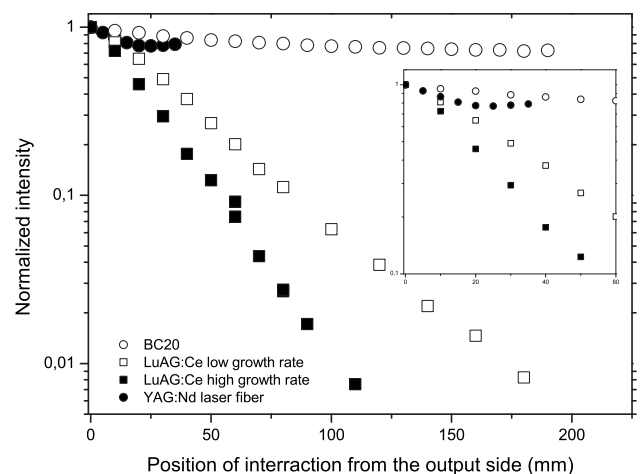


FIG. 8. Attenuation curves for the plastic fiber BC20 and for two LuAG fibers pull with two different growth rates. The measurement obtained on a YAG:Nd laser fiber is also presented. The onset is a zoom of the first 6 cm for comparison with the laser fiber.

obtained with two fibers where only the growth rate has been changed. are presented in Fig. 7(b). The attenuation length goes from 3.5 cm to 5.1 cm. Apart of the growth rate which already has a significant impact on the attenuation length, the crystal growth optimization using micropulling down involves other parameters such as ceramic constructions and after heating procedures in order to control the temperature gradient. In addition, the crucible shape has also a key role depending on the melt viscosity. Inappropriate hole shape induces fluctuations in the fiber diameter inducing scattering of the propagated light. All these parameters have not yet been optimized as it is for the Nd:YAG fiber.

If the attenuation is clearly worse than for the organic fiber, the result shows also that growth conditions play an important role since an improvement by a factor 2 has been already obtained. In order to evaluate the potential of progress, we measured with the same setup the attenuation of YAG:Nd laser fiber grown using the micropulling down technique. Such a fiber is a commercial product from the FiberCryst company and can be considered as an optimized fiber in terms of surface state quality. One can remark that the attenuation curve measured using the 405 nm luminescence of Nd^{3+} exhibits two distinct regimes under x-ray excitation. A short range one in the first two centimeters probably due to an effect of solid angle and a long range one where propagation losses occurs. If the attenuation on long LuAG fiber remains worse than in organic fibers, the results obtained on YAG:Nd laser fibers in scintillating mode are really encouraging since its attenuation length after 2 mm is approaching the one of the organic fiber. It is rather difficult to extract attenuation length on so short distances since we may have edge effects at the end of the fiber.

D. Discussion

Taking into account the intrinsic potential number of photons produced light yield (26 000 photons/MeV), one can estimate the number of photons which can be detected. The index of refraction of LuAG ($n=1.84$) gives rise to a total reflexion angle limit of 33° (from the normal of the surface). For an isotropic fluorescence from the center of the fiber, one can consider that all photons having a propagating direction angle over 57° from the fiber length direction will be lost since too many nontotal reflexions are required to reach the edges in case of fiber shape crystal with a diameter of 2 mm. We can then consider that the solid angle acceptance is limited to 45% per side. Without attenuation each side can then lead to a maximum of 5850 photons/MeV reaching the side of the fiber. Lets consider an event occurring at 10 cm from a side. Taking into account the measured attenuation curves, only 1% of the produced photons will be collected in the "bad" fibers and 8% in the better fibers which gives between about 58 and 468 photons/MeV per side. Considering a traditional quantum efficiency of 20% for a standard PMT, we can estimate that with the actual fiber attenuation, between 5 to 93 photoelectrons/MeV will be measured. Using the attenuation length of the organic fiber (considered as a potential progress for the LuAG fibers based on the results ob-

tained on the laser fibers) one can expect about 889 photoelectrons/MeV measured at the end of each side of the fiber (excitation in the middle of the fiber).

E. Conclusion

In this contribution, we evaluated the scintillating performances of highly doped LuAG:Ce grown by the Bridgman method. For the best crystal a light yield of about 26 000 photons/MeV has been obtained. When used as fibers, significant losses are expected, since the light is shared on both sides and attenuation along the propagation occurs. The obtained fibers grown using micropulling down technique exhibit an acceptable intrinsic light yield, but has for the moment quite poor attenuation properties. Nevertheless, it has been shown using YAG:Nd laser fibers grown using the same technique that good attenuation can be obtained on garnet based fibers. It indicates that the growth conditions are not yet optimized for LuAG:Ce in terms of attenuation. In addition, confocal microscopy performed in luminescence mode shows that the cerium concentration across the fiber is not homogeneous. Nevertheless, mass production of such crystals can be realized and the obtained performances are encouraging. Usage of specially designed crucibles may allow to decrease the activator inhomogeneities, while dedicated surface treatments (such as organic coating) may improve the attenuation length. Providing this material radiation hardness is satisfactory, the obtained results indicates that LuAG:Ce fibers are potential candidates for calorimetry when high granularity is required.

ACKNOWLEDGMENTS

Research is conducted in the scope of the International Associated Laboratory IRMAS and in the frame of the Crystal Clear Collaboration. Confocal microscopy has been performed in the NanOpTec center (Centre Lyonnais de Nano-Optique).

- ¹P. Lecoq, *J. Phys.: Conf. Ser.*, **160**, 012016 (2009).
- ²T. Fukuda and V. Chani, *Shaped Crystals* (Springer, New York, 2007).
- ³B. Hautefeuille, K. Lebbou, C. Dujardin, J. Fourmigue, L. Grosvalet, O. Tillement, and C. Pedrini, *J. Cryst. Growth* **289**, 172 (2006).
- ⁴K. Lebbou, D. Perrodin, V. Chani, A. Brenier, O. Tillement, O. Aloui, J. M. Fourmigue, J. Didierjean, F. Balembois, and P. Georges, *J. Am. Ceram. Soc.* **89**, 75 (2006).
- ⁵V. Chani, K. Lebbou, B. Hautefeuille, O. Tillement, and J. M. Fourmigue, *Cryst. Res. Technol.* **41**, 972 (2006).
- ⁶H. Ishibashi, K. Shimizu, K. Susa, and S. Kubota, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **36**, 170 (1989).
- ⁷C. Melcher and J. Schweitzer, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **39**, 502 (1992).
- ⁸A. Lempicki, M. Randles, D. Wisniewski, M. Balcerzyk, C. Brecher, and A. Wojtowicz, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **42**, 280 (1995).
- ⁹J. Mares, A. Beitlerova, M. Nikl, A. Vedda, C. D. Ambrosio, K. Blazek, and K. Nejezchleb, *Phys. Status Solidi C* **4**, 996 (2007).
- ¹⁰H. Ogino, A. Yoshikawa, M. Nikl, J. A. Mares, J. I. Shimoyama, and K. Kishio, *J. Cryst. Growth* **311**, 908 (2009).
- ¹¹K. S. Bagdasarov, in *Sovremennaya Kristallografiya*, edited by B. K. Vainstein (Nauka, Moscow, 1980), Vol. 3.
- ¹²A. G. Petrosyan, *J. Cryst. Growth* **139**, 372 (1994).
- ¹³A. G. Petrosyan, G. O. Shirinyan, K. L. Ovanesyan, and A. A. Avetisyan, *Krist. Tech.* **13**, 43 (1978).
- ¹⁴H. Ogino, A. Yoshikawa, M. Nikl, K. Kamada, and T. Fukuda, *J. Cryst. Growth* **292**, 239 (2006).
- ¹⁵R. D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A: Cryst. Phys., Diff., Theor. Gen. Crystallogr. A* **32**, 751 (1976).

- ¹⁶W. G. Pfann, *Zone Melting* (Chapman and Hall, London, 1966).
- ¹⁷P. Rudolph and T. Fukuda, *Cryst. Res. Technol.* **34**, 3 (1999).
- ¹⁸D. Maier, D. Rhede, R. Bertram, D. Klimm, and R. Fornari, *Opt. Mater. (Amsterdam, Neth.)* **30**, 11 (2007).
- ¹⁹C. Dujardin, C. Pedrini, W. Blanc, J. Gacon, J. van't Spijker, O. Frijns, C. van Eijk, P. Dorenbos, R. Chen, A. Fremout, F. Tallouf, S. Tavernier, P. Bruyndonckx, and A. Petrosyan, *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 3061 (1998).
- ²⁰V. Babin, I. Blazek, A. Krasnikov, K. Nejezchleb, M. Nikl, T. Savikhina, and S. Zazubovich, *Phys. Status Solidi C* **2**, 97 (2005).
- ²¹M. Nikl, E. Mihokova, J. A. Mares, A. Vedda, M. Martini, K. Nejezchleb, and K. Blazek, *Phys. Status Solidi A* **181**, R10 (2000).
- ²²M. Nikl, J. A. Mares, N. Solovieva, J. Hybler, A. Voloshinovskii, K. Nejezchleb, and K. Blazek, *Phys. Status Solidi A* **201**, R41 (2004).
- ²³M. Nikl, A. Vedda, M. Fasoli, I. Fontana, V. V. Laguta, E. Mihokova, J. Pejchal, J. Rosa, and K. Nejezchleb, *Phys. Rev. B* **76**, 195121 (2007).
- ²⁴A. Lempicki and J. Glodo, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **416**, 333 (1998).
- ²⁵J. Mares, M. Nikl, A. Beitlerova, N. Solovieva, C. D'Ambrosio, K. Blazek, P. Maly, K. Nejezchleb, P. Fabeni, and G. Pazzid, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **537**, 271 (2005).
- ²⁶P. Anfre, C. Dujardin, J. Fourmigue, B. Hautefeuille, K. Lebbou, C. Pedrini, D. Perrodin, and O. Tillement, *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **54**, 391 (2007).

Homogeneous Dispersion of Gadolinium Oxide Nanoparticles into a Non Aqueous based Polymer by Two Surface Treatments

Jorice Samuel^{1*}, Olivier Raccurt², Cedric Mancini³, Christophe Dujardin³, David Amans³, Gilles Ledoux³, Olivier Poncelet², and Olivier Tillement³

¹ AREVA T&D Ltd, Research and Technology Centre, St Leonards Avenue, ST17 4LX, Stafford, United Kingdom

² CEA – DRT – Liten – DTNM, 17 rue des Martyrs, 38054 Grenoble Cedex, France

³ Physico Chimie des Matériaux Luminescents (LPCML), Université de Lyon, Université Claude Bernard/Lyon 1, UMR 5620 CNRS, La Doua, Villeurbanne 69622, France

* Corresponding author: jorice.samuel@areva-td.com

Abstract

Gadolinium oxide nanoparticles are more and more used. They can notably provide interesting fluorescence properties. Herein they are incorporated into a non aqueous based polymer, the poly(methyl methacrylate). Their dispersion homogeneity within the polymer matrix is the key to improve the composite properties. The as-received gadolinium oxide nanopowders cannot be homogeneously dispersed in this polymer matrix. Two surface treatment are therefore explained and compared to achieve a good stability of the nanoparticles in a non aqueous solvent such as the 2-butanone and once the liquid suspensions have been stabilized, they are used to obtain an homogeneous incorporation into the polymer matrix. The two approaches proposed are a hybrid approach based on the growth of a silica shell around the gadolinium oxide nanoparticles, which is followed by a suitable silane functionalization; and a non-hybrid approach based on the use of surfactants. The treatments and formulations involved for the two methods are detailed, adjusted and compared. Thanks to optical methods and in particular a “home made” confocal microscope, the dispersion into the polymer is assessed. The two methods provide promising and conclusive results.

