



HAL
open science

Étude de l'induction optique d'une émission laser DFB dans les scintillateurs organiques en vue d'une mesure active des rayonnements ionisants.

Maugan Michel

► **To cite this version:**

Maugan Michel. Étude de l'induction optique d'une émission laser DFB dans les scintillateurs organiques en vue d'une mesure active des rayonnements ionisants.. Instrumentations et Détecteurs [physics.ins-det]. Université de Caen Basse-Normandie, 2014. Français. NNT : 2014CAEN2022 . tel-01076753

HAL Id: tel-01076753

<https://theses.hal.science/tel-01076753>

Submitted on 23 Oct 2014

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.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - ShareAlike 4.0 International License

Université de Caen Basse-Normandie

École doctorale Structure, Information, Matière et Matériaux

Thèse de doctorat

présentée et soutenue le : 26/02/2014

par

Maugan MICHEL

pour obtenir le

Doctorat de l'Université de Caen Basse-Normandie

Spécialité : *Constituants élémentaires et physique théorique*

Étude de l'induction optique d'une émission laser DFB dans les scintillateurs organiques en vue d'une mesure active des rayonnements ionisants

Directeur de thèse : Jean-Claude ANGÉLIQUE

Jury

M. Robert PANSU, directeur de recherche CNRS, HDR, ENS Cachan (rapporteur)
M. Christophe DUJARDIN, professeur des universités, Université Claude Bernard Lyon I (rapporteur)
M. Philippe CASSETTE, ingénieur-expert, CEA/LNHB
M. Christophe HUBERT, maître de conférence, Université Jean Monnet Saint-Etienne
M. Stéphane NORMAND, directeur de recherche, HDR, CEA/LIST
M. Jean-Claude ANGÉLIQUE, professeur des universités, ENSICAEN (directeur de thèse)

À Sonia.

Remerciements

Je tiens d'abord à remercier Laurent DISDIER, chef du DCSI (Département Capteurs Signal et Information), renommé durant ma thèse, sous la direction de Mehdi GMAR, en DM2I (Département Métrologie, Instrumentation et Information), pour m'avoir permis d'effectuer ma thèse dans le département. Pour les mêmes raisons, je souhaite remercier Riadh CAMMOUN et Karine GOSSE, qui ont successivement été à la tête de l'institut LIST (Laboratoire d'Intégration de Systèmes et des Technologies).

Je souhaite ensuite remercier Jean-Claude ANGÉLIQUE d'avoir accepté de diriger cette thèse et de l'enthousiasme qu'il a manifesté pour mon travail. Je remercie également Robert PANSU, tout d'abord pour les discussions enrichissantes que nous avons eues tout au long de mes travaux ainsi que pour avoir accepté, avec Christophe DUJARDIN, d'assumer la lourde tâche de rapporteur. Pour son aide durant le semestre précédant ma thèse, de même que pour avoir bien voulu participer à mon jury de thèse aux côtés de Christophe HUBERT, je tiens ensuite à remercier Philippe CASSETTE. Enfin, je souhaite remercier d'une façon plus globale l'ensemble de mon jury de thèse pour leurs questions et remarques qui m'ont permis d'améliorer la qualité du manuscrit ; ainsi que pour leurs chaleureux compliments quant à la qualité de mes travaux malgré les difficultés rencontrées durant ces trois années.

À toi Ô Stéphane NORMAND, commandeur du Laboratoire Capteurs et Architectures Électroniques et chef suprême des thésards : je tiens sincèrement à te remercier pour m'avoir donné l'opportunité, tout d'abord sous la direction de Romain durant mon stage, puis sous celle de Licinio durant ma thèse, de travailler avec une équipe si riche, tant scientifiquement qu'humainement parlant. Nous ne saurons jamais si mes cheveux sont tombés par mimétisme, mais sache que te voir à l'œuvre fut riche en enseignements et je te souhaite le meilleur pour l'après-LCAE. À Romain : encore merci de m'avoir pris sous ton aile pour mes premiers pas au CEA, me permettant ainsi de verrouiller mes choix et aspirations scientifiques. Pour ces mêmes raisons, un grand merci aussi à Xavier MOUGEOT, Marie-Martine BÉ et Christophe DULIEU pour mon stage de fin d'études, qui m'a conforté dans l'idée qu'il n'y rien de tel qu'une main dans le cambouis et l'autre sur la souris de mon PC ! J'ai eu beaucoup de plaisir à travailler avec vous tous.

Licinio. Très cher Licinio Gros Chat. Si tu croyais pouvoir passer entre les mailles du filet, tu te doutes maintenant que cette phrase ne sera pas la seule qui te sera dédiée ! Tu as découvert au bout de quelques semaines que tu avais hérité d'un doctorant mais tu t'es, comme toujours dans ton infinie patience, très bien adapté. Malgré les obstacles que nous avons affronté (pour un peu le SAV de Quantel aurait pu être en numérotation rapide sur nos téléphones !), ces trois années – et des poussières – furent les meilleures que j'ai jamais passées car enfin j'étais dans mon élément. Comme Batman pour Robin, tu as été mon mentor et j'espère du fond du cœur que nos chemins ne s'éloigneront pas trop l'un de l'autre. En tous les cas, bonne chance avec tes abeilles savantes !

J'ai tout au long de mon cursus rencontré de nombreuses personnes qui m'ont encouragé et armé pour la bataille, contribuant ainsi à faire de moi ce que je suis aujourd'hui, mais trois d'entre elles doivent plus particulièrement être remerciées. Ainsi mes respects et remerciements les plus sincères vont : tout d'abord à Lazhar HAJI, pour avoir attisé la flamme dès mon plus jeune âge ; à Yves QUÉANT, pour avoir cru en moi envers et contre tous ; et enfin à Étienne KLEIN, pour avoir ravivé la flamme lorsqu'elle a vacillé durant mon année « sabbatique » forcée.

J'aimerais pouvoir détailler combien toutes les autres personnes m'ont aidé mais il me faudrait pour cela me lancer dans la rédaction d'un second manuscrit (ou bien faire comme Hugh LAURIE*, ce à quoi je ne peux me résoudre). Ne pouvant que nommer lesdites personnes, je souhaite de tout mon cœur qu'aucune d'entre-elles ne sera contrariée par la forme de la chose. En effet, cette liste – que je crois exhaustive – cache malheureusement le plaisir parfois très grand que j'ai eu à cotoyer chacune de ces personnes.

Mes amitiés/remerciements/respects (parfois combinés) vont donc à :

Laboratoire Capteurs et Architectures Électroniques

Guillaume BERTRAND, Pauline BLANC, Karim BOUDERGUI, Frédéric CARREL, Gwenolé CORRE, Romain COULON, Matthieu HAMEL, Hassen HAMRITA, Julie HARMAND, Frédéric LAINÉ, Hamid MAKIL, Yoann MOLINE, Thomas PEYRET, Vincent SCHOEPFF, Fabien SGUERRA, Mathieu TROCMÉ, Romuald WOO.

DM2I et DISC

Mathieu AGELOU, Cédric AULIAC, Éric BARAT, Bertrand BAZIN, Philippe BERGONZO, Christophe BOBIN, Jacques BOUCHARD, Thierry BRANGER, Isabelle

*Hugh LAURIE (alias Dr HOUSE) qui, réalisant qu'il avait 172 personnes à remercier, les a toutes inscrites sur des bouts de papier et en tira trois au sort. Ainsi furent remerciés lors de la remise de son prix de meilleur acteur dans une série télévisée aux Golden Globes de 2006 : son scripte, son coiffeur et son agent. Contrairement à M. LAURIE, je n'ai que ces quelques pages pour remercier mes 172 personnes (qui sont 158) et vais donc profiter de l'occasion !

CHABERT, Dominique CHAMBELLAN, Marius COSTIN, Rachel DELORME, Sybelle DELOULE, Rémi DUBROCA, Nathalie FEIGUEL, Cécile FICHE, Olivier GAL, Juan-Carlos GARCIA-HERNANDEZ, Jérôme GAUTHIER, Céline GESSET, Hans GRIGAUT-DESBROSSES, Flore HARLÉ, Olivier LAHAYE, Fabrice LE FOULHER, Martin LOIDL, Bertrand MONFORT, Thierry MONTAGU, Anthony MOURAUD, David PATIN, Bénédicte POUMAREDE, Jérémy RAPIN, Bernard RATTONI, Philippe REVERCHON, Matias RODRIGUES, Samuel SAADA, Anne-Catherine SIMON, Cheick THIAM.

Centre de Saclay

Anne GOUÉ, Nicolas HUOT, Jean-Luc SIDA, Jean-Christophe TRAMA, Jean-Luc ZIMMERMANN.

Conférences et séminaires

Stéphane BIONDO, Raffaello FERONE, Damien FOURMENTEL, Cédric HERMAN, Abdallah LYOUSSI, Dante NAKAZAWA, Bertrand PÉROT, Vanessa VERVISCH.

Associations de doctorants

Thomas ABBALLE, Simon BECKOUCHE, Pauline BOUIN, Julien CAPRA, Camille CONTOUX, Romain CRAMBUER, Quentin DESBONNETS, Willie DROUHET, Audrey GARDAHAUT, Angélique GILSON, Juliette GUÉRIN, Cyril LEBON, Véronique LEWIN, Clémence ROUGE, Marc STÉFANON, Vincent TARDIF, David TEBOUL, Émilie TOURNEUR.

Clermont

Ziad AJALTOUNI, Raphaël ANGEVIN, Emmanuel BUSATO, Jean CASTOR, Thierry CHAMBON, Jean-Jacques DUGNE, Anne-Marie FILLIATRE-BEL, Anne-Marie GAVAIX, Christophe GUICHENEY, Pierre HENRARD, Édouard JALLOT, Véronique MARTIN, Stéphane MONTEIL, Antoine MOREAU, Vincent MORÉNAS, Jean ORLOFF, Henrard PIERRE, Fabrice PODLYSKI, Jean-Claude ROGER, Philippe ROSNET, Nicolas SEMBEL, Maxime SOUDÉ, Laurent TRASSOUDAIN, Franck USCLADE, Simon ZAGORSKI.

Valence

Thierry BURCET, Patrice CAO, Daniel CHALAMET, Aurélien CROISSANT, Michel DACUNHA, René FERRY, Christophe GANDRILLON, Céline NÉANT, Alain PAGNON, François-Xavier PALOMO.

Lannion

Joël CHARRIER, M. COJEAN, Jeremy DAUDON, Aziliz LE BERRE, Cyrille LE POULEN, Claire LEFEBVRE, Taty MAKANDALÉLÉ, Benoît REIGNIER.

Les inclassables

Jean-Louis MARIGNIER, Jean-Michel PÉRISSOUD.



Je ne peux bien sûr pas terminer sans remercier les personnes qui m'ont soutenu tout au long du chemin. À commencer par ma mère qui, pour me permettre de faire ce que j'aime, a consenti a des sacrifices dont je lui serai à jamais redevable. À Bernard dont la fierté compte plus que tout pour moi et à Yvette qui n'a pas fermé l'œil de la nuit en apprenant que je voulais faire une thèse (et ne m'a jamais cru quand je lui disais que j'avais décroché un CDD de trois ans au CEA). À Martine : un très grand merci pour m'avoir toujours encouragé quand il le fallait. Un énormissime merci à Sylvain pour les moments passés à Clermont et pour ceux passés en compagnie de ta famille, que j'aime comme ma propre.

Enfin... Sonia... À qui j'ai promis tout plein de lignes dans les remerciements de ma thèse. Voici le moment venu... et je suis à court de mots ! Comment pourrais-je en effet t'exprimer ma gratitude, quand ta présence chaque jours à mes côtés est ce que j'ai de plus précieux ? Je pourrais toujours m'essayer à superlativiser les superlatifs mais ce ne serait pas suffisant. Donc merci d'être toi. Merci d'être chaque jours à mes côtés. Merci d'avoir accepté qu'il fallait parfois me partager avec la Physique. Merci pour ton aide précieuse durant les derniers mois de ma thèse. Enfin, merci d'avoir mémorisé pour nous deux la conjugaison de ce satané COD !

$$9x - 7i > 3(3x - 7u); \quad \text{Comme ça :)}(.$$

Table des matières

	Page
Remerciements	iii
Table des matières	vii
Table des figures	xi
Liste des tableaux	xvii
Introduction et contexte	1
I Théorie	5
1 Rayonnements ionisants	7
1.1 Types de désintégrations	7
Désintégration β	8
Transition γ	8
Conversion interne	9
Capture électronique	9
Rayonnements X et Auger	9
1.2 Interaction des particules chargées avec la matière	9
1.3 Principaux types de détecteurs	12
1.3.1 Détecteurs à gaz et semi-conducteurs	13
1.3.2 Détecteurs à scintillation	14
1.4 Principe de la spectrométrie des rayonnements ionisants	17
1.5 Mesure des nucléides émettant des rayonnements de faible portée . . .	17

2	Optique	19
2.1	Photophysique des “basses” énergies	19
2.1.1	Processus intramoléculaires – Fluorescence	19
2.1.2	Transferts d’énergie et atténuation de l’émission lumineuse	25
2.2	Rappels d’optique et polarisation de la lumière	28
2.2.1	Propagation de la lumière	28
2.2.2	Polarisation de la lumière	31
2.3	Optique non linéaire	33
2.3.1	Effets optiques non linéaires du second ordre	34
2.3.2	Effets optiques non linéaires du troisième ordre	37
2.3.3	Optique non linéaire organique	39
2.4	Rappels sur l’effet laser	40
3	État de l’art	45
3.1	Détection des rayonnements ionisants	45
3.1.1	Scintillateurs	46
3.2	Colorants laser	51
3.2.1	Le laser polymère excité électriquement	53
3.2.2	Durée de vie sous irradiation laser	54
3.3	Applications de la photonique – Les matériaux nanostructurés	55
3.4	Introduction à la DFB	56
3.4.1	Réseaux et leur fabrication	58
3.5	Recherches et développements les plus proches de nos objectifs	65
II	Étude des propriétés optiques de scintillateurs commerciaux	71
4	Études photophysiques	73
4.1	Description des scintillateurs étudiés	73
4.2	Fluorescence : spectres d’excitation et d’émission	75
5	Propriétés d’émission en fonction de l’intensité	83
5.1	Dispositif expérimental	84
5.2	Caractéristiques de l’émission des scintillateurs en fonction de l’intensité d’excitation	88
5.3	Résultats	89
6	Propagation de la lumière dans un guide périodique	91
6.1	Couplage entre modes guidés	91

7 Étude des émissions laser DFB	97
7.1 Dispositif expérimental	98
7.2 Études préliminaires de l'émission laser avec des colorants laser	101
7.2.1 Rhodamine 6G dans l'éthanol	101
7.2.2 Films de Coumarine 515	102
7.3 Émission laser DFB dans des scintillateurs commerciaux liquides	108
7.3.1 Émission double pic	111
7.3.2 Superposition réseau temporaire et dynamique – dégradation des milieux	114
Conclusion	115
III Effet des rayonnements ionisants sur les scintillateurs	117
8 Simulation des interactions rayonnements/matière	119
8.1 Estimation des ordres de grandeur des physiques en présence	121
8.2 Validation des modèles simulés	122
8.2.1 Source alpha, Américium-241	124
8.2.2 Source bêta, Strontium-90/Yttrium-90	130
9 Émissions optiquement amplifiées en présence de RI	137
9.1 Émission stimulée et émission laser en présence de RI	138
9.1.1 Émission laser dans un scintillateur en présence d'un émetteur α	138
9.1.2 Émission laser dans un scintillateur en présence d'un émetteur β	141
9.2 Émission stimulée et irradiation avec faisceau d' e^- (ELYSE)	142
9.2.1 Description de l'expérience ELYSE	142
9.2.2 Résultats des expériences optiques sur ELYSE	148
Conclusion	161
Conclusion et perspectives	163
Annexes	169
A Rappels sur la détection des rayonnements ionisants	169
A.1 Interaction rayonnements ionisants/matière	169
A.2 Spectrométrie des rayonnements ionisants	174
A.3 Introduction aux codes Monte Carlo de transport de particules	175
B Laser YAG	177

C	Étalonnage du spectromètre ORIEL en longueur d'onde	179
D	Incertitude sur la période du réseau par rapport à l'inclinaison de l'échantillon	181
E	Plan côté des cuves de quartz et de la source radioactive	183
F	Nomenclature	185
	F.1 Symboles utilisés	185
	F.2 Abréviations	188
	F.2.1 Matériaux	189
	Bibliographie	191

Table des figures

1.1	Diagramme des mécanismes de décroissance radioactive.	8
1.2	Spectres bêta (β) typiques.	9
1.3	Simulations et mesures de la perte d'énergie de différentes particules dans différents matériaux.	10
1.4	Parcours <i>vs.</i> portée.	11
1.5	Traces de particules dans la chambre à brouillard de WILSON.	12
1.6	Distribution typique des excitations et ionisation au passage d'un rayonnement ionisant.	12
1.7	Schémas et régimes des détecteurs à gaz et semi-conducteurs.	13
1.8	Schéma d'un couple scintillateur-photomultiplicateur.	15
1.9	Transferts d'énergie entre systèmes donneurs et accepteurs d'un scintillateur ternaire.	16
1.10	Spectre du Cobalt-60 mesuré avec différents types de détecteurs.	17
2.1	Systèmes conjugués simples : linéaire (butadiène) et cyclique (benzène).	20
2.2	Niveaux d'énergie et représentation des orbitales moléculaires dans le formaldéhyde.	21
2.3	Diagramme de PERRIN – JABLONSKI de molécules conjuguées.	22
2.4	Types d'interactions en jeu lors des échanges non radiatifs.	23
2.5	Illustration des modes de décroissance α , à l'origine de la fluorescence retardée, et β , donnant lieu à la phosphorescence.	23
2.6	Diagramme de FRANCK-CONDON des énergies potentielles d'une molécule aux états fondamental et excités.	25
2.7	Spectres d'absorption et d'émission de deux molécules organiques fluorescentes, l'anthracène et le benzène.	26
2.8	Recouvrement spectral et illustration de l'échange d'énergie dans un système donneur – accepteur.	27
2.9	Ondes transverses électrique (TE) et magnétique (TM).	31
2.10	Propagation d'une onde dans un milieu uniaxe et polarisation.	32

2.11	Coefficients de réflexion typiques des ondes <i>s</i> -polarisée et <i>p</i> -polarisée par une surface diélectrique en fonction de l'angle d'incidence.	33
2.12	Empilement de lames à l'incidence de BREWSTER.	33
2.13	Linéarisation de la polarisation non linéaire pour un faible champ optique en présence d'un fort champ électrique statique.	36
2.14	Polarisation d'un matériau non linéaire d'ordre 2 exposé à un champ électrique oscillant.	37
2.15	Photographie et représentation cristallographique du cristal de KDP.	38
2.16	Autofocalisation d'un faisceau dans un milieu non linéaire d'ordre 3.	39
2.17	Processus en jeu dans l'émission laser.	40
2.18	Modèles des laser à trois et quatre niveaux.	41
2.19	Modes d'émission d'un milieu à gain permis par une cavité.	42
3.1	Décroissance des signaux issus d'un scintillateur BC-501A/NE-213 sous irradiations α et β	47
3.2	Transferts d'énergie dans un polymère hyperbranché.	52
3.3	Courbes de dégradation du signal laser d'échantillons excités en présence d'air ou de diazote.	55
3.4	Propagation des ondes dans des hologrammes en transmission et en réflexion.	57
3.5	Schémas de différentes structures résonantes utilisées pour les laser excités optiquement.	59
3.6	Représentation des étapes de réalisation d'un film par <i>spin-coating</i>	61
3.7	Étapes de réalisation d'un film nanostructuré par nanoimpression lithographique.	62
3.8	Conformations <i>cis</i> (<i>Z</i>) et <i>trans</i> (<i>E</i>) de l'azobenzène.	62
3.9	Mécanisme de réorientation de chromophores azoïques dans une matrice polymère.	63
3.10	Différentes méthodes utilisées pour la construction de réseaux holographiques.	65
3.11	Spectre idéalisé de polymères conjugués.	67
3.12	Extraction de la lumière d'un scintillateur inorganique sans et avec nanostructuration.	67
4.1	Schéma du spectrofluorimètre FluoroMax [®] -4.	75
4.2	Spectres d'excitation et d'émission du PSFC et de l'UGAB.	76
4.3	Spectres d'émission du PSFC et de l'UGAB pour différentes longueurs d'onde d'excitation.	77
4.4	Spectres d'émission du scintillateur Mineral Oil superposés à ceux de l'UGAB à différentes longueurs d'ondes d'excitation.	78

4.5	Spectres d'excitation et d'émission du Pico-Fluor 15.	79
4.6	Spectres d'émission des solutions décomposées à partir de l'UGAB. . .	80
4.7	Superposition des spectres d'émission de l'UGAB et de sa version re- constituée, mha105-1.	80
4.8	Spectres d'émission des scintillateurs mha105-1 et mha105-2	81
5.1	Schéma et légende du dispositif expérimental pour l'étude de l'émission stimulée.	85
5.2	Schéma explicatif des termes utilisés pour décrire la propagation dans un guide d'ondes plan.	86
5.3	Schéma de principe d'un atténuateur variable continu.	86
5.4	Évolution de l'intensité, en sortie de l'atténuateur variable continu, en fonction de l'angle d'une lame demi-onde.	87
5.5	Évolution de l'émission du scintillateur PSFC à différentes densités d'excitation à 355 nm.	88
5.6	Principe de détermination de l'intensité seuil d'émission stimulée <i>via</i> la FWHM.	89
6.1	Modèle d'un hologramme en volume avec franges inclinées.	92
6.2	Échanges d'énergie entre les ondes contrapropageantes R et S lorsque la condition de BRAGG est respectée.	94
6.3	Courbes de dispersion typiques de réseaux de gain et d'indice de réfraction.	96
7.1	Schéma du montage interférométrique utilisé pour induire l'émission laser DFB.	98
7.2	Photographie et schéma du montage de contrarotation des miroirs. . .	99
7.3	Production d'interférences par division du front d'onde ou par division de l'amplitude d'un faisceau primaire.	100
7.4	Spectres d'excitation et d'émission d'une solution de Rh6G à 10^{-5} M dans l'éthanol et structure de la Rhodamine 6G.	101
7.5	Spectres de fluorescence, d'émission stimulée et DFB d'une solution de Rhodamine 6G dans l'éthanol.	102
7.6	Formule développée de la Coumarine 515.	103
7.7	Dégradation des émissions des pics DFB et d'émission stimulée d'un film de Coumarine 515 dans le PVK.	104
7.8	Modèle de DUBOIS du photoblanchiment d'une population active de fluorophores après plusieurs cycles d'excitation – désexcitation.	105
7.9	Émission simultanée des modes d'émissions transverses électriques TE_0 et TE_1 dans un film de PVK dopé Coumarine 515.	106
7.10	Modes de propagation dans un guide d'onde plan asymétrique.	107

7.11	Image et profil associé d'un balayage à l'AFM d'un échantillon utilisé pour l'étalonnage du module de contrarotation.	107
7.12	Spectres d'émission d'un échantillon d'UGAB structuré dynamiquement, en, et hors condition de BRAGG.	108
7.13	Accordabilité de l'émission laser de l'UGAB en fonction de l'angle d'incidence des faisceaux.	109
7.14	Longueurs d'onde d'émission laser DFB en fonction de l'angle d'incidence des faisceaux structurants pour les différents scintillateurs liquides. . .	110
7.15	Indice de réfraction effectif en fonction de la longueur d'onde d'émission laser pour les différents scintillateurs.	110
7.16	Pics d'émission double, caractéristiques d'un réseau d'indice prépondérant par rapport au réseau de gain.	112
7.17	Accordabilité de l'émission laser double.	113
7.18	Observation d'une superposition de réseaux permanent et dynamique.	114
7.19	Évolution de l'émission laser dans le temps, aux fréquences de répétition de 1 Hz, 5 Hz, et 10 Hz.	115
8.1	Résultats d'une simulation par TRIM d'ions Hélium tirés dans une cible de toluène.	122
8.2	Clichés du banc de caractérisation des scintillateurs utilisé pour les mesures de validation des simulations numériques.	123
8.3	Spectres en énergie des échantillons d'UGAB contenant de l'Américium-241 à 100 Bq et 10 kBq.	125
8.4	Géométrie et résultat du tally F8 d'une source de ^{241}Am dispersée dans une cuve de quartz contenant de l'UGAB.	128
8.5	Spectres de la source ^{241}Am dans l'UGAB simulé (avec la carte GEB) et mesuré avec la chaîne MAESTRO.	129
8.6	Mesure avec MAESTRO de la sortie d'un photomultiplicateur, du mouvement propre (sans source) et du signal lorsqu'une source $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ est située devant la fenêtre d'entrée du tube.	129
8.7	Spectre d'émission bêta de la source $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$	131
8.8	Autoradiographes de la source $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$	132
8.9	Modèle de la cuve de 10 mm et de la source $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ et spectre du dépôt d'énergie simulé par le code MCNPX.	132
8.10	Visualisation des traces des électrons émis par la source $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ dans différentes géométries d'émission par rapport à une cuve spectrométrique de 10 mm.	133
8.11	Vues des géométries des cuves spectrométriques de 1 mm, 2 mm, 10 mm et traces des électrons.	134

8.12	Simulations PENELOPE de l'énergie déposée par les électrons d'une source $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ dans les cuves de 1 mm, 2 mm et 10 mm.	134
8.13	Distribution en énergie mesurée avec MAESTRO de la cuve de 10 mm exposée à la source $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$	135
9.1	Spectres des échantillons d'UGAB contenant 10 kBq et 100 Bq de ^{241}Am en régime d'émission laser.	139
9.2	Photographies du montage d'injection d'eau dans de l'UGAB contenu dans une cuve.	140
9.3	Photographies d'un échantillon d'UGAB auquel a été ajouté 250 μL d'eau puis a été agité à l'aide d'un agitateur magnétique.	140
9.4	Cliché du montage mis en place pour combiner l'excitation laser à l'irradiation avec la source $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$	141
9.5	Mesures consécutives de l'émission d'une cuve d'UGAB alternativement cachée puis exposée à la source $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$	143
9.6	Schéma des éléments présents sur la ligne ELYSE.	144
9.7	Schéma de principe du tripleur de longueur d'onde TP-1A <i>fs</i> Tripler.	145
9.8	Schéma des lignes optiques et électronique permettant l'excitation et la mesure de la réponse des échantillons.	146
9.9	Principe de fonctionnement d'une caméra à balayage de fente.	146
9.10	Matrices du spectre de l'émission et profils associés d'un échantillon de PSFC excité à 390 nm mesuré avec la caméra à balayage de fente.	147
9.11	Profils spatiaux et temporels d'un échantillon de PSFC excité à 390 nm.	147
9.12	Spectres de l'émission du PSFC à différentes énergies d'excitation et tracé de l'intensité de l'émission à 430 nm en fonction de l'énergie d'excitation.	149
9.13	Profils temporels de l'émission de la bande centrée à 430 nm, par les scintillateurs PSFC et UGAB, à différentes énergies d'excitation ($\lambda_{\text{exc}} = 390 \text{ nm}$).	150
9.14	Évolution des valeurs des constantes de décroissance en fonction de l'énergie du faisceau d'excitation ($\lambda_{\text{exc}} = 390 \text{ nm}$).	151
9.15	Profils spectraux à différents instants de l'émission du PSFC ($\lambda_{\text{exc}} = 390 \text{ nm}$).	151
9.16	Émission du ProSafe FC+ excité à 260 nm.	154
9.17	Vues de la cuve spectroscopique contenant le scintillateur irradiée par un faisceau d'électrons de 9 MeV et traces des particules.	155
9.18	Profil en profondeur de l'énergie moyenne déposée dans un scintillateur par un faisceau d'électrons dans le scintillateur dans une cuve de 1 mm.	155
9.19	Réponse spectrale d'une structure en anneau constituée d'une fibre de silice enduite d'une couche mince de polymère.	157

9.20	Représentation schématique d'un laser à quatre niveaux et constantes de temps caractéristiques associées.	157
9.21	Représentation schématique des variations relative et absolue de l'émission stimulée et impact sur l'intensité absolue de l'émission laser.	160
9.22	Scénario du transfert d'énergie, déposée par un rayonnement ionisant dans un scintillateur ternaire, durant une excitation optique du dernier fluorophore.	161
A.1	Principe de la production de rayons X caractéristiques et d'électrons AUGER.	170
A.2	Rayonnement de freinage (<i>bremsstrahlung</i>) : principe et exemple de spectre.	170
A.3	Schémas des interactions exploitées pour la spectrométrie γ	172
A.4	Synoptique des interactions des photons et électrons dans la matière.	172
A.5	Interactions des photons avec la matière en fonction de l'énergie E et du numéro atomique Z du milieu.	173
A.6	Réponse d'un détecteur semi-conducteur à une source γ	174
A.7	Algorithme du transport de particules par la méthode MONTE CARLO.	175
B.1	Schéma du trajet optique et légende des composants du laser Néodyme YAG YG501-10 (QUANTEL).	178
C.1	Spectres, de la source d'étalonnage Mercure-Argon CAL-2000 et des plafonniers, mesurés avec le spectromètre ORIEL.	180
D.1	Schéma présentant les paramètres utilisé pour le calcul de l'erreur sur la période du réseau en fonction de l'inclinaison de l'échantillon.	181
E.1	Plans cotés des cuves de quartz utilisées pour les expériences ainsi que de la source radioactive de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$	184

Liste des tableaux

1.1	<i>Portée</i> (e^- et α) et libre parcours moyen (photons) dans différents matériaux.	11
2.1	Processus inter- et intramoléculaires, et valeur de leur constante de décroissance τ_i	23
4.1	Sources de rayonnement laser utilisées et longueurs d'onde accessibles.	82
5.1	Seuils d'émission stimulée des scintillateurs commerciaux étudiés. . . .	90
7.1	Indices de réfraction effectif moyens calculés pour les différents scintillateurs et valeurs de la littérature.	111
8.1	Description de ^{241}Am de la Mini-table de radionucléides du LNHB. . .	126
8.2	Description de ^{90}Sr et de ^{90}Y de la Mini-table de radionucléides du LNHB.	130
8.3	Dépôts d'énergie simulés par PENELOPE dans un scintillateur liquide exposé à une source de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$	135

Introduction et contexte

Que l'on parle de contrôle aux frontières, avec les risques NRBC-E*, ou de la mesure de contamination des travailleurs en sortie de secteur contrôlé d'une installation nucléaire (*alias* « sortie de zone »), les problématiques de l'instrumentation nucléaire doivent pouvoir s'appuyer sur des technologies efficaces, robustes, qualifiées et au plus bas coût possible pour pouvoir être suffisamment déployées.

Les transducteurs utilisés pour la mesure nucléaire se divisent en deux groupes. Le premier groupe est formé par les détecteurs exploitant la collecte des porteurs de charges créés lors de l'interaction des rayonnements ionisants (RI) avec les matériaux (chambres à ionisation, semi-conducteurs, etc.). Le second est formé des matériaux scintillants qui émettent de la lumière suite à l'interaction avec les particules. Dans les deux cas c'est une mesure passive qui est effectuée (*i.e.* qui ne nécessite pas d'agir sur l'objet à étudier).

Les travaux présentés dans ce manuscrit portent sur le changement de ce paradigme afin de parvenir à une mesure active des interactions entre les rayonnements ionisants et le senseur. Afin de satisfaire l'objectif de faibles coûts, le choix s'est porté sur les scintillateurs organiques amorphes qui malgré les inconvénients qu'ils présentent, restent largement utilisés, notamment grâce à leurs coûts de production limités.

La nanophotonique, étude du comportement de la lumière à l'échelle atomique, est déjà utilisée dans le cadre de l'instrumentation nucléaire pour améliorer les performances des dispositifs. Par exemple, la structuration à l'échelle optique du matériau scintillant permet d'améliorer l'extraction de la lumière et ainsi d'atteindre des résolutions temporelles capitales en radio-imagerie [2]. La possibilité de générer des sources avec une grande finesse spectrale et accordables en longueurs d'onde, tel le laser embarqué sur le *rover* CURIOSITY [3] est un autre exemple d'application de la nanophotonique. Le contrôle de la propagation des ondes électromagnétiques dans des milieux nanostructurés[†] permet aussi de canaliser l'énergie électromagnétique dans une direction et à une longueur d'onde donnée et donc d'amplifier un signal de

*Nucléaires, Radiologiques, Biologiques, Chimiques et Explosifs.

[†]Nous utiliserons le terme de nanostructure dès lors que la dimension caractéristique de l'objet considéré est inférieur au micromètre. Typiquement, les structures rencontrées dans cet ouvrage ont des dimensions de l'ordre des longueurs d'ondes visibles, soit quelques centaines de nanomètres.

transduction. Il est alors trivial de conclure que cette amplification, quel que soit le mesurande considéré, permet d'améliorer la sensibilité de l'étage de transduction d'un détecteur au phénomène transduit. Un exemple nous est fourni par l'article de ROSE et collaborateurs dans lequel la sensibilité à la détection d'explosifs d'un film luminescent peut être améliorée de plus d'un ordre de grandeur par l'utilisation de nanostructures capables d'amplifier l'émission du film [4].

Cette thèse s'inscrit dans ce contexte et a pour objectif d'étudier en présence de rayonnements ionisants la réponse de scintillateurs nanostructurés excités par un faisceau laser primaire. Il s'agit plus précisément d'induire optiquement une émission laser dans les scintillateurs de façon à bénéficier de la sensibilité inhérente de ce type d'onde à toute modification de leur environnement. La possibilité d'observer une modification de cette luminescence par le passage de rayonnements ionisants permettrait de réaliser une mesure nucléaire active et non plus passive – comme c'est le cas actuellement – et peu coûteuse, sans pour autant sacrifier la qualité de celle-ci. Du fait de l'équivalence-tissus des polymères, l'utilisation d'une telle technologie présenterait un intérêt pour le suivi de dose délivrée, notamment aux patients en hadronthérapie ou lors des contrôles par imagerie.

Du fait du caractère pluridisciplinaire de cette étude, à la frontière de la physique nucléaire et de la photonique, la première partie de ce manuscrit sera consacrée à rappeler les éléments clés de chacune de ces disciplines. Ces rappels ont été écrits avec à l'esprit que ce qui évident pour une communauté ne l'est pas pour l'autre et inversement, de façon à ce que chacun puisse manipuler les concepts fondamentaux utilisés ultérieurement. Après avoir rappelé les points essentiels des interactions entre rayonnements ionisants et matière, la photophysique sera traitée au travers de la fluorescence puis des phénomènes d'optique non linéaire. Pour conclure cette partie, un état de l'art des scintillateurs organiques et de la nanophotonique sera donné, accompagné de quelques exemples.

La deuxième partie sera dédiée à l'étude des propriétés optiques des matériaux qui seront ensuite soumis à une excitation avec un faisceau laser. Après avoir mis en évidence la possibilité d'induire une émission stimulée dans des scintillateurs organiques commerciaux, nous détaillerons les propriétés de propagation de la lumière dans des matériaux structurés à l'échelle de la longueur d'onde. Ces rappels nous permettront d'aborder alors le cœur de l'étude expérimentale qu'est l'émission laser DFB (pour *Distributed Feedback*, soit contre-réaction distribuée) permise par cette nanostructuration. Après avoir présenté le dispositif expérimental que nous avons choisi de développer au laboratoire, nous présenterons l'émission laser obtenue lors de l'excitation de scintillateurs organiques nanostructurés de façon transitoire.

La combinaison des interactions entre rayonnements ionisants et rayonnement laser sera le sujet de la troisième et dernière partie. À l'aide de mesures appuyées par des simu-

lations, nous étudierons l'interaction de l'émission DFB avec deux sources radioactives, l'une émettrice α (Américium-241), l'autre émettrice β (Strontium-90/Yttrium-90) dans un scintillateur liquide commercial. L'étude de la cinétique de l'émission grâce à une caméra à balayage de fente sera ensuite réalisée. Cette technique de spectrométrie résolue en temps nous permettra de mettre en évidence la dynamique de l'émission stimulée et de la fluorescence lors de l'excitation de différents composés d'un scintillateur. Ces dernières mesures ont été réalisées sur la plateforme ELYSE du Laboratoire de Chimie Physique d'ORSAY, dont l'accélérateur est un outil de pointe unique en EUROPE et l'un des trois premiers au monde [5, 6]. En permettant de synchroniser l'arrivée d'un faisceau d'électrons avec celle d'un faisceau laser dans des scintillateurs, cette expérience offrira la possibilité de dépasser les limitations liées à l'utilisation des sources précédentes. Pour des raisons techniques l'expérience impliquant la combinaison de faisceaux laser et de rayonnement ionisant n'a pas pu être menée à son terme. Nous conclurons cette étude en donnant les clés pour poursuivre nos travaux dans cette configuration.

Première partie

Théorie

Chapitre 1

Rayonnements ionisants

Sommaire

1.1 Types de désintégrations	7
Désintégration β	8
Transition γ	8
Conversion interne	9
Capture électronique	9
Rayonnements X et Auger	9
1.2 Interaction des particules chargées avec la matière	9
1.3 Principaux types de détecteurs	12
1.3.1 Détecteurs à gaz et semi-conducteurs	13
1.3.2 Détecteurs à scintillation	14
Les photomultiplicateurs	14
1.4 Principe de la spectrométrie des rayonnements ionisants . .	17
1.5 Mesure des nucléides émettant des rayonnements de faible portée	17

1.1 Types de désintégrations

Les radionucléides sont des atomes instables et radioactifs. Le processus *primaire* qu'est la transition radioactive est accompagné de l'émission de rayonnements suite à des processus *secondaires*. Ces processus peuvent être dus :

- au réarrangement du noyau ; ce sont les émissions *alpha* (α), *bêta* (β) et *gamma* (γ) ;
- aux conséquences de ce réarrangement sur le cortège électronique qui en se réarrangeant émet des *électrons de conversion* (EC), des *photons X* ou des *électrons AUGER*.

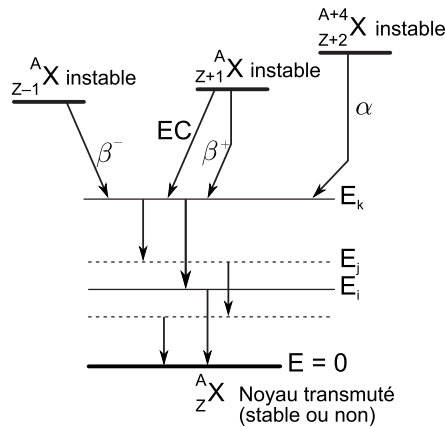


FIGURE 1.1 – Diagramme des mécanismes de décroissance radioactive.

Ces processus sont synthétisés en figure 1.1. Rappelons que l'activité d'un échantillon correspond au nombre de noyaux constituant l'échantillon qui se sont désintégrés en une seconde. Cette grandeur physique s'exprime en *becquerel* (Bq).

Les unités du système international [7] sont inadaptées aux ordres de grandeur des énergies et masses considérées en physique nucléaire, c'est pourquoi nous exprimerons ces grandeurs en *électronvolts* (eV)*, unité d'énergie dérivée :

$$1 \text{ eV} \triangleq 1,602\,177\,33 \cdot 10^{-19} \text{ J} \quad (1.1)$$

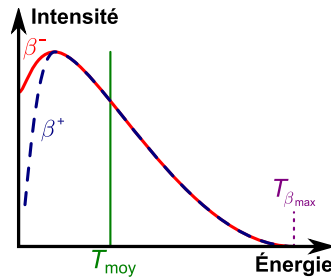
Par la relation d'équivalence masse-énergie d'EINSTEIN $m = E/c^2$, la masse peut alors aussi s'exprimer en MeV/c^2 . Par abus de langage et commodité, la vitesse de la lumière dans le vide c est écartée : *e.g.* $m_e = 9,11 \cdot 10^{-31} \text{ kg} = 511 \text{ keV}$.

Alors que l'émission α (émission d'un noyau d'Hélium He^{2+}) est monoénergétique, la radioactivité β est quant à elle, caractérisée par l'émission d'un électron (β^-) ou d'un *positron* (β^+) et d'un *neutrino* associé (respectivement $\bar{\nu}_e$ et ν_e).

En raison de l'émission simultanée d'un neutrino, le système final est un problème à trois corps où le neutrino emporte une part variable d'énergie. La distribution en énergie des électrons ne se traduit alors pas par un spectre de raies, comme dans l'émission α , mais par un spectre continu, comme l'indiquent les courbes de la figure 1.2. L'énergie initiale non nulle du positron est due à sa répulsion par le champ coulombien du noyau.

Une désintégration β peut se produire depuis le niveau fondamental du noyau père vers le niveau fondamental (on parle dans ce cas d'*émission bêta pure*) ou vers un niveau nucléaire *excité* de l'atome fils.

*Un électronvolt (ou électron-volt [8, Dictionnaire de l'Académie française, 9^e édition]) correspond à l'énergie d'un électron (charge e) après avoir été accéléré par une différence de potentiel d'un volt, soit $E = e \times V$.

FIGURE 1.2 – Spectres bêta (β) typiques.

Le niveau nucléaire excité se désexcite alors vers un niveau d'énergie moindre par *transition gamma*. Une telle transition mène à l'émission d'un photon γ ou à l'éjection d'un électron du cortège électronique appelé *électron de conversion interne*.

Dans le processus de *conversion interne** concourant à la transition γ , l'énergie de désexcitation E_{exc} est directement transférée à l'une des orbitales de l'atome. Un électron de cette couche électronique est alors éjecté, avec une énergie cinétique $T = E_{\text{exc}} - E_b$, E_b étant l'énergie de liaison de l'électron. Puisque les électrons peuvent provenir de n'importe quelle couche, à condition de respecter $E_{\text{exc}} - E_b \geq 0$, des électrons *monoénergétiques* de différentes énergies seront émis. Ce spectre se superpose au spectre continu.

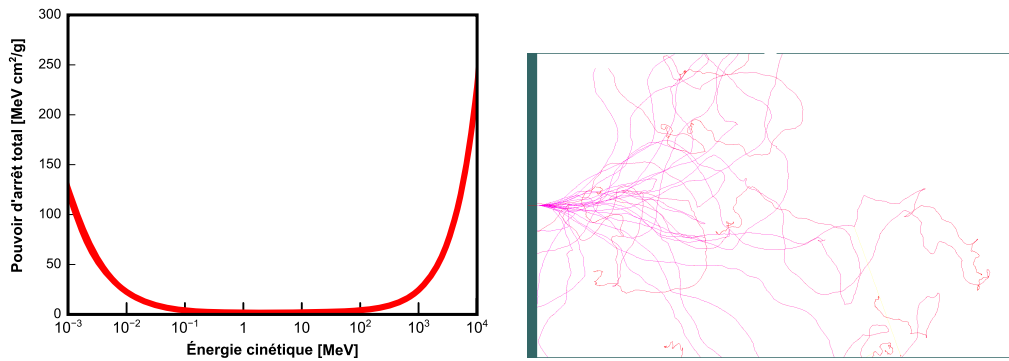
Dans le processus de *capture électronique* concurrent à la désintégration β^+ , un électron, le plus souvent de la couche K, interagit avec le noyau (selon $p + e^- \rightarrow n + \nu_e$). Dans ce cas, seul un neutrino est émis par le noyau.

Suite à la capture d'un électron et/ou la conversion interne, la lacune créée dans le cortège électronique est comblée par réarrangement de ce dernier, engendrant deux processus concurrents. Des photons de *fluorescence* sont alors émis. Si, au lieu d'être émise sous forme de photon, l'énergie excédentaire est directement transférée à un électron, celui-ci est éjecté et est appelé *électron Auger*.