Keywords

Dispersion, nanomaterials, rare earth oxides, composites, surface treatments, nanohybrids

Introduction

Rare earth oxide nanoparticles such as gadolinium oxide are very promising materials which tend to be more and more used nowadays in many industrial fields from biology to materials. Particularly the incorporation of fluorescent gadolinium oxide nanoparticles to improve the luminescent properties of polymers is of interest (Goubard et al. 2007).

Rare earth oxide nanoparticles can be synthesized by different methods: pulsed laser ablation (Zhang et al. 2002), combustion process (Shea et al. 1996), sol-gel (Goldburt et al. 1997) and direct precipitation (Sharma et al. 2002).

These nanoparticles are very often dried after their synthesis and available as powders. The major concern is then to control their dispersion into polymer matrices for the final application (Etienne et al. 2007). Actually the properties of nanocomposites often depend on the quality of the dispersion of the nanoparticles into the polymer matrix (Konstantinos et al. 2008). Herein is presented the incorporation of gadolinium oxide nanoparticles into an amorphous thermoplastic polymer, the poly(methyl methacrylate) - noted PMMA, which is soluble into a non aqueous solvent such as chloroform.

As a consequence, the dispersion of the nanoparticles will firstly be studied into a non aqueous liquid medium (2-butanone) and then, this dispersion will be used for the processing of the nanocomposite.

The dispersion of nano and micro-particles into a liquid medium is an ancient problem and was notably studied several decades ago for the paints. Dispersion can be defined as a process dedicated to provide a homogeneous distribution of particles into a liquid medium. There are several steps (Natuvetty 1999): the wetting of the powders which consists on the replacement of air molecules by water (or liquid) molecules at the surface of the particles - it can be assisted by surfactants; the mechanical breaking of the clusters and finally the stabilization of the dispersion by the introduction of a repulsive force between the particles. The repulsive force is due to molecules which can either be bonded to the surface with a covalent link or be adsorbed on the surface. These two methods are compared herein: the hybrid approach based on the growth of a silica shell and a further functionalization with an adapted silane coupling agent, and the non-hybrid approach based on the adsorption of surfactants.

Many colloidal systems have been dispersed and stabilized by surfactants: latex particles with anionic (NaDbS (sodium dodecylbenzene sulfonate)) (Jodar-Reyes et al. 2006) and cationic surfactants (DB (domiphen bromide)) (Jodar-Reyes et al. 2006), indium stain particles with a cationic surfactant (ammonium polyacrylate) (Tseng et al. 2006), alumina particles with anionic (sodium dodecyl sulphate (SDS)) (Palla et al. 2002) or non ionic surfactants (poly(ethylene glycol) (PEG) and Tweens) (Lee et al. 2005), boehmite particles with an anionic surfactant (sodium dioctyl sulfosuccinate (AOT)) (Weichold et al. 2007) and iron oxide particles with a non ionic surfactant (octanol) (Lee et al. 2003). The stabilization is obtained after the adsorption of the surfactants. This step is therefore important:

the nature of the surfactant and its concentration will influence the surface covering ratio and its capability to provide a good repulsion. The nature of the chosen surfactant will mostly depend on the nature of the particle and of the solvent. This approach is a non-hybrid approach. There is no general rule defining the best surfactant to achieve a good dispersion and stabilization of the nanoparticles in a non aqueous medium. Several surfactants are compared herein at different concentrations regarding their capability to disperse and stabilize the nanoparticles in a non polar media.

The other approach studied is a hybrid approach. It is based on the growth of a silica shell around the gadolinium oxide particles. Other materials could also be used such as yttrium oxide (Plaza et al. 2001) or gold (Daniel et al. 2004) but here the idea is to get a reactive silica surface to perform further surface functionalization with silane coupling agents. This approach has already been studied on alumina particles (Wang et al. 2005), gold particles (Mine et al. 2003), cerium oxide particles (El-Toni et al. 2005), europium oxide particles (Feng et al. 2003) and gadolinium oxide particles (Louis et al. 2005). Once the surface has been modified with the silica shell, a silane coupling agent such as the hexadecyltrimethoxysilane is used to perform the surface functionalization. It is a coupling agent which is known to suit very well with 2-butanone solvent (Iijima et al. 2007).

The two approaches are compared in terms of stabilization of the gadolinium oxide powders in a non polar solvent such as 2-butanone. When the suspensions have been stabilized, they are used to realize some PMMA thin layers. The homogeneous incorporation of the particles into the PMMA is then analyzed and compared as a function of the surface treatment.

Experimental

The gadolinium oxide nanoparticles

The gadolinium oxide nanoparticles have been kindly provided by Nano H SAS (www.nano-h.com). They have been synthesized by a direct precipitation method in a polyol solvent (diethylene glycol) from nitrate precursors. The nanoparticles are dried and received as powders.

The powders are dispersed in de-ionized water and in 2-butanone at a weighted concentration of 0.1%. Their size distribution has been measured by dynamic light

scattering (read description in the analysis section). They have a mean diameter around 300 nm in water and 400 nm in 2-butanone (fig. 1).

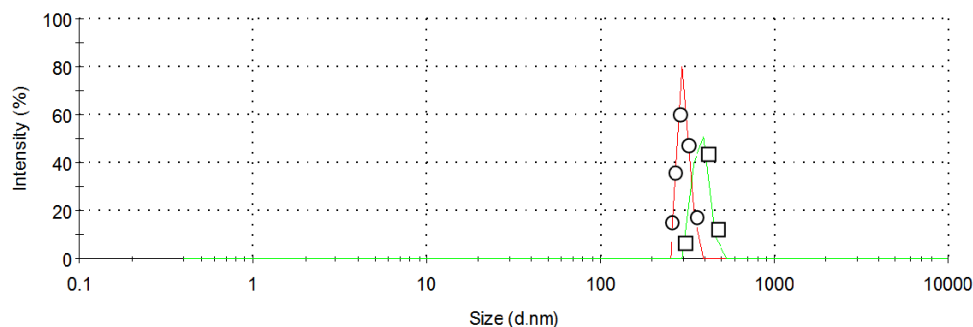


Fig.1: Size distributions obtained by DLS of gadolinium oxide particles dispersed at 0.1% wt in de-ionized water (circles) and in 2-Butanone (squares)

The nanoparticles are also luminescent. They are dispersed in de-ionized water at a weighted concentration of 0.1% and their fluorescence is monitored using the spectrofluorimeter Edinburg Instruments described in the analysis section. When excited by a UV radiation wavelength at 266 nm, the gadolinium oxide nanoparticles doped with terbium have a maximum emission fluorescent wavelength around 545 nm which can be decomposed in two peaks, and the gadolinium oxide nanoparticles doped with europium have a maximum emission fluorescent wavelength around 610 nm (fig. 2).

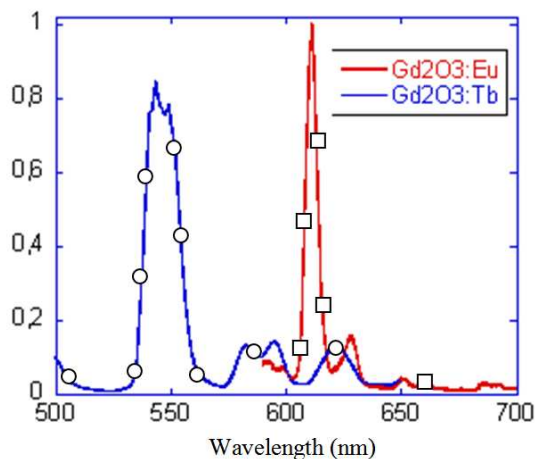


Fig. 2: Normalized fluorescence emission spectra obtained with the Edinburgh Instruments spectrofluorimeter of gadolinium oxide nanoparticles doped by terbium (circles) or europium (squares) and dispersed at a weighted concentration of 0.1% in de-ionized water.

Non-hybrid approach with the surfactants

The first approach studied is the non hybrid approach based on the use of surfactants. The surfactants used are all supplied by Sigma-Aldrich.

There are many surfactants that can be classified regarding their ionic properties, their hydrophilic to lipophilic balance (HLB), and the length of their alkyl chain. Among all the existing surfactants, the most used in the industry were chosen. A second criterion was their intrinsic properties which should give the opportunity to screen a large range of values and allows determining the most efficient for the dispersion and the stabilization of the gadolinium oxide nanoparticles in the 2-butanone solvent (Sigma-Aldrich). The surfactants studied are listed in the following table.

Commercial name	Chemical Formula	Length of the alkyl chain	CAS	HLB
AOT	$C_{20}H_{37}NaO_7S$	20	577-11-7	12
SDS	$C_{12}H_{25}NaO_4S$	12	151-21-3	24
CTAB	$CH_3(CH_2)_{15}N(Br)(CH_3)_3$	19	57-09-0	10
DTAB	$CH_3(CH_2)_{11}N(Br)(CH_3)_3$	15	1119-94-4	23
Tween 80	$C_{64}H_{124}O_{26}$	64	9005-65-6	15
Igepal CO-520	$(C_2H_4O)_5 C_{15}H_{24}O$	25	68412-54-4	10.5
Triton X-100	$(C_2H_4O)_9 C_{14}H_{20}O$	32	9002-93-1	13.5

Table 1: List of the surfactants studied and their properties

Adapted amounts of powders and surfactants are weighted and mixed into a flask: three weighted concentrations of surfactants are particularly studied: 0.01%, 0.1% and 1% for a weighted concentration of nanoparticles of 1%. The solvent 2-butanone (ACS Reagent, >99%, Sigma-Aldrich) is then added and the suspension is dispersed using a homogenizer during 10 minutes. The dispersion process is indeed assisted with a homogenizer IKA - Ultra Turrax T18 delivering a power of 160 W and a rotation speed of 10,000 rpm. The suspension is then let 48 hours and dispersed again for 10 minutes by the homogenizer before the sedimentation measurement.

Hybrid approach

This approach is based on the growth of a silica shell around the gadolinium oxide nanoparticles to increase the surface reactivity and allow a further functionalization. The functionalization of silane surfaces with silane coupling agents is actually well known. Particularly, a silane coupling agent seems to be efficient to achieve a good dispersion of silica nanoparticles in 2-butanone: the hexadecyltrimethoxysilane (technical, >85%, Sigma-Aldrich). The hybrid approach developed herein is therefore based on the use of this coupling agent.

The gadolinium oxide powder is weighted and an appropriate amount is dispersed in an anhydrous ethanol solution (100 mL, Sigma-Aldrich) at a concentration of 0.5% wt. Several protocols have been compared and among them, the most efficient is based on a pre-heating of the suspension under reflux for one hour. The suspension is then dispersed using the homogenizer previously described at a speed of 10,000 rpm for 10 minutes. Ammonium hydroxide (500 μ L, Puriss, 30-33% in H₂O, Sigma-Aldrich) is then added to the suspension. A silica precursor solution is prepared by mixing 1.8 mL of a silica precursor Tetraethyl Orthosilicate (TEOS, >99%, Sigma-Aldrich) with 0.2 mL of a second silica precursor 3-aminopropyltriethoxysilane (APTES, >98%, Sigma-Aldrich) in 8 mL of ethanol (ACS Reagent, >99.5%, Sigma-Aldrich). This last solution is added drop by drop under constant magnetic stirring. Three samples called 1, 2 and 3 are prepared with three given amounts of solution: the second sample is obtained with a silica precursor amount ten times higher than for the first sample, and the third samples with a silica precursor amount ten times higher than for the second sample. The suspension is let under stirring overnight and an excess amount of ethanol is finally added. The nanoparticles are centrifuged at 4000 rpm for 20 minutes and rinsed with ethanol three times. They are finally dried for 24 hours at 100°C in an oven and dispersed again at a given concentration into the 2-butanone using the Ultra Turrax at a rotation speed of 10,000 rpm. The suspension is then let 48 hours and dispersed again for 10 minutes by the homogenizer before the sedimentation measurement.

Incorporation into the polymer

Poly(methyl methacrylate) or PMMA is a thermoplastic polymer which can be dissolved at room temperature into chloroform. Typically, 10 g of PMMA pellets (M_w = 2000g/mol, Sigma Aldrich) are dissolved into 50 mL of chloroform (> 99%, Sigma-Aldrich) under constant magnetic stirring at room temperature. 3-4 hours later, the suspension becomes transparent. A small quantity is then removed with a syringe and deposited on a microscope slide. The microscope slide is then dried under controlled atmosphere (closed volume) to slow down the chloroform evaporation and so to improve the optical quality of the PMMA layer by preventing the formation of air bubbles. If nanoparticles are incorporated, the prepared suspensions (preparation already described) are firstly dispersed with the homogenizer for 15 minutes at a speed of 10,000 rpm and then diluted in an

excess of chloroform (1/10 volume of 2-butanone vs chloroform) before the addition of the PMMA pallets. Then, the polymerization process is the same.

Instruments and analysis

The size and zeta potential of the nanoparticles in solution are characterized with a Malvern Instrument ZetaSizer Nano. The size is measured by dynamic light scattering and the zeta potential by capillary electrophoresis. The nanoparticles are dispersed in de-ionized water.

The chemical composition of the surfaces is measured by an XPS analysis (X-ray photoelectron spectroscopy) on the dried hybrid nanoparticles. It provides a qualitative and quantitative knowledge of the chemical elements found in a depth of analysis of 3 nm on each surface. The instrument used is a PHI Quantera SXM. The stability of the dispersions is characterized by a luminescence absorption measurement. The evolution of the absorbance of a suspension at a given wavelength is related to the turbidity of the suspension and so to the number of nanoparticles. The experimental set up consisted in a halogen-deuterium lamp (AvaLight-D(H)-S from Avantes) with a power of 2 x 78W and providing a continuous emission spectrum between 215 and 2500 nm. As described in the figure 3, an optical fibre collects the signal corresponding to the light intensity being neither adsorbed nor diffused by the suspension. This light intensity is linked to the number of nanoparticles: the more nanoparticles, the more turbidity and the less signal collected. The analysis being in the upper part of the tube, the evolution of the signal collected is linked to the sedimentation. The data are collected with a spectrophotometer USB 2000 of Ocean Optics.

The fluorescence measurements were performed at room temperature on a steady-state FS920 spectrofluorimeter (Edinburgh Instruments, UK) with a high spectral resolution (signal to noise ratio > 6000:1), using water as the solvent, and a 1 cm cell, the latter oriented at -45° to the direction of the excitation light beam. The spectrofluorimeter covers the wavelength range from 200 to 1670 nm using two detectors: a photomultiplier R928 for UV-Vis scans (up to 870 nm) and a solid InGas TE G8605-23 detector for IR scans. The excitation source is a continuous Xenon Arc lamp (450 W) coupled to two Czerny-Turner DMX300X 1800tr/mn monochromators, one for UV excitation (focal length 300 nm) and one for visible wavelength (focal length 500 nm). Fluorescence intensity values were integrated

over the wavelength region specified. Data were recorded in a comparative manner, ca. using the same aperture of slits.

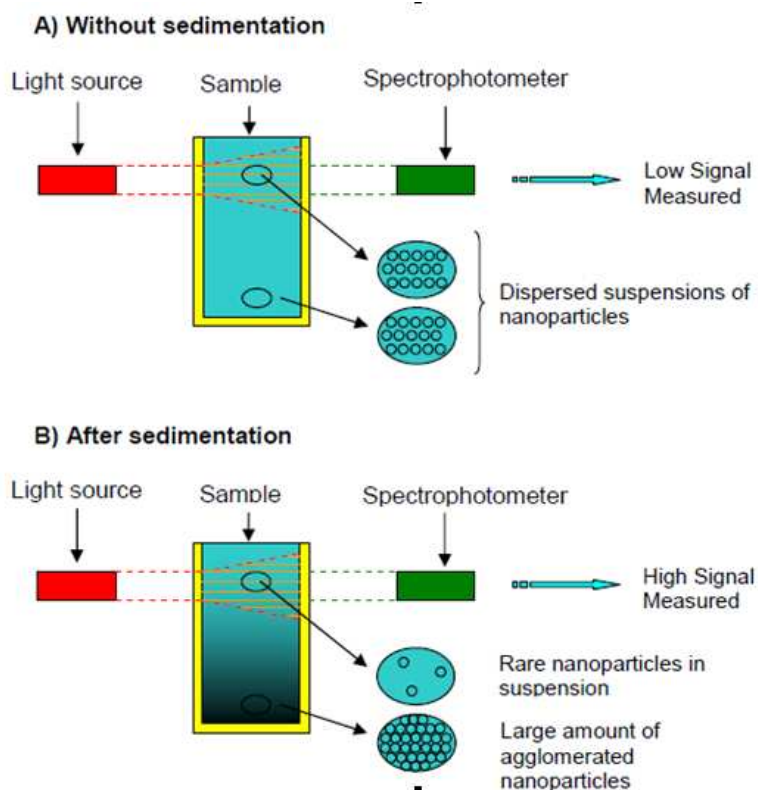


Fig. 3: Experimental set-up to measure the sedimentation of the nanoparticles suspensions.

The homogeneity of dispersion of the nanoparticles into the polymer is characterized by confocal fluorescence microscopy. The imaging is carried out on a “home made” confocal microscope hosted in the Nanoptec Center (Lyon, France). The samples are excited with a UV source (220 nm, 2mW). This deep UV wavelength is produced with a nonlinear converter to double and then quadruple (two BBO crystals) the output frequency of a titanium:sapphire pulsed laser. This wavelength allows obtaining an efficient excitation in the gap of the gadolinium oxide nanoparticles doped with terbium. The polymer deposited on a glass substrate was placed in the focal plane of a Cassegrain objective (x36) of 0.56 numerical aperture. The luminescence of the sample is collected through the same microscope objective and directed towards the collection systems by a dichroic mirror. The setup can be used in confocal mode or in micro-luminescence mode (standard imaging). The images are obtained in the standard mode. They are collected with a CCD camera Pike F-421B with a spectral sensitivity ranging from 350 nm to 1000 nm. In the standard mode, the spatial resolution is estimated to be around 200 nm. The luminescence spectra of the

polymer films filled with nanoparticles are obtained in the confocal mode. The light is sent to a photomultiplier behind a 300 mm focal length monochromator (spectral resolution of 6nm). The statistical analysis of the CCD pictures, using the software “digital micrograph”, gives the spatial distribution of nanoparticles for each sample and allows the calculation of the size distribution of the nanoparticles detected in the polymer thin film.

Results and discussion

Hybrid approach

Characterisation of the silica shell

The hybrid approach is based on the encapsulation of the primary gadolinium oxide nanoparticles into a silica shell. As it has been described in the experimental part, the hybrid nanoparticles are prepared by the addition of a silica precursor. This step is very important and the amount of silica precursor used must be carefully controlled. Indeed, a large quantity of silica precursor would create silica “bridges” between the primary nanoparticles and a small quantity would not give a homogeneous silica encapsulation. To control the surface state after the encapsulation, a XPS analysis of the hybrid powders is realized and the main results are shown Table 2. It appears that the method proposed allows obtaining nanoparticles with a silicium content which increases with the silica precursor concentration.

	C	O	Gd	Si	N	Si/Gd
1	15.4	58.2	25.5	0.9	-	0.03
2	18.9	52.8	6.9	18.5	2.9	2.68
3	18.5	51.9	0.7	24.0	5.0	33.8

Table 2: Chemical Composition of the surfaces of three hybrid nanoparticles prepared with different concentrations of silica precursors

Particularly, the second and third samples show surfaces mainly composed of silicium atoms. It means that the encapsulation has been done properly. The surface of the nanoparticles is no longer a gadolinium oxide surface but a silica surface. This has been confirmed with a zeta potential characterisation. The results of Table 3 show that the zeta potential of pure gadolinium oxide nanoparticles is around 23 mV whereas the zeta potential values of the hybrid nanoparticles

prepared are lower (16 mV and -4 mV). This trend can be explained by the zeta potential values of pure silica nanoparticles (-40 mV) and amino functionalized silica nanoparticles (+10 mV) (Samuel et al. 2009). So the surface of the as-prepared nanoparticles has clearly been modified by this silane treatment.

Sample	Zeta potential (mV)
Gadolinium oxide	23
Hybrid 1	16
Hybrid 2	-4

Table 3: Zeta potential of the nanoparticles measured in water at pH 8

Size distributions of the as-prepared nanoparticles have been measured by dynamic light scattering and the values obtained are shown Table 4. It appears that the first sample has an average diameter of 419 nm, the second sample has an average diameter of 545 nm and the third sample is in the micrometer range. This global increase confirms the growth of a silica shell around the primary gadolinium oxide nanoparticles. For the third sample, it seems that the primary nanoparticles are agglomerated, so the amount of silica precursor is probably too high. In the following sections, it has been decided to use a silica precursor concentration corresponding to that used for the preparation of the second sample.

Sample	Size DLS (nm)
Gadolinium oxide	400
Hybrid 1	420
Hybrid 2	545
Hybrid 3	> 1000

Table 4: Average size of the nanoparticles measured in water at pH 8

Functionalization of the nanohybrids

The primary gadolinium oxide nanoparticles having been recovered by a silica shell, the next step is to perform the surface functionalization of the hybrid nanoparticles prepared. This surface functionalization is well-known and has already been described many times (Samuel et al. 2009). Especially, the surface functionalization of silica nanoparticles with hexadecyltrimethoxysilane has already been shown by (Iijima et al. 2007).