1.2 Interaction des particules chargées avec la matière

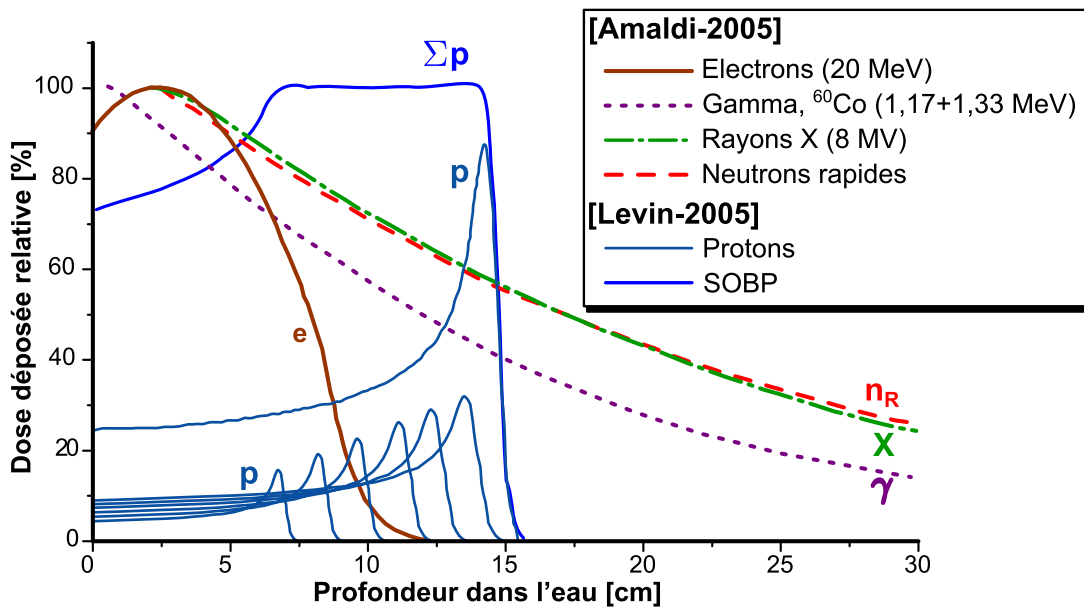
Une particule traversant la matière perdra son énergie selon différents processus (électroniques, nucléaires ou radiatifs). C'est ce *pouvoir d'arrêt* qui est responsable du fait qu'après une épaisseur de matière, appelée *portée*, toutes les particules chargées d'une même énergie ont perdu toute leur énergie. Alors que le *pouvoir d'arrêt* traduit l'énergie perdue par la particule par unité de distance, cette grandeur ne doit pas être confondue avec le *transfert d'énergie linéique* (TEL) [9]. Cette dernière correspond à l'énergie déposée dans le matériau à proximité immédiate de la trace de la particule

*À ne pas confondre avec le processus de conversion interne qui a lieu en fluorescence, processus qui sera abordé à la section 2.1.1.



(a) Pouvoir d'arrêt du polystyrène pour des électrons d'énergie variable. Données issues de la base de données ESTAR [10].

(b) Trajectoires de 25 électrons de 300 keV dans 500 μm de Silicium, simulées par le module shower du code de calcul PENELOPE [11].



(c) Profils du dépôt de dose en profondeur pour différentes particules dans l'eau extraits des travaux d'AMALDI [12] et LEVIN [13].

FIGURE 1.3 – Simulations et mesures de la perte d'énergie de différentes particules dans différents matériaux.

par les électrons secondaires (rayons δ), ce qui exclut par conséquent les rayons delta de grande énergie. Comme présenté dans la figure 1.3a et le tableau 1.1, cette portée est dépendante de la particule incidente et du *pouvoir d'arrêt* du matériau. Le pouvoir d'arrêt total tracé en figure 1.3a est limité aux énergies supérieures à 1 keV car aux énergies inférieures, les interactions et donc les pertes d'énergies sont complexes à modéliser. Le pouvoir d'arrêt élevé des matériaux pour les particules de basse énergie, principalement dû aux ionisations, se traduit sur les particules chargées par une élévation du TEL : c'est le pic de BRAGG. Comme visible sur la figure 1.3c, sa balistique en

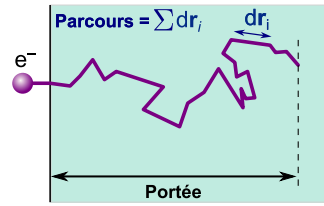


FIGURE 1.4 – Représentation de la notion de portée, qui est la profondeur maximale effectivement atteinte ($|\sum dx_i|$) par la particule dans le matériau. Elle est à différencier de celle de parcours : distance totale parcourue par la particule ($\sum \|\mathbf{dr}_i\|$).

est considérablement meilleure que celle des irradiations par rayons X ou γ ; d'où son utilisation pour l'hadronthérapie car il permet de déposer un maximum d'énergie dans la tumeur (*i.e.* en fin de parcours).

Particule (énergie)	Air	Germanium	Silicium	Polystyrène
α (5 MeV)	35,9	$17,5 \cdot 10^{-3}$	$23,9 \cdot 10^{-3}$	$34,9 \cdot 10^{-3}$
Photon (X, 10 keV)	$1,62 \cdot 10^3$	$50,6 \cdot 10^{-3}$	$127 \cdot 10^{-3}$	4,38
Photon (γ , 1 MeV)	$131 \cdot 10^3$	32,8	67,5	141
e^- (10 keV)	2,39	$885 \cdot 10^{-6}$	$1,48 \cdot 10^{-3}$	$2,42 \cdot 10^{-3}$
e^- (100 keV)	135	$43,9 \cdot 10^{-3}$	$78,2 \cdot 10^{-3}$	$139 \cdot 10^{-3}$
e^- (1 MeV)	$4,08 \cdot 10^3$	1,23	2,31	4,33

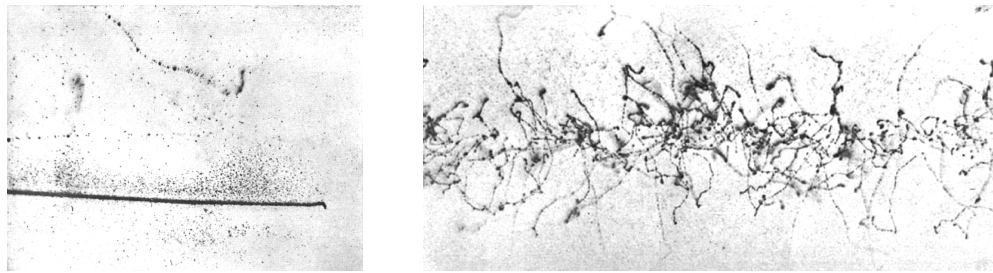
TABLE 1.1 – *Portée* en millimètres des particules chargées et libre parcours moyen des photons dans différents matériaux (dont l'air, considéré avec une masse volumique de $1,2047 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$). Les données sont extraites de la base ASTAR [10, 14] et du module `table` du code de calcul PENELOPE [11].

La notion de portée est à différencier de celle de *parcours*, qui est la distance totale parcourue par la particule. La première tenant compte des diffusions, elle est par conséquent plus courte, comme représenté sur la figure 1.4.

Pour une particule alpha, de TEL élevé, le volume d'interaction peut être ramené à un cylindre de rayon r_0 dont l'axe, rectiligne, est la trajectoire (ou *trace*) de la particule. Les clichés pris par Charles WILSON, présentés en figure 1.5, rendent compte de la densité d'ionisation variable d'une particule à l'autre.

Selon l'énergie δE cédée aux électrons secondaires (rayons δ), cette trace sera accompagnée de trois régions en proportions variables (voir figure 1.6) définies par MOZUMDER et MAGEE [16] :

- les “grappes” (*spurs*), $\Leftrightarrow \delta E < 100 \text{ eV}$;
- les “essaims” (*blobs*), $\Leftrightarrow 100 \text{ eV} < \delta E < 500 \text{ eV}$;
- les “traces courtes” (*short tracks*) $\Leftrightarrow 500 \text{ eV} < \delta E < 5000 \text{ eV}$.



(a) Rayonnements alpha (trace épaisse, en bas) et bêta (en haut) du Radium.

(b) Faisceau de rayons X d'environ 2 mm de diamètre, invisibles, générant dans leur sillage des électrons dont les traces sont visibles.

FIGURE 1.5 – Traces générées par des particules alpha, bêta et des rayons X dans la première chambre à brouillard de Charles WILSON [15] (plaques n° 7, figure 1 et plaque n° 8, figure 3 ; avec filtres, négatif et de luminosité, appliqués).

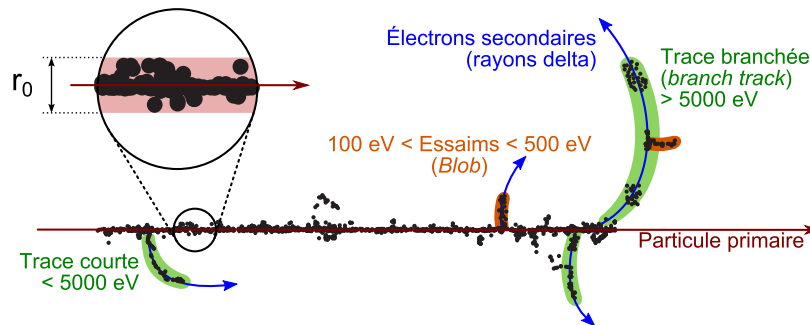
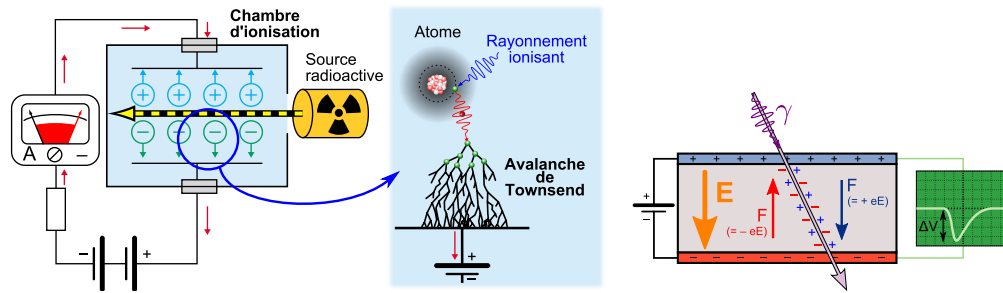


FIGURE 1.6 – Schéma d'une distribution typique des états excités et ionisés créés autour de la trajectoire d'une particule – directement – ionisante traversant un matériau. Repris de l'article de OLKO [17].

Dans les grappes et essaims, les électrons secondaires, trop peu énergétiques pour s'éloigner d'une distance supérieure à r_0 , se recombinent avec une cinétique temporelle d'environ 10^{-11} s [18].

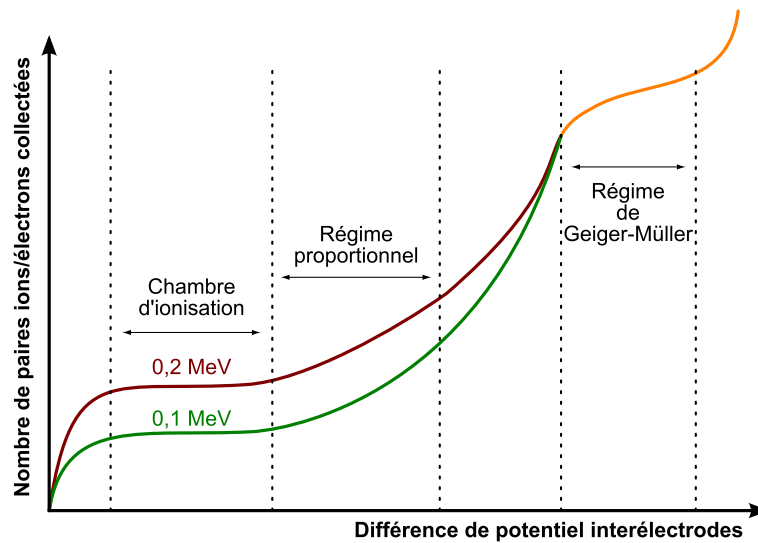
1.3 Principaux types de détecteurs

Fondées sur l'ionisation de la matière par les particules, les chaînes de mesure dédiées à la détection de rayonnements créent *in fine* un signal électrique. Ce signal permet alors, en fonction du type de détecteur en amont, de réaliser une mesure de courant (comptage, décroissance du signal) et/ou de réaliser une spectrométrie des rayonnements. Considérons rapidement les senseurs fondés sur la dérive des porteurs de charges avant de passer à ceux exploitant la luminescence.



(a) Schéma d'un détecteur à gaz et illustration de l'avalanche de TOWNSEND.

(b) Semi-conducteur intrinsèque.



(c) Régimes de fonctionnement d'un détecteur à gaz en fonction de la tension appliquée aux électrodes. Les différents régimes sont : (1) les charges se recombinent avant d'avoir pu être collectées ; (2), le régime de « chambre d'ionisation » ; (3), le régime de « compteur proportionnel » ; (4) une région à proportionnalité limitée ; et (5) le régime du compteur de GEIGER – MÜLLER.

FIGURE 1.7 – Au passage d'une particule ionisante dans un matériau (gaz ou cristal, le champ électrique statique créé par les électrodes met en mouvement les porteurs de charges créés dans la trace, ce qui produit un signal électrique impulsionnel au niveau des électrodes. L'intégrale de cette impulsion est proportionnelle à l'énergie déposée par la particule dans le milieu.

1.3.1 Détecteurs à gaz et semi-conducteurs

Les détecteurs à gaz utilisent l'ionisation – directe ou indirecte – d'un gaz par le passage d'une particule. Sous l'action du champ électrique entre deux électrodes, les paires ion-électron créées par l'ionisation se mettent en mouvement, créant une impulsion de courant qui est mesurée et intégrée; principe qui est illustré sur la figure 1.7. Cette intégrale est proportionnelle à l'énergie déposée dans le gaz si le plateau de saturation est atteint (cf. figure 1.7c).

Les détecteurs à semi-conducteurs, comme les chambres d'ionisation solides (à base de diamants) ou les diodes à jonction PIN, fonctionnent sur le même principe que les détecteurs à gaz en cela qu'ils exploitent le déplacement des porteurs de charge que sont les paires électrons-trous générées dans la zone de déplétion créée par les électrodes. La polarisation des électrodes induit la dérive des porteurs de charges et permet la collecte complète du signal.

Bien que mieux résolus en énergie que les scintillateurs, ces cristaux sont plus sensibles aux chocs mécaniques et thermiques. Les semi-conducteurs couramment utilisés sont à base de Silicium ou de Germanium, chaque technologie possédant ses avantages et inconvénients. Du fait de son seuil de création des porteurs libres moindre, les détecteurs Germanium hyper-pur (HPGe*) ont une meilleure résolution en énergie. L'exploitation de ce *gap* faible impose cependant l'utilisation d'un froid cryogénique pour limiter la génération thermique de porteurs. Des spectres du ^{60}Co enregistrés avec différents détecteurs sont présentés en figure 1.10.

1.3.2 Détecteurs à scintillation

La détection des rayonnement ionisants fut introduite par CROOKES en 1903 avec son "*spintaroscope*" : écran de sulfure de zinc (ZnS) sur lequel des particules α génèrent une émission lumineuse en impactant l'écran. Après avoir évolué tout au long du XX^e siècle, les méthodes employées aujourd'hui pour la détection de ces particules sont variées, tant par leur coût que par les technologies mises en œuvre. Les nouvelles problématiques apparues ces dernières années, relatives en particulier à la radioprotection et à la sûreté nucléaire, imposent des choix technologiques en accord avec les contraintes économiques.

Aussi appelés *scintillateurs*, ces matériaux n'exploitent pas le mouvement des charges, mais produisent de la lumière au passage des particules. Cette luminescence est induite par l'*excitation* et l'*ionisation* des *molécules* du matériau par les rayonnements ionisants. Comme nous le verrons plus en détail par la suite, cette luminescence est la conséquence du retour des électrons à leur niveau d'énergie fondamental au cours duquel une quantité d'énergie importante est perdue par des processus que nous étudierons plus loin. Leur faible *efficacité de détection*[†] ($\leq 10^5$ photons/MeV) impose une amplification du signal, typiquement grâce à un photomultiplicateur qui convertit la lumière en électrons et les multiplie. Ce signal est alors exploitable par une électronique *ad hoc*.

*HPGe, pour *Hyper-Pure Germanium*.

[†]Ce paramètre important dans la qualification d'un scintillateur est le rapport de la quantité de lumière produite par rapport à l'énergie déposée par les particules. Elle s'exprime en photons par MeV (photons/MeV).

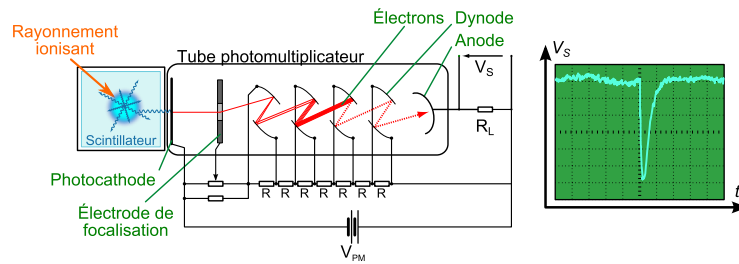


FIGURE 1.8 – Schéma d'un couple scintillateur-photomultiplicateur. L'intégrale de la tension en sortie du photomultiplicateur, V_s , est proportionnelle à l'énergie déposée dans le scintillateur.

Le principe des photomultiplicateurs, schématisé sur la figure 1.8, tient en deux étapes. La première, qui a lieu au niveau de la photocathode, est la conversion par effet photoélectrique des photons incidents en électrons. La seconde étape est la multiplication de ces électrons par des dynodes polarisées en cascade. Le signal électrique ainsi généré, est ensuite exploitable par une électronique adéquate.

Cette conversion est une source supplémentaire de bruit et de perte de résolution du signal optique – lui-même peu résolu – du scintillateur. Les défauts souvent attribués aux tubes photomultiplicateurs sont : leur encombrement, leur fragilité, leur dépendance en température, leur coût, leur faible rendement quantique (dépendant de la longueur d'onde) et leur sensibilité aux champs magnétiques ; inconvénients qui sont compensés par leur gain très important (typiquement de sept à huit ordres de grandeur [19, 20]) et leur bruit électronique faible.

Les scintillateurs organiques se décomposent selon trois systèmes : *unitaire*, *binnaire*, et *ternaire*, selon qu'ils contiennent un, deux ou trois composés.

Un système *unitaire*, qu'il soit liquide (benzène, toluène) ou plastique (polystyrène), est peu efficace car il émet généralement dans l'ultra-violet (invisible pour la plupart des photomultiplicateurs) et sa durée de désexcitation est élevée ($\simeq 30$ ns), ce qui augmente la probabilité de dégradation de l'énergie. Surtout, ils ont un faible rendement quantique de fluorescence, qui plus est avec une transmittance faible due à l'autoabsorption [21].

Un scintillateur *binnaire* contient un solvant et un soluté. L'énergie absorbée par le solvant est transmise au soluté qui permet de décaler les longueurs d'onde émises hors de la bande d'absorption du solvant : la solution est alors transparente à sa propre émission. La longueur d'onde du maximum d'intensité lumineuse correspond toutefois rarement au maximum de sensibilité de la fenêtre d'entrée des photomultiplicateurs, d'où l'intérêt des scintillateurs *ternaires*.

Dans un scintillateur *ternaire*, l'énergie déposée dans la matrice est rapidement transférée au premier fluorophore. Le second soluté, un décaleur de longueur d'onde, permet à la fois d'éviter l'autoabsorption et de faire correspondre les maxima d'émission du scintillateur avec les maxima de sensibilité du photomultiplicateur.

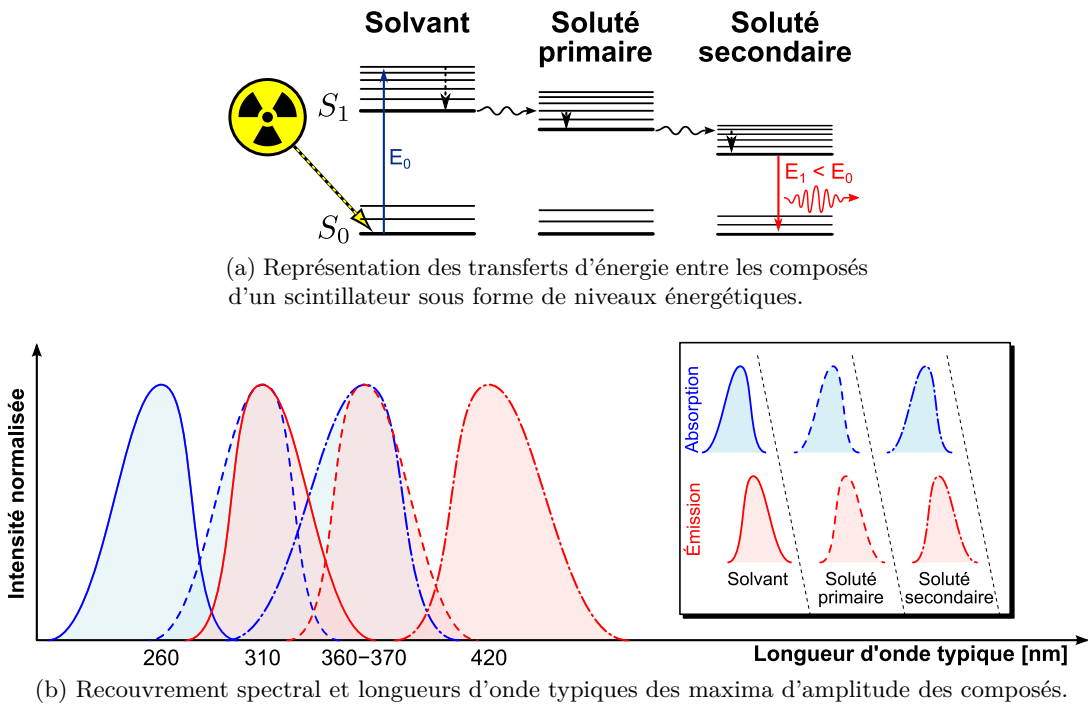


FIGURE 1.9 – Transferts d'énergie entre systèmes donneurs et accepteurs d'un scintillateur ternaire.

Au-delà de trois composés, les processus peuvent être ramenés à ces trois systèmes.

Constitués en grande partie d'atomes de carbone, les polymères des scintillateurs à matrice organique ont un *numéro atomique effectif* Z_{eff}^* proche de 6, très inférieur à celui du Germanium ($Z = 32$). Ce qui fait d'eux des milieux *équivalents-tissus* : leur pouvoir d'arrêt est similaire à celui des organes du corps humain.

Le système composé d'un scintillateur et d'un photomultiplicateur présente une moins bonne résolution que celle des détecteurs à transport de charges (voir figure 1.10), mais est toutefois largement utilisé pour son *bas coût*, sa *rapidité*, la mise en forme aisée des scintillateurs, et car il ne *nécessite pas de refroidissement* cryogénique (contrairement aux détecteurs HPGe qui doivent être refroidis à l'azote liquide). Pour exemple, les travaux de STROMSWOLD et collaborateurs indiquent des coûts, à performances en terme de comptage égales, de \$ 2000 pour le PVT (plastique) contre \$ 45 000 pour les détecteurs NaI(Tl).

La figure 1.10 rend compte de la résolution en énergie pour différentes technologies de détecteurs.

Depuis les années 1950, les composés et donc les principales caractéristiques des scintillateurs plastiques sont restés presque inchangés. Leur utilisation est répandue,

*Cette valeur peut être approximée par le calcul selon $Z_{\text{eff}} = \sqrt[m]{\sum f_i Z_i^m}$ ($\sum f_i = 1$, m est un paramètre dépendant de l'interaction et de l'énergie) [22], ou obtenue *via* le logiciel XMuDat [23]. Ce dernier donne pour un scintillateur à base de vinyltoluène [10] : $Z_{\text{eff}} = 5,74$.

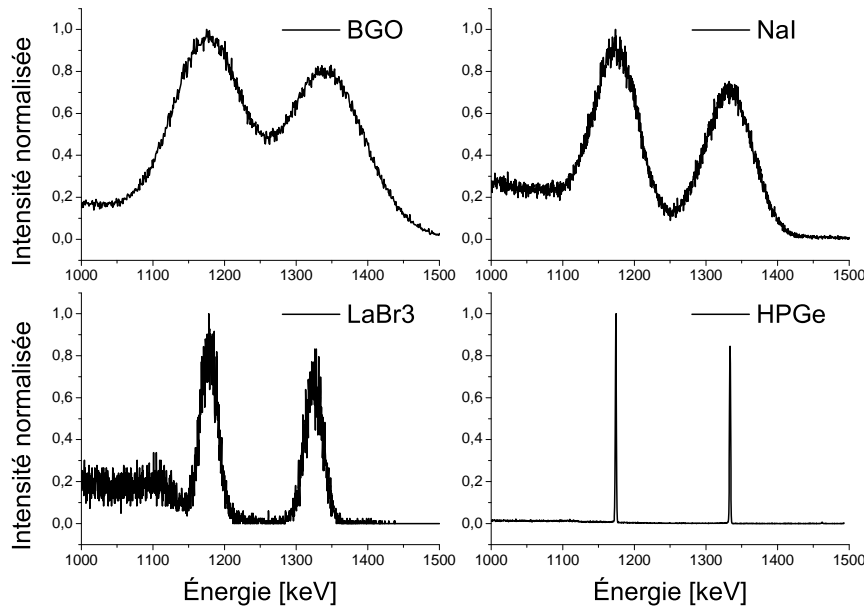


FIGURE 1.10 – Spectre du Cobalt-60 (gamma de 1,17 MeV et 1,33 MeV) mesuré avec différents types de détecteurs : germanate de bismuth (BGO, scintillateur), Germanium hyper-pur (HPGe, semi-conducteur), bromure de lanthane (LaBr₃, scintillateur) et iode de sodium dopé au Thallium (NaI(Tl), scintillateur).

notamment grâce à une facilité d'usinage et de fabrication, un temps de décroissance faible (1 ns – 4 ns [24]) et une bonne tenue à haute température et dans le temps. Toutefois leur rendement de *scintillation* est faible : 50 % – 70 % de celui, déjà peu élevé, de l'anthracène ($\approx 20 \cdot 10^3$ photons/MeV)*. À titre de comparaison, le rendement de scintillation de LaBr₃ et NaI(Tl), scintillateurs inorganiques couramment utilisés, sont respectivement de $61 \cdot 10^3$ photons/MeV et $40 \cdot 10^3$ photons/MeV [26]. Souvent donné en photons/MeV « électron équivalent », le rendement de l'anthracène dans cette unité vaut $16 \cdot 10^4$ photons/MeV [27].

1.4 Principe de la spectrométrie des rayonnements ionisants

1.5 Mesure des nucléides émettant des rayonnements de faible portée

La scintillation liquide est une méthode de choix pour le comptage des émetteurs α et β car elle présente un très bon rendement géométrique de détection (puisqu'elle se fait dans 4π stéradians) et une bonne précision. Elle pose toutefois plusieurs problèmes,

*Les mesures de SANGSTER [25], donnent une efficacité absolue de conversion de l'énergie déposée, en lumière, pour l'émission γ du ^{60}Co , de 3,5 %.

à commencer par celui du volume de déchets mixtes (radioactifs et chimiques) qu'elle engendre, auquel s'ajoute le coût du stockage et de l'évacuation. Ensuite vient sa difficulté de mise en œuvre : prélèvement des échantillons, transport au laboratoire, préparation des échantillons et analyse. Ce faisceau d'inconvénients est la raison de l'intérêt accru pour le développement de nouvelles techniques de mesure.

Le matériau radioactif peut être dissout dans le produit scintillant ou, si insoluble, l'être par adjonction d'un agent surfactant ou un solvant secondaire. Dans tous les cas, la quantité de déchets est conséquente, d'où un besoin majeur de développer une méthode qui permettrait de se passer de ces composés ou de pouvoir les réutiliser.

Chapitre 2

Optique

Sommaire

2.1	Photophysique des “basses” énergies	19
2.1.1	Processus intramoléculaires – Fluorescence	19
2.1.1.1	Principe de FRANCK-CONDON	24
2.1.2	Transferts d’énergie et atténuation de l’émission lumineuse	25
2.1.2.1	Processus intermoléculaires	26
2.2	Rappels d’optique et polarisation de la lumière	28
2.2.1	Propagation de la lumière	28
2.2.2	Polarisation de la lumière	31
2.3	Optique non linéaire	33
2.3.1	Effets optiques non linéaires du second ordre	34
2.3.1.1	Effet électro-optique (POCKELS)	34
2.3.1.2	Génération de deuxième harmonique	36
2.3.2	Effets optiques non linéaires du troisième ordre	37
2.3.2.1	Génération de troisième harmonique	37
2.3.2.2	Effets KERR	38
2.3.3	Optique non linéaire organique	39
2.4	Rappels sur l’effet laser	40

2.1 Photophysique des “basses” énergies

2.1.1 Processus intramoléculaires – Fluorescence

Les *systèmes conjugués*, linéaires ou cycliques, dont les formes les plus simples butadiène et benzène sont représentées en figure 2.1, ne peuvent être décrits en terme d’orbitales *localisées* car leurs électrons, dont les orbitales *p* se recouvrent par-delà



FIGURE 2.1 – Exemples des systèmes conjugués linéaire (butadiène) et cyclique (benzène) parmi les plus simples.

une liaison σ , sont *délocalisés* sur un groupe d'atomes. On parle de formes *résonantes*, *mésomères* ou *canoniques*. Cette délocalisation confère à ces molécules des propriétés énergétiques qui conduisent, dans la plupart d'entre elles, à la fluorescence.

Tout ou partie de l'énergie d'un rayonnement ionisant, transmise aux électrons, fait passer les molécules dans un état excité ou ionisé. La désexcitation jusqu'à l'état d'énergie fondamental, par différentes voies, engendre l'émission d'énergie, sous forme de chaleur ($k_B T$) ou de photons d'énergie $E = h\nu$.

La loi de BEER-LAMBERT, au travers de l'absorbance A , fonction de la longueur d'onde, λ :

$$A(\lambda) = -\log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right) = \epsilon_\lambda l C \quad (2.1)$$

nous permet d'introduire le *coefficient d'extinction molaire* ϵ ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), qui rend compte de l'absorption du faisceau incident d'intensité I_0 à une certaine longueur d'onde λ , par une molécule absorbante en concentration C ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), le long d'un trajet optique l (cm).

Excités, les électrons passent dans des bandes d'énergies analogues aux bandes de valence et de conduction présentes dans les cristaux, appelées plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO*) et plus basse orbitale inoccupée (LUMO[†], représentées sur la figure 2.2). Cette transition d'un état fondamental Ψ_1 à un état excité Ψ_2 est décrite par le coefficient d'EINSTEIN B_{12} [29] :

$$B_{12} = \frac{\pi e^2}{h m_e c^2} \frac{g_2}{\bar{\nu}_{12}} \cdot f \quad (2.2)$$

où g_2 est la dégénérescence de l'état final et $\bar{\nu}_{12}$ la fréquence moyenne des transitions de la bande d'absorption. La force d'oscillateur f ($0 \leq f \leq 1$), qui détermine la probabilité de transition s'écrit :

$$f = \frac{4 m_e c^2 \epsilon_0}{e^2} \int_0^\infty \frac{1}{\lambda^2} \sigma(\lambda) d\lambda. \quad (2.3)$$

$f = 0$ lorsque la transition est $f = 0$ lorsque la transition est rigoureusement interdite.

*HOMO, de l'anglais *Highest Occupied Molecular Orbital*.

†LUMO, de l'anglais *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*.

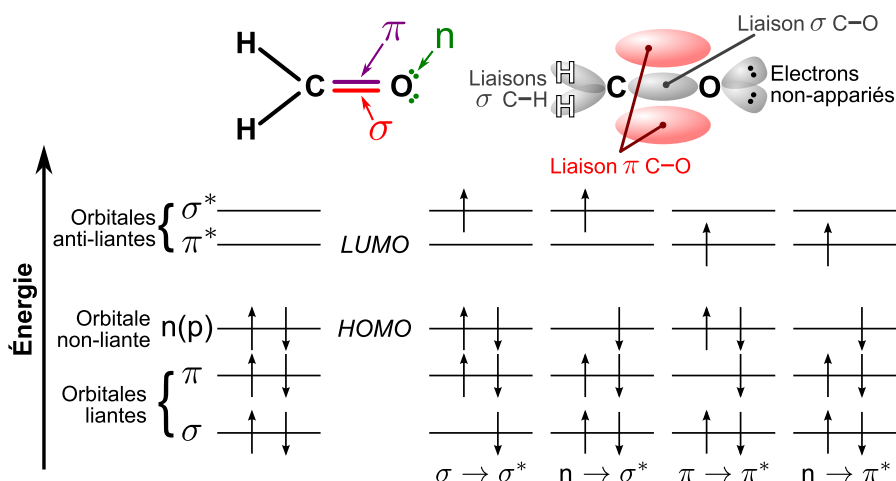


FIGURE 2.2 – Niveaux d’énergie et représentation des orbitales moléculaires dans le formaldéhyde : colinéaire (liaison σ) et à recouvrements latéraux (liaisons π). Adapté de *Initiation à la fluorescence moléculaire* de Bernard VALEUR [28].

Un apport supplémentaire d’énergie à un système excité à l’état S_n peut entraîner la dissociation de l’exciton (paire électron-trou liés créée lors du passage d’un électron à un état excité), créant ainsi des charges libres. Ces charges, dont la durée de vie est de l’ordre de la micro- voire milliseconde, se recombinent ensuite pour reformer des excitons.

La stabilité des systèmes conjugués augmente avec l’étendue du nuage d’électrons π , qui elle-même accroît la longueur d’onde d’absorption puisque la séparation entre les niveaux d’énergie diminue d’autant. Cette stabilité est particulièrement marquée pour les polyènes fermés à $4n + 2$ électrons.

Les transitions entre les états π , fondamental et excité, dépendent de leur *multiplicité* $M = 2S + 1$; sachant que $S = \sum s_i$ est le nombre quantique total de spin, avec $s_i = \pm 1/2$. La multiplicité des états vaut donc 1 ou 3, selon que le spin change ou pas, d’où leurs noms d’états *singulets* (S_n) et *triplets* (T_n).

Selon la première règle de HUND [30], l’état de plus basse énergie est celui de multiplicité la plus élevée, c’est pourquoi les états triplets sont plus stables par rapport aux états singulets de même configuration; ils sont pour cela qualifiés de *métastables* [31]. L’énergie de ces états est dégénérée trois fois, d’où une probabilité de transition trois fois supérieure à celle des états singulets (d’après l’équation (2.2)). Suite à ionisation/recombinaison, le rapport du nombre d’états triplets aux états singulets est de 3:1, un état T_n ayant, statistiquement, plus de chances d’accueillir un électron [32, 33].

La relaxation non radiative entre des états de même multiplicité est permise et est appelée *conversion interne** (CI). Bien qu’interdite par la théorie [34, 35], la transition

*Cette conversion interne n’a aucun lien avec son homonyme qui a lieu lors de la décroissance nucléaire.

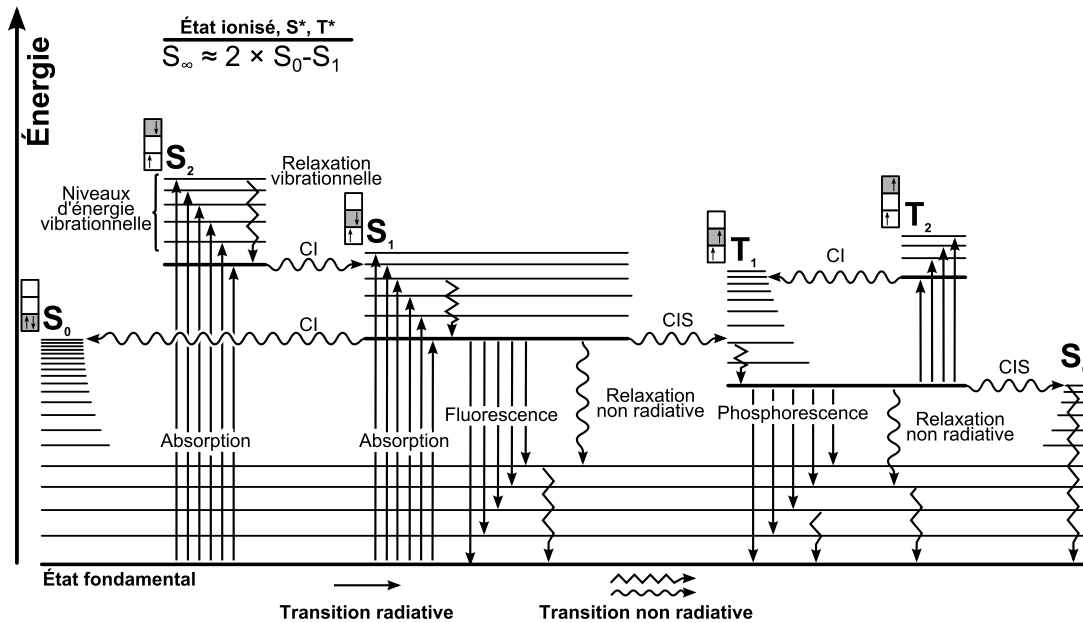


FIGURE 2.3 – Diagramme de PERRIN – JABLONSKI des états énergétiques typiques de molécules conjuguées. Les traits épais correspondent aux états d'énergies électroniques, singlets (S_i) et triplets (T_i), et les traits fins, aux états vibrationnels. Les flèches indiquent l'état de spin de la molécule à l'énergie considérée (symbolisée par la case).

entre états de multiplicité différente existe ; ce, grâce à la – faible – interaction, dite *couplage spin-orbite*, entre les fonctions d'ondes de multiplicités différentes. Ce couplage entre moment magnétique atomique et spin produit un mélange de fonctions d'ondes singulet Ψ_S et triplet Ψ_T dans la fonction d'onde de l'électron :

$$\Psi = \alpha\Psi_S + \beta\Psi_T \quad (2.4)$$

d'où une probabilité faible mais non nulle de *conversion intersystème* (CIS) [36, 37] ; probabilité qui augmente si les niveaux *vibroniques** des deux états se superposent.

Comme le montre le diagramme de PERRIN-JABLONSKI (figure 2.3), qui représente les principaux processus intramoléculaires mis en jeu suite à l'excitation d'un électron, la fluorescence correspond à la transition radiative de S_1 vers un sous-niveau vibrationnel ou rotationnel de S_0 . Ces sous-niveaux sont indiqués par l'ajout d'un suffixe ; ce qui donne pour S_0 : S_{00} , S_{01} , $S_{02} \dots S_{0n}$.

La durée de vie de l'état S_1 ($S_1 \rightarrow S_0$), de 10^{-10} s – 10^{-7} s, est très supérieure à la période des vibrations moléculaires (10^{-12} s – 10^{-10} s). Quel que soit le sous-niveau vibrationnel atteint par un électron excité, il se désexcite d'abord par relaxations non radiatives jusqu'à S_{10} , avant de subir une transition radiative.

*Un transition vibronique est une transition avec changement à la fois des nombres quantiques électronique et vibrationnel.

Mécanisme	Nom	$\tau_i = 1/k_i$ [s]	Réfs.
$S_0 + E \rightarrow S_n$	Excitation/Absorption	10^{-15}	[38]
$A + E \rightarrow A^+ + e^-$	Ionisation	10^{-15}	–
$A^+ + e^- \rightarrow A^*$	Recombinaison	10^{-11}	[29]
$S_{nm} \rightarrow S_{n0} + k_B T$	Relaxation vibrationnelle	$10^{-12} - 10^{-10}$	[38]
$S_1 \rightarrow S_0 + h\nu$	Fluorescence	$10^{-11} - 10^{-6}$	[29]
$S_1 \rightarrow S_0$	Conversion interne	$10^{-11} - 10^{-7}$	[29, 38]
$S_1 \rightarrow T_1$	Conversion intersystème	$10^{-9} - 10^{-5}$	[29]
$T_1 \rightarrow S_0$	Conversion intersystème	$10^{-3} - 10^2$	[29]
$T_1 \rightarrow S_0 + h\nu$	Phosphorescence	$10^{-6} - 1000$	[29, 38]
$S_1 \rightarrow S_0 + k_B T$	Relaxation non-radiative/ <i>Quenching</i>	$10^{-11} - 10^{-6}$	[39]

TABLE 2.1 – Processus inter- et intramoléculaires et valeur de leur constante de décroissance $\tau_i = 1/k_i$.

Adapté des ouvrages de AUPIAIS [29], VALEUR [38].

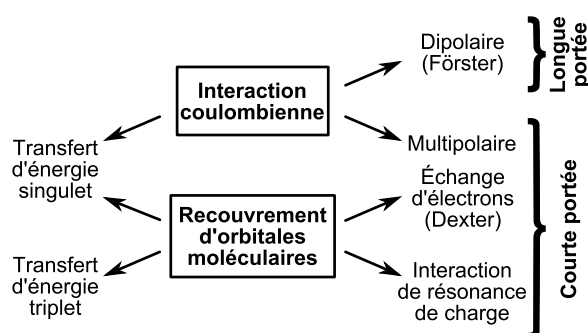


FIGURE 2.4 – Types d’interactions en jeu lors des échanges non radiatifs. Le recouvrement des orbitales moléculaires implique que les processus qui en dépendent sont de courte portée (< 1 nm). *A contrario* les interactions coulombiennes agissent à plus grande distances (jusqu’à 8 nm – 10 nm).

Figure reprise d’*Invitation à la fluorescence moléculaire* de VALEUR [28].

Le changement de spin, permettant une transition intersystème, porte l’électron à un état triplet excité de plus basse énergie que l’état singulet d’origine. La décroissance depuis l’état triplet peut alors avoir lieu selon deux voies distinctes, illustrées en figure 2.5, les voies α et β [40] :

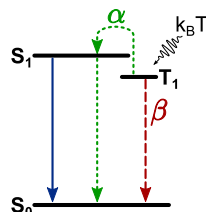


FIGURE 2.5 – Illustration des modes de décroissance α , à l’origine de la fluorescence retardée, et β , donnant lieu à la phosphorescence.

- Par la voie α , si le *gap* en énergie n'est pas trop important, l'électron acquiert suffisamment d'énergie d'activation thermique $k_B T$ pour retourner en S_1 . Ce processus engendre un spectre identique à celui de fluorescence, mais *retardé* ; retard qui est fonction du *gap*, de la température et de la durée de vie de T_1 [41].
- À température ambiante, la transition de T_1 vers S_0 selon le processus β est lente (transition interdite) allant de 10^{-6} s à quelques secondes voire quelques minutes.

Les processus α et β correspondent respectivement aux mécanismes de *fluorescence retardée* – activée thermiquement – et de *phosphorescence*. Puisque l'énergie de T_1 est inférieure à celle de S_1 , le spectre d'émission de phosphorescence sera décalé vers les grandes longueurs d'ondes.

L'intensité I de l'émission de fluorescence suit une loi de décroissance exponentielle dans le temps, t approximée par $I = I_0 e^{-t/\tau}$. L'émission est en réalité constituée d'une somme de composantes, chacune possédant une pondération et une constante de décroissance propres. Dans le cas où il y a fluorescence retardée, cela se traduit par une intensité qui décroît sous la forme d'une double exponentielle. Nous reviendrons sur ce point lorsque sera abordée la discrimination de particules avec les scintillateurs, en section 3.1.1.

2.1.1.1 Principe de FRANCK-CONDON

Principe de FRANCK-CONDON, tel que défini dans le *Compendium de terminologie chimique* édité par l'union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC) [42] :

Classiquement, ce principe est l'approximation qu'une transition électronique aura le plus probablement lieu sans changement de la position des noyaux de l'entité moléculaire et son environnement. L'état résultant est appelé état de FRANCK-CONDON, et la transition impliquée, une transition verticale (cf. figure 2.6). (Qui se comprend aisément lorsque l'on compare l'inertie quasi-nulle de l'électron à celle du noyau.)

Quantiquement, par le fait que l'intensité d'une transition vibronique est proportionnelle au carré du recouvrement des intégrales entre les fonctions d'ondes vibrationnelles des deux états impliqués dans la transition.

Après l'absorption d'un photon, le système n'est pas stable et retourne donc à l'état d'énergie potentielle minimale ; l'énergie vibrationnelle excédentaire étant transmise aux molécules voisines sous forme thermique. La même dissipation a lieu après l'émission lumineuse, celle-ci se faisant après un temps défini par la probabilité k_i de la transition optique (liée à la constante de décroissance $\tau_i = 1/k_i$). Ce sont ces pertes par transitions non radiatives qui sont à l'origine de la différence d'énergie entre photons absorbé et émis, entraînant le décalage de Stokes, que l'on peut observer sur la

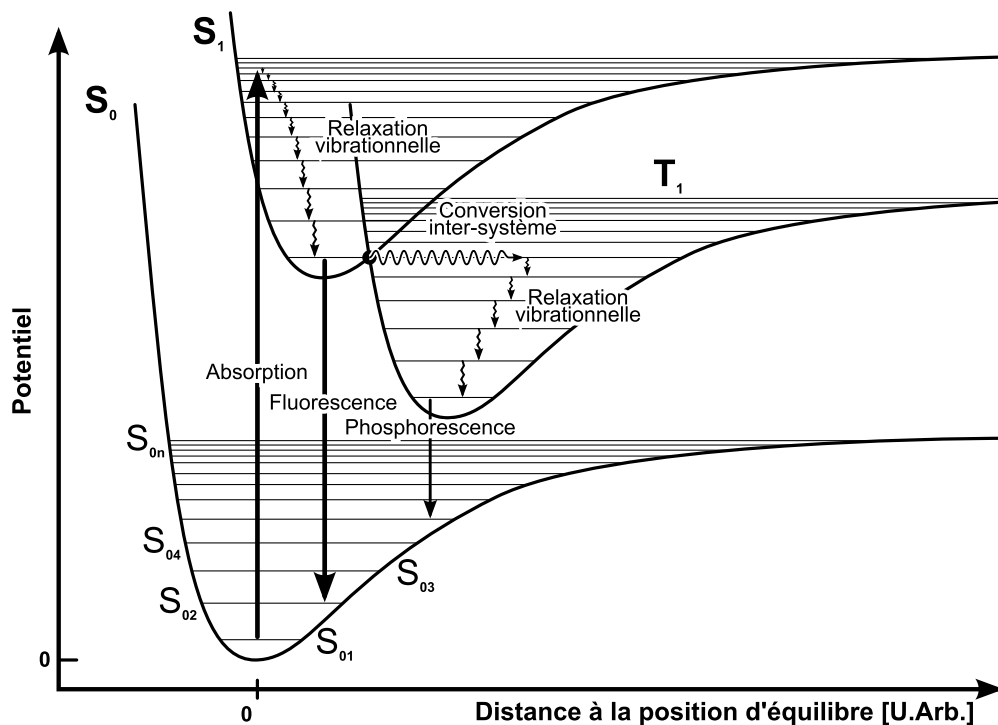


FIGURE 2.6 – Diagramme de FRANCK-CONDON des énergies potentielles d’une molécule aux états fondamentaux (S_0), singulet (S_1) et triplet (T_1) excités. Les courbes d’énergie ont la forme du potentiel de LENNARD-JONES, potentiel vu par un électron lié à un atome.

figure 2.7. Quant à la largeur des bandes d’absorption et d’émission, celle-ci est due aux nombreux sous-niveaux d’énergie vibrationnelle, dont les transitions sont symbolisées en figure 2.7a. Plus la zone de recouvrement entre les bandes d’absorption et d’émission est importante, plus l’énergie émise par fluorescence pourra être réabsorbée : c’est l’*autoabsorption*.

2.1.2 Transferts d’énergie et atténuation de l’émission lumineuse

Certains processus, en raison de leur durée caractéristique proche voire plus rapide que celle de fluorescence, vont *inhiber* l’émission lumineuse. Ces effets, dits de *quenching*, sont dus à l’interaction des émetteurs de lumière avec leur environnement. Hautes densités d’ionisation, présence d’atomes lourds ou formation d’espèces métastables sont autant de processus diminuant le rendement de luminescence.

Le *quenching d’ionisation*, défini par BIRKS [44] est l’inhibition de la fluorescence par une forte concentration de *charges* et la présence de radicaux libres à proximité du centre d’émission [45, 46]. Ce *quenching* induit une réponse lumineuse L du scintillateur

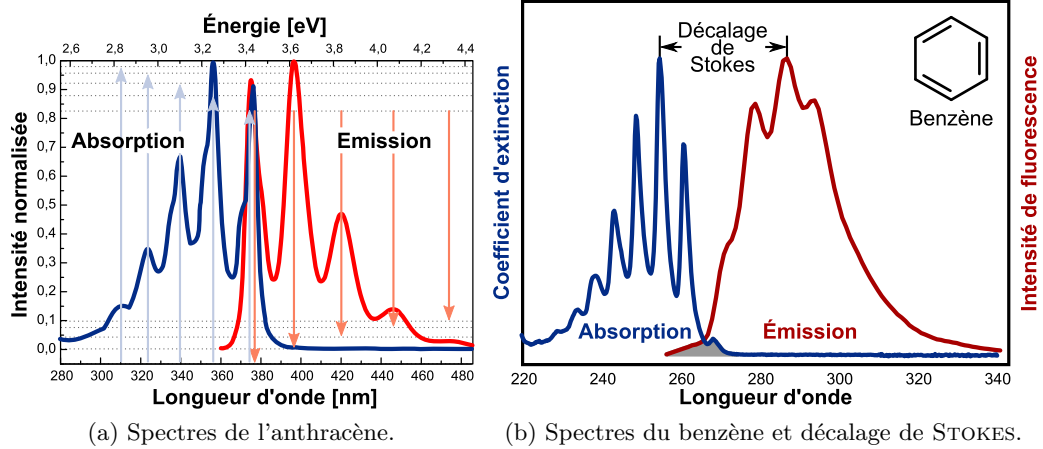


FIGURE 2.7 – Spectres d’absorption et d’émission de deux molécules organiques fluorescentes, l’anthracène et le benzène.

Source : PhotochemCAD 2.1 [43].

telle que [41, 47] :

$$L(E) = S_0^E \frac{1}{1 + k_B \frac{dE}{dx}} \cdot \frac{dE}{dx} \quad (2.5)$$

où $S \cdot E = L_0$ est la luminosité initiale à l’énergie déposée E , constante, et S_0^E est le rendement absolu de fluorescence (en l’absence totale de *quenching*). k_B est le *paramètre* ou *constante de BIRKS**, dépendant du matériau. Les valeurs expérimentales de k_B ont été étudiées par HIRSCHBERG [48].

2.1.2.1 Processus intermoléculaires

En présence de plusieurs espèces chimiques, une molécule excitée (*donneur*, D) pourra transférer son énergie à une autre molécule (*accepteur*, A), à condition qu’il y ait recouvrement entre leurs spectres d’émission et d’absorption (voir figure 2.8).

Dans le cas d’un *transfert radiatif* de l’énergie, aucune interaction entre les molécules n’est nécessaire. Cet échange, dominant lorsque la distance moyenne entre les molécules supérieure à la longueur d’onde, ne dépend que de la concentration des espèces et de leur recouvrement spectral.

Dans le cas des *transferts non radiatifs*, que ce soit par *transfert d’énergie* selon le mécanisme décrit par FÖRSTER [49], ou par *transfert de charge* par le mécanisme de DEXTER, d’autres considérations entrent en jeu.

Le mécanisme de transfert *coulombien* de FÖRSTER, aussi appelé processus dipôle–dipôle, est mis en jeu lorsque la distance séparant le donneur et l’accepteur est grande

*À ne pas confondre avec la constante de BOLTZMANN, k_B .

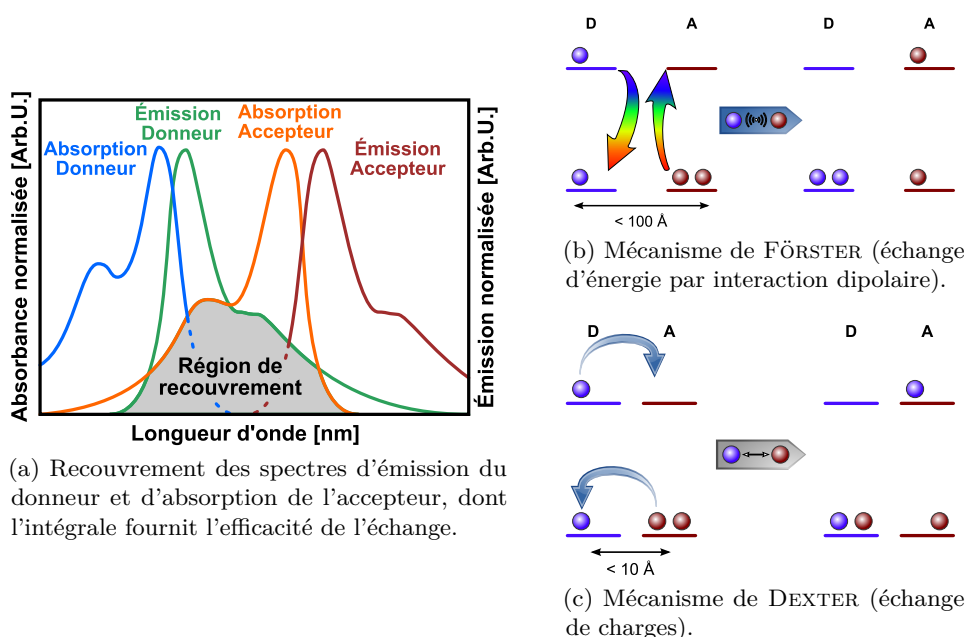


FIGURE 2.8 – Recouvrement spectral et illustration de l'échange d'énergie dans un système donneur – accepteur.

(jusqu'à 5 nm, soit très supérieure à leurs rayons de VAN DER WAALS*). Lors de ce processus, dont l'efficacité dépend fortement de l'intégrale de recouvrement des spectres (cf. figure 2.8a), l'énergie est transférée selon $D^* + A \rightarrow D + A^*$, avec le ratio T_n/S_n de 3:1. Le rayon critique d'atténuation associé à ce mécanisme correspond à la distance à laquelle la constante de temps de ce transfert est égale à la constante de décroissance radiative du donneur.

L'échange d'électron de DEXTER ne peut quant à lui avoir lieu qu'à courte distance (< 1 nm), car il nécessite un recouvrement des fonctions d'ondes du donneur et de l'accepteur. C'est le mécanisme dominant de l'annihilation triplet – triplet.

L'émission lumineuse peut aussi avoir lieu suite à la recombinaison de deux molécules, du type :



où A^* est une molécule ionisée du solvant ou du soluté, et B une molécule piégée, porteuse d'un électron[†], avec la désexcitation radiative qui s'ensuit :



*Ce rayon correspond au volume qu'occuperait un atome s'il était approximé par une sphère rigide.

†Dans un liquide, par exemple, une molécule porteuse d'un électron excédentaire et entourée de molécules comme l'ammoniac, peut être piégée dans leur champ coulombien.

L'intensité du couplage spin-orbite augmentant en présence de matériaux paramagnétiques, ainsi qu'en fonction de la puissance quatrième du numéro atomique (Z^4) : les transitions intersystèmes sont favorisées en présence d'atomes lourds. Aussi, pour l'oxygène moléculaire et certains biradicaux organiques, c'est l'état triplet qui est le niveau fondamental, et l'état singulet le niveau excité [36], d'où une perte du rendement de luminescence. Cet effet est couramment mis à profit par ajout d'agents d'extinction (oxygène, acides) dans les scintillateurs pour améliorer la discrimination des particules ionisantes (voir section 3.1.1).

Le phénomène de *la scintillation est un cas particulier de la fluorescence, la radioluminescence*, où ce sont les rayonnements ionisants qui excitent le matériau. La différence avec les processus photophysiques « classiques » est la forte densité d'ionisation qui induit plus d'états triplets, à raison de trois états triplets générés par ionisation, pour un état singulet.

2.2 Rappels d'optique et polarisation de la lumière

2.2.1 Propagation de la lumière

Les équations de MAXWELL [50] établissent

- \mathbf{E} le champ électrique,
- \mathbf{D} le champ d'excitation (ou champ déplacement) électrique,
- \mathbf{B} l'induction magnétique, et
- \mathbf{H} le champ d'excitation magnétique,

en fonction de la densité volumique de charge ρ_V et du vecteur densité volumique de courant \mathbf{J} :

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \mathbf{D} &= \rho_V, & \nabla \cdot \mathbf{B} &= 0, \\ \nabla \times \mathbf{E} &= -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, & \nabla \times \mathbf{H} &= \mathbf{J} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}. \end{aligned} \quad (2.8)$$

Ces équations sont valables dans le système international d'unités*. La propagation de la lumière est gouvernée par l'équation d'onde, dérivée des équations de MAXWELL dans un diélectrique isotrope et homogène. L'isotropie du milieu implique que les champs, de polarisation \mathbf{P} , et électrique \mathbf{E} , sont toujours parallèles et seront par conséquent utilisés comme des tenseurs d'ordre 1. Dans un milieu isotrope et homogène on obtient

*En unités CGS, les équations de MAXWELL deviennent :

$$\begin{aligned} \nabla \cdot \mathbf{D} &= 4\pi\rho_V, & \nabla \cdot \mathbf{B} &= 0, \\ \nabla \times \mathbf{E} &= -\frac{1}{c}\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, & \nabla \times \mathbf{H} &= \frac{4\pi}{c}\mathbf{J} + \frac{1}{c}\frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}. \end{aligned} \quad (2.9)$$

l'équation de HELMHOLTZ à partir des équations de MAXWELL :

$$\Delta \mathbf{E}^2 - \mu_0 \epsilon \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{E} = \mathcal{S} \quad (2.10)$$

avec le terme source, $\mathcal{S} = 0$ si les sources sont rejetées à l'infini ($\rho_V = 0, j = 0$).

L'indice de réfraction n du milieu est défini par

$$n^2 \triangleq \epsilon_r \mu_r \quad (2.11)$$

avec ϵ_r et μ_r les constantes, diélectriques et de perméabilité, relatives. Dans le cas d'un milieu non magnétique, la perméabilité est celle du vide et donc

$$n^2 = \epsilon_r \quad (2.12)$$

Une onde électromagnétique plane progressive monochromatique de pulsation ω peut s'écrire :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 \cos(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (2.13a)$$

ou, en notation complexe :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \text{Re} \left\{ \mathbf{E}_0(\mathbf{r}) e^{j(\omega t - \mathbf{k} \cdot \mathbf{r})} \right\} \quad (2.13b)$$

où $\mathbf{E}(\mathbf{r})$ est l'amplitude complexe de l'onde et le *vecteur d'onde*,

$$\mathbf{k} = k \times \frac{\mathbf{r}}{\|\mathbf{r}\|} \quad (2.14)$$

lui-même défini par la *constante de propagation* k :

$$k \triangleq n \frac{\omega}{c} = \frac{2\pi n}{\lambda} \quad (2.15)$$

L'orientation des vecteurs est telle que $(\mathbf{E}, \mathbf{H}, \mathbf{k})$ forme un trièdre direct : les champs \mathbf{E} et \mathbf{H} sont transverses (à la direction de propagation).

Dans un diélectrique transparent, la mise en mouvement des charges électriques par un champ électromagnétique possède une certaine inertie, dépendante de la fréquence de l'onde, et est par conséquent retardée par rapport à l'excitation : les milieux sont dits *dispersifs*. Puisque la réponse dépend de la fréquence, les constantes optiques (ϵ_r et μ_r , $n^2(\omega) = \epsilon_r(\omega)$) en font de même.

Le champ électrique, lié au déplacement électrique au travers de ϵ_0 et ϵ_r , s'écrit :

$$\mathbf{D} \triangleq \epsilon \mathbf{E} = \epsilon_0 \epsilon_r \mathbf{E} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (2.16)$$

La densité de polarisation \mathbf{P} , définie comme

$$\mathbf{P}(\omega) = \epsilon_0 [\epsilon_r(\omega) - 1] \mathbf{E}(\omega), \quad (2.17)$$

est liée au champ \mathbf{E} via la susceptibilité électrique χ

$$\epsilon_r(\omega) = 1 + \chi(\omega) \quad (2.18)$$

et s'écrit alors

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi(\omega) \mathbf{E} \quad (2.19)$$

L'équation de propagation d'une onde selon l'axe z dans un milieu d'indice complexe ($n = n' - jn''$), peut alors être réécrite :

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = \mathbf{E}_0 \exp j(\omega t - k'z) \exp(-k''z) \quad (2.20)$$

$$= \mathbf{E}_0 \exp\left(jn'\frac{\omega}{c} - j\omega t\right) \exp\left(-n''\frac{\omega}{c}z\right) \quad (2.21)$$

La première exponentielle est le terme de propagation où la *vitesse de phase* peut s'écrire :

$$v_\phi = \frac{c}{n'} \quad (2.22)$$

et la seconde exponentielle décrit une variation de l'amplitude de l'onde au cours de sa propagation avec une longueur caractéristique, fonction de la longueur de l'onde dans le vide λ_v :

$$\delta = \frac{c}{\omega n''} = \frac{\lambda_v}{2\pi n''} \quad (2.23)$$

et correspond à :

- une absorption, si le terme $n''\omega/cz$ croît ($k'k'' > 0$),
- une amplification, si $n''\omega/cz$ décroît ($k'k'' < 0$),
- une onde d'amplitude constante, si $n''\omega/cz = k'' = 0$.

À partir de (2.11) et (2.15) :

$$k'^2 - k''^2 = \epsilon'(\omega)\mu_0\omega^2 \quad (2.24)$$

$$k'k'' = \frac{1}{2}\epsilon''(\omega)\mu_0\omega^2 \quad (2.25)$$

avec $\epsilon'(\omega) = \epsilon_0(1 + \chi'(\omega))$ et $\epsilon''(\omega) = \epsilon_0\chi''(\omega)$.

La susceptibilité complexe $\chi(\omega)$ permet donc de caractériser les milieux linéaires homogènes et isotropes :

- $\chi'(\omega)$ traduit les propriétés de dispersion du milieu,
- $\chi''(\omega)$ les propriétés d'absorption :
 - $\chi'' > 0$: le milieu est absorbant,

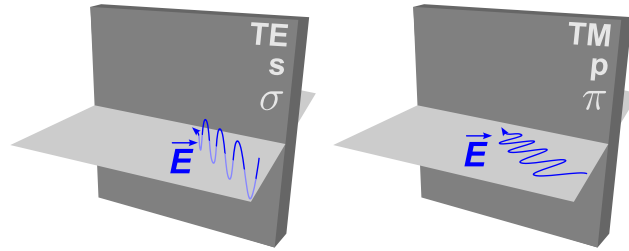


FIGURE 2.9 – Ondes transverses *électrique* (TE ou *s*-polarisée) et *magnétique* (TM ou *p*-polarisée).

- $\chi'' < 0$: le milieu est amplificateur,
- $\chi'' = 0$: le milieu est transparent.

Interdépendantes, les composantes réelle ($\chi' = \text{Re}(\chi)$) et imaginaire ($\chi'' = \text{Im}(\chi)$) sont liées entre elles selon les équations de KRAMERS–KRONIG :

$$\chi'(\omega) = \text{Re} \chi(\omega) = \frac{1}{\pi} \text{VP} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\text{Im} \chi(\omega') d\omega'}{\omega' - \omega},$$

$$\chi''(\omega) = \text{Im} \chi(\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{VP} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\text{Re} \chi(\omega') d\omega'}{\omega' - \omega},$$

où VP représente la valeur principale de l'intégrale.

Conséquence majeure de ces expressions : tout milieu absorbant (*i.e.* $\chi'' \neq 0$) est forcément dispersif et la mesure du spectre d'absorption (en donnant accès à $\chi''(\omega)$) peut permettre de remonter à $\chi'(\omega)$.

2.2.2 Polarisation de la lumière

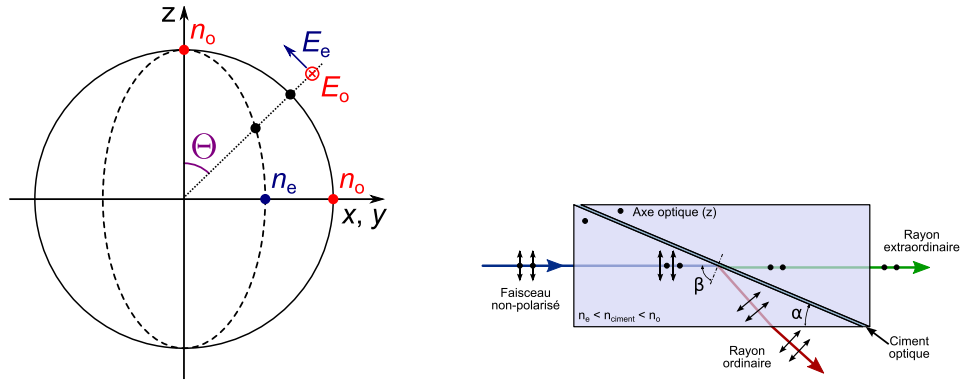
La lumière naturelle, dont les ondes sont polarisées individuellement mais sans corrélation directionnelle, d'amplitude comme de phase, est une source de lumière incohérente. La projection de \mathbf{E} sur le plan perpendiculaire à \mathbf{k} occupe aléatoirement toutes les positions possibles.

Différents termes permettent de décrire l'état de polarisation d'une onde électromagnétique en incidence oblique sur une interface ; ce sont :

- la polarisation *transverse électrique* (TE) ou onde *s-polarisée*, où le champ électrique est *perpendiculaire* au plan d'incidence de l'onde ;
- la polarisation *transverse magnétique* (TM) ou onde *p-polarisée*, où ce champ est *parallèle* au plan d'incidence.

Ces polarisations sont schématisées en figure 2.9.

Les milieux polariseurs permettent de ne laisser passer une composante du champ électrique incident que selon une seule direction. Pour ce faire, certains exploitent la



(a) Ellipse des indices. Représentation (exagérée) des indices de réfraction, ordinaire et extraordinaire (indices **e** et **o**), pour une fréquence ω et dans différentes directions de propagation. Pour une onde se propageant avec un angle Θ par rapport à l'axe optique z , les intersections avec les ellipses fournissent les valeurs des indices de réfraction.

(b) Prisme de GLAN-THOMPSON transmettant le rayon extraordinaire (p -polarisé) et défléchissant le rayon ordinaire (s -polarisé), en faisant subir à ce dernier une réflexion interne totale. Les axes optiques des prismes, colinéaires, sont perpendiculaires au plan du dessin.

FIGURE 2.10 – Propagation d'une onde dans un milieu uniaxe et polarisation.

biréfringence, propagation anisotrope des composantes orthogonales de la lumière dans un matériau anisotrope pour séparer les composantes de la lumière par réfraction.

Cette biréfringence – linéaire – se traduit par l'équation (2.26), qui présente la variation de l'indice perçue par les composantes ordinaire (**o**) et extraordinaire (**e**) d'un faisceau dans un tel milieu (voir figure 2.10) :

$$\frac{1}{n_e(\Theta, \lambda)} = \frac{\sin^2 \Theta}{n_e^2(\lambda)} + \frac{\cos^2 \Theta}{n_o^2(\lambda)} \quad (2.26)$$

Il est à noter également l'existence dans les diélectriques transparents, d'un angle d'incidence θ_B , appelé angle de BREWSTER ($\tan \theta_B = \frac{n_t}{n_i}$) auquel le faisceau réfléchi est parfaitement s -polarisé et le rayon réfracté partiellement p -polarisé. L'angle entre les faisceaux réfléchi (dans le milieu d'indice n_i) et réfracté (dans le milieu d'indice n_t) vaut 90° à l'angle de BREWSTER. La courbe de réflectivité pour les composantes TE et TM en fonction de l'angle ainsi que le schéma de la polarisation des faisceaux réfléchi et réfracté sont présentés en figure 2.11.

Comme schématisé sur la figure 2.12, un empilement de lames à l'angle de BREWSTER permet, en réfléchissant successivement la composante s -polarisée, de transmettre un faisceau p -polarisé.

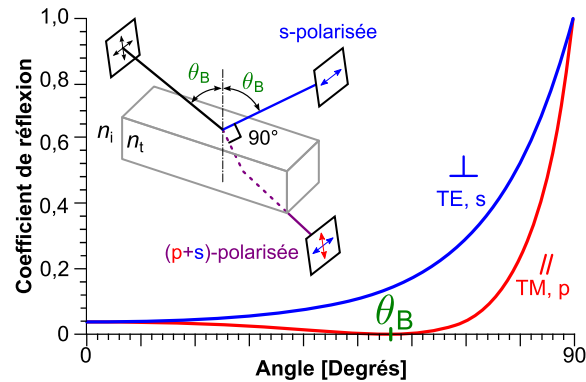


FIGURE 2.11 – Coefficients de réflexion typiques des ondes s -polarisée et p -polarisée par une surface diélectrique en fonction de l'angle d'incidence. À l'angle d'incidence de BREWSTER, l'onde s -polarisée est complètement réfléchi.

Le schéma du polariseur de BREWSTER est adapté de *HyperPhysics (Polarization by Reflection)*.

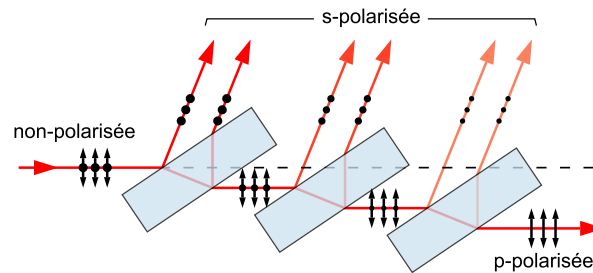


FIGURE 2.12 – Empilement de lames à l'incidence de BREWSTER permettant, en défléchissant plusieurs fois une fraction de la composante s -polarisée, de transmettre un faisceau p -polarisé. Les flèches indiquent la direction du champ électrique.

2.3 Optique non linéaire

La réponse des dipôles atomiques à l'excitation suit une courbe de LENNARD-JONES. Lorsque l'excitation est faible, le potentiel est harmonique : c'est le régime linéaire où la réponse optique du milieu suit une relation du type de l'équation (2.17). Lorsque le champ électrique vu par l'électron est plus fort, la forme du potentiel qu'il peut atteindre devient anharmonique ; c'est le régime de l'*optique non linéaire*.

C'est parce que la densité d'énergie nécessaire est élevée que les premiers effets optiques non linéaires, bien que découverts au XIX^e siècle, notamment par KERR [51] et POCKELS [52], n'ont réellement été exploitables qu'à partir de l'apparition des premières sources laser. La génération de la seconde harmonique par doublement de fréquence par FRANKEN et collaborateurs [53], qui est considérée comme l'expérience pionnière de l'optique non linéaire, eut lieu dans l'année suivant la publication de l'observation de l'effet laser par MAIMAN [54].

Les termes non linéaires, d'ordre supérieur à 1, du champ de polarisation de (2.19) ne sont plus négligeables et l'on doit considérer le développement en puissances de E :

$$P_i = \epsilon_0 \left(\sum_j \chi_{ij}^{(1)} E_j + \sum_j \sum_k \chi_{ijk}^{(2)} E_j E_k + \sum_j \sum_k \sum_l \chi_{ijkl}^{(3)} E_j E_k E_l + \dots \right) \quad (2.27)$$

où $\chi^{(1)}$ est le coefficient de susceptibilité – linéaire – d'ordre 1 vu jusqu'ici. Les termes d'ordre 2 et 3, très faibles, interviennent lorsque le champ électrique est comparable à celui des champs intra-atomiques ($10^5 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$ – $10^8 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$) [55]*, ce qui est possible lorsque l'on considère une excitation avec un faisceau laser[†].

La polarisation peut alors s'écrire, si l'on considère un milieu *non absorbant*[‡] et *non dispersif*[§], sous la forme d'un développement de puissances de E :

$$P = \epsilon_0 \left(\chi^{(1)} E + \chi^{(2)} E^2 + \chi^{(3)} E^3 + \dots \right) \quad (2.28a)$$

ou alors comme une somme de termes linéaire et non linéaire (P_{NL}) :

$$P = \epsilon_0 \chi E + P_{\text{NL}} \quad (2.28b)$$

Puisqu'il y a contre-réaction entre la polarisation du milieu avec l'onde s'y propageant, il peut être dit que la lumière a la faculté d'interagir avec la lumière et peut donc contrôler la lumière.

Le second terme de l'équation (2.28a) traduit la génération du second harmonique (SHG) et l'effet POCKELS ; celui de troisième ordre traduit quant à lui la génération du troisième harmonique (THG) mais surtout l'effet KERR sur lequel nous reviendrons plus loin.

Bien que ce soit un effet linéaire, l'importante utilisation de l'effet POCKELS dans les montages optiques, et notamment dans le nôtre, nécessite de le présenter ; après quoi nous présenterons l'effet KERR, effet fondamental pour notre étude.

2.3.1 Effets optiques non linéaires du second ordre

2.3.1.1 Effet électro-optique (POCKELS)

Décrit pour la première fois en 1906 par Friedrich POCKELS [56], cet effet électro-optique induit une biréfringence proportionnelle à la tension qui est appliquée à un

*Des effets non linéaires peuvent apparaître sans atteindre de telles valeurs de champs mais nécessitent des conditions de résonance ou d'effets cumulatifs.

†Pour indication, dans le champ interatomique de l'atome d'hydrogène ($r = 0,53 \text{ \AA}$), le champ électrique vaut $5,8 \cdot 10^{11} \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$.

‡L'excitation est réalisée à une longueur d'onde éloignée des transitions optiques du matériau. Les échanges/transferts d'énergie n'ont donc lieu qu'entre les ondes en interaction.

§Toutes les longueurs d'onde se propagent à la même vitesse.

crystal. Bien que *linéaire*, cet effet dépend du terme de susceptibilité du second ordre. Or, dans un cristal centrosymétrique, si l'on change le signe du champ électrique, le champ de polarisation doit lui aussi changer de signe ; ce qui n'est possible que si $\chi^{(2)} = 0$. Afin d'être candidat à l'effet PÖCKELS, un matériau ne doit donc pas présenter de symétrie par inversion.

Cette non centrosymétrie se traduit par une dissymétrie spatiale des charges. Le verre, amorphe et isotrope, ne peut pas présenter cet effet, pas plus que le chlorure de sodium, cristallin mais symétrique. Par contre, les cristaux d'arseniure de gallium (AsGa) et de niobate de lithium (LiNbO_3) sont non centrosymétriques et présentent cet effet. D'ailleurs, transparent dans le visible et l'infrarouge, LiNbO_3 est particulièrement utilisé dans les modulateurs optiques.

Considérons que les intensités d'excitation en jeu permettent de négliger les termes non linéaires d'ordre supérieur à deux, alors

$$P_{\text{NL}} = \epsilon_0 \chi^{(2)} E^2(t) \quad (2.29)$$

Séparons le champ E en une somme de composantes *statique* du champ électrique ($E(0)$) et *dynamique* du champ optique ($E(\omega)$) :

$$E(t) = E(0) + \text{Re} \left(E e^{-j\omega t} \right) \quad (2.30)$$

$$= E(0) + \frac{1}{2} \left[E e^{-j\omega t} + E^* e^{j\omega t} \right] \quad (2.31)$$

En insérant (2.30) dans (2.29) on obtient

$$P_{\text{NL}}(t) = P_{\text{NL}}(0) + \text{Re} \left(P_{\text{NL}}(\omega) e^{-j\omega t} \right) + \text{Re} \left(P_{\text{NL}}(2\omega) e^{-j2\omega t} \right) \quad (2.32a)$$

avec

$$P_{\text{NL}}(0) = \epsilon_0 \chi^{(2)}(0) (E^2(0) + E^2) \quad (2.32b)$$

$$P_{\text{NL}}(\omega) = \epsilon_0 \chi^{(2)}(\omega) E(0) E \quad (2.32c)$$

$$P_{\text{NL}}(2\omega) = \epsilon_0 \chi^{(2)}(2\omega) E^2 \quad (2.32d)$$

Si le champ optique est très faible comparé au champ électrique ($\|E(\omega)\|^2 \ll \|E(0)\|^2$), alors la composante $P_{\text{NL}}(2\omega)$ peut être négligée comparée à $P_{\text{NL}}(\omega)$ et $P_{\text{NL}}(0)$. L'équation 2.32c fournit une contribution supplémentaire à la fréquence du champ incident, que l'on peut écrire sous la forme

$$P_{\text{NL}} = \epsilon_0 \Delta \chi E(\omega)$$

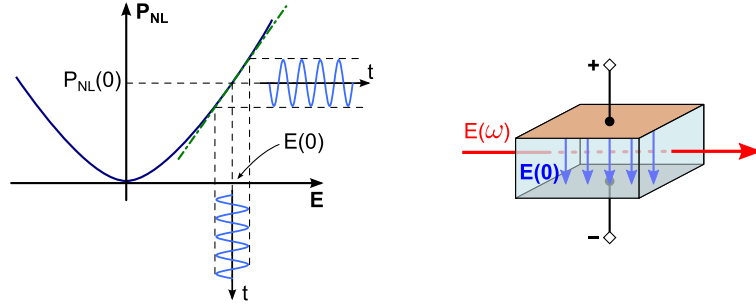


FIGURE 2.13 – Linéarisation de la relation $P_{NL}(\omega) = \epsilon_0 \chi^2$ pour un faible champ optique $E(\omega)$ en présence d'un fort champ électrique statique $E(0)$.

Figure reprise du livre de SALEH et TEICH [57].

avec $\Delta\chi = 4\chi^{(2)}E(0)$. En dérivant (2.11), en tenant compte de (2.18), on trouve $\Delta\chi = 2n\Delta n$ et donc la valeur de la biréfringence Δn en fonction du potentiel appliqué au milieu :

$$\Delta n = \frac{2\chi^{(2)}}{n}E(0) \quad (2.33)$$

Bien que dépendant de $\chi^{(2)}$, l'effet, illustré en figure 2.13, est pourtant linéairement contrôlé par la différence de potentiel $E(0)$ appliquée au matériau. Les cellules de POCKELS, fondées sur l'effet du même nom, sont couramment utilisées dans les montages laser, couplées à un déclencheur à seuil. La biréfringence induite permet de dévier une impulsion de sa trajectoire normale et ainsi l'extraire du train d'impulsions émis par la cavité laser.

2.3.1.2 Génération de deuxième harmonique

Cas particuliers du mélange de fréquences, les doublage et triplage de longueur d'onde (respectivement SHG pour *Second* et THG pour *Third Harmonic Generation*) sont très régulièrement rencontrés dans les montages. La conversion de fréquence exploite le fait qu'appliquer un champ oscillant à la fréquence ω_m à un cristal parcouru par un faisceau de fréquence ω (longueur d'onde λ_0), permet de générer des fréquences secondaires en $\omega - \omega_m$ et $\omega + \omega_m$.

Si l'on considère uniquement une onde incidente à la fréquence ω ($\omega = \omega_m = \omega_0$) d'amplitude E . En insérant (2.29) dans la seconde égalité de (2.30) on obtient

$$P_{NL}(t) = P_{NL}(0) + \text{Re} \left(P_{NL}(2\omega)e^{-j2\omega t} \right) \quad (2.34a)$$

avec

$$P_{NL}(0) = \epsilon_0 \chi^{(2)}(0)E^2 \quad (2.34b)$$

$$P_{NL}(2\omega) = \epsilon_0 \chi^{(2)}(2\omega)E^2 \quad (2.34c)$$

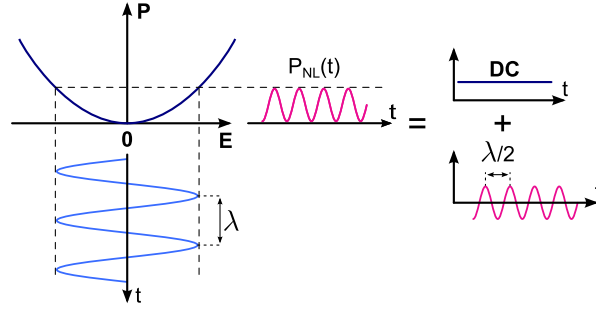


FIGURE 2.14 – Un champ électrique de pulsation ω dans un matériau non linéaire du deuxième ordre crée une polarisation, somme d’une composante de pulsation double ($\lambda/2$) et d’une composante continue (DC).

Figure reprise du livre de SALEH et TEICH [57].

Le terme source de (2.10), $(-\mu_0 \partial^2 P_{NL} / \partial t^2)$ possède une composante oscillant à la fréquence 2ω (et donc de longueur d’onde $\lambda = \lambda_0/2$) d’amplitude

$$S(2\omega) = \mu_0 \omega^2 \epsilon_0 \chi^{(2)}(2\omega) E^2 \quad (2.35)$$

Comme l’illustre la figure 2.14, le faisceau agit sur lui-même et opéré un doublement de la fréquence en 2ω ($\omega + \omega$).

Cette conversion de fréquence doit cependant respecter l’accord de phase entre les faisceaux combinés, optimisé pour certains axes de cristaux biréfringent. Alors, les indices des rayons, ordinaire à la fréquence fondamentale ($n(\omega)$), et extraordinaire à la fréquence de la seconde harmonique ($n(2\omega)$), sont identiques (voir figure 2.10a).

2.3.2 Effets optiques non linéaires du troisième ordre

2.3.2.1 Génération de troisième harmonique

Pour accéder aux effets non linéaires du troisième ordre, des matériaux centrosymétriques ($\chi^{(2)} = 0$) permettent d’écrire le champ de polarisation, dominé par le terme du troisième ordre :

$$P_{NL} = \epsilon_0 \chi^{(3)} E^3 \quad (2.36)$$

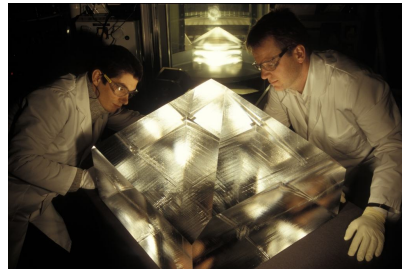
La réponse d’un tel milieu à une onde monochromatique de la forme de (2.30) donne :

$$P_{NL}^{(3)}(t) = P_{NL}(\omega) \cos(\omega t) + P_{NL}(3\omega) \cos(3\omega t) \quad (2.37a)$$

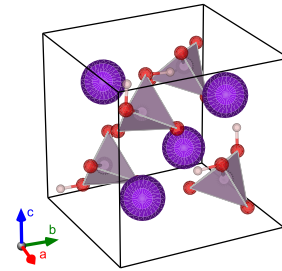
avec

$$P_{NL}(\omega) = \epsilon_0 \chi^{(3)}(\omega) E^3 \quad (2.37b)$$

$$P_{NL}(3\omega) = \epsilon_0 \chi^{(3)}(3\omega) E^3 \quad (2.37c)$$



(a) Monocristal de KDP d'environ 450 kg utilisé au laser Mégajoule du CESTA, près de Bordeaux. Crédit : P. LANDMANN/Gamma/CEA.



(b) Structure cristallographique du KDP [58].

FIGURE 2.15 – Photographie et représentation cristallographique du cristal de KDP (dihydrogène phosphate de potassium).

Le terme en 3ω indique la génération de troisième harmonique. Dans la plupart des cas, l'efficacité de ce triplage de fréquence est faible, c'est pourquoi il est préféré d'opérer directement une somme entre les fréquences double et fondamentale pour atteindre la fréquence triplée.

Le cristal de KDP (dihydrogène phosphate de potassium, KH_2PO_4) est couramment utilisé pour la génération des deuxième et troisième harmoniques. Le monocristal de KDP, visible sur la figure 2.15a est l'un de ceux utilisés pour la génération d'harmoniques dans le laser Mégajoule construit près de BORDEAUX.

2.3.2.2 Effets KERR

Aussi appelé effet électro-optique quadratique, l'effet KERR est, contrairement à l'effet POCKELS, proportionnel au *carré* du champ électrique, et est respectivement qualifié de *normal* ou *optique* selon que le champ électrique appliqué au cristal varie rapidement ou pas.

En 1875, John KERR montra qu'il est possible d'induire une biréfringence dans un milieu par l'application d'un champ électrique continu. Il observa que « Les particules dans les corps diélectriques ont tendance à s'arranger d'elles-mêmes en lignes le long des lignes de force » et que « Les changements dans le réarrangement suite à l'ondulation de l'action électrique sont lentement affectés dans les solides et immédiatement dans les liquides », bien que ces temps de réarrangement restent grands comparé au cycle optique [59].

L'effet KERR optique, qui nous intéresse particulièrement, intervient lorsque la fréquence du champ oscillant appliqué est extrêmement élevée, ce qui est le cas des ondes électromagnétiques ; auquel cas, le terme en ω de (2.37) apporte une contribution

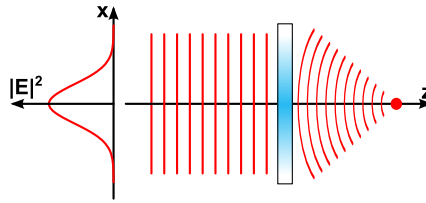


FIGURE 2.16 – Un milieu non linéaire d'ordre 3 agit comme une lentille dont le pouvoir de focalisation dépend de l'intensité du faisceau incident.

Figure reprise du livre de SALEH et TEICH [57].

à la susceptibilité d'ordre 1 :

$$\Delta\chi = \frac{P_{\text{NL}}(\omega)}{\epsilon_0 E(\omega)} = \frac{3\chi^{(3)}}{4}|E(\omega)|^2 \quad (2.38)$$

et *via* la dérivée de n , on retrouve :

$$\Delta n = \frac{3\chi^{(3)}}{4\epsilon_0 n^2 c}|E(\omega)|^2 \triangleq K|E(\omega)|^2 \triangleq n_2 I \quad (2.39)$$

avec K la constante de KERR du milieu, qui implique la possibilité de faire varier l'indice de réfraction d'un milieu isotrope et homogène, en le soumettant à un fort éclairement d'intensité I .

Une variation locale de l'indice, grâce à un faisceau dont la distribution transverse de l'intensité n'est pas homogène (*e.g.* faisceau gaussien) peut permettre l'autofocalisation du faisceau (*self-focusing*, voir figure 2.16). Ce même phénomène est en partie responsable du guidage des ondes lorsqu'un faisceau de forte intensité est focalisé en une ligne par une lentille cylindrique.

2.3.3 Optique non linéaire organique

Démontrée en 1970 par DAVYDOV et collaborateurs [60], la possibilité d'une optique non linéaire organique ouvrit la voie à des études portant sur les relations entre structures moléculaires et propriétés non linéaires. Ces recherches montrèrent que les matériaux organiques s'avèrent de bons candidats à l'optique non linéaire intégrée [61] grâce à l'importante délocalisation des électrons π des molécules conjuguées [62].

Cette délocalisation les rend moins liés et donc plus aptes à répondre librement à un champ électrique environnant ; ils tendent alors à produire des réponses, linéaires et non linéaires, plus fortes. RUSTAGI et DUCUING, en modélisant ces électrons dans un puits quantique, calculèrent puis confirmèrent la variation de la polarisabilité du troisième ordre (aussi appelée *hyperpolarisabilité*) en fonction de la longueur de la chaîne polymère [63].

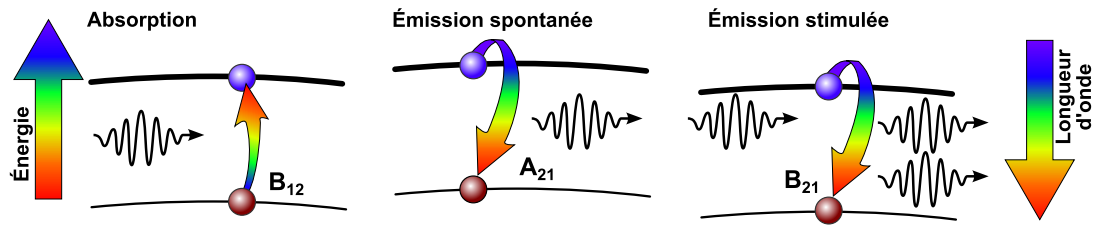


FIGURE 2.17 – Processus en jeu dans l’émission laser. Les coefficients d’Einstein associés à chaque processus sont une mesure de la probabilité d’occurrence de ces processus.

À cet effet s’ajoute la possibilité d’induire une asymétrie dans le milieu en brisant la structure isotrope ; en orientant les chromophores dans une direction préférentielle par exemple. Nous aborderons ce point en section 3.4.1.

2.4 Rappels sur l’effet laser

Postulé par EINSTEIN en 1917 [64] puis observé par MAIMAN en 1960 [54], l’effet LASER* se fonde sur trois éléments : un milieu à gain, une source d’énergie et une structure résonante (ou cavité).