The functionalized nanoparticles are dispersed at a weighted concentration of 1% in 2-butanone and their dispersion is characterized by the evolution of the suspension absorbance as a function of the time. The results of Fig. 4 show that when the surface functionalization is performed, the nanoparticles have the lowest sedimentation rate: after one hour, less than 30% of the untreated particles remain dispersed in the top of the observation cell, whereas with the adapted silane functionalization of the hybrid nanoparticles, more than 85% of the particles remain dispersed. It means that the hybrid approach proposed is a convenient way to obtain a good dispersion of gadolinium oxide nanoparticles in a non aqueous medium such as the 2-butanone: the dispersion has been stabilized.

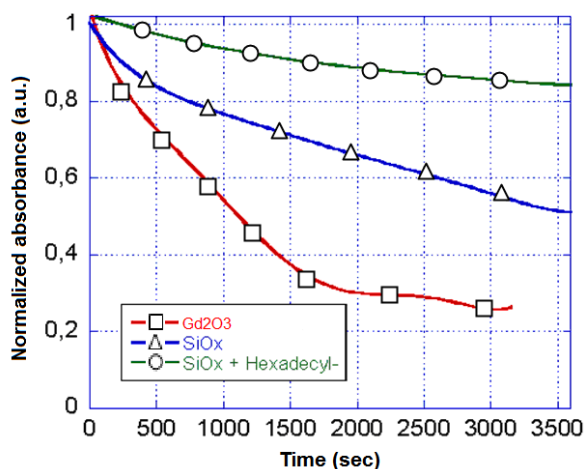


Figure 4: Evolution of the absorbance as a function of the time (in sec) of gadolinium oxide nanoparticles without surface treatment (squares), with the hybrid approach without functionalization (triangle), and with the hybrid approach with a surface functionalization (circles) dispersed at a weighted concentration of 1% in 2-butanone

Non hybrid approach

The second approach studied is the non-hybrid approach. This approach is based on the use of surfactants. Several well-known surfactants are compared and classified according to their ability to disperse and stabilize non aqueous suspensions of gadolinium oxide nanoparticles. Especially, these surfactants have different properties (length of the alkyl chain, ionic nature of the polar group, HLB ...) which will allow drawing a more global conclusion on the preferred family of surfactants suitable to achieve a good dispersion of gadolinium oxide nanoparticles into a 2-butanone solvent.

The first characterisation is the measurement of the evolution of the suspension absorption as a function of the time. As it has already been explained, the

absorption is directly linked to the number of nanoparticles in suspension and so to the sedimentation rate of the suspension. As a consequence, this characterisation provides a good comparison of the dispersion/stabilization capability of each surfactant studied. Several formulations have been prepared with the surfactants studied at different concentrations. Figure 5 shows the evolution of the absorbance of gadolinium oxide nanoparticles formulated at a weighted concentration of 1% with different surfactants at a concentration of 1%. The curves have been normalized to the initial absorbance value.

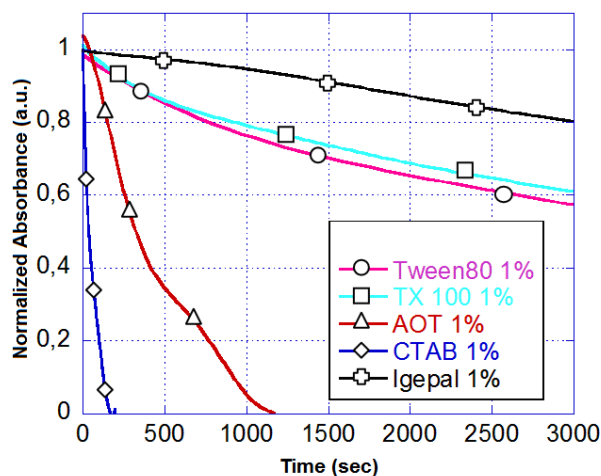


Fig 5: Evolution of the absorbance as a function of the time of gadolinium oxide nanoparticles dispersed in 2-butanone at a weighted concentration of 1% with surfactants at a weighted concentration of 1%;

There is a strong influence of the nature of the surfactant used and of its concentration on the stability of the suspensions in 2-butanone. It clearly appears that the two surfactants Igepal CO-520 and Triton X100 have a positive effect on the stabilization of the suspensions. Nevertheless it is difficult to extract a good comparison from these plots. So a criterion has been defined and called t_{80} . It is a value of time which characterises the sedimentation: when $t = t_{80}$, 20% of the nanoparticles in the upper part of the cell have settled down and 80% are still dispersed. The values of t_{80} recorded for the surfactants studied at three weighted concentrations are compared Table 5.

These results confirm the previous ones and give the proof that the stabilization depends on the nature of the surfactant used. Ionic surfactants are not suitable to disperse and stabilize gadolinium oxide nanoparticles in a 2-butanone medium. The non ionic surfactants show the best stabilization and among them, at all the concentrations studied, the most efficient are the Igepal CO-520 and in a

less extent the Triton X100. Moreover the best stabilization is obtained with the surfactant Igepal CO-520 at the highest concentration studied, that is to say 1%. The TX100 is more efficient at a lower concentration (0.1%) where its stabilizing effect is equivalent to the Igepal CO-520. These two surfactants are both non ionic surfactants having a similar structure: an alkyl chain, an aromatic cycle and a given number of poly(ethylene oxide) groups: 5 groups for the Igepal CO-520 and 10 groups for the TX100.

Surfactant		0.01%	0.1%	1%
Non ionic	Igepal CO-520	2000	1800	3000
	Triton X100	450	1800	980
	Tween 80	590	560	780
Ionic	AOT	80	100	220
	SDS	80	90	
	CTAB	320	360	40
	DTAB	90	240	

Table 5: Comparison of the t80 values (in sec) of each suspension prepared as a function of the surfactant used and its concentration

The size evolution of the nanoparticles dispersed in 2-butanone is measured by dynamic light scattering using the Malvern Instruments Zeta Sizer. Two suspensions are compared: a basic dispersion of gadolinium oxide nanoparticles without surface treatment (at a weighted concentration of 1%) and a formulation of gadolinium oxide nanoparticles (at the same concentration) and Igepal CO-520 at the most efficient concentration (1% wt).

The size evolution shows that the Igepal CO-520 reduces the initial size of the agglomerated nanoparticles: it means that the agglomerated gadolinium oxide nanopowders are dispersed more efficiently by the combination of the surfactant Igepal CO-520 and the shear forces provided by the Ultra-Turrax.

The average size is reduced from 430 nm to 350 nm (during the first five minutes) thanks to the use of the adapted surfactant. But the most interesting result is that the evolution measured for the dispersion without surfactants is fluctuant. That reveals a strong aggregation. It is confirmed by the count rate of the instrument which is related to the number of nanoparticles in suspension. So, without any treatment, the nanoparticles tend to agglomerate and settle down rapidly. Then, only the smallest nanoparticles remains in suspension, that is why the size measured tends to stay around 300 nm. When the surfactant Igepal CO-

520 is used, the nanoparticles remain mostly in a dispersion state for at least 35-40 minutes. There is no strong agglomeration of the nanoparticles: the average size remains around 350 nm and no variation is observed. This is also confirmed by the count rate value which is around 90% after 30 minutes. It means that only 10% of the nanoparticles have settled down after 30 minutes. This value is rather consistent with the evolution of the absorption shown previously. Then, after 40 minutes, nanoparticles begin to agglomerate and sedimentation occurs. Nevertheless, after 50 minutes, more than 80% of the nanoparticles remain dispersed. As a consequence, the size evolution shows that the surfactant Igepal CO-520 is a good dispersant and provides a good stabilization of a suspension of gadolinium oxide nanoparticles in 2-butanone.

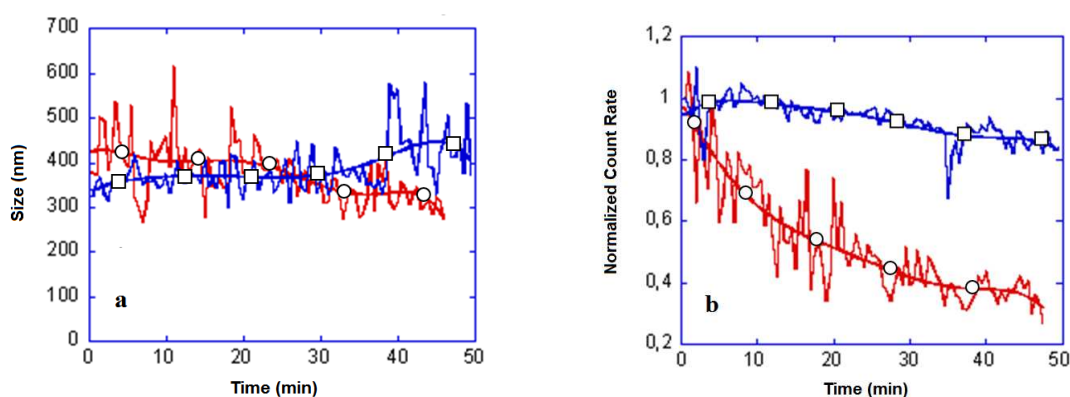


Figure 6: Study of the sedimentation by DLS of two suspensions of gadolinium oxide nanoparticles: one without treatment (circles) and the second with the surfactant Igepal CO-520 at a concentration of 1% (squares);

a: Evolution of the average size as a function of the time (min);

b: Evolution of the count rate (kcps) as a function of the time (min);

Discussion on the choice of the surfactant

The most efficient surfactants studied are the Igepal Co-520 and the TX100. They have very similar structures. The only parameter which varies is their number of poly(ethylene oxide) groups. The most suitable surfactant to disperse and stabilize gadolinium oxide nanoparticles in a 2-butanone medium seems therefore to be a non ionic surfactant owning chemical groups such as poly(ethylene oxide) which bond with the surface of the nanoparticles and an alkyl chain which extends in the solvent providing an efficient steric stabilization.

Conclusion of the liquid dispersion

The gadolinium oxide nanopowders have been dispersed at a weighted concentration of 1% in a non aqueous medium by two methods: a hybrid approach involving the growth of a silica shell and its further functionalization with a suitable silane coupling agent, and a non-hybrid approach based on the use of an adapted surfactant. The two approaches seem to have a similar effect on the stabilization. The dispersed nanoparticles can be incorporated into a non-aqueous based polymer such as the PMMA.

Incorporation into the polymer

As-prepared nanoparticles are incorporated into a PMMA matrix, which is a non aqueous based polymer. The dispersion assessment into the polymer provides precious information on the link between a stabilized dispersion of the nanoparticles into a liquid medium and their homogeneous dispersion into a polymer soluble in that medium. Particularly, this study shows whether the stabilization of gadolinium oxide into a 2-butanone solvent is a necessary and sufficient condition to their homogeneous dispersion into PMMA thin films. The PMMA thin films prepared are observed with the confocal microscope. Fluorescence spectra of the PMMA films containing the untreated nanoparticles and the nanoparticles treated by the hybrid approach are shown figure 7.

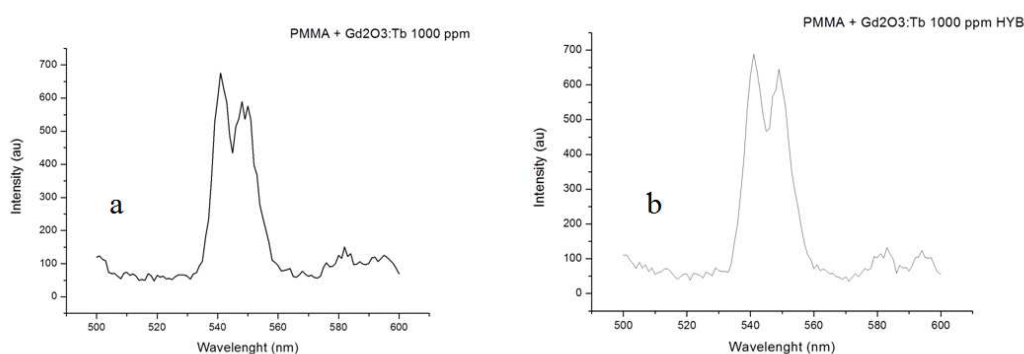


Figure 7: Fluorescence emission spectra of the PPMA films prepared containing 1% wt of gadolinium oxide nanoparticles doped with terbium:

a: without surface treatment;

b: treated with the hybrid approach

It appears that the fluorescence observed is clearly due to the nanoparticles incorporated: the fluorescence of the thin films prepared is consistent with the

fluorescence of the nanoparticles incorporated (see fig 2). So the confocal analysis will provide us information on the position of the nanoparticles in the PMMA matrix and therefore on their homogeneity of dispersion into the PMMA.

The following analysis has been done with the confocal microscope already described. It allows comparing the effect of the surface treatment of the nanoparticles on their dispersion into the PMMA thin films at the nanometric scale. Three samples are compared: a PMMA thin film containing the un-treated gadolinium oxide particles, a PMMA thin film containing the nanoparticles dispersed with the surfactant Igepal CO-520 and a PMMA thin film containing the nanoparticles dispersed with the hybrid treatment. Three pictures are taken with the microscope and shown figure 8.

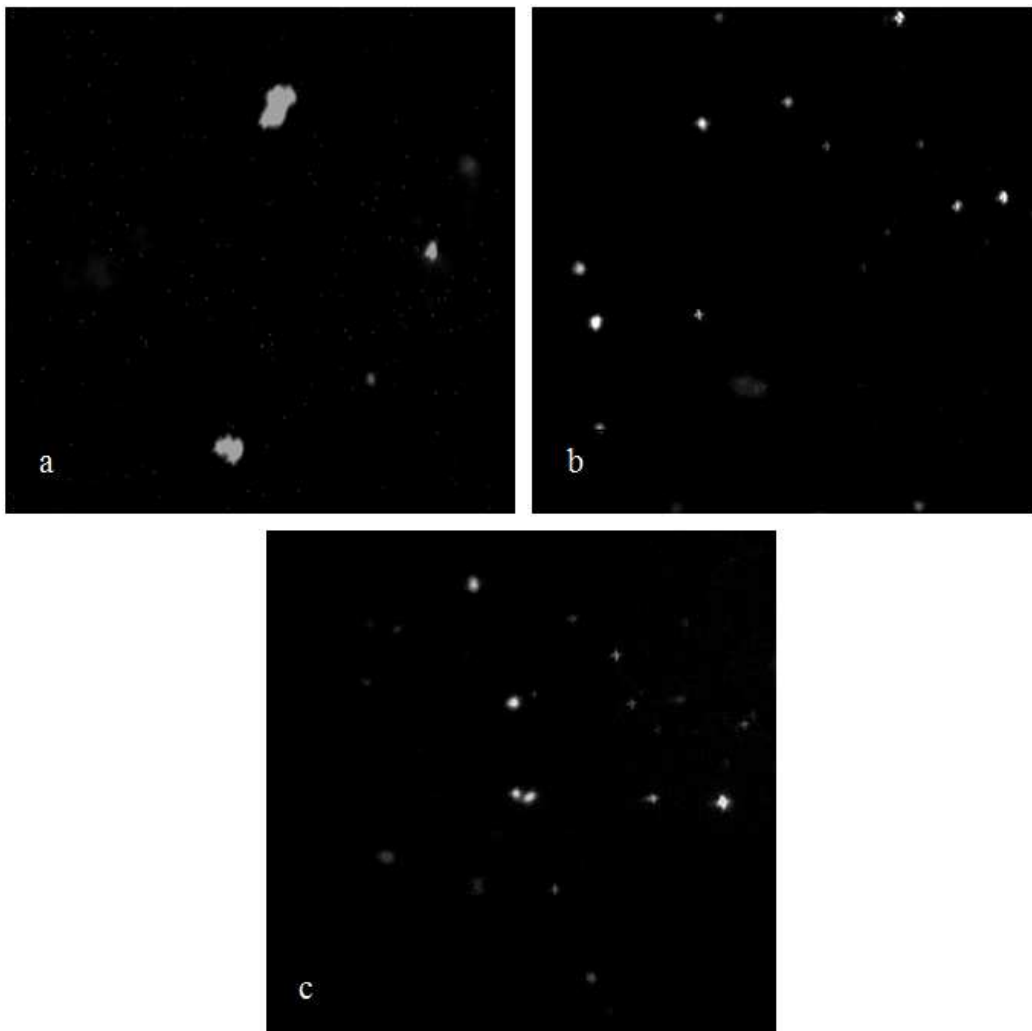


Fig. 8: Confocal microscope images of PMMA thin films containing gadolinium oxide nanoparticles (picture scale = $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$):

a = without surface treatment

b = with the non-hybrid approach

c = with the hybrid approach

It can be clearly seen on these pictures that the thin film containing the untreated nanoparticles is the one showing the worst dispersion. The nanoparticles are mainly agglomerated and the agglomerates are very large. At the opposite the two films prepared with the surfactant or the hybrid approach show better dispersions. There are less agglomerates and more dispersed nanoparticles: the average diameter of the nanoparticles seems to be much lower. Numerical data are provided by the software associated with the confocal microscope to assess the size distribution of each sample: 10 pictures are analyzed at random positions for each thin film. So the size distributions of the three samples are presented (Fig. 9). Two ratios are defined to help comparing the dispersion state (Table 6):

- R1, being the ratio between the number of nanoparticles having a diameter of less than 1 μm among all the nanoparticles detected;
- R2, being the ratio between the number of nanoparticles having a diameter of less than 2 μm among all the nanoparticles detected.

For the sample containing the untreated nanoparticles, the size distribution is very broad: it reveals the agglomeration state with a lot of agglomerates of various sizes. The ratio R1 and R2 are very low, which means that the majority of the nanoparticles observed have an average diameter of more than 2 μm . At the opposite, the size distributions for the surface treated nanoparticles are very different: there is an initial peak showing that the nanoparticles have mostly a preferred size which is lower than 1 μm : it means that the nanoparticles are mostly dispersed in the polymer. It is confirmed by the values of the two ratios: the R1 ratio is now 69% for the non-hybrid approach and 74% for the hybrid approach. Considering that the initial diameter of the nanoparticles was around 400 nm, it is assumed that the R1 ratio gives an idea of the amount of dispersed nanoparticles. So thanks to the two approaches developed herein, it has been shown a great improvement of the dispersion of gadolinium oxide nanoparticles into PMMA thin films.

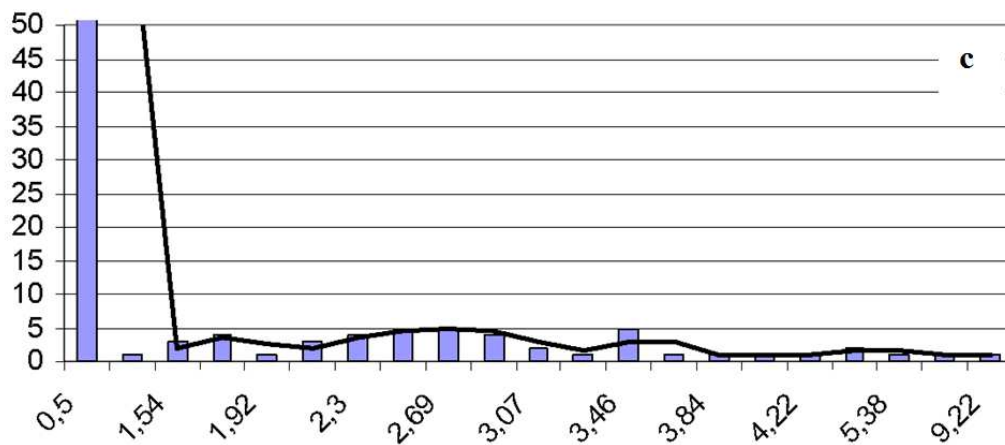
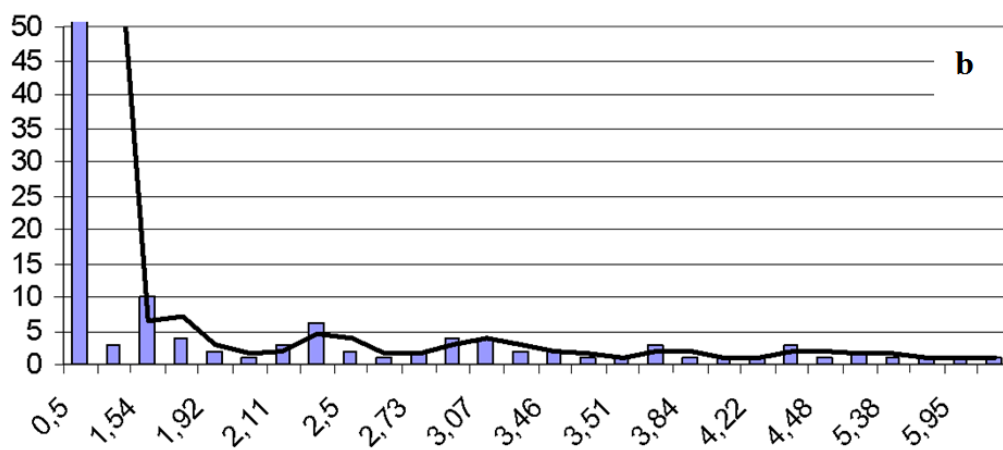
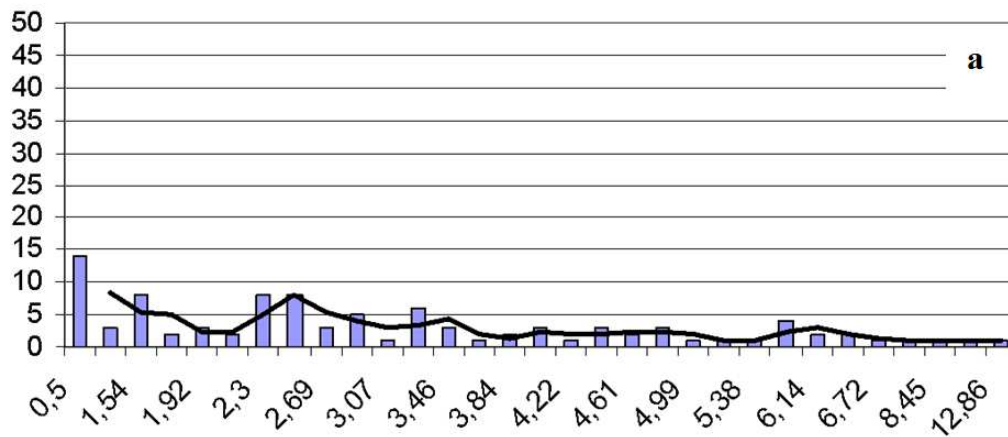