Le milieu actif d’un laser (aussi appelé milieu à gain), qui peut être liquide, solide ou gazeux, doit posséder au moins trois états d’énergie croissante : E_0 , E_1 et E_2 (chaque niveau i étant peuplé par N_i électrons). Ne considérons dans un premier temps que les seuls niveaux E_1 , niveau fondamental de la transition lumineuse, et E_2 . Les processus que nous présentons maintenant sont schématisés sur la figure 2.17

L’excitation d’un milieu à gain (souvent appelée *pompage*[†]), qu’il soit chimique, électrique ou optique (*via* une lampe flash ou un autre laser), porte les électrons du niveau fondamental à un état d’énergie supérieure E_2 . L’émission spontanée, qui a ensuite lieu naturellement, induit des pertes de population du second niveau.

L’émission stimulée se produit lorsque le passage d’un photon dans le milieu à gain entraîne la désexcitation de l’état E_2 vers E_1 par l’émission d’un second photon identique. Cohérents temporellement et spatialement, les deux photons poursuivent leur parcours pour induire d’autres effets dans le milieu. L’onde initiale, générée par le « bruit de fond » de l’émission spontanée, est amplifiée.

En excitant suffisamment le milieu, on réalise une inversion de population en peuplant majoritairement N_2 , de façon à favoriser l’émission stimulée par rapport à l’absorption. L’introduction du milieu à gain dans une cavité optique permet l’amplification en réinjectant l’énergie dans le milieu lors des passages successifs et d’opérer une sélection

*LASER est l’acronyme de *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*.

[†]Cette analogie avec une pompe hydraulique (qui pomperait les électrons vers un niveau supérieur) comme synonyme de l’excitation du milieu à gain est un terme impropre mais très utilisé par les laséristes.

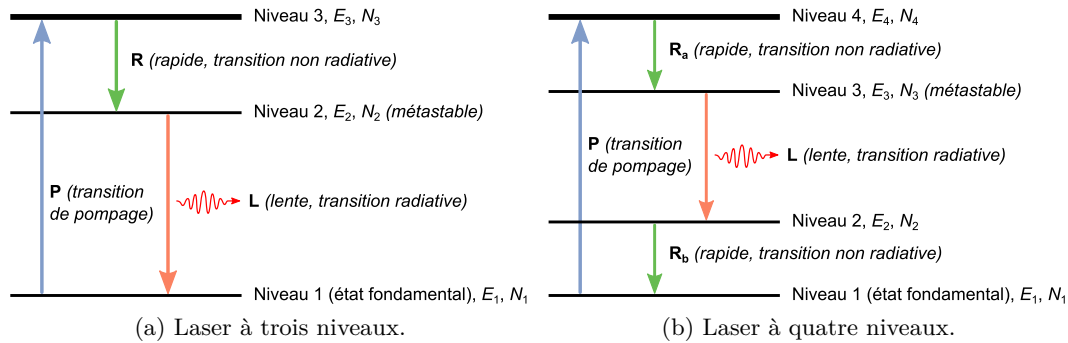


FIGURE 2.18 – Modèles à trois et quatre niveaux dont la transition rapide et radiative permet l'émission stimulée et par conséquent l'effet laser en présence d'un résonateur. Figures traduites de celles de Bob MELLISH [66, 67]

spectrale de l'émission (modes de cavité) conduisant à l'émission laser. L'amplification du signal est réalisée dès lors que le gain compense les pertes du système (milieu et résonateur).

Un phénomène parasite qui apparaît dans la pratique est l'émission spontanée amplifiée (ASE, de l'anglais *Amplified Spontaneous Emission*). Aussi appelée *superluminescence*, elle correspond à l'amplification – par émission stimulée – de l'émission spontanée en l'absence de cavité. La largeur à mi-hauteur de ce spectre (ou FWHM, pour *Full Width at Half-Maximum*), proche de celle du spectre de fluorescence est un indicateur que ce n'est pas un effet laser [65].

Il est impossible à la fois de peupler le niveau d'énergie supérieure de la transition radiative et de dépeupler celui d'énergie inférieure dans un modèle à deux niveaux en régime stationnaire ($\Delta N \rightarrow 0$). C'est pourquoi l'inversion de population n'est permise que pour des systèmes possédant au moins trois niveaux d'énergie (cf. figure 2.18a).

Si l'on considère un modèle à *quatre* niveaux, les constantes de décroissance de ces niveaux (ou durées de vie, notées τ_{ij} pour une transition du niveau i au niveau j), sont telles que : $\tau_{43}, \tau_{21} \ll \tau_{32}$; ce qui est compatible, pour une excitation optique, avec les constantes de temps des molécules conjuguées (cf. figure 2.3 et tableau 2.1) :

- l'alimentation du niveau 4 (S^*) produit par l'excitation optique du niveau 1 (S_{00}), quasi-instantanée avec $\tau_{14} = 10^{-15}$ s ;
- les relaxations vibrationnelles (10^{-12} s à 10^{-10} s) et conversions internes (10^{-11} s à 10^{-9} s) jusqu'au niveau 3 (S_{10}), rapide puisque $\tau_{43} = 10^{-15}$ s – 10^{-11} s ;
- la désexcitation radiative par fluorescence (transition L) du niveau 3 vers le niveau 2 (S_{0n}), lente (comparativement aux autres τ_i) puisque majorée par la durée de vie de l'état singulet : $\tau_{32} = 10^{-10}$ s – 10^{-7} s ; et enfin
- le retour à l'état fondamental (niveau 1) par décroissance vibrationnelle, rapide avec $\tau_{21} \simeq \tau_{43}$.

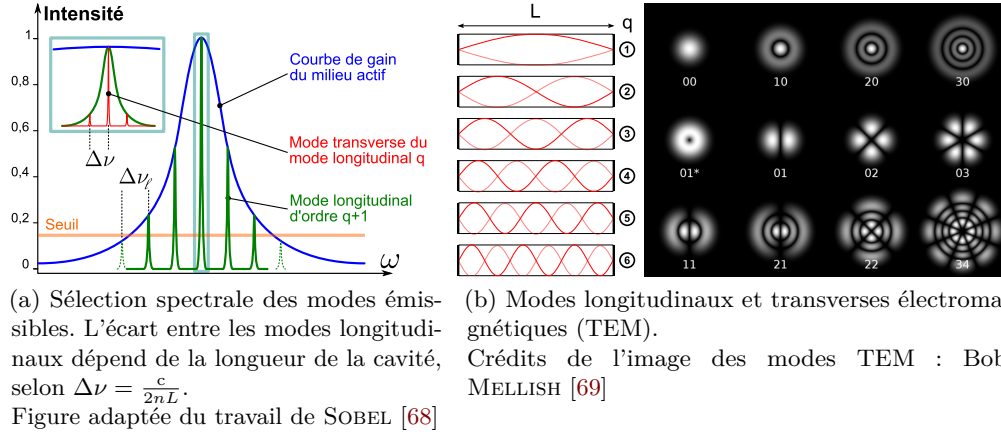


FIGURE 2.19 – Modes d'émission d'un milieu à gain dont la sélection spectrale est permise par une cavité de longueur L . Ils correspondent aux fréquences permises par la cavité, multiples de la fréquence fondamentale.

À titre d'exemple : les transitions mises en jeu dans un laser $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, ont lieu entre les niveaux d'énergie de l'ion Néodyme (cas idéalisé) :

- **P** : ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{5/2}$ (808 nm),
- **R_a** : ${}^4\text{F}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{3/2}$,
- **L** : ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ (1064 nm, $\tau_{32} = 230 \mu\text{s}$),
- **P** : ${}^4\text{I}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$.

Pratiquement, les laser à quatre niveaux sont privilégiés par rapport aux laser à trois niveaux car l'émission stimulée est plus contraignante à atteindre et donc le seuil d'excitation est plus élevé dans ces derniers. La contrainte vient de ce que le niveau 1 n'est pas rapidement dépeuplé vers un niveau inférieur, ce qui impose une très bonne efficacité de l'excitation pour maintenir l'inversion de population (alimentation de N_3).

La fonction du résonateur dans un laser classique est, d'une part, de multiplier la longueur de parcours des photons dans le milieu à gain; d'autre part, grâce à des conditions géométriques particulières, de privilégier certains pics de résonance et de contraindre la directivité du faisceau. Lorsque la courbe de gain du milieu est suffisamment large, des modes longitudinaux (raies) peuvent exister dès lors que leurs ondes peuvent interférer de façon constructive avec elles-mêmes suite aux allers-retours dans la cavité. Ces modes peuvent à leur tour se décomposer selon les modes propres de propagation du guide d'onde : ce sont les *modes transverses*, causés par la géométrie des miroirs et du milieu. Les modes longitudinaux et transverses sont illustrés en figure 2.19.

Il arrive que l'on observe une structuration du spectre d'émission au cours de laquelle des modes longitudinaux se superposent au spectre d'émission stimulée. Ce phénomène est engendré par la structure multicavitaire des réflexions (de FRESNEL)

aux interfaces optiques d'une cuve [70] ou d'un film en configuration de réflexion [71]. Le spectre de l'ASE peut toutefois être spatialement différencié de l'effet laser de la cavité en inclinant la cuve. Puisque l'ASE est un processus monopasse qui a lieu le long de l'axe du faisceau d'excitation alors que l'émission laser est normale aux surfaces optiques [72, chap. 4].

Chapitre 3

État de l'art

Sommaire

3.1	Détection des rayonnements ionisants	45
3.1.1	Scintillateurs	46
3.1.1.1	Scintillateurs liquides	48
3.1.1.2	Scintillateurs plastiques	50
3.2	Colorants laser	51
3.2.1	Le laser polymère excité électriquement	53
3.2.2	Durée de vie sous irradiation laser	54
3.3	Applications de la photonique – Les matériaux nanostructurés	55
3.4	Introduction à la DFB	56
3.4.1	Réseaux et leur fabrication	58
3.4.1.1	Méthodes de structuration de polymères	60
3.5	Recherches et développements les plus proches de nos objectifs	65

3.1 Détection des rayonnements ionisants

L'intérêt récemment accru pour la mesure des radionucléides dans l'environnement et les problématiques de sécurités nucléaire et radiologique impliquent l'amélioration des techniques de mesure. Cette amélioration doit toutefois se faire en tenant compte des problématiques économiques et c'est pour cette raison que les scintillateurs, pour leur facilité de fabrication, les grands volumes permis et leur coût réduit, sont une voie de développement privilégiée.

Nota bene : La notion d'*échantillon* est ici entendue au sens d'un solide ou d'un liquide contenant des éléments radioactifs mais ce terme pourra aussi se rapporter aux scintillateurs lorsque ceux-ci seront le sujet de notre étude.

Différentes procédures sont utilisées à ce jour pour déterminer l'activité alpha/bêta d'un échantillon liquide. En voici les trois principales :

- Les compteurs proportionnels : l'échantillon est déposé sur une lame puis évaporé jusqu'à dessiccation. Cette méthode est bien connue mais présente une faible efficacité de détection.
- La scintillation liquide (LSC*) : l'échantillon est mélangé avec un cocktail scintillant. Malgré l'excellent rendement de comptage de rayonnements alpha [73], la quantité d'échantillon exploitable est limitée, l'utilisation de solvants parfois dangereux et la production de déchets mixtes, sont problématiques à gérer.
- La scintillation plastique : l'échantillon est généralement versé dans une fiole contenant des microbilles de plastique scintillant [74]. Cette méthode permet une haute efficacité de détection (sauf pour les émetteurs bêta de basse énergie), que le volume de l'échantillon ne soit pas restreint, et aussi de limiter la production de déchets mixtes.

3.1.1 Scintillateurs

L'efficacité de détection est le paramètre de la scintillation qui est l'objet de toutes les attentions car l'améliorer permet de réduire la durée de la mesure et de réduire l'incertitude associée à l'activité.

L'inconvénient majeur des scintillateurs est leur non linéarité lorsque les particules observées ont un TEL élevé. Pour exemple, la scintillation d'une particule α de 5 MeV engendrera un signal lumineux similaire à celui d'une particule – de TEL plus faible comme l'électron, de 500 keV. Observée puis formulée dès 1950 par BIRKS [75] (particules α) puis TAYLOR [76] (électrons et protons), la loi de BIRKS (équation (2.5)) est cependant insuffisante pour décrire la réponse des scintillateurs pour les particules au pouvoir d'ionisation le plus élevé ; d'où la nécessité d'utiliser des modèles dérivés tels que ceux présentés par VOLTZ et WRIGHT [77]. À titre d'exemple : la réponse d'un scintillateur à des électrons, protons, ou particules alpha, tous de 5 MeV, présente un ratio approximatif de 10:5:1 ; d'où une efficacité de détection variable [41, 76, 78].

La décroissance du signal de scintillation $S(t)$ peut s'approximer par une somme de décroissances exponentielles de constantes de temps τ_i :

$$S(t) = \sum_{i=1}^N \frac{q_i}{\tau_i} \exp^{-t/\tau_i} \quad (3.1)$$

avec $N \leq 3$ pour des résultats représentatifs de la réalité des phénomènes. q_i est la quantité de lumière portée par chaque composante. Souvent approximée par $N = 2$, la décroissance du signal est alors ramenée à une somme de composantes rapide et

*LSC, pour *Liquid Scintillation Counting*.

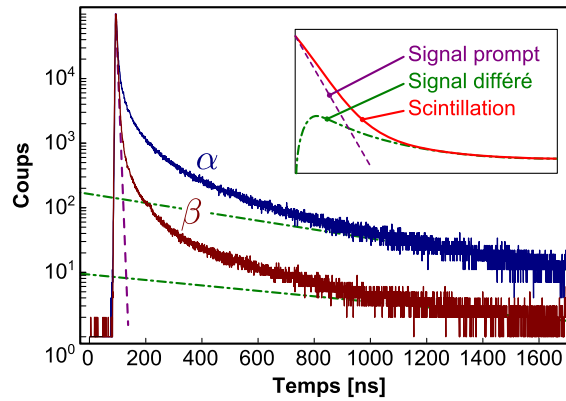


FIGURE 3.1 – Décroissance des signaux issus d'un scintillateur BC-501A/NE-213 sous irradiations alpha (α) et bêta (β); repris de l'article de RANUCCI [79]. La différence du temps de décroissance vient de la composante de scintillation lente (fluorescence retardée), qui croît d'autant plus que le transfert d'énergie linéique de la particule est grand, du fait d'un plus grand nombre d'annihilations triplet-triplet. Le médaillon, adapté de l'article de VOLTZ [80] schématise cette somme de composantes lente et rapide qui permet la discrimination dans les chaînes à discrimination de la forme de l'impulsion.

lente. Les travaux de PÉRON présentent les différents modèles, dont celui de VOLTZ et LAUSTRIAT, permettant de décrire ces comportements.

C'est la composante lente du signal de scintillation qui est principalement affectée par les rayonnements à fort TEL [41] et par conséquent impacte le profil de décroissance totale (voir figure 3.1). C'est cette caractéristique qui permet la discrimination des particules incidentes, notamment α/β par la forme de l'impulsion (PSD*).

Une autre source de non linéarité est la rétrodiffusion des particules en surface du détecteur, qui entraîne une perte de comptage à basse énergie [76, 81, 82]. C'est pourquoi la position de la source par rapport au scintillateur ne doit pas non plus être négligée.

Nous avons vu qu'un moyen d'éviter les pertes d'énergie par auto-absorption, est d'utiliser des solutés pour décaler, vers les grandes longueurs d'ondes, l'émission d'origine afin que la lumière ne soit réabsorbée par les molécules du milieu hôte. Une approche alternative et plus radicale est fondée sur le fait que la génération de charges et l'annihilation des états singulets, qui sont des mécanismes de pertes majeurs, sont tous deux liés au couplage interchaînes [83, 84]. Cette nouvelle approche consiste alors à contrôler les interactions moléculaires, sans pour autant réduire la longueur des chaînes polymères, puisque celle-ci est directement liée à la possibilité d'atteindre de bons rendements énergétiques [85].

*PSD, pour *pulse shape discrimination*.

3.1.1.1 Scintillateurs liquides

Les mesures de contamination radioactive de l'environnement reviennent principalement à quantifier la présence d'émetteurs alpha et bêta, du fait de leur haute radiotoxicité, *a fortiori* s'ils sont ingérés [86, 87, 88].

La plupart des cocktails scintillants commerciaux contiennent solvant et décaléurs en longueurs d'ondes, à quoi s'ajoutent d'autres composés selon l'utilisation du cocktail : détection γ/n [89], β , α/β etc. L'utilisation de scintillateurs aqueux bien qu'intéressante du point de vue des déchets mixte, pose le problème de la stabilité dans le temps : formation de micro-émulsion en quelques heures, séparation en phases distinctes en quelques semaines [90].

En dépit des effets de *quenching*, plus nombreux en scintillation liquide puisque des impuretés peuvent facilement être ajoutées, cette technique est celle de prédilection pour la spectrométrie alpha et bêta de basses énergies [91]. Le TEL élevé de ces particules implique que la source doit être incorporée au détecteur, ce que peu de techniques permettent, telles que l'implantation ionique ou la calorimétrie magnétique cryogénique* [92, 93, 94].

Compte tenu des pertes d'énergie par transferts non radiatifs, les scintillateurs liquides présentent un spectre d'émission déplacé vers les grandes longueurs d'onde et leurs pics spectrométriques sont plus larges que ceux des scintillateurs plastiques. Toutefois, tandis que la scintillation avec des microsphères plastiques ne fait que s'en approcher, la scintillation liquide, grâce à sa géométrie de détection sur 4π stéradians, permet une efficacité de détection théorique de 100 % [73]. Toutefois les effets de *quenching* pénalisent nettement la discrimination des signaux de scintillation, discrimination que l'on souhaite potentiellement exploiter.

L'atténuation de la fluorescence induite par le transfert de proton est un *quenching chimique* couramment rencontré en scintillation liquide α/β , où l'extraction des radionucléides nécessite souvent l'utilisation d'acides forts. Ainsi, l'ajout de $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'acide nitrique entraîne une baisse de 87 % de l'efficacité de détection. Concernant le signal alpha, l'ajout d'acide entraîne un élargissement de la FWHM (typiquement de 25 %) [73].

Beaucoup de prélèvements se présentant sous forme aqueuse (*e.g.* Tritium dans l'eau fluviale), il est nécessaire – si l'on n'utilise pas un scintillateur aqueux – d'extraire les radionucléides de la phase aqueuse à la phase organique : c'est la fonction du *scintillateur extractant* (*extractive/extracting scintillator*) [95, 96], qui, radiochimiquement adapté à un nucléide permet de le séparer de la phase où il se trouve pour ensuite pouvoir l'analyser. L'effet de ces extracteurs sur l'efficacité de détection

*Aussi appelée bolométrie, cette technique est fondée sur l'élévation de température – cryogénique – lors du dépôt d'énergie par les rayonnements ionisants et une mesure précise de celle-ci pour réaliser une spectrométrie d'une précision extrême.

est faible mais ils dégradent à la fois la résolution des pics et leur longueur d'onde (déplacement bathochrome) ; l'importance et la proportion des effets dépendant du couple extractant/*quencheur*.

Les solvants organiques aromatiques sont connus pour être les plus adaptés à la scintillation liquide grâce à leur haute densité électronique et à la délocalisation des électrons π , intéressante pour la détection des particules chargées comme les rayonnements bêta. Les solvants les plus souvent rencontrés en scintillation liquide sont : le 2,6-diisopropyl-naphtalène (DIN ou DIPN), le toluène, le xylène (mélange d'isomères) et le pseudocumène*.

Les solutés primaires les plus communément rencontrés, dispersés dans la matrice ou le solvant, sont le PPO ($\lambda_{\text{ém}} = 357 \text{ nm}$), le butyl-PBD[†] ($\lambda_{\text{ém}} = 363 \text{ nm}$) ou le *p*-terphényle ($\lambda_{\text{ém}} = 340 \text{ nm}$) [97].

La plupart des scintillateurs secondaires émettent en-dessous de 390 nm alors que la fenêtre d'efficacité maximum de la majorité des photomultiplicateurs se situe autour de 415 nm – 425 nm ; d'où la nécessité d'un décaleur de longueur d'onde, dont les plus couramment utilisés dans les scintillateurs ternaires sont le Bis-MSB ($\lambda_{\text{ém}} \approx 417 \text{ nm}$) ou le POPOP (1,4-bis(5-phényloxazol-2-yl)benzène, $\lambda_{\text{ém}} \approx 410 \text{ nm}$).

Les radionucléides sont souvent sous forme aqueuse et par conséquent non miscibles lorsque dissous dans les solvants organiques aromatiques, d'où la nécessité d'ajouter un *émulsifiant* (aussi appelé *détergent* ou *surfactant*). Le surfactant, dont les extrémités sont hydrophiles et non polaires, permet la formation de *micelles*, que l'on souhaite les plus petites possibles pour augmenter la surface de contact entre les radionucléides et le solvant et ainsi réaliser une micro-émulsion, stable pendant le temps de la mesure.

Le problème qui se pose actuellement est que beaucoup de cocktails scintillants contiennent des éthoxylates de nonylphénol (NPE). Ces produits, théoriquement biodégradables (mais peu en réalité), le sont par des organismes qui produisent des métabolites toxiques à long terme pour les organismes aquatiques. La directive européenne 2003/53/CE [98] interdit l'utilisation de ces composés à plus de 0,1 %m. Bien que les cocktails scintillants ne soient pas concernés par cette directive, les risques d'approvisionnement difficile à venir ont poussé certains fabricants à les remplacer dans leurs produits, tel MERIDIAN avec le ProSafe FC+ [99], ou prévoyant de le faire à court terme, comme PERKINELMER avec les scintillateurs Aqua- et Ultima Green[‡].

*Triméthyl-1,2,4 benzène.

†2-(4-*tert*-Butylphényl)-5-(4-biphénylyl)-1,3,4-oxadiazole.

‡Ces deux cocktails, présentés au salon *Liquid Scintillation Counting* 2013 à Barcelone (présentation consultable en ligne (dernier accès le 13 janvier 2014)) ne sont pas encore disponibles sur catalogue car en période d'évaluation chez certains utilisateurs clefs [100].

3.1.1.2 Scintillateurs plastiques

Dans le cas où les fluorophores organiques sont dissous dans un solvant qui peut ensuite être polymérisé et prendre ainsi une forme solide, le scintillateur est alors *plastique*. L'intégration des fluorophores dans les polymères peut être réalisée par simple adjonction physique dans une matrice, formant un *système hôte-invité*, ou en les greffant de façon covalente à la chaîne principale. Parmi les matrices plastiques les plus répandues, on trouve le polystyrène (PS) et le poly(vinyltoluène) [19, section 8.I.B.3]. Possédant, comme leurs équivalents liquides, les avantages d'une réponse rapide, d'un coût faible et de pouvoir être produits en grands volumes. Ils présentent toutefois une tenue limitée, notamment en présence de rayonnements (ionisants et ultraviolets, cf. l'opacification du *plastic 77* de BROOKS [101]) et à la température. Les recherches récentes sur des scintillateurs fondés sur les poly(phénylsiloxanes) tendent à améliorer les problèmes de température et de tenue aux rayonnements [102].

La modification des fluorophores constituant les scintillateurs, en permettant de fortement décaler dans le rouge la longueur d'onde d'émission, peut permettre une meilleure efficacité de détection par les nouvelles technologies de photodétecteurs associés aux scintillateurs que sont les photomultiplicateurs à Silicium (SiPM), candidats prometteurs à la succession des tubes photomultiplicateurs.

Des études s'intéressent également à l'utilisation de dopant(s) organométalliques permettant d'augmenter le rendement de scintillation, faible, des scintillateurs organiques. Ce dopage permet, en augmentant le couplage spin-orbite et donc, *via* les transitions intersystèmes, la phosphorescence (en collectant les excitons des états triplet et singulet) [103]. Parmi ces dopants l'on retrouve des complexes organométalliques, notamment d'Iridium ou d'Europium*, incorporés dans des matrices de poly(vinyltoluène) (PVT) et de poly(vinylcarbazole) (PVK). Cependant cette augmentation du rendement lumineux est à nuancer par le fait que c'est la composante lente qui est réalimentée ; ce qui n'augmente pas l'amplitude maximum du signal de scintillation.

Récemment, FENG et collaborateurs [105] ont démontré expérimentalement la possibilité de réaliser une discrimination par la longueur d'onde (SSD[†], dans des matrices de PVK dopées avec des complexes d'iridium (Ir(ppy)₂(acac) et Ir(ppy-F₂)₂(F₂-pic)) en observant à la fois les contributions en des bandes d'émission du PVK et de la phosphorescence du complexe d'iridium.

Dans cette catégorie des scintillateurs plastiques, ajoutons les scintillateurs composites, grains cristallins (*crystalline grains*) incorporés dans une matrice polymère transparente [106]. Ils permettent de fabriquer des détecteurs de grande surface utili-

*Complexe Eu[DBM]₃Phen, $\lambda_{\text{em max}} = 614 \text{ nm}$, $S_{\text{rel}} = 10 \%$, 6850 photons/MeV [104].

[†]SSD, pour *Spectral Shape Discrimination*.

sable entre autres pour les problématiques de sécurité nucléaire ou pour les examens médicaux [107].

3.2 Colorants laser

Les milieux à gain organiques émettant dans le visible sont typiquement fondés sur un système hôte-invité dans lequel un colorant laser hautement efficace est incorporé dans une matrice hôte à large *gap*. Le transfert d'énergie des excitons au dopant, dont le rendement est élevé, permet d'atteindre des seuils laser les plus bas mesurés à ce jour [108]. Les milieux à gain typiquement rencontrés aujourd'hui sont des polymères fluorescents ou des petites molécules mais peuvent aussi être composés de dendrimères [109] ou de composés spiro* [110]. Parmi les matrices solides, outre les polymères, l'on retrouve les silices sol-gel, aérogel ou le zirconium [111].

Comme nous l'avons déjà vu, les molécules organiques fluorescentes peuvent être décrites comme un système à quatre niveaux [112] et sont par conséquent exploitables comme milieu à gain pour laser ; mais parmi les milliers de colorants organiques, seuls quelques uns répondent aux critères rigoureux des colorants laser, notamment en terme de durée de vie.

Une propriété très particulière des matériaux organiques comme le PPV ou le DCM, est leur grande accordabilité laser dans le visible [113] ou dans l'infrarouge [114, 115], permise par leur large bande de photoluminescence. Bien qu'une excitation indirecte par une diode électroluminescente (DEL) ait déjà été proposée il y a une quinzaine d'années [116], les seuils d'émission laser ne sont devenus suffisamment bas que récemment, ouvrant la voie aux laser polymères pratiques, bons marchés et compacts. L'excitation optique avec de telles sources n'est plus aujourd'hui considérée comme un premier pas vers le défi majeur, et encore inatteint, qu'est l'excitation électrique, mais bien comme une technologie à part entière dont les améliorations ont permis d'atteindre des seuils d'émission laser de $40 \text{ nJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ [4]. Autre avantage : la plupart des polymères étant solubles, ces matériaux offrent la possibilité d'une mise en forme aisée, peu coûteuse et compatible avec différents substrats, notamment des substrats souples [117, 118]. Ces caractéristiques ouvrent la voie à l'intégration hétérogène d'éléments optiques et électroniques, qui permettront l'essor des technologies dédiées aux micro-laboratoires embarqués (*lab-on-a-chip devices*) [119, 120]. Des états de l'art sur les laser organiques solides sont régulièrement publiés par les équipes à la pointe de ces recherches ; de ceux-ci nous avons retenu ceux de l'équipe d'Ifor SAMUEL de l'université ST ANDREWS [121, 122] et du Laboratoire de Physique des Laser de l'université Paris 13 [123, 124].

*Molécule organique bicyclique donc les cycles sont reliés par un seul atome.

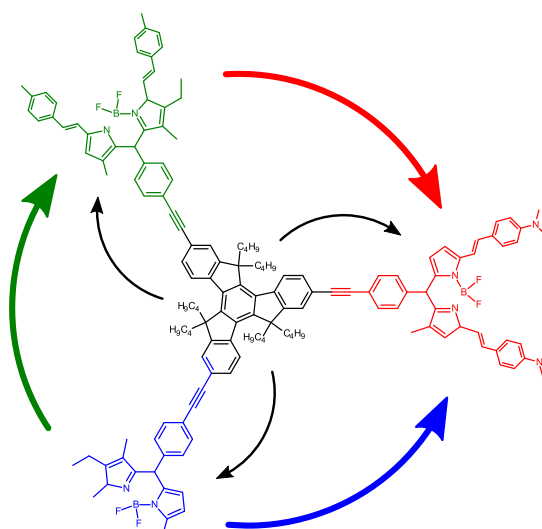


FIGURE 3.2 – Très récemment entrés dans la famille des matériaux laser organiques, les polymères hyperbranchés sont une classe de composants de base hautement fonctionnels dont l'assemblage multichromophorique illustré ici est un exemple. Les flèches symbolisent les transferts d'énergie en cascade entre les fluorophores organiques (fragments BODIPY*), de la sous-unité de plus haute énergie vers l'unité de moindre énergie, consécutifs à l'irradiation de la plateforme truxène (au centre). Extrait des travaux de DIRING [126].

Les colorants laser, très largement utilisés, sont de petites molécules (comparées aux polymères) parmi lesquels on retrouve les xanthènes (avec les dérivés substitués que sont les rhodamines et fluorescéines), coumarines ou les stilbènes. Incorporés dans une matrice, éventuellement polymère, ils constituent le milieu à gain. Les longueurs d'onde d'émission des laser couvrent un spectre allant du proche UV au proche infrarouge [125] : restreint dans les courtes longueurs d'onde par le recouvrement avec la bande d'absorption du polymère et dans l'infrarouge par le gap trop faible.

C'est suite à la découverte de l'émission stimulée dans des films de polymères semi-conducteurs, que les laser organiques solides sont redevenus un champ d'intérêt pour la photonique organique. Pour la plupart plastiques ou en possédant les propriétés, les polymères organiques semi-conducteurs offrent, en plus des avantages classiques d'accordabilité et de mise en forme, un faible quenching de concentration et peuvent donc être utilisés à l'état solide sans être dilués. Les semi-conducteurs organiques sont électroluminescents et, malgré un rendement généralement plus faible, ils présentent un avantage de taille : grâce à leur capacité de transport de charges, les espoirs sont grands de pouvoir bientôt réaliser des laser plastiques semi-conducteurs excités électriquement. Principale limitation de cette technologie : leur sensibilité à l'oxydation photoinduite qui limite leur durée de vie.

Quoique très complexe dans sa mise en œuvre, l'ingénierie moléculaire permet aujourd'hui une grande variété de structures possibles des composés organiques, ouvrant ainsi la voie aux nanochromophores qui, bien que plus difficiles à synthétiser, présentent de nouvelles fonctionnalités. Ce sont les oligomères [128] et les polymères hyperbranchés (voir figure 3.2) [109]. Les plateformes polyaromatiques ainsi permises se prêtent très bien à la réalisation de films minces et présentent des propriétés électriques, optiques et morphologiques qui en font d'excellents candidats dans l'élaboration de matériaux électroniques et photoélectroniques.

3.2.1 Le laser polymère excité électriquement

Saint Graal des recherches sur les laser polymères, l'excitation électrique reste encore inatteint. L'obstacle majeur à une telle excitation des laser organiques semi-conducteurs est la faible mobilité des porteurs de charges dans les matériaux [65]. À cela s'ajoute la valeur élevée de la barrière d'énergie pour l'injection des charges. Les contacts électriques entraînent aussi des pertes optiques et, bien que des propositions aient été faites pour diminuer ces pertes, l'éloignement des contacts est rendu difficile par la mauvaise mobilité des charges. Il existe enfin une forte absorption due à la haute densité de charges causée par l'injection (*quenching* de charge). Lorsque des charges se recombinent, elles donnent naissance, dans 75 % des cas [33], à un exciton triplet, or l'annihilation singulet-triplet est un obstacle majeur à l'excitation électrique des laser [129].

Le transfert d'énergie à un quencheur de triplets dans les films polymères conjugués, similaire au mécanisme dans les laser à colorant, a récemment été démontré [130]. Ce qui pourrait s'avérer une méthode efficace de réduction des pertes dues aux triplets.

De ce point de vue, les matériaux organiques ont été améliorés suite à la découverte de la conduction ambipolaire (diffusion des charges positives et négatives à une vitesse similaire) dans les polymères [131], permettant une densité de courant élevée [132] et une diminution du *quenching*, qui pourraient, pour certains, être la clé des laser « tout-organiques » excités électriquement [132, 133].

Quelle que soit la méthode qui sera utilisée, une affirmation peut être posée quant au seuil de l'excitation électrique : celui-ci sera bien plus élevé que pour l'excitation optique. Ceci est dû aux contacts, charges injectées et annihilation singulet-triplet qui ont lieu dans le système. Toutefois, la limite basse du seuil pour une excitation électrique de laser à onde guidée, serait de deux ordres de grandeur inférieur à celui des autres types de laser ($10^4 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ – $10^5 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ pour un seuil optique de $84 \mu\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$), grâce à leur longueur d'interaction plus élevée [134]. Il est à noter qu'il a récemment

*BODIPY est l'abréviation de bore-dipyrométhène, famille de colorants dérivés du 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacène. Leur coefficient d'absorption atomique dans l'UV est élevé, ils présentent une FWHM d'émission fine et un rendement quantique important [127].

été rapporté l'existence d'ASE excitées électriquement [133, 135], mais le manque d'informations, un seuil d'excitation électrique plus petit que le seuil par excitation optique ainsi que la grande largeur de l'émission (plus de 60 nm) laissent à penser que ce n'est même pas une ASE qui a été observée.

3.2.2 Durée de vie sous irradiation laser

Les nouvelles technologies de photomultiplication sont plus sensibles aux photons émis dans le rouge, c'est pourquoi les nouveaux scintillateurs, tendent à être conçus pour émettre dans cette gamme chromatique. Toutefois, la plupart des scintillateurs émet dans la région à la limite du proche UV et du visible (autour de 420 nm). Puisque des photons de 2 eV – 3 eV sont déjà suffisamment énergétiques pour faire de la photochimie, l'excitation dans l'UV peut par surcroît induire un photoblanchiment du colorant.

Bien que des articles traitent de la photostabilité des matériaux laser, généralement en film mince, à quelques exceptions près, peu abordent le sujet de la durée de vie des dispositifs laser organiques. Ce point est pourtant capital à l'évaluation d'un matériau en tant que milieu amplificateur. La durée de vie d'un laser à colorant polymère oscille autour de $10^5 - 10^7$ tirs selon l'intensité des impulsions [123]. La dégradation peut cependant être très rapide comme c'est le cas pour des coumarines [136] ou les poly(fluorènes) [124].

Comme pour la caractérisation d'un effet laser, la durée de vie, si toutefois elle est indiquée, est difficilement exploitable en l'absence d'indication sur la méthode utilisée pour la déterminer [137]. Une figure de mérite (FOM) exploitable pour caractériser et comparer les durées de vie des échantillons est la dose délivrée jusqu'à dégradation, $D_{\text{dég}}$ et son rapport avec la fluence de l'excitation seuil, $H_{\text{e seuil}}$:

$$\gamma \triangleq \frac{D_{\text{dég}}}{H_{\text{e seuil}}} \quad (3.2)$$

À titre d'exemple, HERNSDORF rapporte des valeurs de γ : de $6,4 \cdot 10^5 - 1,1 \cdot 10^6$ pour les pyrènes, $10^5 - 10^6$ pour l'Alq₃:DCM, $8,4 \cdot 10^5$ pour un laser à base de truxène et jusqu'à $\gamma = 1,14 \cdot 10^3$ pour un laser à base de coumarine.

Parfois rencontrée dans les articles, la caractérisation du dispositif sous vide peut certes accroître la durée de vie [138] mais rares sont les utilisations de laser dans de telles conditions, impliquant le recours à l'encapsulation [139]. L'optofluidique, en permettant de renouveler un colorant liquide tout en conservant des dimensions réduites permet aussi de remédier à ce problème [140].

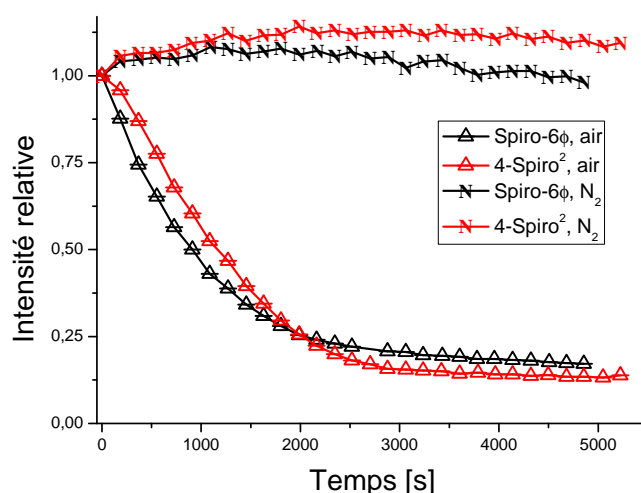


FIGURE 3.3 – Courbes de dégradation du signal laser d'échantillons sous excitation laser (excitation à 337 nm, fluence de $26,7 \mu\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$ à 10 Hz) en fonction de la dose reçue par deux composés spiros en présence d'air ou de diazote. La photodégradation sous atmosphère d'oxygène est clairement visible.

Adapté de l'article de SALBECK [141].

3.3 Applications de la photonique – Les matériaux nanostructurés

Du biocapteur [120, 142] à l'exobiologie sur Mars [3, 143], en passant par la détection d'explosifs [139], les matériaux organiques nanostructurés trouvent leur place dans une très large gamme d'applications. Le couplage de ces nanomatériaux, biocompatibles et équivalent-tissus, à la micro- voire nanofluidique est un domaine en pleine expansion qui a récemment permis le développement de micro-laboratoires [140] ou de la biophotonique [144].

Bien que les télécommunications représentent une part importante des investissements de recherche [145], les technologies laser organiques sont elles aussi exploitées par une vaste gamme d'applications, prouvant l'intérêt croissant des communautés tant scientifiques qu'industrielles. Les technologies fondées sur les matériaux organiques doivent toutefois combler un retard conséquent en terme d'implantation. Si l'on considère le domaine des télécommunications, les technologies inorganiques sont imbattables – si ce n'est sur les performances, tout du moins sur les coûts. Cet avantage est non seulement dû à l'expertise acquise tant sur leur *design* que leur fabrication, mais aussi aux infrastructures de production et du fort ancrage du marché. Mais cette technologie ne permet pas de satisfaire tous les besoins, notamment en termes d'accordabilité chromatique, de grandes surfaces actives et de flexibilité mécanique. C'est justement à cette demande que répondent les matériaux organiques, puisqu'ils combinent les

propriétés des plastiques avec une section efficace optique élevée et permettent de grandes et très rapides réponses non linéaires accompagnées d'une accordabilité élevée.

L'approche proposée par CLARK et LANZANI [145] consiste, plutôt que d'essayer de remplacer les technologies inorganiques, d'exploiter leur complémentarité avec d'autres classes de matériaux. C'est grâce à de tels systèmes hybrides que le premier laser fondé sur l'émission stimulée de plasmons de surface (effet Spaser [146, 147]) a pu être conçu, donnant naissance au plus petit laser jamais fabriqué à l'époque [148].

Les laser à polymères organiques sont particulièrement adaptés lorsqu'utilisés en tant que transducteurs au sein de capteurs [149] puisque leurs caractéristiques physico-chimiques peuvent être ajustées pour être à la fois sensibles et hautement sélectifs. Du fait de leur nature organique et grâce à l'ingénierie chimique, il est possible de greffer des groupements spécifiques sur les matériaux, ce qui permet de cibler les interactions avec certaines molécules chimiques ou biologiques [139]. Il est à noter que la nature mécanique des stimuli peut aussi être exploitée [150]. En se plaçant *au seuil* laser, une faible perturbation engendrera de grandes variations de l'intensité de l'émission, soit au-travers de la nature non linéaire du seuil laser [4], soit de la pente d'efficacité [151]. Une autre possibilité consiste à quantifier les décalages en longueur d'onde [152, 153].

Pour de nombreuses utilisations toutefois, une durée de vie accrue, une réduction du seuil, et la possibilité d'une excitation continue sont impératifs avant de pouvoir considérer ce champ d'applications comme mature. Si l'on considère que la durée de vie des DEL organiques (OLED) était il y a peu de temps, encore trop faible pour un emploi pérenne de cette technologie, et que l'on constate leur déploiement sur le marché, la bataille n'est toutefois pas perdue.

3.4 Introduction à la DFB

En optique intégrée, la cavité « classique », constituée de deux miroirs de part et d'autre du milieu à gain est remplacée par des microrésonateurs plus adaptés à la géométrie couches minces des milieux optiques. L'une des stratégies, que nous présentons maintenant, est fondée sur les propriétés de diffraction de la lumière par des réseaux dont les dimensions caractéristiques sont de l'ordre des longueurs d'onde optiques.

Lorsqu'une onde électromagnétique rencontre un réseau, elle est diffractée selon un angle dépendant à la fois de sa longueur d'onde λ_L et de la période du réseau Λ . Lorsque ces trois paramètres respectent la condition de BRAGG,

$$\lambda_L = \frac{2 n_{\text{eff}} \Lambda}{p}, \quad (3.3)$$

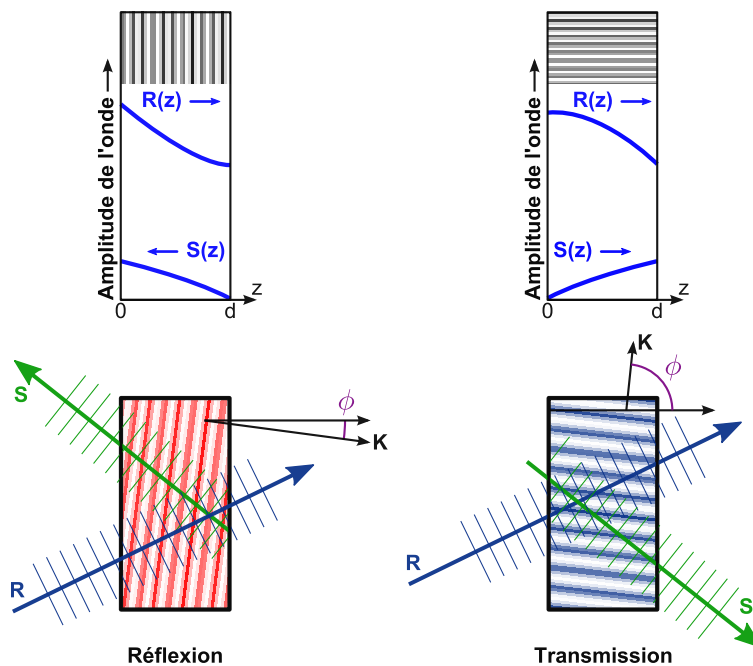


FIGURE 3.4 – Propagation des ondes dans des hologrammes en transmission et en réflexion. Dans les deux cas l'onde de référence R transfère son énergie à l'onde S au cours de sa propagation. Les dégradés de couleur indiquent l'orientation des franges d'interférences.

Adapté de l'article fondateur de l'effet DFB par KOGELNIK [154] et de l'ouvrage de [155].

les modes diffractés à l'ordre p au cours de leur propagation dans le réseau interfèrent de manière constructive. Ces interférences produisent alors une onde réfléchie plus intense que celle produite par une simple réflexion à l'interface entre deux milieux diélectriques. Il est convenu d'appeler le lieu de cette réflexion « *miroir de BRAGG* ».

Ce processus induit un échange d'énergie, entre une onde progressive suivant z ($R(z)$) et son homologue contrapropageante ($S(z)$), échange qui est distribué tout au long de la zone structurée comme le montre la figure 3.4. Si un milieu à gain est intégré au réseau, le milieu à gain joue alors lui-même le rôle de cavité résonante et les ondes sont amplifiées au cours de leur propagation. Ce milieu à gain avec réseau intégré est dit « *à contre-réaction distribuée* » ou DFB (pour *Distributed Feedback*). Il est à noter que lorsque deux miroirs de BRAGG sont placés de part et d'autre du milieu à gain on parle de laser DBR (pour *Distributed Bragg Reflector*).

Bien que les colorants laser organiques permettent d'atteindre les gains nécessaires à la réalisation de laser à microrésonateurs, c'est surtout le coût de l'inscription du réseau qui peut être rédhibitoire à une production massive ; coût élevé allant à contresens du potentiel des polymères organiques pour la production de masse et à grande échelle de réseaux sub-micrométriques à faible coûts. D'où une tendance à l'utilisation de

techniques de lithographie douce [156] plus adaptées aux polymères que les technologies de lithographies classiques et dont des exemples seront donnés dans la suite.