Fig. 9: Size distributions (in μm) of the detected nanoparticles in the PMMA thin films by confocal microscopy.

a = un-treated nanoparticles;

b = nanoparticles treated with the hybrid approach

c = nanoparticles treated by the hybrid approach

	R1	R2
Untreated	14.40%	30.90%
Non Hybrid Approach	69%	79%
Hybrid Approach	74%	79%

Table 6: R1 and R2 ratios determined from the size distributions of the nanoparticles as a function of the surface treatment

The gadolinium oxide nanoparticles surface seems to be unsuitable for the dispersion in a non aqueous based polymer such as the PMMA. The surface has to be modified to ensure a good link between the polymer matrix and the nanoparticles and improve the dispersion. Besides, it has been shown that a good stabilization of the gadolinium oxide nanoparticles into a 2-butanone liquid medium allows obtaining a homogenous incorporation into a PMMA thin film. There is no further agglomeration of the nanoparticles due to the polymerization process. This may be due to the surface treatment of the nanoparticles which prevents their agglomeration and improve the compatibility with the polymer.

Conclusion

It has been shown herein that a surface treatment based on the use of an adapted surfactant at a chosen concentration or on an hybrid approach with a suitable silane coupling agent allows obtaining a stable dispersion of gadolinium oxide nanoparticles into a non aqueous solvent such as the 2-butanone. When the solution is diluted into chloroform and incorporated into a non aqueous based polymer such as PMMA, the dispersion state remains. Without surface treatment the gadolinium oxide nanoparticles are strongly agglomerated into the polymer matrix whereas with the two surface treatments proposed, a high level of dispersion is obtained in the liquid phase and in the final polymer films. It would nevertheless be difficult to generalize these results and each approach has to be adapted to the given polymer.

Acknowledgments

The authors would like to thank the “NanOpTec” center for access to the optical spectroscopy and the imaging confocal microscopy facilities. They also would like to thank Carol Grossiord and the team of Science et Surface (Ecully, France) for the XPS analysis.

References

- Daniel, M.-C. and Astruc, D. (2004). "Gold Nanoparticles : Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology." *Chemical Reviews* 104(1): 293-346.
- El-Toni, A. M., Yin, S., et al. (2005). "Coating of calcia-doped ceria with amorphous silica shell by seeded polymerization technique." *Materials Research Bulletin* 40(7): 1059-1064.
- Etienne, S., Becker, C., et al. (2007). "Effects of incorporation of modified silica nanoparticles on the mechanical and thermal properties of PMMA." *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 87(1):101-104.
- Feng, J., Shan, G., et al. (2003). "Functionalized Europium Oxide Nanoparticles Used as a Fluorescent Label in an Immunoassay for Atrazine." *Analytical Chemistry* 75(19): 5282-5286.
- Goldburt, E. T., Kulkarni, B., et al. (1997). "Size dependent efficiency in Tb doped Y2O3 nanocrystalline phosphor." *Journal of Luminescence* 72-74:190-192.
- Goubard, F., Vidal, F., et al. (2007). "Synthesis and luminescent properties of PEO/lanthanide oxide nanoparticle hybrid films." *Journal of Luminescence* 126(2):289-296.
- Iijima, M., Tsukada, M., et al. (2007). "Effect of surface interaction of silica nanoparticles modified by silane coupling agents on viscosity of methylethylketone suspension." *Journal of Colloid and Interface Science* 305(2): 315-323.
- Jódar-Reyes, A. B., Ortega-Vinuesa, J. L., et al. (2006). "Electrokinetic behavior and colloidal stability of polystyrene latex coated with ionic surfactants." *Journal of Colloid and Interface Science* 297(1): 170-181.
- Jódar-Reyes, A. B., Martín-Rodríguez, A., et al. (2006). "Effect of the ionic surfactant concentration on the stabilization/destabilization of polystyrene colloidal particles." *Journal of Colloid and Interface Science* 298(1): 248-257.
- Konstantinos, C., Konstantinos, M. P., et al. (2007). "Thermal and dynamic mechanical behaviour of bionanocomposites: Fumed silica nanoparticles dispersed in poly(vinyl pyrrolidone), chitosan, and poly(vinyl alcohol)." *Journal of Applied Polymer Science* 110(3):1739-1749.
- Krishnakumar, S. and Somasundaran P. (1996). "ESR investigations on the stabilization of alumina dispersions by Aerosol-OT in different solvents." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 117(1-2): 37-44.
- Lee, D.-W., Kim, N.-H., et al. (2005). "Effect of nonionic surfactants on the stability of alumina slurry for Cu CMP." *Materials Science and Engineering B* 118(1-3): 293-300.
- Lee, C.-S., Lee, J.-S., et al. (2003). "Dispersion control of Fe2O3 nanoparticles using a mixed type of mechanical and ultrasonic milling." *Materials Letters* 57(18): 2643-2646.
- Louis, C., Bazzi, R., et al. (2005). "Nanosized Hybrid Particles with Double Luminescence for Biological Labeling." *Chem. Mater.* 17(7): 1673-1682.
- Mine, E., Yamada, A., et al. (2003). "Direct coating of gold nanoparticles with silica by a seeded polymerization technique." *Journal of Colloid and Interface Science* 264(2): 385-390.
- Natuvetty, P. R. (1999). "Aspects of pigment dispersion – A review." *Paintindia* 49(6):53-58.
- Palla, B. J. and Shah, D. O. (2002). "Stabilization of High Ionic Strength Slurries Using Surfactant Mixtures: Molecular Factors That Determine Optimal Stability." *Journal of Colloid and Interface Science* 256(1): 143-152.

- Plaza, R. C., Gómez-Lopera, S. A., et al. (2001). "Magnetic Properties of Composite Hematite/Yttrium Oxide Colloidal Particles." *Journal of Colloid and Interface Science* 240(1): 48-53.
- Sharma, P. K., Jilavi, M. H., et al. (2002). "Influence of initial pH on the particle size and fluorescence properties of the nano scale Eu(III) doped yttria." *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 63(1):171-177.
- Shea, L., McKittrick, J., Lopez, O. (1996). "Synthesis of Red-Emitting, Small Particle Size Luminescent Oxides Using an Optimized Combustion Process." *J. Am. Ceram. Soc.* 79:3257-3265.
- Tseng, W. J. and Tzeng, F. (2006). "Effect of ammonium polyacrylate on dispersion and rheology of aqueous ITO nanoparticle colloids." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 276(1-3): 34-39.
- Wang, S.-F., Hsu, Y.-F., et al. (2005). "Silica coating on ultrafine [alpha]-alumina particles." *Materials Science and Engineering A* 395(1-2): 148-152.
- Weichold, O., Dederichs, T., et al. (2007). "The dispersion-stability diagram of boehmite nanoparticles in aqueous AOT solutions." *Journal of Colloid and Interface Science* 306(2): 300-306.
- Zhang, W., Zhang, Y., et al. (2002). "Study on preparation and optic properties of nano europium oxide-ethanol sol by pulsed laser ablation." *Thin Solid Films* 417(1-2):43-46.

Bibliographie

- [1] R.E. Bailey, A.M. Smith, and S.M. Nie. Quantum dots in biology and medicine. *PHYSICA E-LOW-DIMENSIONAL SYSTEMS & NANOSTRUCTURES*, 25(1) :1–12, OCT 2004.
- [2] X. Gao and S.R. Dave. Quantum dots for cancer molecular imaging. In *BIO-APPLICATIONS OF NANOPARTICLES*, volume 620 of *ADVANCES IN EXPERIMENTAL MEDICINE AND BIOLOGY*, pages 57–73. 2007.
- [3] G. Blasse and B.C. Grabmaier. *LUMINESCENT MATERIALS*. 1994.
- [4] D. Jia, L. Lu, and W.M. Yen. Erbium energy levels relative to the band gap of gadolinium oxide. *OPTICS COMMUNICATIONS*, 212(1-3) :97–100, OCT 15 2002.
- [5] A.I. Ekimov and A.A. Onushchenko. Quantum size effect in 3-dimensional microscopic semiconductor crystals. *JETP LETTERS*, 34(6) :345–349, 1981.
- [6] A.I. Ekimov, A.L. Efros, and A.A. Onushchenko. Quantum size effect in semiconductor microcrystals. *SOLID STATE COMMUNICATIONS*, 56(11) :921–924, 1985.
- [7] M. Bruchez, M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, and A.P. Alivisatos. Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels. *SCIENCE*, 281(5385) :2013–2016, SEP 25 1998.
- [8] W.C.W. Chan and S. Nie. Quantum dot bioconjugates for ultrasensitive nonisotopic detection. *SCIENCE*, 281(5385) :2016–2018, 1998.
- [9] A.B. Djurisic and Y.H. Leung. Optical properties of ZnO nanostructures. *SMALL*, 2(8-9) :944–961, AUG 2006.
- [10] M. Nirmal, B.O. Dabbousi, M.G. Bawendi, J.J. Macklin, J.K. Trautman, T.D. Harris, and L.E. Brus. Fluorescence intermittency in single cadmium selenide nanocrystals. *NATURE*, 383(6603) :802–804, OCT 31 1996.
- [11] P.A. Frantsuzov and R.A. Marcus. Explanation of quantum dot blinking without the long-lived trap hypothesis. *PHYSICAL REVIEW B*, 72(15), OCT 2005.
- [12] X.W. Wu, M. Gong, C.H. Dong, J.M. Cui, Y. Yang, F.W. Sun, G.C. Guo, and Z.F. Han. Anti-bunching and luminescence blinking suppression from plasmon-interacted single CdSe/ZnS quantum dot. *OPTICS EXPRESS*, 18(6) :6340–6346, MAR 15 2010.
- [13] A. Cuche, B. Masenelli, G. Ledoux, D. Amans, C. Dujardin, Y. Sonnefraud, P. Melinon, and S. Huant. Fluorescent oxide nanoparticles adapted to active tips for near-field optics. *NANOTECHNOLOGY*, 20(1), JAN 7 2009.
- [14] Z. Zhelev, R. Jose, T. Nagase, H. Ohba, R. Bakalova, M. Ishikawa, and Y. Baba. Enhancement of the photoluminescence of CdSe quantum dots during long-term