3.4.1 Réseaux et leur fabrication

Nous allons maintenant nous attarder sur l'implémentation de la structure résonante au travers des architectures actuellement étudiées et aux méthodes pour concevoir les nanostructures qui nous intéressent.

Les résonateurs présentés dans la figure 3.5 peuvent être groupés en deux grandes catégories, selon le trajet des ondes dans la cavité : à modes de « galerie des murmures » (*whispering gallery modes*, WGM) et à réflecteurs. Dans les résonateurs de type WGM, la contre-réaction est fournie par la boucle parcourue par le faisceau, comme :

- un microanneau (figure 3.5c),
- un microdisque (figure 3.5g),
- une microgoutte (figure 3.5f).

Les laser fondés sur les réflecteurs exploitent les allers-retours multiples permis par :

- deux miroirs (cavité de type PÉROT-FABRY, figures 3.5a et 3.5b),
- par un miroir et un réseau de diffraction (figure 3.5d),
- par deux réflecteurs de BRAGG isolés (DBR, figure 3.5i)
- une cavité DFB
 - monodimensionnelle : classique (DFB-1D, figure 3.5j), en éventail (figure 3.5e), ou à épaisseur variable (figure 3.5h) ;
 - bidimensionnelle (DFB-2D), en sachant que les structure à deux dimensions sont subdivisées selon le motif utilisé : carré (figure 3.5k), circulaire concentrique (figure 3.5l), hexagonal, etc.

Les caractéristiques opérationnelles de la structure DFB monodimensionnelle, largement répandue pour les laser à polymères, peuvent être significativement améliorées. Puisqu'un résonateur DFB monodimensionnel ne confine que dans l'axe perpendiculaire au plan du film (confinement transversal), le faisceau diverge fortement dans la direction parallèle au réseau ($> 2^\circ$) [157]. Le seuil laser peut donc encore être abaissé [158, 159, 160] en utilisant un mélange de réseaux DFB mono- et bi-dimensionnels. Comme dans le cas monodimensionnel, la période des structures à deux dimensions peut être ajustée afin de produire une diffraction dans le plan perpendiculaire au film. L'énergie se propageant dans toutes les directions du plan du film est alors récupérée par le réseau, réduisant ainsi les pertes.

Nous allons maintenant aborder le cas le plus simple de la création de réseaux DFB monodimensionnels. Ils peuvent être obtenus en modulant périodiquement les propriétés optiques d'un matériau telles que le gain et/ou l'indice. Comme nous allons le présenter, ces variations peuvent être photo-induites en projetant une figure d'interférences sur un

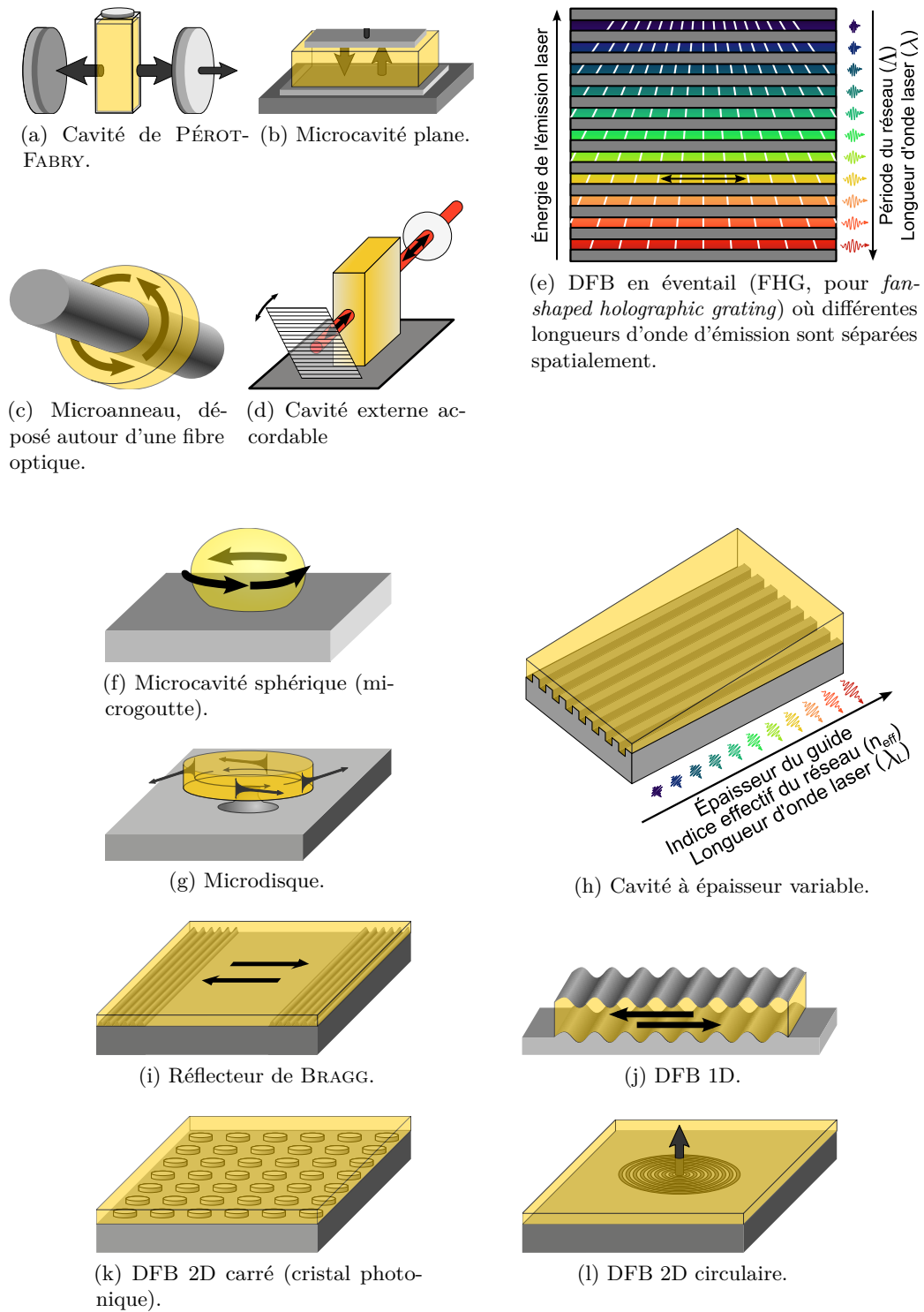


FIGURE 3.5 – Schémas de différentes structures résonantes utilisées pour les laser excités optiquement. Les flèches indiquent les directions de propagation des modes laser.

Les figures sont adaptées des écrits de SAMUEL [65], KLINKHAMMER [161] et RIECHEL [162].

échantillon sensible à la longueur d'onde incidente : ce sont des réseaux *holographiques*. Que l'on considère les réseaux *d'indice de réfraction*, *de gain*, les réseaux de surface ou les réseaux de polarisation, tous peuvent être ramenés à une somme de réseaux d'indice et de gain (une des composantes pouvant être nulle).

3.4.1.1 Méthodes de structuration de polymères

Outre leur faible coût intrinsèque, les polymères organiques permettent l'utilisation d'une myriade de méthodes de dépôt et de structuration peu coûteuses. Bien que destiné à être une revue des principales techniques utilisées pour la fabrication des cellules solaires polymères, l'article de KREBS [163] présente de façon quasi-exhaustive les techniques mécaniques utilisées pour l'enrobage des films et leur structuration. Parmi les techniques de mise en forme des films, on retrouve :

- l'enduction centrifuge, ou « tournette » (*spin-coating*) [164],
- le « *Doctor Blade* » (*doctor-blading*) [165],
- la sérigraphie (*screen-printing*) [166],
- le procédé rouleau-à-rouleau [167],
- l'impression à jet d'encre [168].

Nous allons maintenant présenter les principales méthodes, utilisées pour la recherche en micro- et nanophotonique avec les polymères, qui viennent compléter ces procédés industriels. Ce sont les techniques de gravure, les lithographies douces et les structurations photo-induites, dont des revues ont été produites par GATES [169] et XIA [170].

Une première approche pour fabriquer des nanostructures consiste à réaliser une gravure chimique ou physique. Le premier cas consiste à irradier, avec une source généralement UV et au-travers d'un masque, une résine photosensible recouvrant le polymère ou son substrat. Cette photolithographie modifie la solubilité de la *photorésine* de façon à ce que les zones exposées (lithographie positive) ou pas (lithographie négative) soient ensuite dissoutes, avec le substrat sous-jacent, par une phase liquide (gravure chimique humide) ou gazeuse (gravure chimique sèche).

La seconde technique utilise un faisceau d'électrons pour irradier la photorésine. Non limitée par la diffraction des photons, qui conduit à une résolution de quelques 100 nm, les lithographies à faisceau d'électrons ou d'ions permettent de dessiner, sans utiliser de masque, des motifs avec une résolution d'une dizaine de nanomètres. Deux cas sont alors possibles : soit le polymère a déjà été déposé et gravé sur le substrat*, soit c'est le substrat qui a été gravé. Auquel cas le polymère peut alors être déposé, par *spin-coating* par exemple (cf. figure 3.6), sur la nanostructure.

*Généralement par gravure en phase sèche, la phase humide posant le problème de l'interaction des solvants avec le polymère.

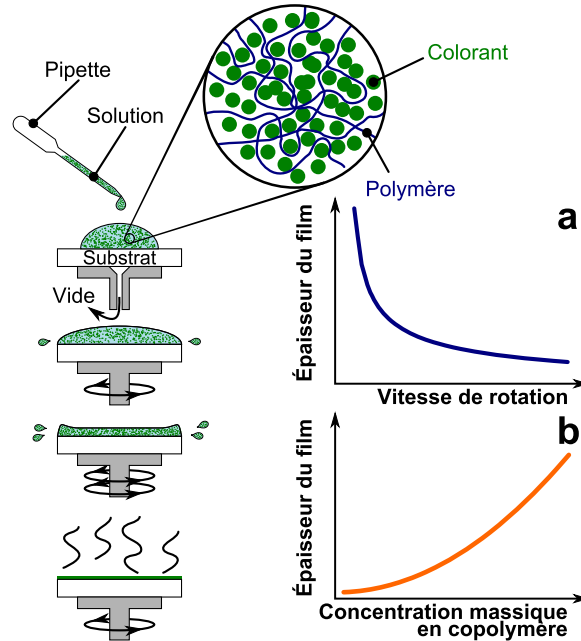


FIGURE 3.6 – Représentation des étapes de réalisation d’un film par le procédé de l’enduction centrifuge (alias *spin-coating*). Les graphiques, adaptés de *Spin Coating Theory* [171] et des travaux de HUBERT [172], représentent l’évolution de l’épaisseur h_f du film en fonction de la vitesse de rotation $\dot{\theta} = d\theta/dt$ de l’enduction (a) et de la concentration massique C_m en copolymère (b), selon $h_f \propto \frac{C_m^2}{\sqrt{\dot{\theta}}}$ [172].

Proches des techniques de gravure, les lithographies douces [170], dont font partie les *nanoimpressions lithographiques* (NIL), utilisent une pré-forme que l’on transfère au polymère. La NIL est l’une des techniques les plus prometteuses, notamment en terme de photostabilité, car elle ne nécessite pas d’exposer le polymère aux UV, et permet de structurer des réseaux mono-, bi-dimensionnels et circulaires ou en canal [173] ; et ce, pour de grands échantillons, de manière simple, rapide et variée. Le processus de fabrication d’une structure par NIL est présenté en figure 3.7.

La dernière technique présentée, qui fait l’objet d’un grand nombre de publications depuis les années 1990 pour réaliser des réseaux permanents, est la structuration holographique de polymères azoïques. Ce sont dans ce cas les conformations isomériques *cis* et *trans* de molécules azoïques greffées aux polymères qui sont exploitées et permettent :

- de déplacer la matière pour produire une modulation de l’épaisseur. On parle dans ce cas de SRG* ;
- d’aligner les chromophores perpendiculairement au champ de polarisation, et ainsi d’induire une modulation de l’indice de réfraction.

*SRG pour *Surface Relief Gratings*.

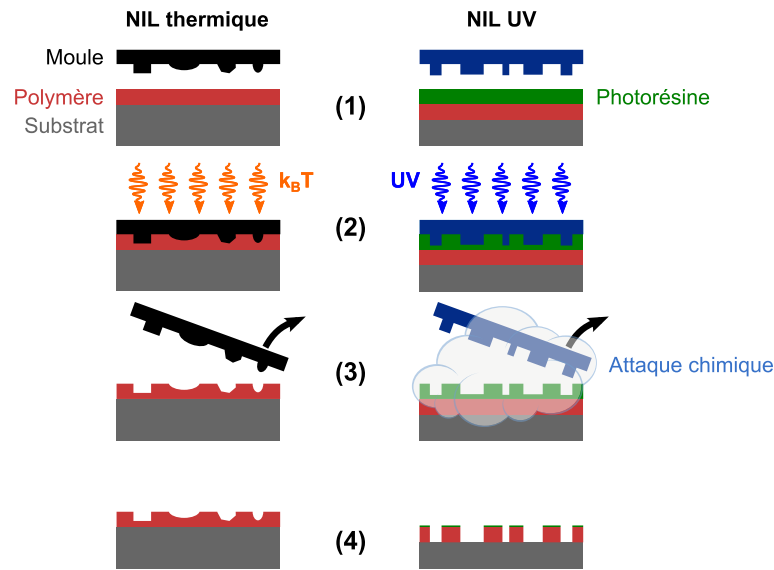


FIGURE 3.7 – Étapes de réalisation d'un film nanostructuré par nanoimpression lithographique. Le moule, préparé par lithographie conventionnelle est appliqué sur une couche de matériau (le polymère à structurer, à gauche, ou une résine photosensible à droite). L'ensemble est alors chauffé ($k_B T$) ou exposé aux UV. Après avoir retiré le moule, l'empreinte reste imprimée sur le polymère ou sur la résine. Dans le dernier cas, la résine doit encore être attaquée chimiquement par phase gaz pour attaquer le polymère et graver la structure, comme c'est le cas en lithographie conventionnelle. Figure adaptée de l'article de MEIER et collaborateurs [174].

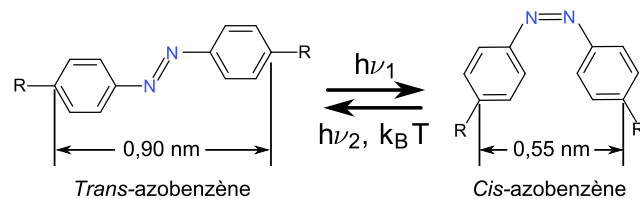
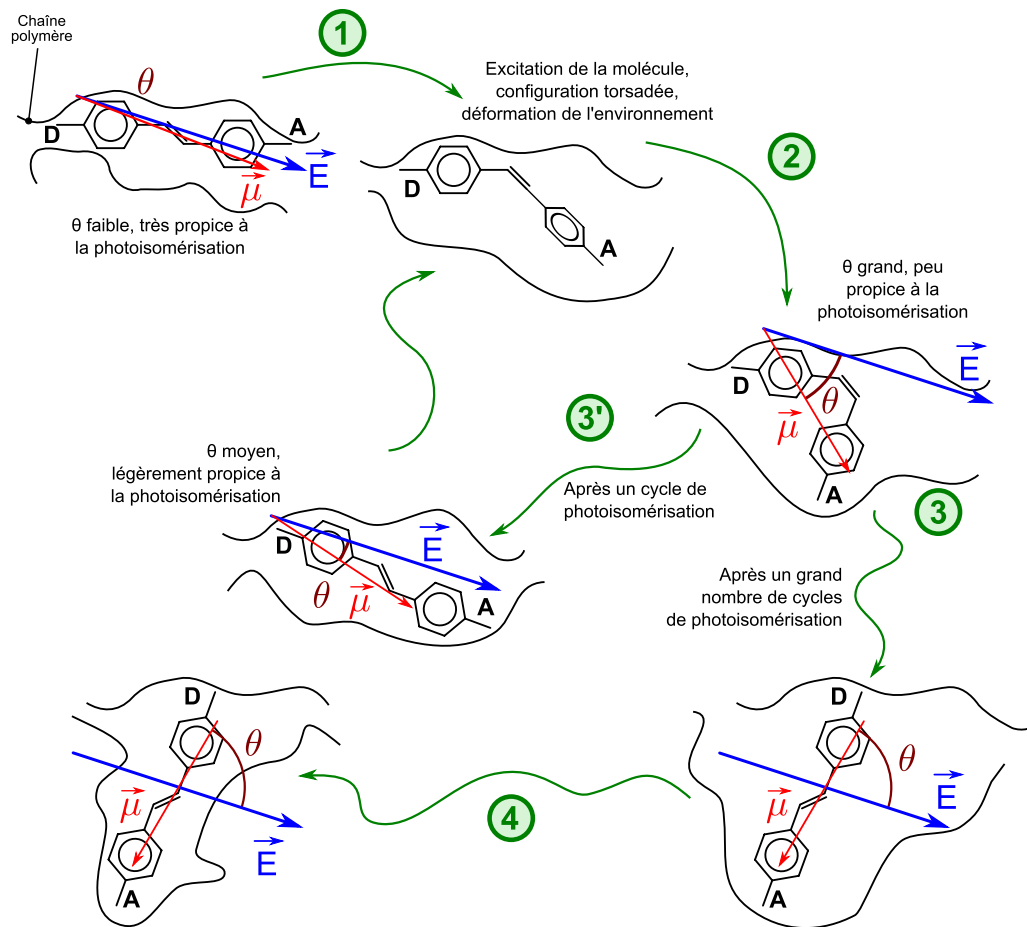


FIGURE 3.8 – Conformations *cis* (*Z*) et *trans* (*E*) de l'azobenzène (diphényldiazène). La transition *trans* à *cis* peut se faire par l'absorption d'un photon par la molécule. La relaxation vers la forme *trans*, plus stable, peut elle se faire optiquement ou par simple apport de chaleur.

Dans les deux cas, les molécules azoïques, comme l'azobenzène (cf. figure 3.8), vont réagir à la polarisation du champ optique selon le mécanisme d'alignement des chromophores sous irradiation illustré en figure 3.9.

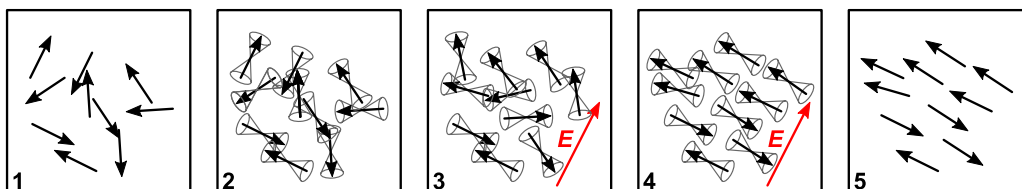
La polarisation du faisceau d'excitation est un paramètre important de la dynamique de la nanostructuration. En effet, la section efficace d'absorption dépend de l'orientation de la molécule par rapport à la polarisation de la lumière : la molécule absorbera d'autant plus facilement l'énergie incidente que son axe principal est parallèle à la polarisation linéaire incidente.



(a) Diagramme microscopique.

(1) Lorsque l'angle θ entre le champ d'excitation E et le moment dipolaire μ de la molécule est petit, la molécule peut être excitée d'un état *trans* vers un état *cis*, (2) en déplaçant les chaînes polymères voisines. À partir de l'état *cis*, la molécule peut relaxer vers l'état *trans*, les chaînes alentours reprennent leur position d'équilibre. (3') Si elle se trouve dans une orientation propice à l'excitation, le cycle précédent reprend, jusqu'à ce que (3) la molécule se retrouve dans une orientation où la lumière n'a plus d'effet sur elle. (4) La molécule ne se déforme plus et la relaxation de la matrice polymère la fige dans son orientation finale.

Repris des travaux de SUNGUR [175].



(b) Principe de l'orientation de chromophores à moment dipolaire élevé par la méthode toute-optique. Après de multiples cycles de photo-isomérisation, les molécules finissent par atteindre un état d'équilibre perpendiculaire à la polarisation du champ incident.

FIGURE 3.9 – Mécanisme de réorientation de chromophores azoïques dans une matrice polymère.

Alors que les phénomènes de réorientation moléculaire sont bien compris, le déplacement de matière observé dans les polymères, des zones fortement illuminées vers les zones de faible intensité du système d'interférences restent à élucider. Bien que tous les modèles proposés s'accordent sur le fait que l'isomérisation des molécules est à l'origine du phénomène de transport observé, aucun consensus n'a encore été atteint pour expliquer les mécanismes de diffusion en jeu dans la formation des réseaux de surface [176].

L'intérêt de cette technique réside dans le fait qu'elle ne nécessite qu'une seule étape de fabrication et ne nécessite pas d'avoir recours aux solvants employés dans les techniques de lithographie classiques.

En holographie conventionnelle, les deux faisceaux sont *s*-polarisés, le champ résultant est donc lui aussi *s*-polarisé. C'est le déphasage spatial qui entraîne une modulation de l'intensité qui se traduit par une figure d'interférences ; l'hologramme est dit *scalaire*. Si les deux faisceaux sont polarisés linéairement et orthogonalement l'un par rapport à l'autre, la différence de phase se traduit par une modulation *de la polarisation seule, sans modulation de l'intensité*, qui vaut alors 1 [154, 177]. On parle alors de réseau de polarisation ou d'hologramme *vectoriel*. Le dichroïsme ainsi induit dans le matériau par effet WEIGERT [178, 179] ramène cette modulation à un réseau d'indice. Une modulation efficace de surface peut également être induite dans cette configuration.

La modulation spatiale de l'intensité de l'excitation est permise par les montages interférométriques, dont différentes architectures sont présentées en figure 3.10.

Dans le montage de BOR [183], le faisceau laser d'excitation est séparé en deux bras par un réseau de diffraction ; faisceaux qui sont ensuite réfléchis par deux miroirs plans en contra-rotation symétrique* d'angle Φ contrôlé, pour enfin interférer sur l'échantillon avec un angle d'incidence θ . La superposition des deux faisceaux produit un système d'interférences qui induit une modulation sinusoïdale, dans le plan perpendiculaire à la bissectrice des deux faisceaux, de période Λ définie par :

$$\Lambda = \frac{\lambda_{\text{exc}}}{2 \sin \theta}. \quad (3.4)$$

Bien que beaucoup plus simple à mettre en œuvre, la technique du miroir de LLOYD présente plusieurs inconvénients. Le premier est que la géométrie de ce système impose de travailler en bord d'échantillon ou de miroir avec les désagréments que cela suggère (*e.g.* diffraction, restriction de la surface de travail ou qualité du film dégradée en périphérie). Le second inconvénient est qu'il impose d'observer une symétrie parfaite

*Leurs plans réflecteurs sont symétriques par rapport au plan $(O, \mathbf{Y}, \mathbf{Z})$ (faisceau se propageant suivant Z avant séparation), quel que soit leur angle.

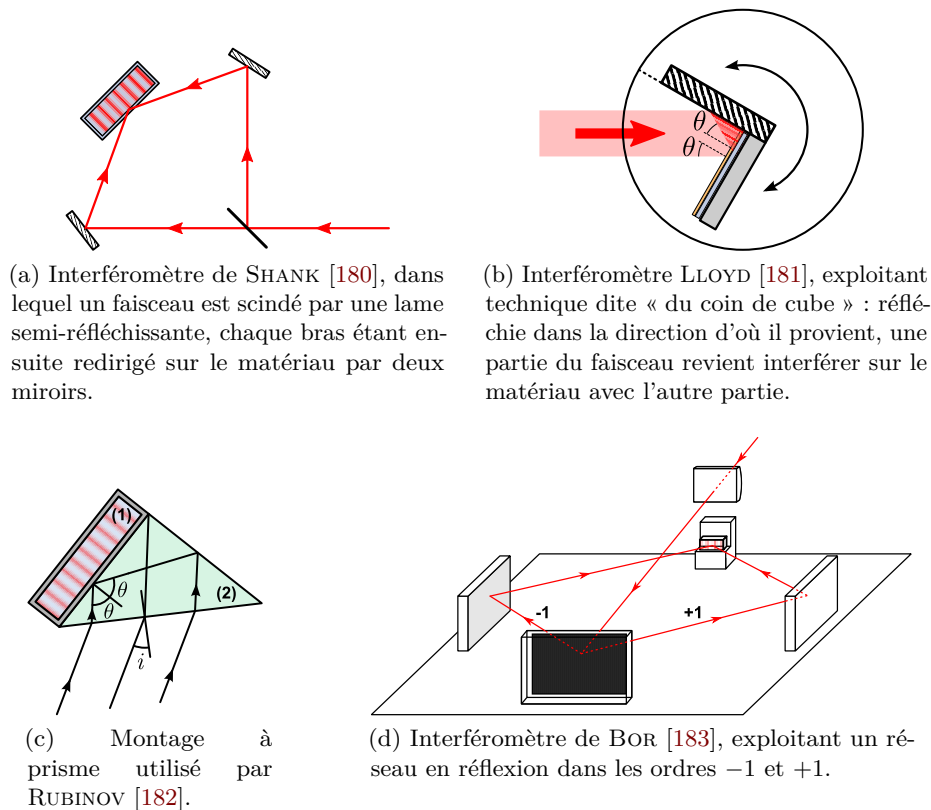


FIGURE 3.10 – Différentes méthodes utilisées pour la construction de réseaux holographiques.

du montage, sous peine d'obtenir un recouvrement spatial imparfait. Nous reviendrons sur ce point en section 7.1.

Pour une étude plus approfondie des avantages et inconvénients des différentes techniques de structuration, se reporter aux travaux de SOBEL [68] et VESPERINI [184].

3.5 Recherches et développements les plus proches de nos objectifs

L'objectif de nos travaux est d'étudier l'influence des rayonnements ionisants sur les propriétés d'émission des scintillateurs excités optiquement dans un régime d'émission stimulée. Cette étude est étendue au cas particulier où c'est une onde laser qui est générée dans le scintillateur et perturbée. La configuration DFB a été choisie pour ce faire. Les laser DFB font partie des laser organiques solides les plus étudiés ces dernières années [65, 145] du fait de leurs avantages : légèreté, facilité de préparation du film, grandes surfaces, flexibilité mécanique, faibles seuils, modulation en longueur d'onde; mais surtout : leur faible coût. Outre ces avantages, inhérents aux laser à cavité intégrée

au milieu à gain, puisque les laser à DFB ne nécessitent pas de miroirs extérieurs, ils sont par conséquent plus stables mécaniquement [123]. Avec ces considérations nous avons retenu les publications et brevets qui nous semblent être proches de notre objectif.

Lors de recherches sur l'état de l'art des scintillateurs et des laser, il apparaît rapidement que bon nombre des composés organiques incorporés dans les premiers se trouvent être des colorants laser couramment utilisés [185]. Les scintillateurs, en majorité optimisés pour émettre autour de 420 nm, sont adaptés pour absorber dans l'UV et limiter l'action de certains quencheurs comme l'oxygène ; ils sont donc beaucoup plus stables lorsqu'excités par ce rayonnement ou face à l'oxydation. Les premières recherches abordant spécifiquement l'utilisation de scintillateurs comme milieu à gain pour les laser remontent à la fin des années 60. Parmi ceux-ci, ressortent les travaux d'ABAKUMOV et collaborateurs dont les articles présentent des résultats expérimentaux et réflexions théoriques sur la possibilité de faire laser [186, 187] ou de produire une émission stimulée [188] dans des composés, certains entrant dans la composition de scintillateurs organiques. Parmi les composés testés l'on retrouve : les dérivés du PPD (2,5-Diphenyl-1,3,4-oxadiazole), le *p*-terpényle, le POPOP, le PPO ; en solutions dans l'éthanol, le toluène et le benzène notamment pour les scintillateurs binaires. Malgré un manque d'informations quant à la méthode utilisée pour déterminer les seuils d'émission stimulée, l'effet laser dans la cavité de PÉROT-FABRY excitée avec un faisceau à 355 nm (Nd³⁺:YAG triplé en fréquence) est indéniable au vu des largeurs spectrales des émissions, comprises entre 2 nm et 6 nm. La grande largeur des pics d'émission est justifiée par les auteurs, par le fait qu'ils ne cherchaient pas à optimiser le dispositif. Il est à noter qu'ils ont observé, autour d'une concentration égale de donneur et d'accepteur, une émission simultanée de deux modes longitudinaux. Dans ces publications est traité le problème de l'*absorption induite* qui réduit l'efficacité quantique de fluorescence lors d'une excitation d'intensité croissante, par l'absorption d'énergie d'excitation par les états S_1 et T_1 [188] (cf. figure 3.11). Cet inévitable chevauchement entre la courbe de gain et le spectre d'absorption photo-induite, impose une limite basse à la longueur d'onde laser émise, qu'ils estiment à 300 nm. Cette estimation peut être considérée comme confirmée par le colorant commercial de plus basse longueur d'onde d'émission qu'est le DMT* [189, 190]).

Le mode d'émission *superradiant* est une émission spontanée cohérente par un groupe d'atomes [191] et correspond plutôt à une ASE, notamment par sa largeur spectrale. *Ayant lieu sans cavité, elle ne peut être qualifiée d'émission laser* [65, 134]. Bien que n'observant qu'un franchissement du seuil d'émission stimulée, nous avons tout de même retenu les travaux de FURUMOTO et CECCON [185], et de BROIDA

*2,2"-diméthyl-*p*-terphényle.

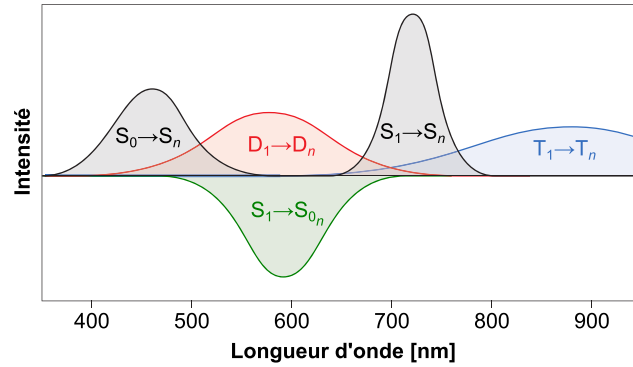


FIGURE 3.11 – Spectre idéalisé de polymères conjugués. La bande $D_1 \rightarrow D_n$ correspond à l’absorption par les états excités du système donneur. Extrait de l’article de CLARK [145].

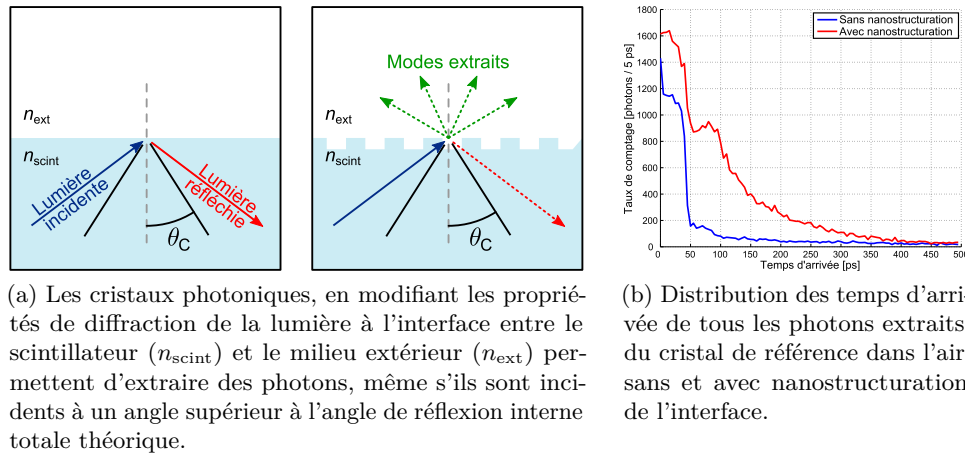


FIGURE 3.12 – Extraction de la lumière d’un scintillateur inorganique sans et avec nanostructuration. Extrait des travaux de KNAPITSCH [1].

et HAYDON [192], qui étudient aussi la possibilité de produire une émission laser (superradiante) dans des scintillateurs liquides.

En ce qui concerne les scintillateurs, améliorer la résolution temporelle des détecteurs de rayonnements ionisants est un objectif prisé pour une large gamme d’applications comme la technique du détecteur associé [193] ou du temps de vol en imagerie TEP (tomographie par émission de positrons). Nous poursuivons donc avec les travaux de LECOQ et collaborateurs, qui exploitent les propriétés de la nanophotonique pour améliorer l’extraction de la lumière de scintillateurs inorganiques [194]. Comme schématisé en figure 3.12, leur démarche consiste à extraire par diffraction les photons incidents à l’interface avec un angle supérieur à celui de réflexion interne totale. En l’absence de cristaux photoniques, ces photons seraient totalement réfléchis, tandis qu’en présence

de la nanostructure, des gains allant de 1,5 pour une interface LYSO*/graisse [197], à 2 pour une interface LYSO/air ont été atteints. Pour le moment directement déposés sur le cristal par NIL, l'équipe travaillerait actuellement avec des partenaires privés pour : d'une part augmenter les dimensions de la couverture de nanocristaux, et d'autre part pour fabriquer la nanostructure seule, pour ensuite directement l'appliquer sur l'interface [198].

Le dernier aspect de cet état de l'art porte sur les changements des propriétés de nanostructures induits par une perturbation extérieure.

De plus en plus embarquées dans les systèmes de communication en environnements contraignants comme les centres de stockage de matériaux radioactifs [199] ou dans l'espace [3, 143], les diodes laser doivent pouvoir conserver leurs caractéristiques d'émission tout au long de leur utilisation. À notre connaissance, des premiers articles de revue [200] à aujourd'hui, toutes les études d'impact des rayonnements ionisants sur les diodes laser, *a fortiori* DFB, ont porté sur des composants inorganiques, majoritairement à base d'arseniure de gallium (AsGa). Dans ces études, les doses de rayonnements ionisants (neutrons, protons et gamma principalement) auxquelles sont exposées les diodes, sont souvent supérieures à 10^4 Gy [199]. Néanmoins, des doses moindres sont suffisantes pour modifier l'émission de diodes DFB. L'étude de ZHOU et collaborateurs, que nous avons retenue, a consisté à irradier trois diodes laser DFB émettant à 1550 nm avec une source de ^{60}Co (γ), avec un débit de dose de $0,5 \text{ Gy} \cdot \text{s}^{-1}$ et une dose totale déposée de $10^2 \text{ Gy} - 8 \cdot 10^3 \text{ Gy}$ [199]. Bien que les diodes étudiées (inorganiques excitées électriquement et émettant dans l'infrarouge) et les conditions d'irradiation en jeu sont éloignées de nos objectifs, nous retiendrons tout de même leurs observations qui sont :

- Une augmentation exponentielle du courant seuil et de la pente d'efficacité, et une perte en puissance émise, suite à un dépôt de dose croissant.
- À faible courant et au-delà de $1 \cdot 10^3$ gray déposés, des pics fins supplémentaires apparaissent sur le *pic d'émission laser*. À intensité plus élevée, un rétrécissement du spectre d'émission suite à une dose déposée de $8 \cdot 10^3$ Gy. Dans les deux cas, un recuit permet de retrouver le spectre d'émission tel qu'avant irradiation.
- Au-delà de $8 \cdot 10^3$ Gy déposés, l'émission est décalée dans le bleu.

Ces variations des propriétés opto-électroniques sont estimées provenir des centres colorés créés dans les matériaux, entraînant les défauts optiques et électroniques constatés. Bien que les défauts observés ne soient pas négligeables, ils ne semblent pas suffisamment handicapants pour empêcher l'utilisation de cette technologie comme le

*L'orthosilicate de Lutécium Yttrium dopé au Cérium ($\text{Lu}_{1,8}\text{Y}_{0,2}\text{SiO}_5(\text{Ce})$), est un scintillateur inorganique rapide, dense ($Z_{\text{eff}} \simeq 7,1$) et à haut rendement de scintillation ($\simeq 32 \cdot 10^3$ photons/MeV) [195]. Il est dérivé du LSO ($\text{Lu}_2(1-x)\text{Ce}_{2x}(\text{SiO}_4)$), lui-même reconnu comme étant le meilleur scintillateur à destination des détecteurs TEP [196].

démontrent régulièrement les résultats obtenus par le spectromètre embarqué sur le rover *CURIOSITY* [201, 202] dont la source de lumière est un laser DFB [203].

Dans le même registre de la perturbation du laser DFB par l'environnement, bien que trop nombreux pour être cités, quantité de travaux fondés sur la modification des propriétés optiques de l'émission DFB en présence de polluants ont été publiés ces dernières années. Les principaux effets utilisés sont : l'extinction de l'émission DFB [4] ou son décalage en longueur d'onde [204].

Deuxième partie

Étude des propriétés optiques de
scintillateurs commerciaux

Chapitre 4

Études photophysiques

Sommaire

4.1 Description des scintillateurs étudiés	73
4.2 Fluorescence : spectres d'excitation et d'émission	75

L'objectif de nos travaux est d'étudier l'influence d'une irradiation ionisante sur les propriétés d'émission des scintillateurs soumis à une excitation optique. En particulier la possibilité de modifier la réponse de ces systèmes aux rayonnements ionisants, en fonction du régime d'émission – spontané ou amplifié – des scintillateurs. Un cas particulier est celui où un effet laser peut être induit dans le matériau.

4.1 Description des scintillateurs étudiés

Les travaux de ce chapitre ont consisté à étudier les propriétés d'émission de ces scintillateurs excités suivant différentes configurations optiques et à observer si une amplification optique peut être induite dans ces matériaux. Sélectionnés parmi la large gamme de produits commerciaux développés pour répondre aux différents besoins de la communauté de la scintillation liquide (LSC pour *Liquid Scintillation Counting*), ces scintillateurs sont :

BC-501A/NE-213/EJ-301 [205] (SAINT-GOBAIN, NUCLEAR ENTERPRISE, ELJEN TECHNOLOGIES). Optimisé pour la discrimination neutron/gamma [206].

High Efficiency Mineral Oil Scintillator (*Mineral Oil*, PERKINELMER). Constitué d'huile minérale blanche, solvant historique du Radon, ce scintillateur liquide est conseillé pour la détection du Radon dans l'eau et dans les sols. Efficacité de détection identique à celle des détecteurs solides pour le Radon. Faible volatilité et point d'éclair élevé^a (63 °C) [207].

^aÀ titre d'exemple : le point d'éclair du toluène est situé à 4 °C.

Hionic-Fluor (PERKINELMER). Conçu pour les échantillons^a à grande force ionique et ceux solubilisés dans des milieux alcalins forts [208]. Recommandé pour le comptage de forts gradients de sucrose concentré ou de chlorure de césium. Déclin de chimiluminescence extrêmement rapide avec les solutions alcalines ou les solubilisants de tissus.

Pico-FluorTM 15 [209] (*PF15*, PERKINELMER). Spécifiquement conçu pour les échantillons aqueux (peut accepter jusqu'à 20 % d'eau par volume de cocktail tout en limitant la séparation de phase) [210].

ProSafe FC+ (*PSFC*, MERIDIAN). Biodégradable (ne contient pas d'alkylphénols) et dédié aux filtres puisqu'il peut dissoudre les filtres à base de nitrocellulose et de mélanges d'esters de cellulose et de poly(chlorure de vinyle) (PVC) [211].

Ultima GoldTM (*UG*, PERKINELMER). Scintillateur polyvalent, biodégradable avec un haut point d'éclair (152 °C) [212]. Moins dangereux, il est adapté à une large gamme d'échantillons aqueux ou non. Il permet une meilleure efficacité de détection pour les échantillons présentant un *quenching* élevé dans les cocktails conventionnels.

Ultima GoldTM AB [213] (*UGAB*, PERKINELMER). Spécifiquement conçu pour la discrimination α/β en présence d'eau ou d'acides. Miscibilité avec l'eau très élevée puisqu'il peut typiquement être mélangé avec 100 % d'eau en volume et rester sous les 2 % d'erreur de classification (*missclassification range*, erreur d'attribution au mauvais RI) [214].

Ultima GoldTM F [215] (*UGF*, PERKINELMER). Dédié au comptage de supports de filtres secs ainsi que des échantillons non aqueux. Dilué dans l'UGAB, il permet d'augmenter la résolution de la discrimination pour des échantillons de faible volume.

Ultima GoldTM LLT (*UGLLT*, PERKINELMER). Destiné à la détection de faibles niveaux de Tritium dans différents types d'eau : de distribution, de mer ou de pluie [216]. Niveaux de détection d'activité minimal inférieur à $1,1 \text{ Bq} \cdot \text{L}^{-1}$.

À ces huit scintillateurs liquides, qui nous ont été procurés (à l'exception du BC-501A) par le Laboratoire National Henri BECQUEREL, s'ajoute le scintillateur plastique EJ-200 (ELJEN TECHNOLOGIES), dont les équivalents sont le Pilot F (NUCLEAR ENTERPRISE) et le BC-408 (SAINT-GOBAIN). Adapté aux détecteurs à temps de vol du fait de sa rapidité (temps de décroissance de 2,1 ns), il convient aussi aux grandes surfaces de détection grâce à ses faibles pertes optiques à sa longueur d'onde d'émission principale [27].

^aVoir *nota bene* en page 45.

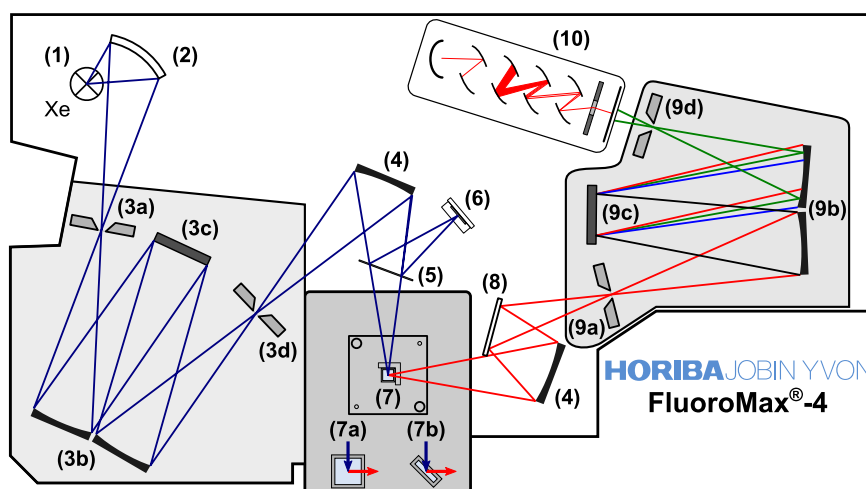


FIGURE 4.1 – Schéma du spectrofluorimètre FluoroMax[®]-4 (HORIBA JOBIN YVON). Après avoir été sélectionnée par un monochromateur (3), la lumière d'une lampe blanche au Xénon (1), est dirigée vers l'échantillon grâce à une série de miroirs (2, 3b, 4 et 9b). Une partie de la composante spectrale sélectionnée par le monochromateur est ensuite prélevée par une lame (5) pour mesurer l'intensité du faisceau d'excitation (signal de référence, **R**, en 6). La lumière émise par l'échantillon (7), en configuration de transmission (7a) ou de réflexion (7b), est alors dispersée spectralement, l'intensité de chaque composante étant mesurée séquentiellement par un photomultiplicateur (signal mesuré, **S**) en pivotant le réseau de diffraction (9c). Le contrôle indépendant des monochromateurs permet de réaliser des spectres d'excitation et d'émission. Figure adaptée du manuel utilisateur [217].

4.2 Fluorescence : spectres d'excitation et d'émission

L'étude préliminaire de notre projet a consisté à connaître les propriétés d'excitation et d'émission de nos échantillons*. Ces mesures ont été réalisées avec un spectrofluorimètre FluoroMax-4 (HORIBA), dont le principe de fonctionnement est illustré sur la figure 4.1.

La longueur d'onde d'excitation est sélectionnée par un monochromateur qui diffracte la lumière blanche d'une lampe Xénon. La lumière émise est collectée perpendiculairement à l'excitation, puis diffractée par un autre réseau qui sépare les différentes composantes du spectre en direction d'un photomultiplicateur. En spectroscopie d'*excitation* l'intensité émise à une longueur d'onde fixe est mesurée, pendant que la gamme de longueurs d'onde d'excitation est balayée. Inversement, en spectroscopie d'*émission*, c'est la longueur d'onde d'excitation qui est constante et celle d'émission qui est balayée.

*La notion d'échantillon (voir *nota bene* en page 45) fait dorénavant référence aux scintillateurs étudiés.

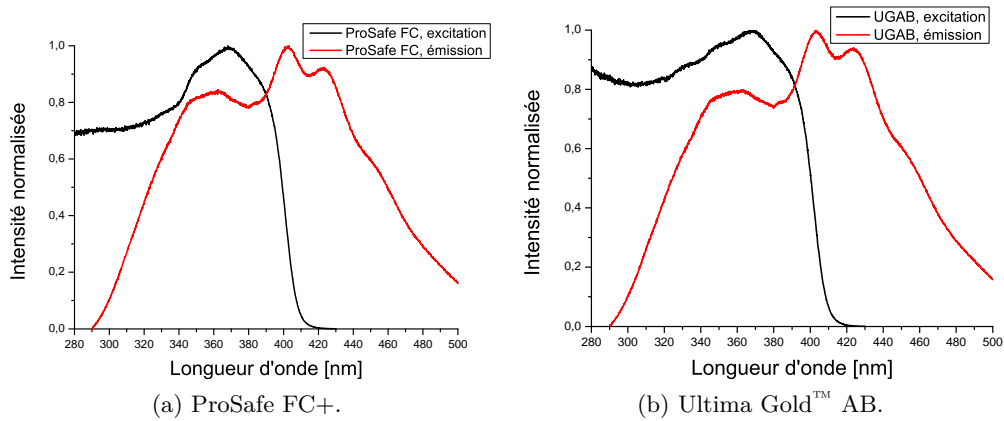


FIGURE 4.2 – Spectres d’excitation ($\lambda_{\text{ém}} = 450 \text{ nm}$) et d’émission ($\lambda_{\text{exc}} = 266 \text{ nm}$) du ProSafe FC+ et de l’Ultima Gold™ AB, réalisés en configuration de réflexion.

Il est à noter que les spectres du spectrofluorimètre étudiés sont les mesures *corrigées* en tenant compte de la réponse spectrale du photomultiplicateur (notamment son efficacité quantique, signal **S**) et de l’intensité d’émission de la lampe Xénon (signal **R**). La correction par rapport au spectre de la lampe est cependant restreinte aux longueurs d’onde supérieures à 280 nm. Pour cette raison, les études spectrales ne descendront pas sous cette limite.

Bien que la majorité des scintillateurs aient été caractérisés, seuls les résultats de l’Ultima Gold™ AB et du ProSafe FC+ seront présentés ici, en sachant que les hypothèses faites sur ces derniers sont transposables aux premiers.

Les spectres ont été enregistrés en configuration de réflexion (voir figure 4.1) pour éviter la forte réabsorption aux basses longueurs d’onde (*inner-filter effect*). Les spectres normalisés d’excitation ($\lambda_{\text{ém}} = 450 \text{ nm}$) et d’émission ($\lambda_{\text{exc}} = 266 \text{ nm}$) de l’Ultima Gold™ AB et du ProSafe FC+ sont tracés sur la figure 4.2.

La forme et la largeur des spectres d’excitation, très similaires sur une grande plage de longueurs d’ondes est caractéristique d’un système à plusieurs composés. Ce point est confirmé en mesurant les spectres d’émission pour différentes longueurs d’onde d’excitation, détaillés en figure 4.3. Leur structure spectrale, quasiment identique en excitation comme en émission* est, d’une part caractéristique d’un système à plusieurs composés et suggère d’autre part qu’une combinaison des mêmes fluorophores est utilisée dans les deux scintillateurs. À mesure que les longueurs d’onde d’excitation sont décalées vers l’UV, de nouvelles bandes spectrales d’émission apparaissent, traduisant la présence d’au moins trois composantes fluorescentes. La première est clairement visible lorsque l’excitation est faite à 260 nm et se discerne encore pour une excitation

*Bien que pour des raisons de lisibilité ce soient les tracés normalisés qui sont présentés ici, les intensités non normalisées sont elles aussi très proches, à conditions expérimentales identiques.

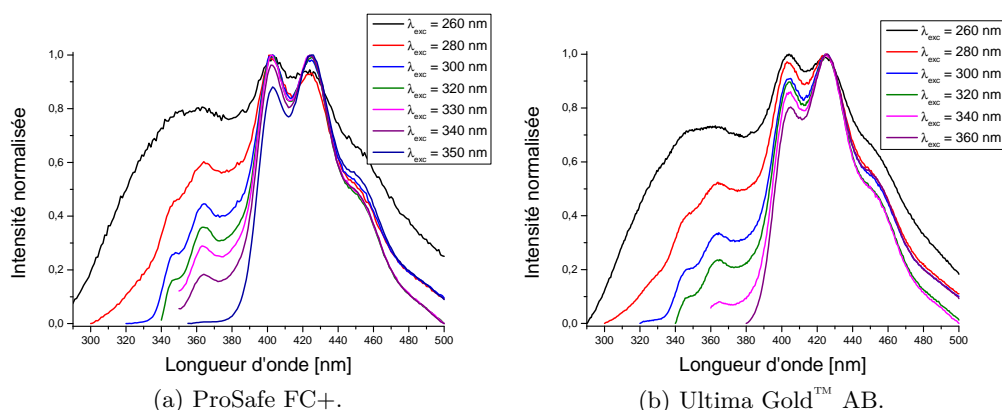


FIGURE 4.3 – Spectres d'émission du PSFC et de l'UGAB pour différentes longueurs d'onde d'excitation.

à 280 nm ; au-delà, c'est la seconde composante, dont le maximum d'émission est centré à 364 nm, qui prend le dessus. Dans la gamme d'émission 380 nm – 500 nm, c'est la dernière composante qui est visible. La présence de cette bande d'émission à toutes les longueurs d'onde d'excitation accessibles indique que des transferts d'énergie se produisent entre les différentes composantes.

Les scintillateurs Ultima Gold™ F, Ultima Gold™ LLT et Hionic Fluor ont des spectres d'émission et d'excitation similaires à ceux observés pour l'Ultima Gold™ AB et le ProSafe FC+, avec des différences plus marquées pour *Mineral Oil* et Pico-Fluor 15.

Différents spectres d'émission du *Mineral Oil* sont détaillés en figure 4.4. Pareillement aux spectres mesurés de l'UGAB et du PSFC (cf. figure 4.3), trois bandes d'émission se détachent : la première dont on voit les contributions aux longueurs d'ondes inférieures à 330 nm n'est visible que pour les excitations inférieures à 280 nm. La seconde bande, émettant dans la bande 330 nm – 390 nm est quant à elle présente sur tous les spectres sauf celui excité à 360 nm, où seule la troisième bande est clairement visible. Comparés aux spectres de l'UGAB précédemment obtenus et qui sont superposés à ceux du *Mineral Oil*, il ressort clairement que les transferts d'énergie sont moins efficaces car la contribution du premier soluté aux spectres d'émission y est beaucoup plus intense ; et ce, même avec une excitation à 340 nm. Le dernier spectre d'émission permet aussi de supposer que le dernier fluorophore de *Mineral Oil* est le même que celui présent dans UGAB et les autres scintillateurs. *Mineral Oil* est composé « d'huile minérale blanche »* à hauteur de 60 % – 80 %. Ce composé, en modifiant l'environnement des fluorophores, pourrait être responsable du comportement de fluorescence différent de ce matériau. Une autre explication tiendrait à des

*L'huile minérale est un mélange d'alcane (contenant environ 15 – 40 atomes de carbone) extraits de sources minérales et plus particulièrement du pétrole.

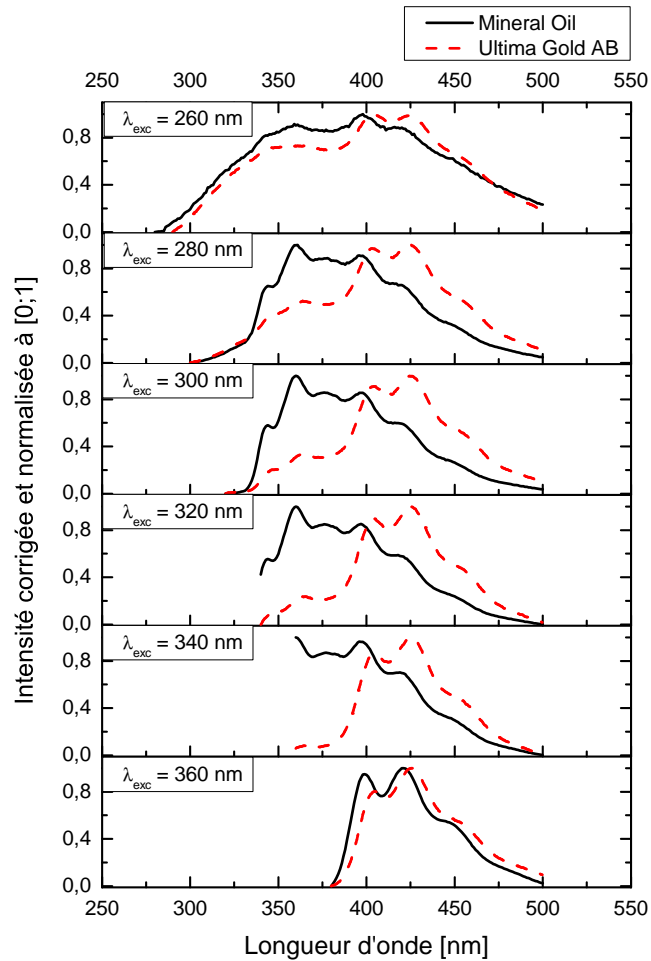


FIGURE 4.4 – Spectres d'émission du scintillateur Mineral Oil superposés à ceux de l'UGAB à différentes longueurs d'ondes d'excitation.

concentrations différentes des premier et second solutés, conduisant à un moins bon transfert.

Contrairement au scintillateur *Mineral Oil*, les spectres d'excitation et d'émission du Pico-Fluor 15 tracés en figure 4.5 indiquent que les transferts énergétiques sont très efficaces puisque même lors de l'excitation à 260 nm, le second fluorophore est quasiment le seul à produire une émission.

Afin de décomposer les échanges d'énergie qui ont lieu entre les constituants des scintillateurs, il a été décidé de reconstituer partiellement l'Ultima GoldTM AB. D'après les données disponibles dans la fiche de sécurité de celui-ci [213], les trois principaux composés qui interviennent dans les échanges d'énergie sont : le solvant (2,6-diisopropyl-naphtalène, DIN), le premier soluté (2,5-diphényloxazole, PPO), et le second soluté

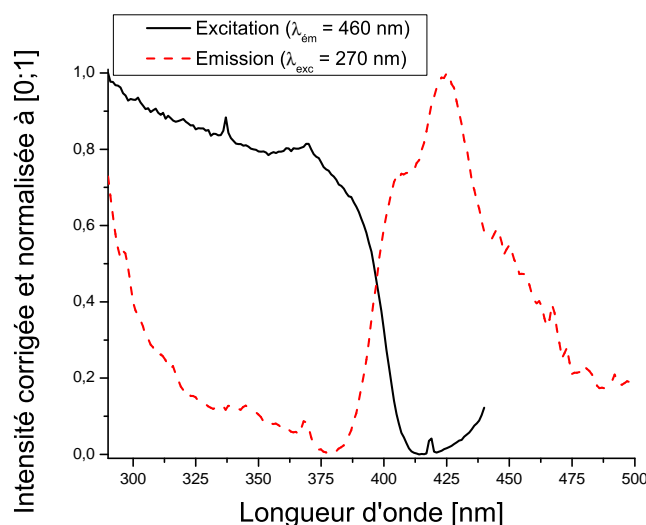


FIGURE 4.5 – Spectres d'excitation et d'émission du Pico-Fluor 15.

(1,4-bis(4-méthyl-styryl)benzène, Bis-MSB). À partir de ces informations*, quatre solutions sont préparées, contenant :

- DIN seul,
- DIN et PPO à 2,5 %m (formant un scintillateur binaire),
- DIN, PPO à 2,5 %m et Bis-MSB à différentes concentrations :
 - 0,1 %m (mha105-1), et
 - 0,2 %m (mha105-2) ;

Les spectres d'émission de ces solutions sont détaillés en figure 4.6. Ces spectres, obtenus en excitant chaque solution à la même longueur d'onde d'excitation (280 nm), nous permettent de faire deux remarques. La première concerne le très bon transfert de l'énergie du solvant vers le soluté primaire, la bande du solvant étant complètement éteinte en présence de PPO. La seconde porte sur le transfert d'énergie du PPO vers le Bis-MSB, incomplet puisque le spectre du PPO se distingue nettement dans la région 330 nm – 375 nm.

La large bande observée en-dessous de 380 nm pour les scintillateurs excités à 260 nm (cf. figure 4.3) n'a pas été observée ici, ce qui laisse à penser que ce sont des

*Tenant du secret industriel, ces données sont très vagues. À titre d'exemple, la fiche de sécurité (FDS ou MSDS, pour *Material Safety Datasheet*) de l'Ultima Gold™ AB indique :

- Bis-MSB : $\leq 2,5\%$,
- Butyl carbitol (2-(2'-butoxyéthoxy)éthanol) : 10 % – 20 %,
- DIN : 40 % – 60 %,
- *Nonylphenyl (branched) polyoxyethylene ether phosphate* : $\leq 2,5\%$,
- Polymère à base d'alkylphénoléthoxylate (surfactant) : 20 % – 40 %,
- Polymère à base de nonylphénoléthoxylate (NPE) : 2,5 % – 10 %,
- PPO : $\leq 2,5\%$.

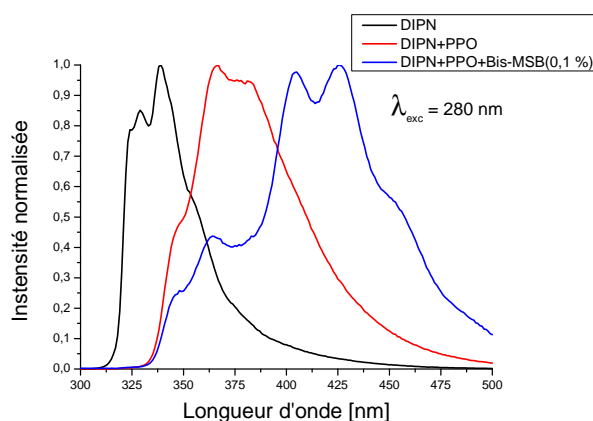


FIGURE 4.6 – Spectres d'émission ($\lambda_{\text{exc}} = 280 \text{ nm}$) des solutions décomposées à partir de l'Ultima Gold™ AB. La contribution du PPO dans le spectre du scintillateur ternaire se distingue nettement dans la région 330 nm – 375 nm.

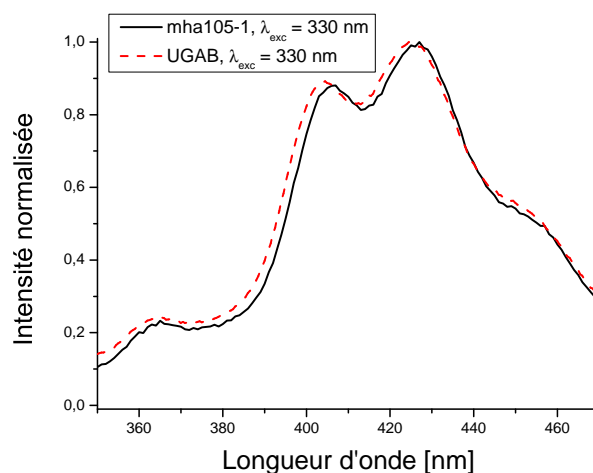


FIGURE 4.7 – Superposition des spectres d'émission normalisés ($\lambda_{\text{exc}} = 330 \text{ nm}$), de l'Ultima Gold™ AB et de sa version reconstituée, mha105-1.

additifs du scintillateur qui contribuent à la fluorescence aux faibles longueurs d'onde d'excitation.

Bien qu'aromatiques – et donc susceptibles d'intervenir dans les échanges d'énergie –, la contribution des alkylphénoléthoxylates, présents à hauteur d'environ 30 % dans l'Ultima Gold™ AB, a été estimée négligeable pour l'excitation à 355 nm qui nous concerne ici. Cette hypothèse est confirmée par la figure 4.7, où les spectres d'émission normalisés de mha105-1 et de de l'Ultima Gold™ AB ($\lambda_{\text{exc}} = 330 \text{ nm}$) sont quasiment identiques.

Le transfert énergétique incomplet, du soluté primaire vers le secondaire dans mha105-1 peut cependant être amélioré, comme le montrent les spectres en figure 4.8, où la concentration en Bis-MSB a été doublée. L'amélioration du transfert d'énergie

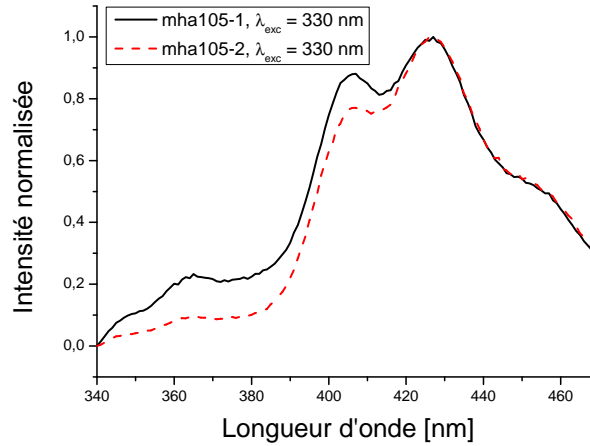


FIGURE 4.8 – Spectres d'émission ($\lambda_{\text{exc}} = 330 \text{ nm}$) des scintillateurs mha105-1 et mha105-2. La concentration en Bis-MSB, doublée dans mha105-2 par rapport à mha105-1, permet un meilleur transfert de l'énergie du premier soluté (PPO), dont la structure spectrale, résiduelle dans mha105-1, est atténuée dans mha105-2.

non radiatif du donneur vers l'accepteur en augmentant la concentration de ce dernier est prévu par le mécanisme de FÖRSTER (cf. section 2.1.2.1) ; ce gain se traduisant par un abaissement des contributions provenant du fluorophore amont. Cette modification des propriétés d'émission en fonction du ratio donneur/accepteur a précédemment été observée – et attribuée au mécanisme de FÖRSTER – par SHERIDAN [218], avec des colorants laser en film (pérylènes orange et rouge dans matrice PMMA*). Nous nuancions toutefois cette affirmation par la possibilité que l'augmentation du nombre de sites de transfert permet *aussi* d'améliorer le transfert.

La taux de transfert d'énergie, $k_{\text{För}}$, par le mécanisme dipolaire de FÖRSTER dépend du couple donneur – accepteur considéré et de la distance r les séparant, selon :

$$k_{\text{För}} \propto \frac{1}{r^6}, \quad (4.1)$$

où τ_{D}^0 est la durée de vie de l'état excité du donneur en l'absence de transfert.

Dans le cas du mécanisme d'échange de DEXTER, le taux de transfert k_{Dex} dépend notamment du rayon de BOHR moyen (L) et de la valeur J de l'intégrale de recouvrement des spectres, selon :

$$k_{\text{Dex}} \propto J e^{-r/L}. \quad (4.2)$$

Enfin, du fait des concentrations en jeu et donc de la distance moyenne entre donneur et accepteur, la possibilité d'un transfert d'énergie radiatif prédominant entre PPO et Bis-MSB n'est pas à écarter. Dans ce processus, le spectre dans la région de recouvrement spectral est perturbé et la fraction a de photons émis par le donneur et

*Polyméthacrylate de méthyle.

absorbés par l'accepteur (avec l'approximation d'une densité optique pas trop élevée) est donnée, en fonction de la concentration C_A en accepteur, du rendement quantique de fluorescence Φ_D^0 , et de l'intégrale de recouvrement J , par

$$a \propto \frac{C_A J}{\Phi_D^0}; \quad (4.3)$$

qui est linéairement proportionnel à la concentration en accepteur [38, section 4.6.2].

Ces mécanismes peuvent ainsi être différenciés en comparant l'évolution des spectres et des déclins en fonction de la concentration des donneur et accepteur.

Les spectres des scintillateurs étudiés, croisés avec les différentes sources laser dont nous disposons et listées dans le tableau 4.1, nous permettent de confirmer la possibilité d'exciter nos échantillons avec certaines de leurs harmoniques.

Description	Longueurs d'onde [nm]			
	ω_0	$2\omega_0$	$3\omega_0$	$4\omega_0$
Ar/Kr	<i>363,8</i>	–	–	–
Azote gaz (N ₂)	<i>337</i>	–	–	–
Nd ³⁺ :YAG	1064	532	<i>355</i>	266
Ti:Saphir	780	<i>390</i>	<i>260</i>	–

TABLE 4.1 – Sources de rayonnement laser utilisées et leur longueur d'onde fondamentale (ω_0), et si disponibles, leurs longueurs d'onde aux fréquences doublée ($2\omega_0$), triplée ($3\omega_0$) et quadruplée ($4\omega_0$). Les valeurs en italique sont celles auxquelles ont été excités les scintillateurs.

Chapitre 5

Mesures des propriétés d'émission des scintillateurs en fonction de l'intensité d'excitation

Sommaire

5.1	Dispositif expérimental	84
5.2	Caractéristiques de l'émission des scintillateurs en fonction de l'intensité d'excitation	88
5.3	Résultats	89

L'objectif des expériences réalisées dans ce chapitre est de déterminer la possibilité de générer une émission amplifiée dans des scintillateurs commerciaux sélectionnés. Lorsqu'un matériau est excité avec une intensité croissante, un changement de la forme du spectre d'émission peut être observé lorsque celui-ci passe du régime de fluorescence au régime d'émission stimulée (ES). La quantification de la valeur du seuil d'émission stimulée peut alors se faire grâce à deux mesurandes : la largeur à mi-hauteur (FWHM) de la bande d'émission ou *via* son intensité maximale, tous deux en fonction de la fluence incidente.

Après avoir décrit l'équipement à notre disposition, *commun à toutes les expériences relatives à l'utilisation du laser pulsé*, nous présenterons les mesures réalisées pour déterminer les valeurs des seuils pour différents échantillons et les résultats obtenus.

5.1 Dispositif expérimental

Notre source d'excitation est un laser Nd³⁺:YAG*, modèle YG501-10 [219] (QUANTEL). Pulsé, ce laser délivre 20 mJ par impulsion de 33 ps, avec une fréquence de répétition réglable à 1 Hz, 5 Hz ou 10 Hz. Son schéma général est décrit en annexe B. Le faisceau, de longueur d'onde fondamentale $\lambda_0 = 1064$ nm est ensuite doublé puis triplé en fréquence (respectivement 532 nm et 355 nm), grâce à des cristaux de KDP.

Sauf indication contraire, toutes les excitations seront réalisées avec le faisceau triplé en fréquence ($\lambda = 355$ nm), focalisé par une lentille cylindrique.

La lumière émise par les échantillons est collectée, perpendiculairement à l'axe de l'illumination, par une lentille sphérique focalisant le faisceau sur une fibre optique multimode. Cette fibre est connectée à un spectromètre (composé d'un spectrographe et d'une caméra CCD) relié à une centrale d'acquisition.

Le spectromètre utilisé pour la détermination du seuil d'émission stimulée est composé d'un ACTON SpectraPro 2300i† [224], couplé à une caméra CCD intensifiée PIMAX [225] (PRINCETON INSTRUMENTS). La lecture et le stockage des spectres sont réalisées *via* le logiciel WinSpec/32.

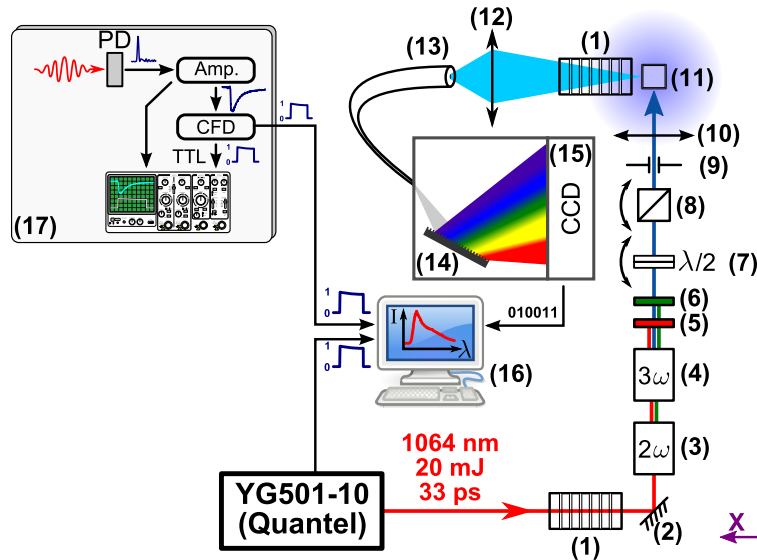
Il est à noter que les valeurs de seuil que l'on trouve dans la littérature sont souvent celles du seuil *laser* (et non celui *d'émission stimulée*). Ces valeurs, sont d'une part plus basses qu'en l'absence de cavité résonante, mais surtout sont variables d'une cavité à l'autre. Pour caractériser au mieux le potentiel d'un matériau, il vaut donc mieux indiquer les seuils d'émission stimulée plutôt que les seuils laser pour éviter cette influence.

Une simple couche de polymère déposée sur un substrat permet de confiner verticalement (axe Z, figure 5.2) les photons, favorisant un guidage de la lumière dans le plan du film. De même, lorsqu'un faisceau exciteur est focalisé, la variation locale d'indice créée par effet KERR optique, induit un confinement latéral (axe Y, figure 5.2) de la lumière. Ces confinements, en diminuant les pertes par diffusion, abaissent aussi le seuil d'émission stimulée [226]. La focalisation de l'excitation permet aussi de favoriser l'amplification de l'onde au cours de sa propagation le long de la ligne.

Dans l'étude qui suit, une lentille cylindrique a été utilisée pour focaliser le faisceau Gaussien sur une ligne de 2,5 mm \times 0,27 mm à la surface d'une cuve spectroscopique contenant un scintillateur. La surface d'excitation est approximée à une ellipse ayant ces dimensions. Les valeurs de fluences sont calculées sur la base de cette ellipse de 0,530 mm² pour une durée d'excitation de 33 ps.

*Grenat d'Yttrium et d'Aluminium dopé avec des ions Néodyme ($\simeq 1\%$), Nd³⁺:Y₃Al₅O₁₂. Ce sont ces derniers qui permettent l'effet laser (cf. figure 2.18b).

†Le spectrographe intègre trois réseaux de diffraction différents (150 lignes/mm, 300 lignes/mm et 600 lignes/mm), permettant différentes résolutions en longueurs d'onde (respectivement, de 0,4 nm, 0,2 nm et 0,1 nm).



N°	Description
1	Support pour densités optiques.
2	Miroir diélectrique.
3	KDP générateur de deuxième harmonique (2ω , SHG).
4	KDP générateur de troisième harmonique (3ω , THG).
5+6	Filtres 1064 nm (KG5, passe-bas [220]) et 532 nm (UG11, passe-bande [221]), montés sur une pince à mâchoire.
7	Lame demi-onde à 355 nm en quartz montée sur un plateau tournant réglable.
8	Polariseur sur plateau tournant gradué (faisceau <i>s</i> -polarisé en sortie).
9	Diaphragme à iris, à ouverture continue.
10	Lentille cylindrique plan-convexe en silice UV, translatable sur 50 mm suivant Z.
11	Échantillon sur son support, montés sur un couple de platines de translation linéaires : 25,4 mm suivant Z et 12,7 mm suivant X et Y.
12	Lentille sphérique plan-convexe, focalisée sur l'entrée de la fibre optique.
13	Fibre multimode montée sur une platine de translation XYZ 25,4 mm.
14+15	Spectromètre (PRINCETON INSTRUMENTS ou ORIEL).
16	Centrale d'acquisition déclenchée par signal logique TTL différentiel.
17	Module de suivi du faisceau : Photodiode (PD), Amplificateur analogique à filtre temporel (Amp., 2111, CANBERRA [222]); Discriminateur à fraction constante (CFD, 2128, CANBERRA [223]); Oscilloscope.

FIGURE 5.1 – Schéma et légende du dispositif expérimental pour l'étude de l'émission stimulée (schéma détaillé du laser $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ disponible en annexe B).

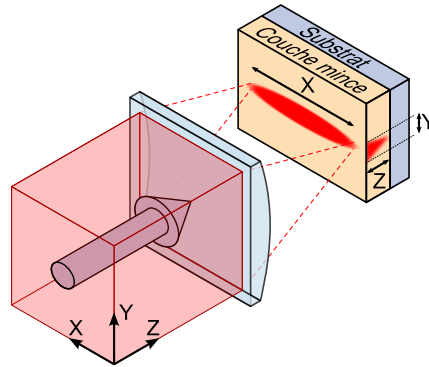


FIGURE 5.2 – Schéma explicatif des différents termes relatifs aux axes de propagation : longitudinal (suivant X), latéral (suivant Y), et transversal (suivant Z, *i.e.* perpendiculairement aux plans de réflexion).

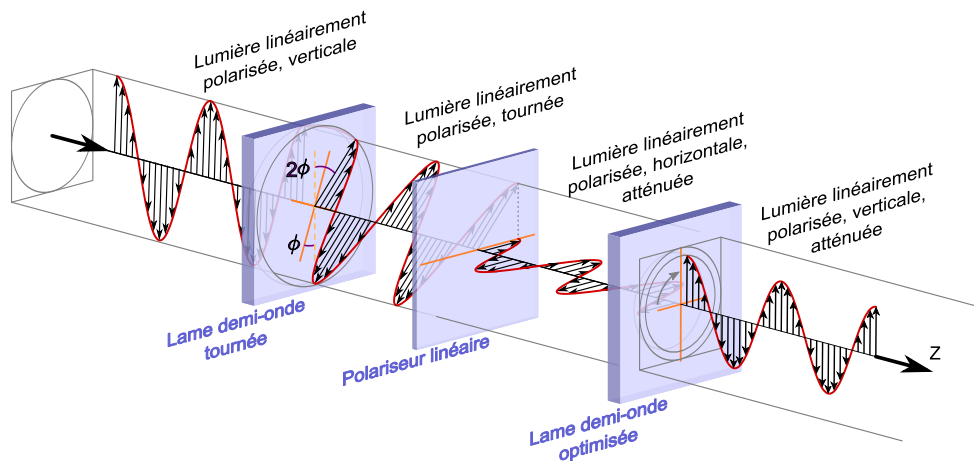


FIGURE 5.3 – Schéma de principe d'un atténuateur variable continu. Une lame à retard dont l'axe optique (trait continu orange) est désaxé d'un angle ϕ par rapport à la polarisation de l'onde incidente, tourne la polarisation de celle-ci d'un angle 2ϕ . En traversant un polariseur dont l'axe de polarisation est horizontal, la composante émergente est ôtée de la composante incidente verticale. Une lame demi-onde dont la direction de l'axe optique est à 45° par rapport à la polarisation de l'onde, permet de tourner sa polarisation de 90° . Un montage similaire (sans la seconde lame demi-onde) est utilisé dans notre montage expérimental pour contrôler l'intensité incidente du faisceau excitateur ainsi que sa polarisation.

Figure reprise de WIKIMEDIA COMMONS [227].

Pour varier l'intensité du faisceau d'excitation nous avons eu recours à un système composé d'une lame à retard suivie d'un polariseur. Les lames à retard sont des composants optiques fréquemment utilisés qui permettent d'induire un déphasage entre les composantes d'un faisceau polarisé. Ainsi une lame demi-onde décale de $\delta = \lambda/2$ les ondes polarisées suivant les axes ordinaire et extraordinaire de la lame ; elles sont alors déphasées de $\phi = k\delta = \frac{2\pi\delta}{\lambda} = \pi$.

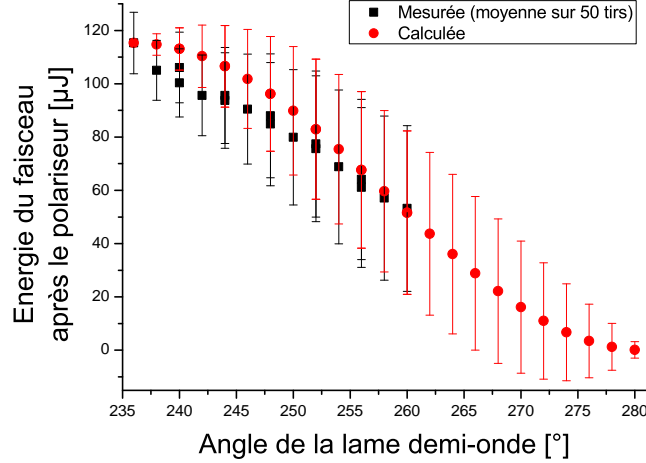


FIGURE 5.4 – Évolution de l’intensité, en sortie de notre atténuateur variable continu, en fonction de l’angle de la lame demi-onde à 355 nm. La courbe théorique est calculée *via* l’équation (5.1).

Si l’on prend l’exemple d’une onde rectiligne, polarisée à 45° : elle sera polarisée circulairement en sortie d’une lame quart d’onde (déphasage de $\pi/2$). Après un second passage dans une lame quart d’onde, elle sera de nouveau polarisée linéairement, mais aura tourné de 90° *

L’utilisation d’un polariseur à la suite d’une lame à retard dont l’orientation de l’axe optique est réglable (demi-onde à $\lambda = 355$ nm dans notre cas), permet de contrôler l’amplitude du faisceau triplé émergent (355 nm). En tournant cette lame à retard d’un angle ϕ , la polarisation de l’onde émergente est tournée de 2ϕ . En ne conservant que la projection de cette onde, tournée, sur l’axe du polariseur (vertical, maintenu fixe), l’intensité du faisceau en fonction de ϕ peut être approximée *via* la loi de MALUS :

$$I(\phi) = I_{\phi=0} \cos^2(2\phi). \quad (5.1)$$

L’intensité du faisceau en sortie de ce dispositif est ainsi contrôlé de manière continue par l’angle de la lame à retard ; la polarisation du faisceau, fixée par le polariseur, étant verticale.

Les mesures de l’énergie des faisceaux sont réalisées avec un pyromètre LabMax-TOP [228] couplé à une photodiode EnergyMax [229] (J-50-MB-YAG, tous deux de la société COHERENT). L’intensité moyenne du faisceau, I_0 , après le polariseur, est mesurée avec le couple lame/polariseur réglé à son minimum d’atténuation (correspondant à un alignement de l’axe optique de la lame avec la polarisation verticale du faisceau incident, *i.e.* $\phi = 0$ dans la figure 5.3). Tracées sur la figure 5.4, les évolutions théorique et mesurée de $I(\phi)$ valident cette approximation.

*Cet effet est utilisé dans les cellules anti-retour de lecteurs optiques ou les laser déclenchés actifs.

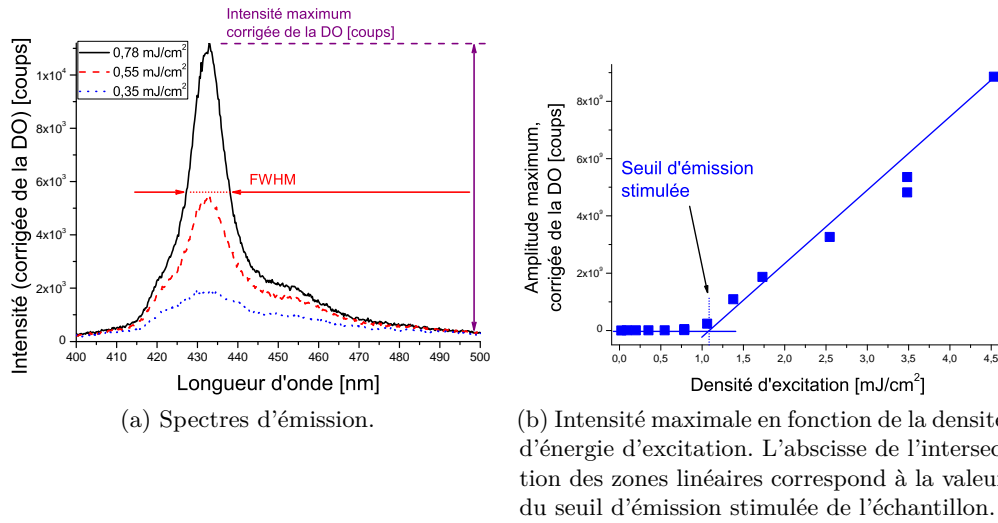


FIGURE 5.5 – Évolution de l'émission du scintillateur ProSafe FC+ à différentes densités énergétiques d'excitation par le faisceau laser à 355 nm.

5.2 Caractéristiques de l'émission des scintillateurs en fonction de l'intensité d'excitation

Une des caractéristiques du passage du seuil d'émission stimulée est la rupture de linéarité entre puissance d'excitation et puissance émise. Cette rupture s'explique par l'induction d'une inversion de population entre états excités et fondamental. L'émission induite par les photons traversant la ligne excitée apporte alors un gain optique à certaines fréquences du spectre, comme expliqué en section 2.4.

Pour plus de clarté, seuls les résultats du ProSafe FC+ seront présentés, les résultats obtenus avec les autres scintillateurs seront détaillés ensuite.

Les spectres détaillés en figure 5.5a montrent l'influence de la densité d'excitation du PSFC sur la forme de son spectre d'émission. Excité avec la plus faible densité d'excitation ($0,35 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ sur la figure 5.5a), la forme du spectre correspond à celle d'une émission spontanée telle que celle observée avec le spectrofluorimètre, avec une largeur à mi-hauteur (FWHM) de 41 nm. Le deuxième spectre, obtenu pour une excitation, de $0,55 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$, montre un rétrécissement de sa FWHM (17 nm). Sur le dernier spectre, enregistré pour une excitation de $0,78 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$, la bande centrée à 432 nm est plus intense et sa FWHM est encore réduite (11 nm) comparées aux autres spectres. La rupture de la linéarité de I_{em} en fonction de I_{exc} , avec le rétrécissement de la FWHM indiquent que l'amplification a lieu. La pente de cette évolution, au-delà du seuil, est appelée *efficacité quantique différentielle*.

La variation de l'intensité de luminescence à la longueur d'onde de 432 nm en fonction de la densité d'excitation est donnée en figure 5.5b. Dans le cas du ProSafe FC+,

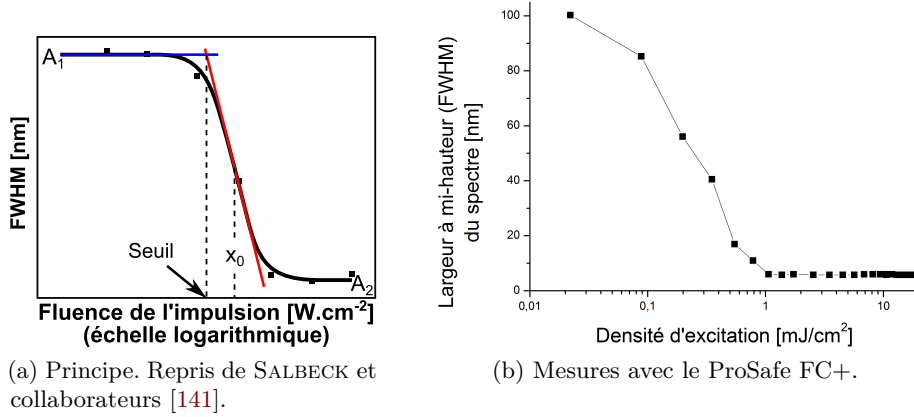


FIGURE 5.6 – Tracé caractéristique de l'évolution de la largeur à mi-hauteur (5.6a) et graphique des mesures expérimentales d'un échantillon avec une densité d'excitation croissante (5.6b).

le seuil d'émission stimulée est franchi à $1,09 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$. Pour les densités d'excitation plus importantes, on observe une saturation du gain avec une augmentation linéaire de l'intensité d'émission en fonction de la densité de l'excitation.

Tracer la courbe de la largeur à mi-hauteur de la bande d'émission en fonction de la fluence d'excitation en échelle logarithmique renvoie une courbe sigmoïde en $1/(1 + \exp(x))$ (voir figure 5.6a), interpolée par la fonction

$$\text{FWHM}(x) = \frac{A_1 - A_2}{1 + \left(\frac{x}{x_0}\right)^p} + A_2 \quad (5.2)$$

avec x , l'énergie de l'impulsion, A_1 et A_2 sont les FWHM minimale et maximale, respectivement. x_0 correspond au point d'inflexion, *i.e.* tel que $\text{FWHM} = (A_1 + A_2)/2$. p représente l'inclinaison de la pente de la fonction. L'intersection de la tangente au point d'inflexion avec celle de la zone de fluorescence ($\text{FWHM} = A_1$) définit l'intensité seuil.

La courbe montrant la variation de la FWHM en fonction de la densité d'excitation est tracée en figure 5.6. On peut y voir la forte variation de la largeur de la bande d'émission stimulée jusqu'à $1 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ avant de tendre vers une valeur plateau lorsque le gain sature.

5.3 Résultats

Bien que les seuils d'émission stimulée n'ont été quantifiés que pour cinq d'entre-eux, tous les comportements sous excitation laser des scintillateurs sont présentés dans le tableau 5.1. Des dix scintillateurs à notre disposition, tous sont en mesure de

franchir le seuil d'émission stimulée, sauf le *Mineral Oil*, malgré une densité d'excitation de $33,58 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$. Cette impossibilité d'atteindre le régime d'émission stimulée est probablement due à *l'environnement* du fluorophore excité et non pas à la molécule elle-même, puisque le second soluté semble être le même que dans les autres scintillateurs (voir section 4.2).

TABLE 5.1 – Seuils d'émission stimulée des scintillateurs commerciaux étudiés. L'indication « Seuil franchissable », indique si le seuil d'émission a pu être franchi (même s'il n'a pas été quantifié).

Scintillateur	Seuil d'émission stimulée [$\text{mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$]	Seuil franchissable
BC-501A	1,86	oui
EJ-200	2,19	oui
Hionic Fluor	-	oui
<i>Mineral Oil</i>	$> 33,58$	<i>non</i>
Pico-Fluor TM 15	0,62	oui
ProSafe FC+	1,09	oui
Ultima Gold TM	-	oui
Ultima Gold TM AB	2,90	oui
Ultima Gold TM F	-	oui
Ultima Gold TM LLT	-	oui

L'étude que nous venons de présenter nous a permis de confirmer la possibilité d'induire optiquement une émission stimulée dans un grand nombre de scintillateurs liquides, qui plus est commerciaux.

Le prochain chapitre sera consacré à l'étude de l'induction d'une émission laser dans ces scintillateurs, et plus particulièrement, dans une configuration de contre-réaction distribuée.

Chapitre 6

Propagation de la lumière dans un guide périodique

Sommaire

6.1 Couplage entre modes guidés	91
--	-----------

Dès lors qu'interviennent des besoins de mesures rapides, à bas coût et en environnement contraignant, les laser intégrés sortent du lot. Contrairement aux laser « classiques » (type PÉROT–FABRY), dans lesquels la cavité est réalisée grâce à des miroirs, ce qui nécessite de respecter des conditions géométriques précises, la contre-réaction dans les laser intégrés est obtenue par nanostructuration du matériau ; ce qui leur permet de pouvoir opérer en environnements mécaniquement contraignants. Aussi, leur miniaturisation leur permet une bonne intégration dans les composants microélectroniques. Ainsi, le volume occupé, leur stabilité mécanique, leur grande pureté chromatique et leur large gamme d'accordabilité font de ces laser de très bons instruments optiques intégrés.

Nous allons maintenant nous concentrer sur la technologie DFB et détailler les raisons de ce choix technologique en commençant par présenter la théorie des modes couplés dans les réseaux holographiques épais telle qu'elle est décrite par Herwig KOGELNIK et Charles SHANK dans leur article de 1972 [230].