- UV-irradiation : privilege or fault in life science research ? *JOURNAL OF PHOTO-CHEMISTRY AND PHOTOBIOLOGY B-BIOLOGY*, 75(1-2) :99–105, JUL 19 2004.
- [15] H.M.E. Azzazy, M.M.H. Mansour, and S.C. Kazinierczak. From diagnostics to therapy : Prospects of quantum dots. *CLINICAL BIOCHEMISTRY*, 40(13-14) :917–927, SEP 2007.
- [16] M.D. Barnes, A. Mehta, T. Thundat, R.N. Bhargava, V. Chhabra, and B. Kulkarni. On-off blinking and multiple bright states of single europium ions in $\text{Eu}^{3+} : \text{Y}_2\text{O}_3$ nanocrystals. *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B*, 104(26) :6099–6102, JUL 6 2000.
- [17] V. Buissette, A. Huignard, T. Gacoin, J.P. Boilot, P. Aschehoug, and B. Viana. Luminescence properties of $\text{YVO}_4 : \text{Ln}$ (Ln = Nd, Yb, and Yb-Er) nanoparticles. *SURFACE SCIENCE*, 532 :444–449, JUN 10 2003. 7th International Conference on Nanometer-Scale Science and Technology (NANO-7)/21st European Conference on Surface Science (ECOSS-21), MALMO, SWEDEN, JUN 24-28, 2002.
- [18] B. Mercier, G. Ledoux, C. Dujardin, D. Nicolas, B. Masenelli, P. Melinon, and G. Bergeret. Quantum confinement effect on Gd_2O_3 clusters. *JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS*, 126(4), JAN 28 2007.
- [19] J. Blok and D.A. Shirley. Systematic variation of quadrupole crystal-field shielding in rare-earth ethyl sulfates. *PHYSICAL REVIEW*, 143(1) :278–&, 1966.
- [20] B. Mercier. *PROPRIETES DE LUMINESCENCE ET EFFETS DE CONFINEMENT DANS $\text{Gd}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$: ETUDE DE NANOCRISTAUX ISSUS DE DIFFERENTES VOIES DE SYNTHÈSE*. PhD thesis, Université Claude Bernard, LYON, 2005.
- [21] G. Blasse and A. Bril. A new phosphor for flying-spot cathode-ray tubes for color television - yellow-emitting $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12} : \text{Ce}^{3+}$. *APPLIED PHYSICS LETTERS*, 11(2) :53–&, 1967.
- [22] M. Minsky. Memoir on inventing the confocal scanning microscope. *SCANNING*, 10(4) :128–138, JUL-AUG 1988.
- [23] G.J. Brakenhoff. Imaging modes in confocal scanning light-microscopy (CSLM). *JOURNAL OF MICROSCOPY-OXFORD*, 117(NOV) :233–242, 1979.
- [24] J.B. Pawley, editor. *HANDBOOK OF BIOLOGICAL CONFOCAL MICROSCOPY*. Plenum Press, New York, 1995.
- [25] C. Sheppard, D. Shotton, and Sheppard C. *CONFOCAL LASER SCANNING MICROSCOPY*. 1997.
- [26] P.D. Zoon. *SINGLE MOLECULE SPECTROSCOPY WITH CONFOCAL MICROSCOPY*. 2002.
- [27] D. Semwogerere and E.R. Weeks. *CONFOCAL MICROSCOPY*, pages 1–10, 2005.
- [28] T. Wilson, editor. *CONFOCAL MICROSCOPY*. 1990.
- [29] A. Diaspro and C. Sheppard. *CONFOCAL AND TWO-PHOTON FLUORESCENCE MICROSCOPY*. 2002.
- [30] J. Stadler, C. Stanciu, C. Stupperich, and A.J. Meixner. Tighter focusing with a parabolic mirror. *OPTICS LETTERS*, 33(7) :681–683, APR 1 2008.

- [31] R. Gutbrod, A. Chizhik, A. Chizhik, D. Khoptyar, and A.J. Meixner. Longitudinal localization of a fluorescent bead in a tunable microcavity with an accuracy of $\lambda/60$. *OPTICS LETTERS*, 34(5) :629–631, MAR 1 2009.
- [32] S.W. Hell and J. Wichmann. Breaking the diffraction resolution limit by stimulated-emission - stimulated-emission-depletion fluorescence microscopy. *OPTICS LETTERS*, 19(11) :780–782, JUN 1 1994.
- [33] S.W. Hell. Far-field optical nanoscopy. *SCIENCE*, 316(5828) :1153–1158, MAY 25 2007.
- [34] Eva Rittweger, Kyu Young Han, Scott E. Irvine, Christian Eggeling, and Stefan W. Hell. STED microscopy reveals crystal colour centres with nanometric resolution. *NATURE PHOTONICS*, 3(3) :144–147, MAR 2009.
- [35] E.D. Palik. Handbook of optical constants. *JOURNAL OF THE OPTICAL SOCIETY OF AMERICA A-OPTICS IMAGE SCIENCE AND VISION*, 1(12) :1297, 1984.
- [36] F. Rotermund and V. Petrov. Generation of the fourth harmonic of a femtosecond Ti : sapphire laser. *OPTICS LETTERS*, 23(13) :1040–1042, JUL 1 1998.
- [37] V. Petrov, F. Rotermund, F. Noack, J. Ringling, O. Kittelmann, and R. Komatsu. Frequency conversion of Ti : sapphire-based femtosecond laser systems to the 200-nm spectral region using nonlinear optical crystals. *IEEE JOURNAL OF SELECTED TOPICS IN QUANTUM ELECTRONICS*, 5(6) :1532–1542, NOV-DEC 1999.
- [38] J.E. Harvey and C. Ftaclas. Diffraction effects of telescope secondary mirror spiders on various image-quality criteria. *APPLIED OPTICS*, 34(28) :6337–6349, OCT 1 1995.
- [39] R.H. Webb. Theoretical basis of confocal microscopy. *CONFOCAL MICROSCOPY*, 307 of METHODS IN ENZYMOLOGY :3–20, 1999.
- [40] D.C. Brown. Ultrahigh-average-power diode-pumped Nd :YAG and Yb :YAG lasers. *IEEE JOURNAL OF QUANTUM ELECTRONICS*, 33(5) :861–873, MAY 1997.
- [41] S. Chenais, F. Druon, S. Forget, F. Balembois, and P. Georges. On thermal effects in solid-state lasers : The case of ytterbium-doped materials. *PROGRESS IN QUANTUM ELECTRONICS*, 30(4) :89–153, 2006.
- [42] T. Fukuda and V.I. Chani. *SHAPED CRYSTALS GROWTH BY MICRO-PULLING-DOWN TECHNIQUE*. 2007.
- [43] V.I. Chani, A. Yoshikawa, Y. Kuwano, K. Hasegawa, and T. Fukuda. Growth of Y3Al5O12 : Nd fiber crystals by micro-pulling-down technique. *JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH*, 204(1-2) :155–162, JUL 1999.
- [44] V.I. Chani, A. Yoshikawa, Y. Kuwano, K. Inaba, K. Omote, and T. Fukuda. Preparation and characterization of Yb : Y3Al5O12 fiber crystals. *MATERIALS RESEARCH BULLETIN*, 35(10) :1615–1624, JUL 15 2000.
- [45] N. Aubry, D. Sangla, C. Mancini, J. Didierjean, D. Perrodin, J.M. Fourmigue, O. Tillement, K. Lebbou, A. Brenier, C. Dujardin, F. Balembois, and P. Georges. Characterizations of 0.4 and 1 mm diameter Yb :YAG single-crystal fibers grown by the micro-pulling-down method for laser applications. *JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH*, 311(23-24) :4805–4811, DEC 1 2009.

- [46] N. Guerassimova, N. Garnier, C. Dujardin, A.G. Petrosyan, and C. Pedrini. X-ray excited charge transfer luminescence of ytterbium-containing aluminium garnets. *CHEMICAL PHYSICS LETTERS*, 339(3-4) :197–202, MAY 11 2001.
- [47] L. Van Pieteron, M. Heeroma, E. de Heer, and A. Meijerink. Charge transfer luminescence of Yb³⁺. *JOURNAL OF LUMINESCENCE*, 91(3-4) :177–193, NOV 2000.
- [48] L. Braescu and T. Duffar. Effect of buoyancy and Marangoni forces on the dopant distribution in a single crystal fiber grown from the melt by edge-defined film-fed growth (EFG) method. *JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH*, 310(2) :484–489, JAN 15 2008.
- [49] P.Z. Yang, P.Z. Deng, Z.W. Yin, and Y.L. Tian. The growth defects in Czochralski-grown Yb : YAG crystal. *JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH*, 218(1) :87–92, SEP 2000.
- [50] P.Z. Yang, P.Z. Deng, and Z.W. Yin. Concentration quenching in Yb : YAG. *JOURNAL OF LUMINESCENCE*, 97(1) :51–54, APR 2002.
- [51] A.G. Petrosyan. Crystal-growth of laser oxides in the vertical bridgman configuration. *JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH*, 139(3-4) :372–392, MAY 1994.
- [52] K.S. Bagdasarov. *SOVREMENNAYA KRISTALLOGRAFIYA*, volume 3. 1980.
- [53] C. Dujardin, C. Mancini, D. Amans, G. Ledoux, D. Ablar, E. Auffray, P. Lecoq, D. Perrodin, A. Petrosyan, and K.L. Ovanesyan. LuAG :Ce fibers for high energy calorimetry. *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, 108(1), 2010.
- [54] R. Kawai, Y. Miyasaka, K. Otsuka, T. Ohtomo, T. Narita, J.Y. Ko, I. Shoji, and T. Taira. Oscillation spectra and dynamic effects in a highly-doped microchip Nd : YAG ceramic laser. *OPTICS EXPRESS*, 12(10) :2293–2302, MAY 17 2004.
- [55] L.D. Merkle, M. Dubinskii, K.L. Schepler, and S.M. Hegde. Concentration quenching in fine-grained ceramic Nd : YAG. *OPTICS EXPRESS*, 14(9) :3893–3905, MAY 1 2006.
- [56] A. Ikesue, T. Kinoshita, K. Kamata, and K. Yoshida. Fabrication and optical-properties of high-performance polycrystalline Nd-YAG ceramics for solid-state lasers. *JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY*, 78(4) :1033–1040, APR 1995.
- [57] A. Ikesue, I. Furusato, and K. Kamata. Fabrication of polycrystalline, transparent YAG ceramics by a solid-state reaction method. *JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY*, 78(1) :225–228, JAN 1995.
- [58] M. Dubinskii, L.D. Merkle, J.R. Goff, G.J. Quarles, V.K. Castillo, K.L. Schepler, D. Zelmon, S. Guha, L.P. Gonzalez, M.R. Rickey, J.J. Lee, S.M. Hegde, J.Q. Dumm, G.L. Messing, and S.H. Lee. Processing technology, laser, optical and thermal properties of ceramic laser gain materials. *LASER SOURCE AND SYSTEM TECHNOLOGY FOR DEFENSE AND SECURITY*, 5792 of PROCEEDINGS OF THE SOCIETY OF PHOTO-OPTICAL INSTRUMENTATION ENGINEERS (SPIE) :1–9, 2005. Conference on Laser Source and System Technology for Defense and Security, Orlando, FL, MAR 28-29, 2005.