6.1 Couplage entre modes guidés

Rappelons qu'une onde plane, se propageant suivant z et d'amplitude complexe E_0 s'écrit

$$E = E_0 e^{j(\omega t - kz)} \quad (6.1a)$$

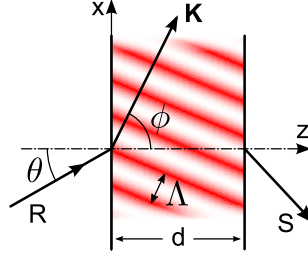


FIGURE 6.1 – Modèle d'un hologramme en volume avec franges inclinées, dans un réseau d'épaisseur d . Les interfranges traduisent la modulation de l'indice de réfraction et de la constante de gain. \mathbf{K} est le vecteur du réseau.

avec la norme du vecteur d'onde k qui est définie par

$$k \triangleq \frac{\omega}{c}n = \frac{\omega}{c}(n' - jn'') = \beta - j\alpha, \quad (6.1b)$$

et α , le gain, et β , la constante de propagation, définies par

$$\alpha = -\frac{2n''\omega}{c} \quad \text{et} \quad \beta = \frac{n'\omega}{c}. \quad (6.1c)$$

Dans la théorie des modes couplés telle que définie par KOGELNIK et SHANK, seules deux ondes se propageant dans des directions opposées sont considérées à la condition de BRAGG : les ondes « référence » (\mathbf{R}) et « signal » (\mathbf{S}). Le modèle de réseau holographique utilisé par KOGELNIK dans son article fondateur de 1969 [154] est présenté en figure 6.1. Dans ce modèle, la constante diélectrique est considérée constante dans le film et à l'extérieur de celui-ci. Le vecteur \mathbf{K} du réseau dans lequel se propage l'onde est perpendiculaire aux franges, elles-mêmes de période Λ . Sa norme vaut $K = 2\pi/\Lambda$. Toutes les constantes du milieu sont considérées invariantes suivant y .

Reprenons l'équation d'onde scalaire de HELMHOLTZ pour une onde d'amplitude complexe $E(z)$,

$$\nabla^2 E(z) + k^2 E = \mathcal{S}. \quad (6.2)$$

En décomposant l'équation de propagation du champ dans un milieu homogène, en une somme de deux ondes d'amplitudes complexes $R(z)$ et $S(z)$,

$$E(z, t) = R(z)e^{j(\omega t - \beta_R z)} + S(z)e^{j(\omega t - \beta_S z)}, \quad (6.3)$$

que l'on injecte dans (6.2), le terme source induit par une variation d'indice δn ou de gain $\delta\alpha$ représente des sources distribuées sur toute la longueur du réseau. Ces sources fournissent ou absorbent de l'énergie des ondes contrapropageantes : les champs \mathbf{R} et \mathbf{S} sont couplés. Il est possible de réaliser de telles modulations spatiales, de l'indice de réfraction n (par effet KERR optique) et de la constante

de gain α , *via* une figure d'interférences. Dans le cas du modèle de KOGELNIK où $\phi = 90^\circ$, ces variations ont lieu le long de l'axe optique z et sont chacune définies par deux termes, l'un constant, l'autre variable :

$$n(z) = n + \delta n \cos(Kz) \quad (6.4)$$

$$\alpha(z) = \alpha + \delta\alpha \cos(Kz) \quad (6.5)$$

où les termes constants, n et α , sont les valeurs moyennes de ces paramètres dans le milieu. δn correspond au Δn défini en section 2.3.1.

Admettons que l'échange d'énergie entre les ondes, $I_{R \rightarrow S} = -I_{S \rightarrow R}$ le long du réseau de longueur L est défini pour

$$\int_{L \gg \lambda} \exp\left(j\left(\beta_S - \beta_R + l\frac{2\pi}{\Lambda}\right)z\right) dz \neq 0. \quad (6.6)$$

Ce qui nous fournit l'équation des réseaux, plus connue sous le nom de *condition d'accord de phase*, à respecter pour qu'il y ait échange d'énergie entre les ondes à l'ordre de diffraction l dans un réseau. Cette condition s'écrit

$$\beta_S - \beta_R = l\frac{2\pi}{\Lambda}. \quad (6.7)$$

Dans le cas où le milieu est constitué d'un guide d'onde dans lequel les ondes sont confinées dans la direction perpendiculaire au vecteur \mathbf{K} , les vecteurs d'ondes doivent également vérifier les conditions de propagation (cas *b* et *c* de la figure 7.10a), décrits par la théorie des modes guidés [231].

Lorsque les ondes de longueur d'onde λ sont contrapropageantes et confinées dans le guide, elles se propagent dans un milieu d'indice de réfraction effectif n_{eff} , de constante de propagation

$$\beta_R = -\beta_S = \frac{2\pi n_{\text{eff}}}{\lambda}. \quad (6.8)$$

Ce qui conduit, avec (6.7), à la condition

$$\Lambda \triangleq l\frac{\lambda}{2n_{\text{eff}}} \quad \text{avec } l \in \mathbb{Z}. \quad (6.9)$$

Que l'on réécrit sous la forme

$$\Lambda = \frac{p\lambda_0}{2n_{\text{eff}}} \quad \text{avec } p \in \mathbb{N}^*, \quad (6.10)$$

où p est l'ordre du réseau et correspond à l'ordre de diffraction de l'onde dans le plan du guide. C'est la condition de BRAGG à la longueur d'onde λ_0 pour laquelle l'onde est réfléchiée par le réseau au cours de sa propagation. L'échange d'énergie entre les ondes au cours de leur propagation est représenté sur la figure 6.2.

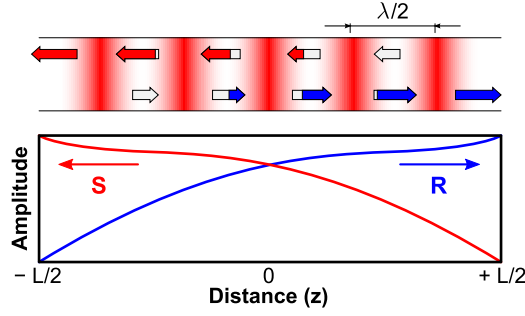


FIGURE 6.2 – Échanges d'énergie entre les ondes contrapropageantes **R** et **S** lorsque la condition de BRAGG est respectée.

Reprenons le champ électrique dans le guide en présence des ondes guidées, de structure transverse $E(x)$ et contrapropageantes à la fréquence de BRAGG :

$$E(y) = \frac{1}{2} \left(R(z)E(x)e^{-j\beta_0 z} + S(z)E(x)e^{j\beta_0 z} \right). \quad (6.11)$$

(Le terme en $e^{-j\omega t}$ n'est pas pris en compte car n'intervenant pas dans les calculs).

En faisant les approximations de variations de faible amplitude (préfixe δ), valables dans presque tous les cas pratiques :

$$2\pi n/\lambda \gg \alpha \quad 2\pi n/\lambda \gg \delta\alpha \quad n \gg \delta n. \quad (6.12)$$

En injectant (6.11) dans (6.2) on obtient deux équations d'ondes couplées de la forme

$$-\frac{dR}{dz} + (\alpha - j\delta)R(z) = j\kappa S(z) \quad (6.13)$$

$$\frac{dS}{dz} + (\alpha - j\delta)S(z) = j\kappa R(z); \quad (6.14)$$

où les dérivées secondes de R et S ont été négligées à partir des relations de (6.12) (approximation de l'enveloppe lentement variable, *i.e.* lentes à l'échelle de la longueur d'onde). Le paramètre δ est une mesure de l'éloignement de la fréquence d'oscillation par rapport à la pulsation de BRAGG, il est défini par

$$\delta \triangleq \frac{\beta^2 - \beta_0^2}{2\beta} \approx \beta - \beta_0 = n \frac{\omega - \omega_0}{c} \quad \text{pour } \beta \neq \beta_0, \quad (6.15)$$

et est nul à la fréquence de BRAGG.

Dans les équations (6.13) et (6.14), R et S sont liées par κ , appelée *constante de couplage*, paramètre central de la théorie des modes couplés, entre les ondes. Elle est

définie en tenant compte des amplitudes de modulation de l'indice et du gain par

$$\kappa = \frac{\pi \delta n}{\lambda} - j \frac{\delta \alpha}{2}. \quad (6.16)$$

Elle est nulle lorsqu'il n'y a pas de couplage entre ces ondes et donc pas de diffraction. Le calcul est détaillé dans l'article fondateur de KOGELNIK [154].

Les processus ainsi mis en jeu au cours de la propagation des ondes apparaissent dans les différents termes de (6.13) et (6.14) :

- Termes en κ : les ondes échangent leur énergie par diffraction par le réseau.
- Termes en α : les ondes sont amplifiées ou absorbées.
- Termes en δ : l'amplitude des ondes décroît à mesure que leur fréquence s'éloigne de la fréquence de BRAGG.

À partir de (6.13) et (6.14), en considérant les conditions aux limites (les amplitudes des ondes sont nulles à leur origine), et en supposant des solutions de la forme $e^{\gamma z}$ on obtient les équations

$$\gamma = \pm j \kappa \sin(\gamma L) \quad (6.17)$$

$$\gamma^2 = \kappa^2 + (\alpha - j\delta)^2 \quad (6.18)$$

où γ est la constante de propagation complexe. Ces équations permettent d'établir les courbes de dispersion, autour de la fréquence de BRAGG, des réseaux d'indice et de gain.

Si l'on considère un réseau de gain pur ($\delta n = 0$), γ et κ sont imaginaires : il n'y a pas de restriction et la propagation est permise pour toutes les fréquences. En revanche, pour un réseau d'indice pur ($\delta \alpha = 0$), κ est réel ; de même pour γ si $\kappa^2 > \delta^2$. L'onde s'atténue exponentiellement et aucun mode ne peut se propager : l'oscillation ne démarrera qu'en dehors de cette bande interdite, c'est-à-dire pour toutes les constantes de propagation β dont l'écart par rapport à la fréquence de BRAGG est supérieur à κ , comme l'illustre la figure 6.3 où sont tracées les courbes de dispersion typiques de réseaux, d'indice et de gain, purs.

Bien que ce soient les calculs d'optique non linéaire qui interviennent pour connaître l'amplitude des ondes au bout d'un trajet optique de longueur L , il est possible d'approximer les conditions de seuils, dans le cas d'un facteur de gain $G = \exp(2\alpha L)$ élevé. Dans ce cas, la condition d'oscillation est donnée par

$$4\alpha^2 G = \left(\frac{\pi \delta n}{\lambda} \right)^2 + \frac{\delta \alpha^2}{4}. \quad (6.19)$$

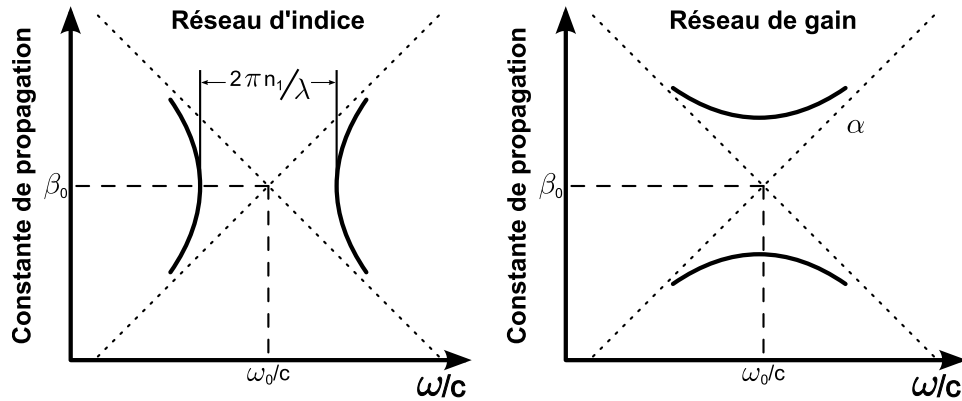


FIGURE 6.3 – Courbes de dispersion typiques de réseaux de gain et d'indice de réfraction. $n_1 \equiv \delta n$

Pour une modulation du seul indice de réfraction, la condition de seuil devient

$$\delta n = \frac{\lambda_0}{L} \left[\frac{\ln(G)}{\pi\sqrt{G}} \right] \quad (6.20)$$

et pour une modulation de gain pure :

$$\frac{\delta\alpha}{\alpha} = \frac{4}{\sqrt{G}}. \quad (6.21)$$

Lorsque le gain dépasse d'un facteur deux le seuil de la fréquence centrale d'émission, le seuil est franchi sur une bande spectrale telle que [232]

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} = \left(\frac{\lambda_0}{4\pi L \delta n} \right) \ln G. \quad (6.22)$$

À titre d'exemple, KOGELNIK et SHANK [233] indiquent que pour $L = 10$ mm, $G = 100$ et $\lambda_0 = 0,63$ μm , une valeur de $\delta n \gtrsim 10^{-5}$ suffit à engendrer l'émission laser avec une bande spectrale très étroite : $\delta\lambda \approx 0,1$ Å. Cette valeur de $\delta n = \Delta n$ est facilement atteignable *via* la technique holographique que nous présenterons plus loin.

Chapitre 7

Étude des émissions laser DFB

Sommaire

7.1	Dispositif expérimental	98
7.2	Études préliminaires de l'émission laser avec des colorants laser	101
7.2.1	Rhodamine 6G dans l'éthanol	101
7.2.2	Films de Coumarine 515	102
7.2.2.1	Émission laser et dégradation photoinduite	103
7.2.2.2	Étalonnage du module de contrarotation	106
7.3	Émission laser DFB dans des scintillateurs commerciaux liquides	108
7.3.1	Émission double pic	111
7.3.2	Superposition réseau temporaire et dynamique – dégradation des milieux	114
	Conclusion	115

Les montages holographiques présentés pour la structuration des colorants azoïques (section 3.4.1.1) permettent aussi de réaliser une structuration temporaire qui n'existe que le temps de l'irradiation : on parle alors de *structuration dynamique*. Le réseau de BRAGG est dans ce cas constitué par l'éclairement du matériau : la variation de l'intensité modulant directement le gain dans le volume de l'échantillon tout en réalisant une modulation de l'indice par effet KERR optique, vu précédemment (section 2.3.2.2).

Bien qu'une structuration permanente permet théoriquement de travailler avec des réseaux de meilleure qualité, celle-ci est contraignante, notamment du fait du temps nécessaire à leur fabrication. Aussi et surtout, l'induction de réseaux permanents est *a priori* impossible dans les liquides, qui sont le sujet de cette étude. Pour pouvoir produire une modulation périodique des propriétés optiques dans les scintillateurs liquides, nous utiliserons un dispositif interférentiel générant des *réseaux transitoires*. Ce dispositif, que nous décrirons dans un instant, s'inspire d'un dispositif existant

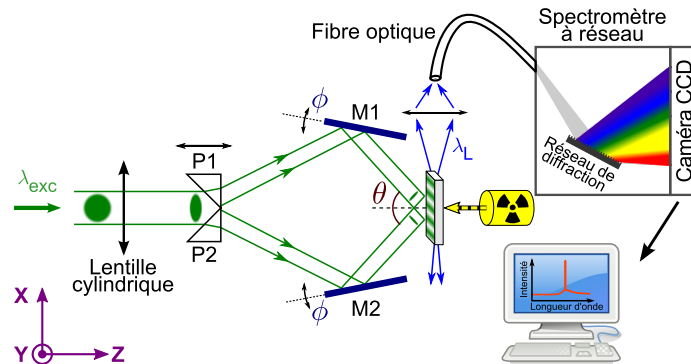


FIGURE 7.1 – Schéma du montage interférométrique utilisé pour induire l'émission laser DFB. Translatable suivant Z, le séparateur de faisceau permet d'adapter le recouvrement des faisceaux sur l'échantillon lorsqu'est modifié l'angle des miroirs. Une seconde translation, suivant X, permet d'ajuster la répartition de l'intensité dans chaque bras.

qu'il a été décidé d'améliorer pour pouvoir travailler avec une plus grande liberté de mouvement, notamment vis-à-vis de l'utilisation de sources radioactives.

7.1 Dispositif expérimental

Pour cette étude nous avons mis au point le dispositif interférentiel décrit en figure 7.1. Ce dispositif a été conçu de façon à permettre un contrôle en temps réel des paramètres de structuration du réseau et particulièrement de sa période.

Ce banc expérimental fait suite au diaphragme du montage de la figure 5.1. Le faisceau d'excitation à 355 nm est divisé en deux bras par une paire de prismes pour être redirigé vers l'échantillon par deux miroirs métalliques en contrarotation. La paire de prismes en silice UV est montée sur deux platines de translation : 63 mm suivant Z et 25,4 mm suivant X. Les miroirs sont métallisés avec de l'Aluminium renforcé UV 250 nm – 600 nm ($\lambda/20$, diamètre 50,8 mm) ; ils sont montés sur des supports ouverts et réglables selon deux axes.

L'angle des miroirs, ϕ , est contrôlé par une platine de translation, *via* un doigt en liaisons glissière et pivot avec les bras liés aux axes de rotation des miroirs, comme le montre la photographie de la figure 7.2.

Comme précédemment, le faisceau sortant du polariseur est polarisé verticalement ; ce qui permet un meilleur contraste des interférences*.

Le système d'interférences créé par ce dispositif produit une modulation sinusoïdale de l'intensité dans le volume des solutions contenues dans la cuve spectrométrique.

*Dans un interféromètre idéal, où deux faisceaux d'intensité I , interfèrent avec un angle d'incidence θ , le contraste des franges est unitaire lorsque les deux faisceaux sont polarisés TE ; il varie selon $\cos 2\theta$ s'ils sont polarisés TM.

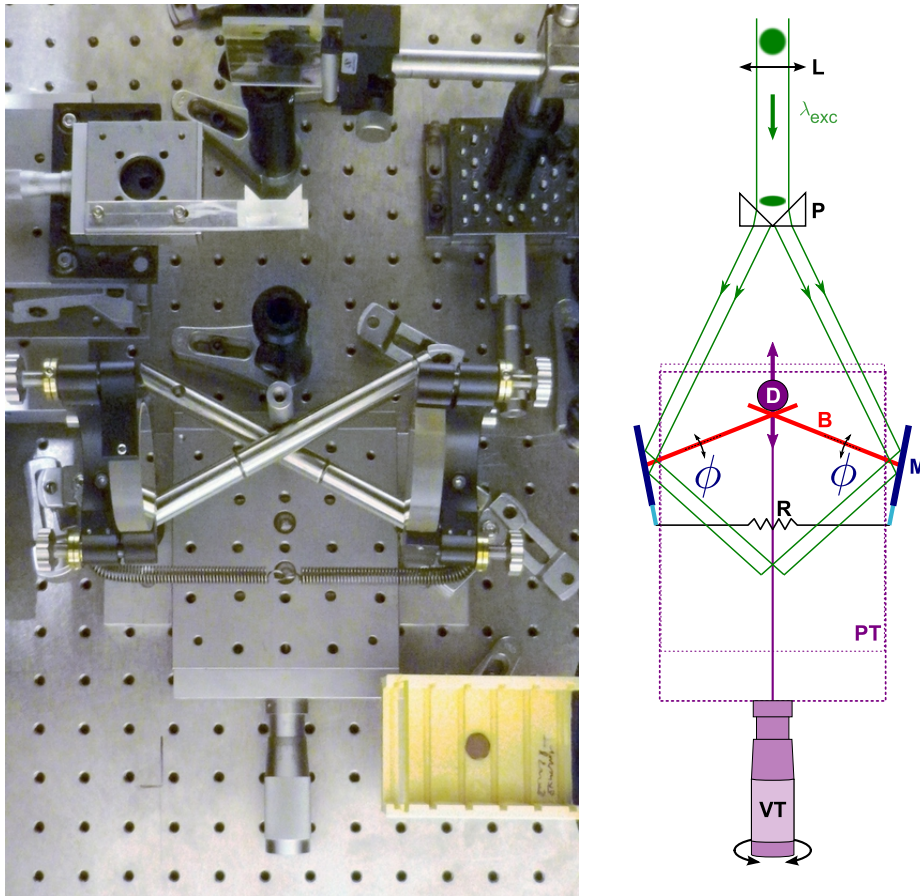
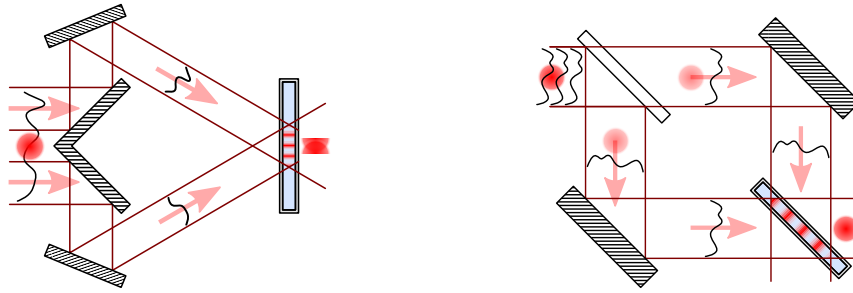


FIGURE 7.2 – Photographie et schéma en vue de dessus (sans l'échantillon) du montage permettant la contrarotation des miroirs à partir d'une platine de translation (**PT**, translaturée par un vernier *ad hoc*, **VT**), via un doigt (**D**) en liaisons glissière et pivot avec les bras (**B**) liés aux axes de rotation des miroirs (**M**). Un ressort de rappel (**R**) permet de contraindre l'ensemble.

Du fait du coefficient d'absorption molaire élevé, la zone de structuration est située à l'interface silice-scintillateur (figure 5.2). Ce système d'interférences permet de moduler périodiquement les propriétés optiques du milieu. En contrôlant les paramètres de formation de ce réseau induit, nous sommes par conséquent en mesure de contrôler les propriétés optiques du milieu. Les paramètres en question sont :

- la période Λ du réseau, correspondant à l'interfrange des interférences, déterminée par l'angle ϕ des miroirs contrarotatifs (eux-mêmes contrôlés par la platine de translation) ;
- l'amplitude de la modulation du gain et de l'indice de réfraction, directement liés au contraste de la figure d'interférences et à l'intensité des faisceaux. Le contraste est déterminé par l'intensité relative des faisceaux structurants. Intensité relative qui peut être modulée dans chaque faisceaux grâce au positionnement suivant X



(a) Séparation par division du front d'onde où, comme pour l'interféromètre de PÉROT-FABRY, deux régions différentes du front d'onde sont séparées spatialement.

(b) Séparation par division d'amplitude où, comme avec les réseaux de diffraction ou l'interféromètre de MACH-ZENDER, le faisceau primaire conserve sa géométrie, son amplitude étant divisée dans chaque faisceau secondaire.

FIGURE 7.3 – Production d'interférences par division du front d'onde (7.3a) ou par division de l'amplitude (7.3b) d'un faisceau primaire. Les blocs hachurés sont des miroirs.

Figures adaptées de l'article de SURREL et PICART (HAL – SFO, Archives en ligne de la société française d'optique) [234].

du double prisme, un contraste maximal étant obtenu quand l'intensité des deux faisceaux est égale.

- La qualité du recouvrement est contrôlée par la bonne superposition verticale et horizontale des zones d'excitation (positionnement en Z du double prisme et axes des miroirs).

Dans un montage de LLOYD (voir figure 3.10), fondé sur la *division du front d'onde* du faisceau primaire (cf. figure 7.3), la superposition des spots (demi-gaussiens) n'est optimale qu'à condition d'observer une symétrie parfaite du montage.

Dans les montages de SHANKS et BOR fondés sur la *division d'amplitude*, la superposition des spots donne lieu à une zone structurée gaussienne. Bien que notre montage présente un contrôle plus aisé des paramètres et une gamme de travail plus étendue que ces montages, il présente une limitation quant à la qualité du recouvrement des spots demi-gaussiens. Chacun subissant le même nombre de réflexions, contrairement au montage de LLOYD, l'un des spots demi-gaussiens n'est pas inversé et ne se superpose donc pas correctement avec son jumeau.

Les mesures des spectres ont alternativement été réalisées avec le spectromètre PRINCETON INSTRUMENTS utilisé pour l'étude des seuils d'émission stimulée ou bien avec un spectrographe MS125 1/8 m (ORIEL, modèle 77421) [235], couplé à une caméra CCD à illumination frontale DV-401-FI (ANDOR TECHNOLOGY) [236]. La centrale d'acquisition est équipée d'Andor Solis*. La procédure d'étalonnage en longueur d'onde de ces équipements est présentée en annexe C.

*Andor Solis, version pour l'imagerie (I) v.4.19.30001.0.

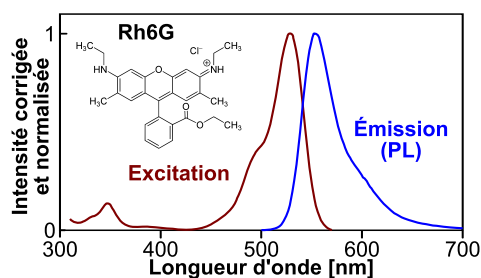


FIGURE 7.4 – Spectres d'excitation ($\lambda_{\text{ém}} = 590 \text{ nm}$) et d'émission ($\lambda_{\text{exc}} = 480 \text{ nm}$) de la Rhodamine 6G (10^{-5} M) mesuré avec le spectrofluorimètre FluoroMax-4 (HORIBA JOBIN YVON) en géométrie de transmission, et structure chimique de la Rhodamine 6G.

Quelles que soient les mesures, celles-ci sont déclenchées par un signal logique TTL différentiel (0 V – 5 V) provenant, soit directement de la baie d'alimentation du laser, soit d'un module que nous avons conçu. Ce dernier est une chaîne de déclenchement classique de l'instrumentation nucléaire, fondée sur une photodiode (PD) interceptant une partie du faisceau laser d'excitation, un amplificateur (analogique linéaire, modèle 2111 de CANBERRA [222]) et un discriminateur à fraction constante (CFD, modèle 2128 de CANBERRA [223]).

7.2 Études préliminaires de l'émission laser avec des colorants laser

Pour mettre au point cette nouvelle version du banc optique, les premières études ont été réalisées avec des colorants laser dont les paramètres d'émission sont connus.

7.2.1 Rhodamine 6G dans l'éthanol

Le premier échantillon étudié est une solution de Rhodamine 6G (Rh6G), colorant laser couramment utilisé, à $5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ dans l'éthanol.

Les spectres d'excitation ($\lambda_{\text{ém}} = 590 \text{ nm}$) et d'émission ($\lambda_{\text{exc}} = 480 \text{ nm}$) d'une solution de Rh6G à 10^{-5} M dans l'éthanol mesurés avec le spectrofluorimètre FluoroMax-4 (HORIBA JOBIN YVON) ainsi que la structure chimique de la Rh6G sont visibles sur la figure 7.4.

Les études réalisées sur cette solution ont permis de démontrer la possibilité d'induire un effet laser dans la configuration d'excitation du dispositif que nous avons mis en place.

La figure 7.5 présente l'émission laser lorsqu'à la fois la condition de BRAGG est respectée et le seuil franchi, pour une excitation à 532 nm (seconde harmonique du laser $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$). Les spectres montrent un affinement de l'émission lorsque l'on franchit le seuil de l'émission stimulée : nous passons alors du régime d'émission de

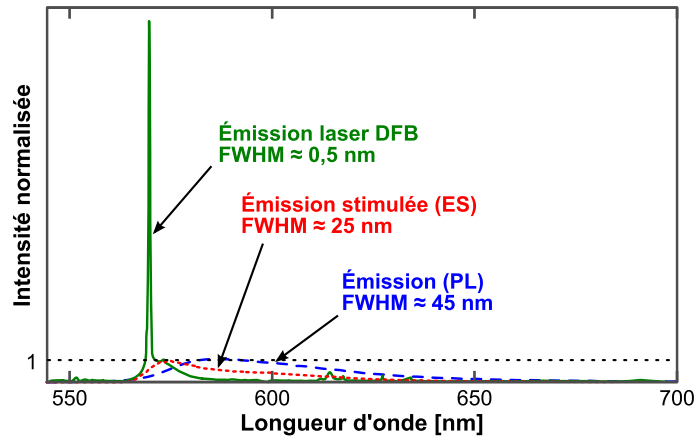


FIGURE 7.5 – Spectres de fluorescence (photoluminescence, PL) d’émission stimulée (ES) et DFB d’une solution de Rhodamine 6G à $5 \cdot 10^{-3}$ M dans de l’éthanol. L’excitation est fournie par un faisceau de 532 nm de longueur d’onde. La mesure de la largeur à mi-hauteur de l’émission DFB est d’environ 0,5 nm mais est limitée par la résolution du spectromètre ORIEL utilisé pour cette mesure ($\Delta\lambda = 0,15$ nm).

fluorescence (FWHM $\simeq 45$ nm), à une émission avec une FWHM de 25 nm, résultant de l’amplification optique telle que décrite en section 5.2. Enfin, une émission laser DFB d’environ 0,5 nm est obtenue lorsque la période du réseau induit par le système d’interférences est telle qu’une onde émise dans la solution vérifie la condition de BRAGG. La limite de résolution du spectromètre est de 0,15 nm.

Le rétrécissement spectral s’accompagne également d’une augmentation de l’intensité du pic résonant avec la structure périodique, montrant que le réseau n’a pas qu’un rôle de filtre mais produit bien une contre-réaction qui conduit à une redistribution de l’énergie d’émission dans le pic laser à la fréquence de BRAGG. Nous avons pu également montrer que la position du pic dépend de la période du réseau, ce qui confirme bien l’effet de cavité, confirmant ainsi l’induction d’un effet laser dans le milieu.

L’émission stimulée (ES) que l’on distingue au pied de l’émission laser peut être due à une structuration du réseau suboptimale qui ne permet pas de rediriger suffisamment d’énergie dans l’émission DFB. Le recouvrement, imparfait puisque c’est une division du front d’onde qui est réalisée, est l’hypothèse principale quant à ce phénomène. Deux autres hypothèses pourraient expliquer la forme de ce spectre ; la première, avancée par WATANABE, met en cause une faible sélectivité du réseau de BRAGG d’ordre 2 [136] ; la seconde tient à un probable mauvais confinement de l’onde, dans le milieu périodique *en solution*, qui peut également introduire des pertes.

7.2.2 Films de Coumarine 515

Les études présentées dans cette partie ont été réalisées sur des films, avec pour objectif d’étalonner le banc optique, *i.e.* de déterminer la relation entre la translation

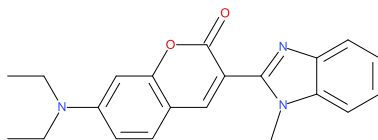


FIGURE 7.6 – Formule développée de la Coumarine 515.

linéaire et l'angle d'incidence des faisceaux ainsi engendrés. Pour ce faire, l'expérience précédente a été reproduite en reprenant cette fois-ci une excitation à 355 nm, qui correspond à la longueur d'onde avec laquelle seront excités nos scintillateurs. Pour ces études, un autre colorant laser a été utilisé : la Coumarine 515, qui présente une émission décalée vers les basses longueurs d'ondes, par rapport à la Rhodamine 6G. La formule développée de la Coumarine 515 est présentée en figure 7.6. Les travaux de MADMOUNE ont montré qu'il est possible de faire laser la Coumarine 515 en film dans du PVK [237] ; nous avons donc poursuivi dans cette voie.

Ne disposant au laboratoire d'aucun moyen de déterminer l'indice de réfraction effectif n_{eff} , parvenir à une émission laser DFB dans les films minces est l'une des opérations les plus complexes que nous ayons eu à réaliser, car les films – et donc leur émission – se dégradent très rapidement sous excitation laser UV. Or la recherche des conditions permettant l'émission laser est d'autant plus longue qu'il n'est pas possible de limiter la recherche à une gamme restreinte d'angles (n_{eff} permettant d'approximer θ).

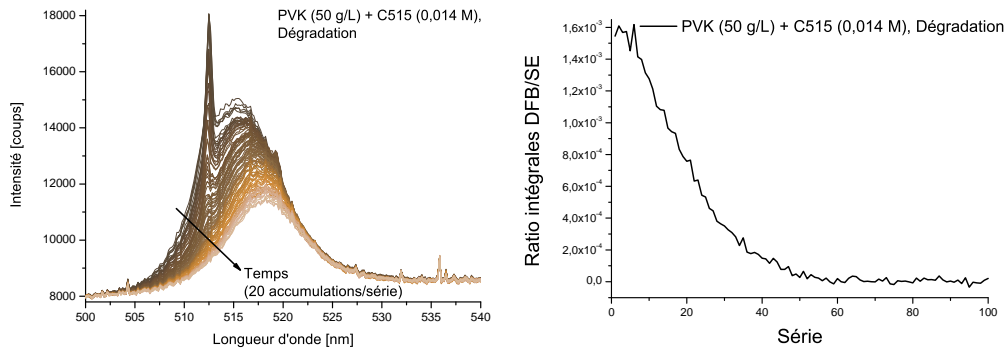
Fabriqués par enduction centrifuge (alias *spin-coater*), plusieurs films de Coumarines, dans des matrices de polyvinylcarbazole (PVK, solubilisé dans du 1,1,2-trichloroéthane, TCA), ont été préparés afin d'en étudier l'émission DFB. Déposés sur des lames de verre, éventuellement silanisées, les films sont réalisés avec un *spin-coater* Delta 6 RC (SÜSS MICROTEC [238]), comme suit. À commencer par une phase dite de *spin-up*, avec un plateau de 39 s à 800 tours/min et une rampe d'accélération minimum (9). Cette phase est suivie de celle de *spin-off* qui consiste en un plateau de 60 s à 1500 tours/min avec une rampe d'accélération maximum (0).

Le choix du PVK est fondé sur la possibilité de réaliser des films transparents dans la zone d'émission de la Coumarine ; il présente également un bon transfert d'énergie avec celle-ci et son indice de réfraction est supérieur à celui du verre, condition nécessaire à un bon guidage des ondes générées dans le film. Exceptionnellement, la collecte de l'émission est réalisée en plaçant la fibre optique au plus près de la tranche du substrat.

7.2.2.1 Émission laser et dégradation photoinduite

Les films ont été réalisés à partir de solutions en dopant des préparations de PVK à $150 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ dans le TCA, dopées avec de la Coumarine 515* (C515) à $2 \cdot 10^{-3} \text{ M}$. Leurs

*3-(2-*N*-Méthylbenzimidazolyl)-7-*N,N*-diéthylaminoCoumarine.



(a) Tracé de 100 séries de 20 spectres accumulés, mesurés à une fréquence de tir de 5 Hz. (b) Ratio des intensités intégrées des bandes d'émission stimulée (ES) et laser (DFB) des séries de la figure 7.7a.

FIGURE 7.7 – Séries de spectres et dégradation des émissions des pics DFB et d'émission stimulée d'un film de Coumarine 515 dans le PVK à densité maximale d'excitation à $\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$ ($H_{\text{exc}} \approx 30 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$).

La courbe de droite présente l'évolution du ratio des intensités des émissions DFB et d'émission stimulée au cours du temps.

épaisseurs, mesurées avec un profilomètre DektakXT-E (BRUKER) [239], sont d'environ $1,5 \mu\text{m}$. Bien que nous ayons pu l'observer, l'émission DFB n'a pu être maintenue suffisamment longtemps pour permettre une quelconque reproductibilité des mesures.

Surprenants par leur longévité, ce sont pourtant des échantillons vieux de plusieurs années, réalisés par Badrâne MADMOUNE, qui ont montré la meilleure tenue au flux d'excitation ; permettant les mesures que nous présentons maintenant. Il est à noter que le continuum d'émission stimulée observé par Badrâne MADMOUNE est décalé de presque 7 nm dans le rouge par rapport aux échantillons que nous avons réalisés ; écart que nous supposons provenir d'une différence d'étalonnage en longueur d'onde des spectromètres. Ces échantillons sont des films préparés à partir de PVK dans le TCA à $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, dopé avec C515 à $14 \cdot 10^{-3} \text{ M}$.

Afin de suivre l'évolution de l'émission en fonction du temps, nous avons eu recours à la mesure en série, permise par le logiciel de spectrométrie utilisé. Constituée de la somme, réglable, de plusieurs spectres, chaque série permet alors de lisser l'impact de la variation de l'intensité de l'excitation ($\Delta I_{\text{exc}}/I_{\text{exc}} \approx 8\%$ typiquement).

Bien que présentant une meilleure stabilité que celle des échantillons récents, la dégradation de l'émission des films est conséquente. Les graphiques de la figure 7.7 montrent l'obtention d'un effet laser (pic DFB centré à 512 nm) dans les films et l'évolution des spectres au cours du temps (100 séries de 20 accumulations de spectres pour une fréquence de tir de 5 Hz). Les figures mettent en évidence deux faits détaillés par la suite.

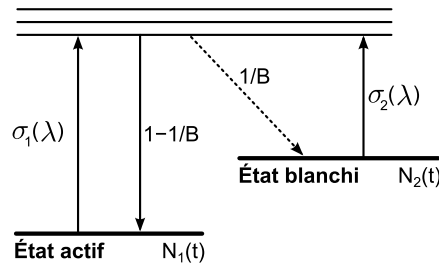


FIGURE 7.8 – Mécanisme de dégradation à un photon de DUBOIS [240], permettant de modéliser le photoblanchiment dans le temps d'une population active de $N_1(t)$ fluorophores après B cycles d'excitation–désexcitation. Dans ce modèle, $N_2(t)$ est la population de molécules blanchies, σ_1 et σ_2 sont les sections efficaces d'absorption des niveaux considérés et $1/B$, la probabilité qu'une molécule se dégrade.

Figure tirée des travaux de GOUDKET [242].

Le premier point (cf. figure 7.7a), est la perte progressive d'émission stimulée avec une diminution de l'intensité accompagnée d'un décalage vers le rouge des spectres, pertes qui impactent l'émission DFB puisque celle-ci est positionnée aux basses longueurs d'onde de cette bande. La forme de la dégradation de l'émission stimulée s'explique par le *photoblanchiment* des fluorophores, selon le mécanisme de dégradation à un photon de DUBOIS [240] (modèle amélioré par REZZONICO [241]). Ce mécanisme, illustré sur la figure 7.8 introduit une probabilité pour qu'une molécule « active » blanchisse après avoir subi un nombre moyen de cycles d'excitation–désexcitation, B , à une longueur d'onde λ donnée. Ce blanchiment se traduit par un passage de la molécule à une configuration plus stable. Le spectre d'émission est alors d'autant plus impacté que la réabsorption se décale progressivement vers les basses énergies (respectivement hautes longueurs d'onde).

Le ratio DFB/ES est un indicateur que nous estimons être en mesure de dissocier deux phénomènes liés, tous les deux impactés par un troisième, leurs valeurs sont les intensités intégrées des pics d'émission laser et stimulée. Dans notre cas, l'émission DFB est liée à l'émission stimulée, or toutes deux sont dégradées lors d'une excitation de longue durée. DFB/ES nous permet ainsi de prendre en compte la diminution du signal d'émission stimulée, dans celle de l'émission laser. En effet, si l'on considère l'amplitude du signal à la longueur d'onde d'émission laser, la perte d'intensité est, d'une part, due à la dégradation de l'émission laser, mais elle est aussi due à la baisse du signal d'émission stimulée.

L'indicateur DFB/ES nous permet d'aborder le second point, qui est que l'émission laser est plus impactée que l'émission stimulée par la dégradation du matériau (cf. figure 7.7b), aisément compréhensible par le fait qu'elle est plus sensible à toute modification des propriétés du milieu puisque son interaction avec celui-ci est plus forte.

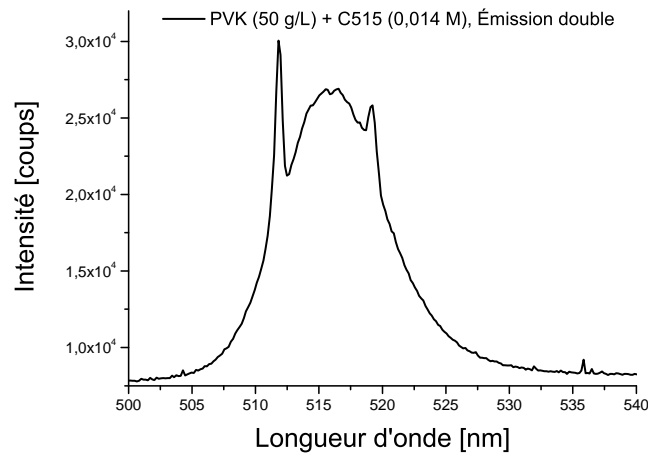


FIGURE 7.9 – Émission simultanée des modes d'émissions transverses électriques TE_0 et TE_1 dans un film de PVK ($50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) dopé Coumarine 515 ($14 \cdot 10^{-3} \text{ M}$) de 763 nm d'épaisseur.

Comme le montre la figure 7.9, nous avons aussi observé une émission multimode dans les films de Coumarine 515. La présence de deux pics d'émission laser DFB peut s'expliquer par la possibilité de guider plusieurs modes dans les films réalisés. La répartition transversale différente de l'énergie des modes guidés dans le film (voir figure 7.10) conduit à un indice vu par les modes, *i.e.* l'indice de réfraction effectif, différent selon le mode considéré. Il est alors possible pour des ondes de longueurs d'onde différentes de vérifier les conditions de BRAGG pour certaines valeurs de l'indice effectif, comme modélisé par SOBEL [68]. Le mode le plus confiné – et donc d'indice effectif le plus élevé – étant le mode TE_0 , il est celui qui présente la plus grande longueur d'onde d'émission sur le spectre, d'après $p\lambda = 2n_{\text{eff}}\Lambda$.

7.2.2.2 Étalonage du module de contrarotation

Les expériences avec les films nous ont permis d'étalonner le module de contrarotation, et ainsi, d'avoir accès aux valeurs d'indice effectif des matériaux utilisés.

Cet étalonage consiste dans un premier temps, à fabriquer plusieurs réseaux permanents en relevant la position du vernier de translation. Ces réseaux sont fabriqués avec notre dispositif en réalisant une structuration permanente de films contenant un colorant azoïque (cf. section 3.4.1.1). Ce choix est justifié par le fait qu'une structuration est plus facilement obtenue par ce procédé qui ne nécessite qu'une variation d'intensité, sans que le contraste des franges soit optimisé; ce, contrairement à l'ablation qui nécessite que les zones sombres soient les moins intenses possible et que l'intensité des zones claires soit suffisamment intense, pour détruire de façon sélective le matériau. L'utilisation d'un système d'interférences où l'intensité varie sinusoidalement complique d'avantage la structuration par ablation. La mesure des périodes de ces réseaux avec

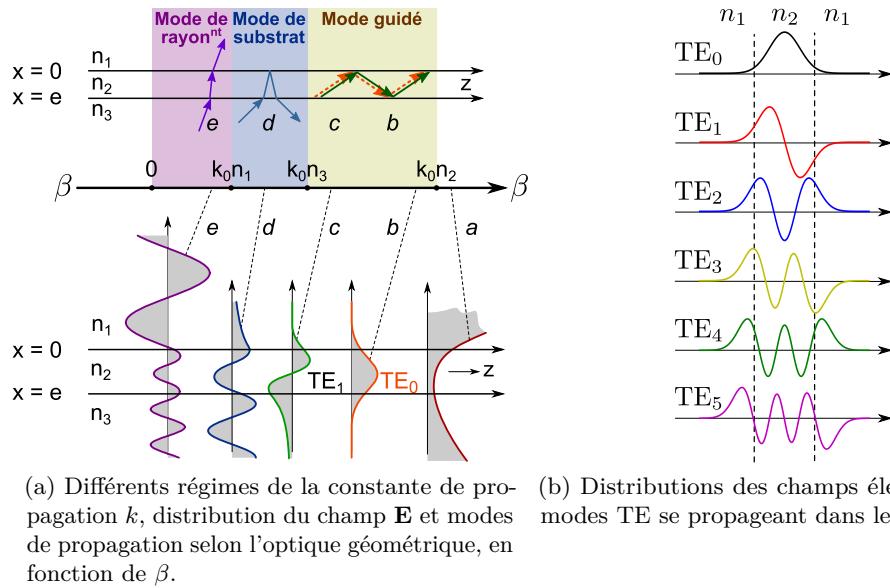


FIGURE 7.10 – Modes de propagation dans un guide d'onde plan asymétrique, formé d'un superstrat d'indice n_1 , d'un milieu d'indice n_2 et d'un substrat d'indice n_3 ($n_2 > n_3 > n_1$).

Modes de propagation : adaptés de l'article de YARIV [231]. Schémas d'optique géométriques : repris des travaux de ROCHA [243].