- [59] C. Jacinto, A. Benayas, T. Catunda, J. Garcia-Sole, A.A. Kaminskii, and D. Jaque. Microstructuration induced differences in the thermo-optical and luminescence properties of Nd :YAG fine grain ceramics and crystals. *JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS*, 129(10), SEP 14 2008.
- [60] T. Yanagida, H. Takahashi, T. Ito, D. Kasama, T. Enoto, M. Sato, S. Hirakuri, M. Kokubun, K. Makishima, T. Yanagitani, H. Yagi, T. Shigeta, and T. Ito. Evaluation of properties of YAG (Ce) ceramic scintillators. *IEEE TRANSACTIONS ON NUCLEAR SCIENCE*, 52(5, Part 3) :1836–1841, OCT 2005.
- [61] E. Zych, C. Brecher, A.J. Wojtowicz, and H. Lingertat. Luminescence properties of Ce-activated YAG optical ceramic scintillator materials. *JOURNAL OF LUMINESCENCE*, 75(3) :193–203, OCT 1997.
- [62] D.L. Dexter and J.H. Schulman. Theory of concentration quenching in inorganic phosphors. *JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS*, 22(6) :1063–1070, 1954.
- [63] W. Zhao, C. Mancini, D. Amans, G. Boulon, T. Epicier, Y. Min, H. Yagi, T. Yanagitani, T. Yanagida, and A. Yoshikawa. Evidence of the inhomogeneous Ce³⁺ distribution across grain boundaries in transparent polycrystalline Ce³⁺-doped (Gd,Y)(3)Al₅O₁₂ garnet optical ceramics. *JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, 49(2), 2010.
- [64] S. Etienne, C. Becker, D. Ruch, B. Grignard, G. Cartigny, C. Detrembleur, C. Calberg, and R. Jerome. Effects of incorporation of modified silica nanoparticles on the mechanical and thermal properties of PMMA. *JOURNAL OF THERMAL ANALYSIS AND CALORIMETRY*, 87(1) :101–104, JAN 2007. Calorimetry and Thermal Analysis Conference, Santiago de Compostela, SPAIN, JUL 09-12, 2006.
- [65] K. Chrissafis, K.M. Paraskevopoulos, G.Z. Papageorgiou, and D.N. Bikiaris. Thermal and dynamic mechanical behavior of bionanocomposites : Fumed silica nanoparticles dispersed in poly(vinyl pyrrolidone), chitosan, and poly(vinyl alcohol). *JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE*, 110(3) :1739–1749, NOV 5 2008.
- [66] F. Goubard, F. Vidal, R. Bazzi, O. Tillement, C. Chevrot, and D. Teyssie. Synthesis and luminescent properties of PEO/lanthanide oxide nanoparticle hybrid films. *JOURNAL OF LUMINESCENCE*, 126(2) :289–296, OCT 2007.
- [67] M.J.F. Digonnet, editor. *RARE EARTH DOPED FIBER LASERS AND AMPLIFIERS (second ed.)*. Marcel Dekker Inc., New York, 2001.
- [68] R. Reisfeld and C.K. Jorgensen. *LASERS AND EXCITED STATES OF RARE EARTHS*. 1977.
- [69] J. Samuel, O. Raccurt, C. Mancini, C. Dujardin, D. Amans, G. Ledoux, O. Poncelet, and O. Tillement. Homogeneous dispersion of gadolinium oxide nanoparticles into a non aqueous based polymer by two surface treatments. *soumis*, 2010.
- [70] C. Louis, R. Bazzi, C.A. Marquette, J.L. Bridot, S. Roux, G. Ledoux, B. Mercier, L. Blum, P. Perriat, and O. Tillement. Nanosized hybrid particles with double luminescence for biological labeling. *CHEMISTRY OF MATERIALS*, 17(7) :1673–1682, APR 5 2005.
- [71] J. Samuel, O. Raccurt, O. Poncelet, F. Tardif, and O. Tillement. Dispersion and incorporation of optical nanotracers. In Laudon, M and Romanowicz, B, editor, *NSTI*

- NANOTECH 2008, VOL 1, TECHNICAL PROCEEDINGS - MATERIALS, FABRICATION, PARTICLES, AND CHARACTERIZATION*, pages 230–233, 6000 BROKEN SOUND PARKWAY NW, STE 300, BOCA RATON, FL 33487-2742 USA, 2008. CRC PRESS-TAYLOR & FRANCIS GROUP. Nanotechnology Conference and Trade Show (Nanotech 2008), Boston, MA, JUN 01-05, 2008.
- [72] F. Mafune, J. Kohno, Y. Takeda, T. Kondow, and H. Sawabe. Structure and stability of silver nanoparticles in aqueous solution produced by laser ablation. *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B*, 104(35) :8333–8337, SEP 7 2000.
- [73] S. Zhu, Y.F. Lu, M.H. Hong, and X.Y. Chen. Laser ablation of solid substrates in water and ambient air. *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, 89(4) :2400–2403, FEB 15 2001.
- [74] G. Ledoux, D. Amans, C. Dujardin, and K. Masenelli-Varlot. Facile and rapid synthesis of highly luminescent nanoparticles via pulsed laser ablation in liquid. *NANOTECHNOLOGY*, 20(44), NOV 4 2009.
- [75] S.R.J. Pearce, S.J. Henley, F. Claeysens, P.W. May, K.R. Hallam, J.A. Smith, and K.N. Rosser. Production of nanocrystalline diamond by laser ablation at the solid/liquid interface. *DIAMOND AND RELATED MATERIALS*, 13(4-8) :661–665, APR-AUG 2004. 14th European Conference on Diamond, Diamond-like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides and Silicon Carbide, Salzburg, AUSTRIA, SEP 08-12, 2003.
- [76] D. Amans, A.C. Chenus, G. Ledoux, C. Dujardin, C. Reynaud, O. Sublemontier, K. Masenelli-Varlot, and O. Guillois. Nanodiamond synthesis by pulsed laser ablation in liquids. *DIAMOND AND RELATED MATERIALS*, 18(2-3) :177–180, FEB-MAR 2009. 2nd International Conference on New Diamond and Nano Carbons, Taipei, TAIWAN, MAY 26-29, 2008.
- [77] A.V. Simakin, V.V. Voronov, N.A. Kirichenko, and G.A. Shafeev. Nanoparticles produced by laser ablation of solids in liquid environment. *APPLIED PHYSICS A-MATERIALS SCIENCE & PROCESSING*, 79(4-6) :1127–1132, SEP 2004.
- [78] N.G. Semaltianos. Nanoparticles by laser ablation. *CRITICAL REVIEWS IN SOLID STATE AND MATERIALS SCIENCES*, 35(2) :105–124, 2010.
- [79] L. Yang, P.W. May, L. Yin, R. Brown, and T.B. Scott. Direct growth of highly organized crystalline carbon nitride from liquid-phase pulsed laser ablation. *CHEMISTRY OF MATERIALS*, 18(21) :5058–5064, OCT 17 2006.
- [80] H. Usui, Y. Shimizu, T. Sasaki, and N. Koshizaki. Photoluminescence of ZnO nanoparticles prepared by laser ablation in different surfactant solutions. *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B*, 109(1) :120–124, JAN 13 2005.
- [81] A. Perez, P. Melinon, V. Dupuis, B. Prevel, L. Bardotti, J. Tuillon-Combes, B. Masenelli, M. Treilleux, M. Pellarin, J. Lerme, E. Cottancin, M. Broyer, M. Jamet, M. Negrier, F. Tournus, and M. Gaudry. Nanostructured materials from clusters : Synthesis and properties. *MATERIALS TRANSACTIONS*, 42(8) :1460–1470, AUG 2001.
- [82] D. Hapiuk. *SYNTHESE ET CARACTERISATION OPTIQUE DE NANOEMETTEURS UV*. Rapport de stage, 2010.

- [83] <http://www-lpmcn.univ-lyon1.fr/plyra/>.
- [84] M. Zinkevich. Thermodynamics of rare earth sesquioxides. *PROGRESS IN MATERIALS SCIENCE*, 52(4) :597–647, MAY 2007.
- [85] J. Dexpertghys, M. Faucher, and P. Caro. Site-selective excitation, crystal-field analysis, and energy-transfer in Europium doped monoclinic Gdolinium sesquioxide. A test of the electrostatic model. *PHYSICAL REVIEW B*, 23(2) :607–617, 1981.
- [86] E.M. Goldys, K. Drozdowicz-Tomsia, J. Sun, D. Dosev, I.M. Kennedy, S. Yatsunenko, and M. Godlewski. Optical characterization of Eu-doped and undoped Gd₂O₃ nanoparticles synthesized by the hydrogen flame pyrolysis method. *JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY*, 128(45) :14498–14505, NOV 15 2006.
- [87] D. Nicolas, B. Masenelli, P. Melinon, E. Bernstein, C. Dujardin, G. Ledoux, and C. Esnouf. Structural transition in rare earth oxide clusters. *JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS*, 125(17), NOV 7 2006.
- [88] Y. Iwako, Y. Akimoto, M. Omiya, T. Ueda, and T. Yokomori. Photoluminescence of cubic and monoclinic Gd₂O₃ :Eu phosphors prepared by flame spray pyrolysis. *JOURNAL OF LUMINESCENCE*, 130(8) :1470–1474, AUG 2010.
- [89] A. Evans. *THE DUSTY UNIVERSE*. John Wiley & sons, 1994.
- [90] E. Rousseau, A. Siria, G. Jourdan, S. Volz, F. Comin, J. Chevrier, and JJ. Greffet. Radiative heat transfer at the nanoscale. *NATURE PHOTONICS*, 3(9) :514–517, SEP 2009.
- [91] M.J. DeWeert, J.B. Cole, A.W. Sparks, and A. Acker. Photon transfer methods and results for electron multiplication CCDs. *APPLICATIONS OF DIGITAL IMAGE PROCESSING XXVII, PTS 1 AND 2*, 5558 IN PROCEEDINGS OF THE SOCIETY OF PHOTO-OPTICAL INSTRUMENTATION ENGINEERS (SPIE)(Part 1&2) :248–259, 2004. Conference on Applications of Digital Image Processing XXVII, Denver, CO, AUG 02-06, 2004.
- [92] R. Barbier, J. Baudot, E. Chabanat, P. Depasse, W. Dulinski, N. Estre, C. T. Kaiser, N. Laurent, and M. Winter. Performance study of a MegaPixel single photon position sensitive photodetector EBCMOS. *NUCLEAR INSTRUMENTS & METHODS IN PHYSICS RESEARCH SECTION A-ACCELERATORS SPECTROMETERS DETECTORS AND ASSOCIATED EQUIPMENT*, 610(1) :54–56, OCT 21 2009.
- [93] <http://www.ipnl.in2p3.fr/spip.php?rubrique75>.