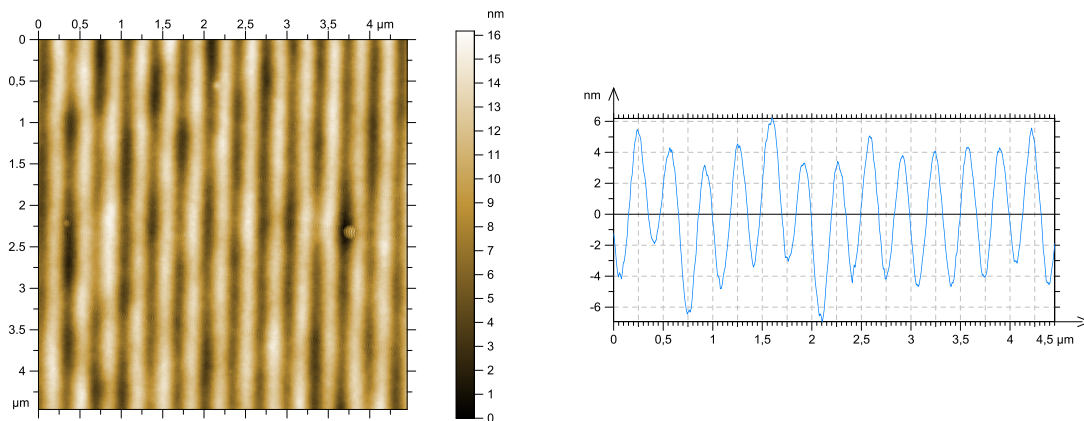


FIGURE 7.11 – Image et profil associé d'un balayage au microscope à force atomique (AFM) d'un échantillon utilisé pour l'étalonnage du module de contrarotation.

un microscope à force atomique (AFM), dont un exemple est présenté en figure 7.11 permet alors, connaissant la longueur d'onde des faisceaux structurant, de déterminer l'angle d'incidence des faisceaux (cf. (3.4)). Pour les angles d'incidence utilisés ici, les périodes mesurées des réseaux sont voisines de 290 nm. Cet étalonnage effectué, il est également possible d'obtenir la valeur de l'indice de réfraction effectif des échantillons pour une longueur d'onde du pic DFB et pour une translation données.

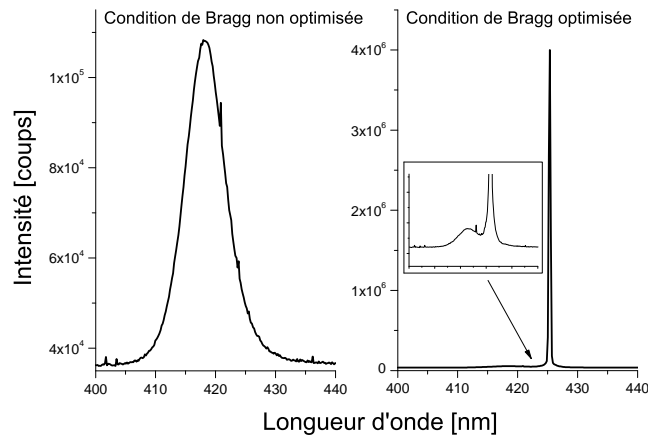


FIGURE 7.12 – Spectres d’émission d’un échantillon d’Ultima Gold™ AB structuré dynamiquement, mesurés lorsque la condition de BRAGG n’est pas respectée et quand elle l’est avec les conditions de structuration optimales.

7.3 Émission laser DFB dans des scintillateurs commerciaux liquides

À partir de ces premiers résultats, nous avons poursuivi par l’étude de l’émission laser DFB dans les scintillateurs commerciaux capables de franchir le seuil d’émission stimulée.

Dès lors que la densité d’excitation est suffisante pour atteindre le régime d’émission stimulée dans un matériau, l’angle d’interférence nécessaire à la vérification de la condition de BRAGG est recherché. Lorsque celui-ci est atteint, un pic peu intense se distingue sur la bande d’émission stimulée. C’est ce que montre le spectre de gauche de la figure 7.12, obtenu dans un scintillateur commercial : l’Ultima Gold™ AB. La qualité de l’émission laser obtenue (spectre de droite) est la conséquence d’une optimisation des paramètres qui influent sur la qualité du réseau, permettant ainsi de redistribuer une quantité plus importante d’énergie, de la bande d’émission stimulée vers le pic DFB et donc d’augmenter son intensité. Ces paramètres sont, dans l’ordre du chemin optique :

- la focalisation du faisceau (translation de la lentille cylindrique),
- la répartition de l’énergie dans chacun des bras structurants (contraste des franges d’interférences),
- les recouvrements horizontal et vertical des faisceaux (optimisation de la zone modulée),
- que la zone structurée n’ait pas récemment subi d’excitation (nous reviendrons sur ce point à la section 7.3.2),

Puisque la géométrie de la collecte de la lumière influe aussi sur quelle composante (fluorescence ou laser) est majoritairement collectée, ces paramètres (focalisation par

7.3. Émission laser DFB dans des scintillateurs commerciaux liquides 109

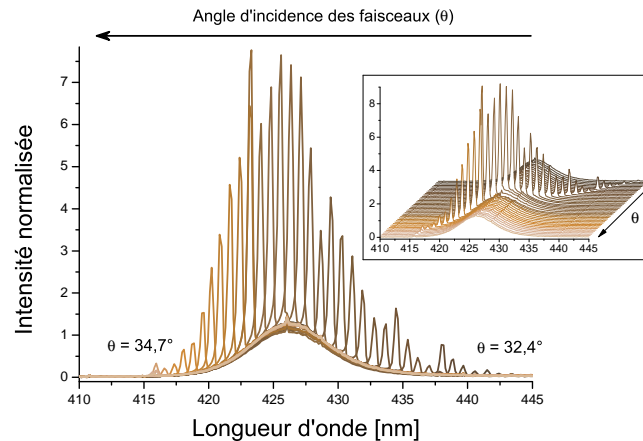


FIGURE 7.13 – Série de 10 accumulations de spectres d'émission laser DFB de l'Ultima Gold™ AB, réalisées avec le spectromètre ORIEL, à différents angles d'incidence des faisceaux structurants ($\theta = 32,4^\circ - 34,7^\circ$). L'accordabilité de la longueur d'onde d'émission laser DFB en fonction de θ est clairement visible.

la lentille sphérique de collecte et positionnement de la fibre au point de focalisation) ont également été optimisés.

L'accordabilité de l'émission laser sur la bande d'émission stimulée est détaillée sur les spectres de la figure 7.13, séries de 10 accumulations de spectres d'émission laser de l'Ultima Gold™ AB mesurées avec le spectromètre ORIEL, obtenus à différents angles d'incidence des faisceaux structurants ($\theta = 32,4^\circ - 34,7^\circ$). Ces spectres traduisent le décalage du pic d'émission laser vers les grandes longueurs d'onde provoqué par une augmentation de la période du réseau (équation (3.3)), lui-même induit par une diminution de θ , l'angle d'incidence des faisceaux sur l'échantillon (équation (3.4))

$$\Lambda = \frac{\lambda_{\text{exc}}}{2 \sin \theta}.$$

Les séries sont normalisées pour que le continuum d'émission stimulée soit, visuellement, le plus constant possible. L'accordabilité de la longueur d'onde d'émission laser DFB en fonction de la période du réseau y est clairement visible, avec $\lambda_{\text{DFB}} = 416 \text{ nm} - 443 \text{ nm}$.

Mesurées avec le spectromètre PRINCETON INSTRUMENTS, les plages d'accordabilité de l'ensemble des scintillateurs liquides sont tracées sur la figure 7.14. La plage d'accordabilité des échantillons est liée à la largeur de la bande d'émission stimulée, combinaison de la puissance d'excitation disponible et des propriétés d'absorption et d'émission de l'échantillon. Réalisée suite à une reprise des réglages du laser Nd³⁺:YAG, la mesure de la plage d'émission de l'Ultima Gold™ AB disposait donc certainement d'une intensité du faisceau à 355 nm plus élevée, ce qui explique sa plage d'accordabilité plus étendue par rapport aux autres échantillons.

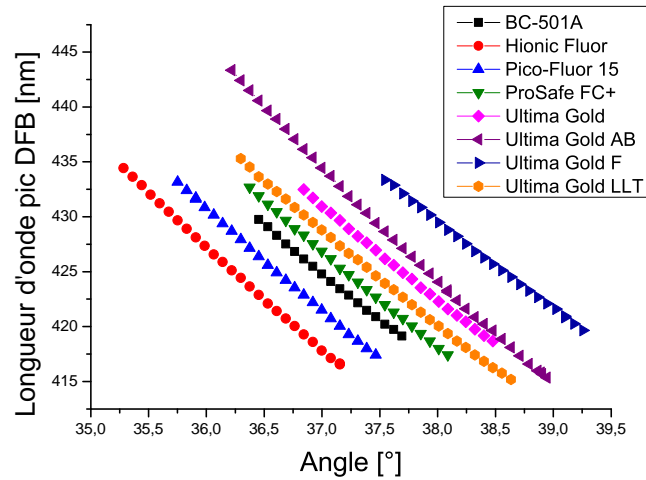


FIGURE 7.14 – Longueurs d’onde d’émission laser DFB en fonction de l’angle d’incidence des faisceaux structurants pour les différents scintillateurs liquides.

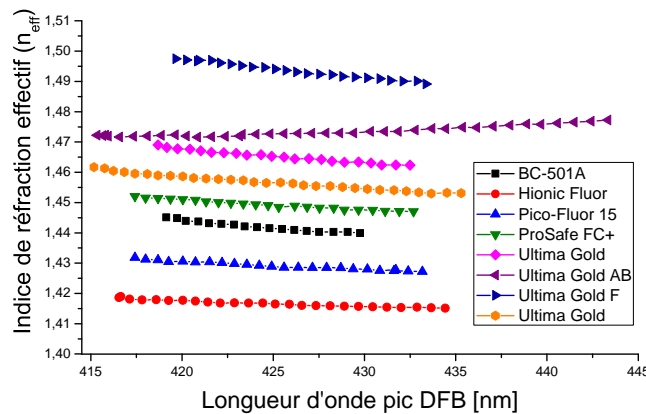


FIGURE 7.15 – Indice de réfraction effectif en fonction de la longueur d’onde d’émission laser pour les différents scintillateurs. Les barres d’erreurs sont données à 1σ .

Le décalage en longueur d’onde à angle d’incidence – et donc période du réseau – constant, est dû aux différentes valeurs de l’indice de réfraction entre les scintillateurs, conduisant à des indices effectifs pour les modes laser différents. Tracées en figure 7.15, leurs valeurs moyennes sont répertoriées dans le tableau 7.1. L’incertitude associée à ces valeurs n’est que de 0,44 % : elle est sous-estimée car l’incertitude sur la mesure de la période du réseau ne peut être estimée, or celle-ci impacte grandement la valeur calculée de n_{eff} . Ces valeurs ont été calculées à partir de (6.10) pour un réseau DFB d’ordre $p = 2$. L’erreur systématique, d’environ 7 %, entre nos valeurs et celles fournies par KOSSERT [244], s’explique par le grand impact de l’incertitude sur la mesure de la période du réseau gravé sur la valeur calculée de l’indice de réfraction.

Un autre point est qu’il a été impossible d’observer des modes transverses multiples lors de ces expériences d’accordabilité sur les échantillons liquides, ce qui indique que

7.3. Émission laser DFB dans des scintillateurs commerciaux liquides 111

Échantillon	n_{eff} moyen	n (KOSSERT)
BC-501A	1,4420	n/a
Hionic Fluor	1,4167	1,5156 ; 1,5107
Pico-Fluor TM 15	1,4291	n/a
ProSafe FC+	1,4492	n/a
Ultima Gold TM	1,4655	1,5791 ; 1,5787
Ultima Gold TM AB	1,4734	1,5718 ; 1,5684
Ultima Gold TM F	1,4934	1,6169 ; 1,6171
Ultima Gold TM LLT	1,4571	1,5695 ; 1,5660

TABLE 7.1 – Indices de réfraction effectif (n_{eff}) moyens pour les différents scintillateurs, tels que calculés à partir de l'équation de BRAGG. La moyenne des incertitudes de chaque valeur est de 0,44 % (soit $\approx 0,006$). Les valeurs de la dernière colonne sont celles mesurées par KOSSERT [244] à $(20,0 \pm 0,1)^\circ$ et à la longueur d'onde de 404,7 nm (avec une incertitude de $\pm 0,0006$).

l'excitation optique suivant une ligne n'est pas suffisant pour produire un guidage des modes supérieurs au mode TE fondamental.

7.3.1 Émission double pic

Dans certaines conditions d'excitation, il a été observé l'existence d'émissions à pics multiples, qui ne peuvent être attribuées à une émission transverse électrique ou magnétique. Ces émissions, ont été obtenues avec une polarisation elliptique en sortie du laser lorsque l'atténuateur continu n'était pas en place. Cette absence, plus particulièrement du polariseur linéaire, a deux conséquences. La première porte sur l'intensité maximum disponible : même à atténuation minimale, le dispositif absorbe une part importante d'énergie. Cette énergie, supérieure aux $154 \mu\text{J}$ d'intensité maximum mesurée en moyenne, n'est alors plus disponible pour l'excitation du réseau de BRAGG. Le second point porte sur la polarisation, alors légèrement elliptique des faisceaux structurants.

La première observation d'une émission double mesurée au travers d'un polariseur placé entre la solution et la fibre de collecte, est présentée en figure 7.16.

La différence d'intensité des composantes s - et p -polarisées traduit une polarisation elliptique de l'émission laser. Comme l'indique la figure 7.17, la longueur d'onde d'émission est accordable en fonction de la période du réseau ; nous pouvons par conséquent parler d'émission laser, uniquement due au réseau dynamique et non pas un effet de cavité extérieure (comme décrit dans les travaux de CHEN [72, section 4.3.3]). L'intensité de l'excitation n'ayant pas été mesurée lors de cette expérience, nous faisons l'approximation que l'amplitude du continuum d'émission stimulée est représentative de l'intensité du faisceau d'excitation. Cependant, cette affirmation doit être pondérée

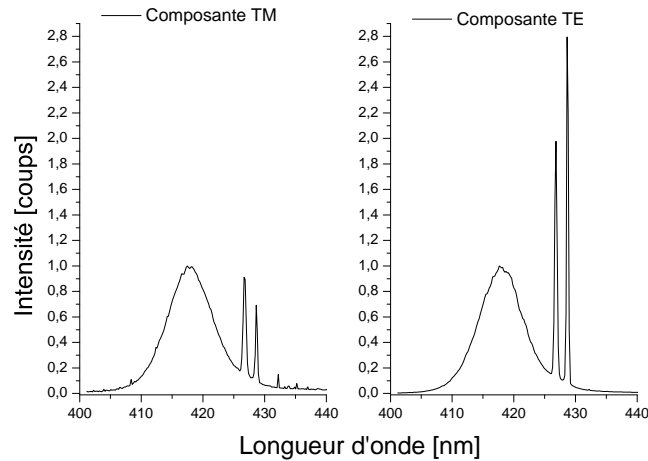


FIGURE 7.16 – Pics d’émission double, caractéristiques d’un réseau d’indice prépondérant par rapport au réseau de gain. L’écart entre les pics vaut (avec une incertitude $\Delta\lambda \approx 0,15$ nm) : 1,97 nm pour la composante horizontale, et 1,79 nm pour la composante verticale. Scintillateur : UGAB. Mesures réalisées avec le spectromètre ORIEL.

par le fait que la qualité du réseau impacte directement la quantité d’énergie et donc les intensités de chacune de ces structures d’émission. Nous remarquons néanmoins que qu’il ne s’agit pas seulement d’une modification de la distribution de l’énergie dans les pics, mais bien d’une évolution globale de l’amplitude des spectres (continuum et pics). Nous avons vu en section 6, avec l’équation (2.39) (variation de l’intensité de l’éclairement induisant une variation de l’indice de réfraction) qu’il est possible de produire un réseau d’indice de réfraction. Ce réseau conduit à l’existence d’une bande interdite comme illustré par la figure 6.3, et de part et d’autre de laquelle les émissions laser peuvent exister. Ce phénomène est analogue à celui des bandes interdites électroniques en limite de zone de BRILLOUIN. L’étude de la polarisation des pics doubles que nous observons a démontré qu’il ne s’agit pas de composantes transverses (électrique ou magnétique). Qui plus est les longueurs d’ondes des pics laser sont très rapprochées. Ce qui nous amène donc à penser que ces pics sont caractéristiques d’un réseau où la variation d’indice n’est plus négligeable par rapport à celle du gain.

Il peut être en effet constaté à partir du graphique de l’accordabilité des pics doubles, que l’intensité d’excitation (intensité du continuum d’émission stimulée), semble impacter l’écartement en longueur d’onde $\Delta\lambda$ des pics laser. Cet écartement, qui vaut respectivement 0,74 nm, 0,9 nm et 0,91 nm pour les trois premiers spectres, peut être considéré identique puisque les mesures sont assorties d’une incertitude en longueur d’onde de 0,15 nm. Cet écartement identique des pics DFB est à adosser à l’intensité du continuum d’émission stimulée est similaire (comprise entre $12 \cdot 10^3$ et $17 \cdot 10^3$). En ce qui concerne les deux derniers spectres, pour lesquels $\Delta\lambda$ vaut 1,26 nm

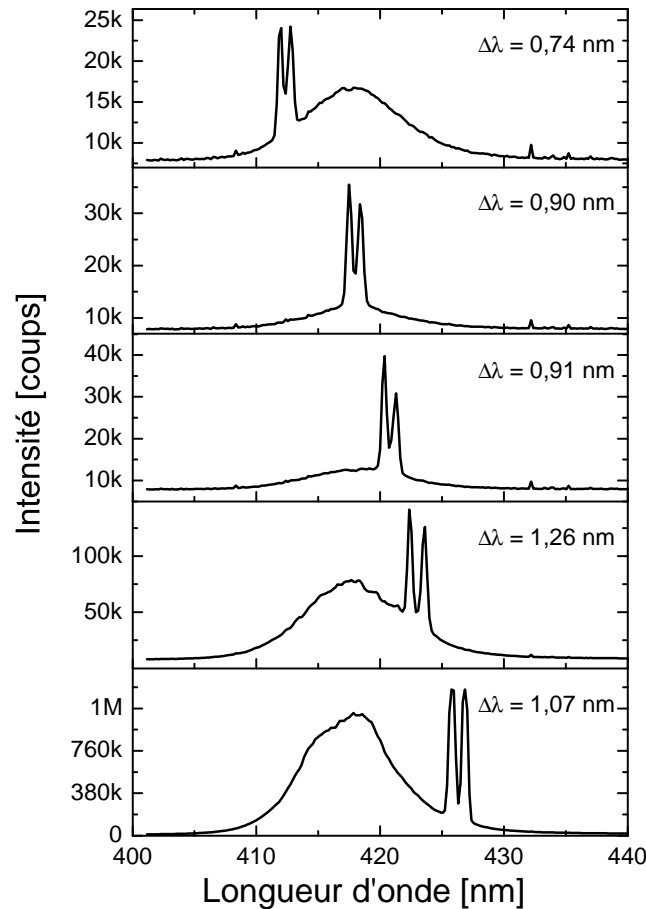


FIGURE 7.17 – Accordabilité de l’émission laser double et écarts en longueur d’onde entre les pics. Les mesures sont des séries de 20 accumulations où apparaissent des pics d’émission laser doubles. Scintillateur : UGAB.

et 1,07 nm, l’intensité du continuum vaut $7,8 \cdot 10^4$ et $1,1 \cdot 10^6$. L’écartement observé tend à confirmer l’écartement théorique qui est lié à l’amplitude Δn de la variation de l’indice de réfraction, elle-même liée à l’intensité de l’excitation. Une plus grande intensité d’excitation, induira donc un écart entre les pics plus grand. Les valeurs de Δn théoriques (pour un réseau d’indice pur) obtenues à partir de

$$\Delta n = \lambda_0 \left| \frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1} \right|, \quad (7.1)$$

équation indiquée en figure 6.3, sont pour les spectres de la figure 7.17 (de haut en bas) : $2,98 \cdot 10^{-3}$, $2,15 \cdot 10^{-3}$, $2,52 \cdot 10^{-3}$, $2,17 \cdot 10^{-3}$, et $1,77 \cdot 10^{-3}$.

Ce phénomène est complexe à analyser sur la base de ces seuls résultats car pour des intensités d’excitation plus fortes, des effets de saturation peuvent intervenir, modifiant le profil du réseau produit et par conséquent Δn , ce qui semble être observé dans le cas du dernier spectre pour lequel, malgré une forte fluence d’excitation estimée à

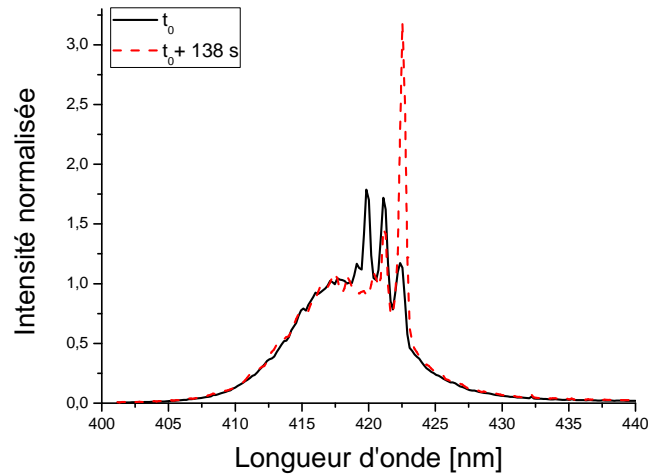


FIGURE 7.18 – Séries de mesures prises : juste après l’observation de la superposition de deux réseaux, dynamique et temporaire (t_0), puis de nouveau, deux minutes plus tard ($t_0 + 138$ s), lorsque le réseau permanent s’est effacé. Les spectres sont des séries de 50 accumulations mesurées avec le spectromètre ORIEL.

partir du continuum d’émission stimulée, $\Delta\lambda$ est faible comparé à ce que l’on pourrait s’attendre.

De même l’endommagement du matériau à forte excitation complique l’observation du phénomène.

L’observation de ce phénomène peut offrir un autre outil d’analyse de l’influence des RI sur le matériau à travers la structure spectrale de l’émission.

7.3.2 Superposition réseau temporaire et dynamique – dégradation des milieux

Pour conclure ces travaux sur l’induction d’une émission laser avec l’Ultima GoldTM AB, nous présentons la structuration d’un réseau temporaire durant une structuration dynamique. Ce phénomène est difficile à observer car lié à la dégradation du matériau. Le phénomène observé est visible en figure 7.18. Le premier spectre, chronologiquement parlant (t_0), est la conséquence d’une structuration dynamique de moyenne intensité à 1 Hz suivie d’une modification de la période du réseau. Ce qui fut observé est une superposition du pic double dynamique (pics à droite) et d’une rémanence du réseau dynamique précédent (pics à gauche), qui est resté visible quelques secondes avant de disparaître (au bout de 138 s).

L’existence de ce réseau temporaire dans une phase liquide, sur ce temps d’observation est certainement dû à la viscosité de l’Ultima GoldTM AB. C’est probablement la conséquence d’une dégradation du scintillateur sous irradiation laser. Cette dégradation est confirmée par l’expérience qui suit où l’intensité de l’émission laser est mesurée au cours du temps. Cet endommagement a été observé tout au long de nos expériences.

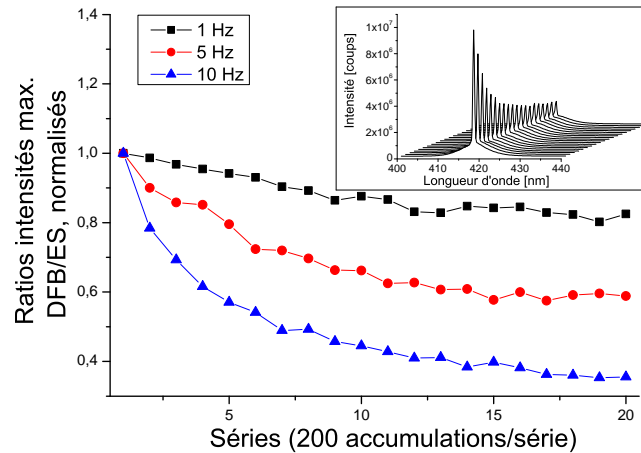


FIGURE 7.19 – Évolution de l'émission laser dans le temps, aux fréquences de répétition de 1 Hz, 5 Hz, et 10 Hz. Chaque point correspond, pour chaque série de 20 accumulations, au ratio DFB/ES des intensités maximales des pics DFB et d'émission stimulée (ES).

Dans cette série de mesures, l'échantillon d'Ultima GoldTM AB est soumis à une irradiation de densité énergétique constante mais aux fréquences de répétition de 1 Hz, 5 Hz et 10 Hz. Les ratios DFB/ES de 20 séries de 200 accumulations, normalisés par rapport à l'intensité du premier tir, sont tracés en figure 7.19. Ils ont été réalisés pour le même échantillon d'Ultima GoldTM AB, aux différentes fréquences de répétition accessibles. Le médaillon présente les spectres des séries réalisées à 10 Hz. La figure 7.19 montre que la dégradation du signal laser est d'autant plus rapide que la fréquence de tir est élevée. Cette dégradation est probablement due à la viscosité élevée de l'échantillon qui n'a, dans la zone excitée, pas le temps de renouveler les molécules impactées par l'excitation précédente.

La diminution de la fréquence de répétition permet de limiter cette dégradation à forte fluence d'excitation. L'autre voie possible, et permise par l'atténuateur continu, est d'atténuer le faisceau d'excitation afin de limiter l'endommagement tout en permettant de travailler avec un taux de répétition raisonnable.

Conclusion

Nous avons démontré dans cette partie la possibilité d'induire une émission stimulée et une émission laser dans des scintillateurs liquides commerciaux (et plastique avec l'EJ-200), et par conséquent non dédiés à cette utilisation. Ces résultats ont été publiés dans *Optics Letters* en décembre 2013 [245]. Aussi, en observant la possibilité de produire une émission DFB dont les pics sont dédoublés, nous disposons d'un mesurande supplémentaire, en plus de la longueur d'onde centrale et de l'intensité de l'émission laser, qui pourrait être impacté par le passage de rayonnements ionisants.

Nous poursuivons donc maintenant notre étude en soumettant des scintillateurs, dans lesquels une émission laser est produite, à des sources de rayonnements ionisants dans le but d'y observer un impact mesurable.

Troisième partie

**Effet des rayonnements ionisants
sur les scintillateurs**

Chapitre 8

Simulation des interactions des rayonnements dans la matière

Sommaire

8.1	Estimation des ordres de grandeur des physiques en présence	121
8.2	Validation des modèles simulés	122
8.2.1	Source alpha, Américium-241	124
8.2.1.1	Mesure de la scintillation avec un émetteur alpha	124
8.2.1.2	Description du modèle de la source alpha simulée	127
8.2.2	Source bêta, Strontium-90/Yttrium-90	130
8.2.2.1	Description des modèles de la source bêta simulés	131
8.2.2.2	Mesures de scintillation avec un émetteur bêta	134

Suite à nos recherches bibliographiques, il apparaît que nos travaux sur l'utilisation de l'amplification assistée par laser de la réponse des scintillateurs sous flux de rayonnements ionisants (RI), sont les premiers de leur genre. Bien que quelques brevets et publications existent, ils concernent, au mieux, des photons γ à des doses 200 à 16 000 fois supérieures à la dose létale médiane* ; auquel cas, c'est la *destruction* du réseau qui est observée. Cette croisée des chemins que nous étudions n'a donc pas été expérimentée et *a fortiori*, pas été modélisée. Bien que les principaux codes de calcul[†] dédiés au transport des RI puissent simuler le transport des photons, leur utilisation n'est toutefois pas pertinente pour les photons « optiques ». En effet, même en considérant un photon UV de 355 nm de longueur d'onde (soit 3,5 eV), son énergie reste plusieurs ordres de grandeur en-deçà des valeurs couramment rencontrées en

*Notée DL₅₀, c'est « la dose absorbée, par l'organisme entier (donc une exposition globale), pour laquelle la probabilité de décéder soixante jours après l'exposition, sans traitement médical, est de 50%. Elle est égale à 4,5 Gy [chez l'Homme] » [246].

[†]Un bref rappel sur les codes de calcul MONTE CARLO est présenté en annexe A.3.

physique des RI. Pour ces raisons, il est rapidement apparu que l'interaction des RI avec la matière ainsi que les phénomènes optiques devront donc être simulés séparément.

Les particules d'intérêt dans notre étude sont : les électrons, les particules alpha et les photons (X et γ). Concernant le transport des particules alpha, le *package* TRIM* [249], les codes MCNP5 [250], MCNPX 2.7 [251], TRIPOLI-4.7 [252, 253] ou la suite logicielle GEANT4[254] sont les codes qui ont été présélectionnés car en mesure de simuler ces interactions d'après SIISKONEN[255]. TRIM n'étant conçu que pour faire du transport d'ions, il peut d'ores et déjà être écarté. Notre expérience sur les codes de simulation PENELOPE [256, 257] et MCNP/MCNPX [253] est un autre paramètre pris en compte dans l'investissement en temps nécessaire à l'obtention des résultats, c'est pourquoi GEANT4 fût finalement exclu. PENELOPE étant dédié à la simulation des faisceaux d'électrons, nous l'utiliserons en combinaison avec MCNPX qui sera chargé de la simulation des sources alpha et bêta.

Le transport des photons X et γ est, de fait, généralement intégré dans les codes de calcul *ad hoc*, mais les énergies considérées sont cependant très éloignées de notre problématique optique. Au mieux, GEANT4 permet de décrire certains processus qui ont lieu aux longueurs d'onde optiques : scintillation, réflexion et réfraction aux interfaces, absorption, diffusion RAYLEIGH et décalage en longueur d'onde. Quant au code COMSOL MULTIPHYSICS, celui-ci est parfaitement adapté à la simulation du comportement des ondes optiques puisque disposant d'un module – radiofréquence – permettant de simuler des réseaux de BRAGG [258, 259].

Ainsi, malgré l'existence d'excellents codes dédiés de part et d'autre de notre champ de recherche, aucun n'est à notre connaissance en mesure de simuler les interactions RI/matière et laser/matière en même temps. Ce propos doit être nuancé par le fait que GEANT4, en permettant à l'utilisateur de programmer sa propre physique, peut potentiellement être implémenté afin de coupler un module d'optique *non linéaire* à la physique déjà modélisée par ce code[†]. S'inspirer des algorithmes développés pour le paquet logiciel RODIS développé par le groupe de recherche en photonique de l'université de GHENT [262] serait une première piste pour ce faire.

Les sources radioactives que nous utiliserons sont deux sources d'Américium-241 (^{241}Am , émetteur α) d'approximativement 10 kBq et 100 Bq incorporé dans de l'Ultima Gold[™] AB, et une source Strontium-90/Yttrium-90 ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, émetteurs β). La valeur de l'activité de la source liquide d'Américium-241 ($\lesssim 10$ kBq) correspond au seuil d'exemption pour une source scellée, tel que défini par le code de la santé publique [263].

*TRIM (*TRansport of Ions in Matter*) est un des programmes de la suite SRIM (*Stopping and Range of Ions in Matter* [247]) développée par IBM, à partir des travaux de BIRSACK et ZIEGLER [248], pour simuler l'implantation des ions utilisés comme dopants dans les semi-conducteurs.

[†]Le couplage de l'optique (« linéaire ») à la physique des rayonnements ionisants avec GEANT4 est notamment mis à profit pour la simulation de processus ČERENKOV [260, 261].

8.1 Estimation des ordres de grandeur des physiques en présence

En amont des expériences, le calcul présenté ici nous a permis d'estimer les échelles de temps en jeu dans notre problématique. À commencer par la mesure de l'absorption des scintillateurs liquides Ultima Gold™ AB (UGAB) et ProSafe FC+ (PSFC), qui permet de calculer la profondeur d'interaction des laser. Le coefficient d'absorption des scintillateurs (produit de la concentration, C , et de leur absorptivité molaire, ϵ_λ) est alors calculé *via* la loi de BEER – LAMBERT (cf. équation (2.1)) dans des cuves de 2 mm avec un faisceau laser continu émettant à 363,8 nm (raie de l'Argon d'un laser ionique Ar/Kr 2025-03, SPECTRA-PHYSICS). Les intensités, avec et sans échantillon, sont mesurées avec un wattmètre pour laser continu FIELDMAXII-TO [264] (COHERENT). À partir de ces valeurs de $\epsilon_\lambda C$, les trajets optiques correspondant à une atténuation de 90 % du faisceau sont calculés ; elles valent 0,6 mm et sont identiques à 10^{-4} près pour les deux échantillons. Cette profondeur d'excitation maximale nous fournit alors le volume de scintillateur excité par le faisceau laser focalisé, de $405 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3$ (2,5 mm \times 0,27 mm \times 0,6 mm).

Soit une source d'Américium-241 (émetteur α , $E_{\text{moy}} = 5,490 \text{ MeV}^*$) incorporée de façon homogène dans un scintillateur liquide de 1 cm \times 1 cm \times 4,5 cm contenu dans une cuve spectrométrique. Soit une activité de la source de 10 kBq. Nous faisons l'hypothèse que l'énergie émise par l'intégralité des particules alpha est déposée dans le scintillateur et que cette énergie est déposée de façon quasi-ponctuelle. Nous pouvons alors considérer qu'en moyenne, 0,9 désintégrations alpha ont lieu dans le volume où le scintillateur est excité optiquement par le faisceau laser. Aussi, nous supposons que la scintillation, au même titre que l'émission stimulée induite par l'excitation laser ont une durée de vie de l'ordre de la nanoseconde. L'excitation laser, à raison d'une cadence d'excitation de 10 Hz, produira alors l'équivalent de $10 \times 1 \text{ ns}$ de lumière chaque seconde, et la source d'Américium, 0,9 ns. Il apparaît clairement que la probabilité que les événements « émission laser DFB » et « coexistent est extrêmement faible.

L'interaction *directe* des rayonnements ionisants, avec la ligne d'excitation optique ou avec le réseau de BRAGG (de volume inférieur à cette ligne), est par conséquent trop peu probable pour pouvoir être observée. Il se peut en revanche que d'autres effets soient observables. Le *quenching* d'ionisation pourrait, en induisant des pertes, éteindre le signal laser. Aussi, la production de lumière de scintillation pourrait elle-même être amplifiée par l'effet laser. C'est ce que nous avons souhaité vérifier en poursuivant nos expériences, en commençant par réaliser de nouveaux calculs, plus précis et plus fiables concernant l'énergie déposée dans la zone excitée optiquement.

*Énergie calculée *via* $\sum I(E) \times E_i$, avec $I(E)$ l'intensité de l'émission d'énergie E .

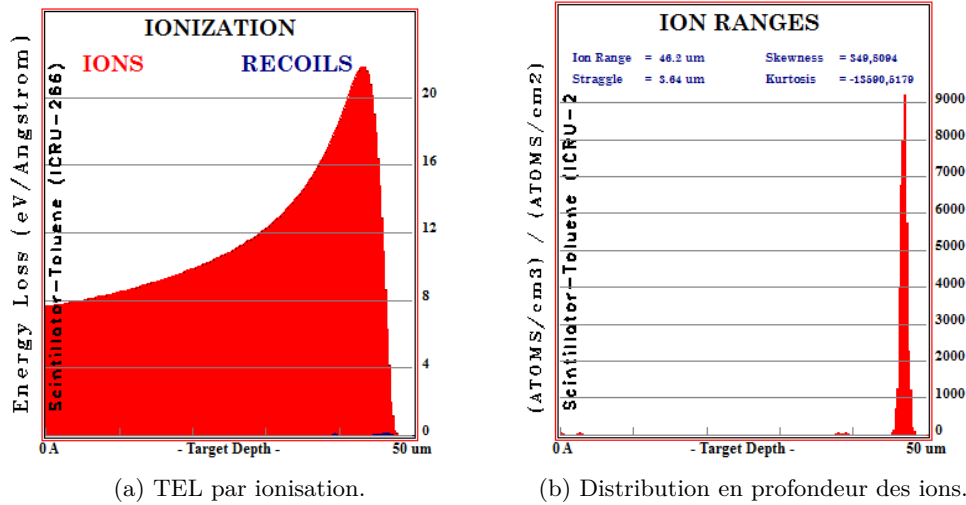


FIGURE 8.1 – Résultats de la simulation par TRIM de 10^3 ions Hélium tirés avec un angle d'incidence nul dans une cible de toluène de $50 \mu\text{m}$ d'épaisseur.

8.2 Validation des modèles simulés

Lorsque se pose la question de la pertinence d'une simulation de transport de particules à fort TEL, qui subissent de très nombreuses interactions au cours de leur « vie », se pose le problème de leur dépôt d'énergie. Pour des raisons de temps de calcul, le parcours réel de ces particules est souvent « condensé » en un nombre beaucoup moins élevé d'histoires, liées de façon *probabiliste* aux phénomènes réels. DONADILLE dont nous survolons ici les travaux [265] évoque une erreur systématique des algorithmes de MCNPX (2.4.0), concernant la trace des électrons. Celle-ci est en effet interrompue à l'entrée dans une nouvelle cellule*, sans qu'il y ait changement de matériau, ce qui a pour effet de perturber le transport des électrons et donc leur portée.

En ce qui concerne les particules alpha, les graphiques de la portée et de la distribution en profondeur dans une cible de Toluène calculés par TRIM pour des ions d'Hélium de 5,490 MeV sont présentés en figure 8.1. Les fenêtres d'observation, d'une largeur de $50 \mu\text{m}$ mettent en évidence que leur portée dans ce scintillateur liquide, est inférieure à cette épaisseur. Les valeurs numériques calculées pour des particules alpha de 5,5 MeV sont : de $46 \mu\text{m}$ selon TRIM, et de $36 \mu\text{m}$ selon ASTAR [10, 14]. Dans les deux cas, ce sont les paramètres par défaut du toluène qui sont utilisés. Le parcours des particules étant très court, une erreur sur celui-ci devrait faiblement impacter les résultats.

* « Les cellules sont des boites constituant la géométrie à simuler, généralement de forme simple, homogène en composition et en température. Les observables demandées (cf. *Tallies*, voir note de bas de page 124) seront moyennées sur l'ensemble d'une cellule. » [266].

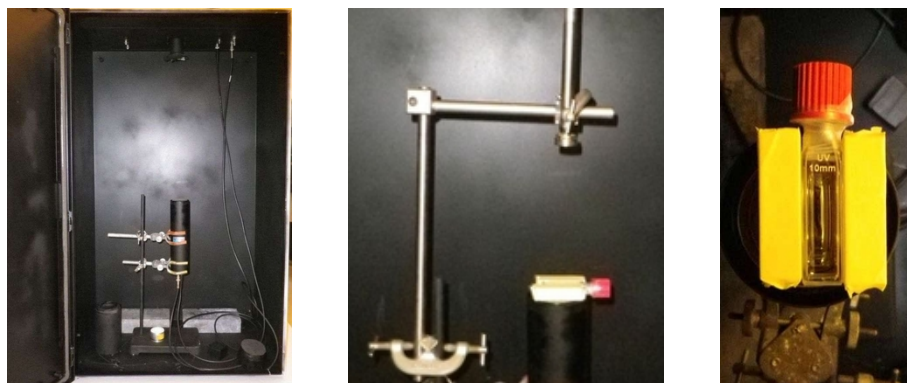


FIGURE 8.2 – Clichés du banc de caractérisation des scintillateurs utilisé pour les mesures de validation des simulations numériques. À gauche : vue d’ensemble du compartiment permettant d’isoler le tube photomultiplicateur de la lumière, tout en permettant d’envoyer le signal électrique à l’extérieur. Au milieu : la source montée sur une tige filetée, au travers de laquelle la distance source–échantillon est contrôlée (les dimensions de la source sont détaillées en figure E.1). À droite : cuve spectrométrique contenant le scintillateur et écrans en plastique pour limiter la possibilité que des rayons bêta n’atteignent directement la photocathode et n’engendrent du bruit de fond.

Du fait des risques sur la justesse des simulations, chaque modélisation particulière devrait, en théorie, être confrontée à une mesure permettant de valider celle-ci. Cette vérification expérimentale fût réalisée à l’aide d’un banc de test, détaillé en annexe E. Ce dispositif, dédié à la qualification des scintillateurs plastiques développés dans notre laboratoire, est constitué d’un tube photomultiplicateur (H1949-51 [267], Hamamatsu) placé verticalement dans un coffret métallique étanche à la lumière (confirmé expérimentalement) et alimenté par un générateur de haute-tension (556 [268] EG&G ORTEC). Selon nos besoins, deux systèmes entièrement différents sont connectés en sortie du photomultiplicateur. Dans tous les cas, les échantillons sont interfacés avec la fenêtre du tube photomultiplicateur par une grasse optique (Rhodorsil A, RHODIA [269]).

Le premier est une chaîne classique de spectrométrie, comprenant un amplificateur (2111 [222], CANBERRA), connecté à une carte d’acquisition équipée d’un discriminateur à seuil bas et d’un analyseur multicanaux. La sortie de ce dernier est traitée par un logiciel de spectrométrie (MAESTRO [270], Ortec). L’inconvénient majeur de cette chaîne est qu’elle n’est pas bien adaptée à la réponse rapide des scintillateurs. En effet, la rapidité de la réponse électronique des scintillateurs rend approximative la mesure de l’intensité des impulsions sortant du PMT, du fait de la lenteur de l’électronique de conversion, et fausse par conséquent la mesure du spectre.

Les résultats de simulation qui seront donnés ici, sauf indication contraire, sont issus des estimateurs (*tally**) *F8 seul, ou F8 associé à une distribution en énergie. L'estimateur *F8 renvoie l'énergie totale déposée *par particule source simulée* dans une cellule *d'accumulation* (volume). L'estimateur F8 fournit la distribution des probabilité de dépôt d'énergie dans la cellule (énergie E_i du canal i , en abscisse, et probabilité de ce dépôt, $p(E_i)$, en ordonnée). L'estimateur F8 offre la possibilité en sommant les produits de l'énergie et de la probabilité ($\sum E_i \times p(E_i)$), de retrouver la valeur que renverrait *F8, sans carte de distribution en énergie.

8.2.1 Source alpha, Américium-241

8.2.1.1 Mesure de la scintillation avec un émetteur alpha

Comme nous l'avons évoqué précédemment, l'électronique associée aux détecteurs délivrant des impulsions lentes (*e.g.* détecteurs semi-conducteurs, temps de montée de plusieurs centaines de nanosecondes [19, section 12.III.C.1]) n'est pas adaptée aux signaux rapides des scintillateurs, *a fortiori* organiques (de quelques nanosecondes [19, section 8.I.C.2]). Ce qui se traduit, sur les spectres produits par la chaîne en question (MAESTRO), tracés en figure 8.3 :

- par une coupure à basse énergie qui est due au seuil de discrimination que nous avons dû fixer afin de réaliser des mesures en un temps raisonnable. Ce seuil rejette alors les signaux à basse énergie, parasites, mais aussi les composantes potentiellement présentes des électrons et photons émis par la source ;
- par la déformation des spectres à haute énergie (canaux > 660), due cette fois à la mauvaise mise en forme par l'amplificateur et par la conversion analogique-numérique subséquente par l'électronique de la carte d'acquisition associée à MAESTRO (signaux à transformer trop rapides pour que les opérations soient bien réalisées). Il est aussi possible que des réflexions optiques sur les parois de la cuve, en renvoyant des photons décalés dans le temps, soient interprétés par l'électronique comme étant dus au passage d'une particule moins énergétique. Les réflexions par les parois de la cuve produiraient alors des pics décalés vers les basses énergies dans le spectrogramme en énergie en sortie de la chaîne de mesure ; comme figuré par AUPAIS [29, section II.F].

La première observation que nous pouvons faire à partir des spectres en figure 8.3 est un décalage vers les basses énergies du pic de l'émission α de l'échantillon de haute activité. Ce point peut s'expliquer par le fait que le scintillateur s'est dégradé dans le temps, soit par action chimique – notamment des acides présents dans la solution

*Les observables, nommées *tallies* dans MCNP sont des grandeurs pour lesquelles le code renverra les résultats de ses calcul, éventuellement associé à un découpage en énergie (*binning*) indiqué par l'utilisateur. Par exemple, un *tally* F8 renvoie le nombre d'occurrences de dépôts d'énergie donnés, qui est alors similaire à celui que l'on mesurerait en sortie d'un détecteur réel.

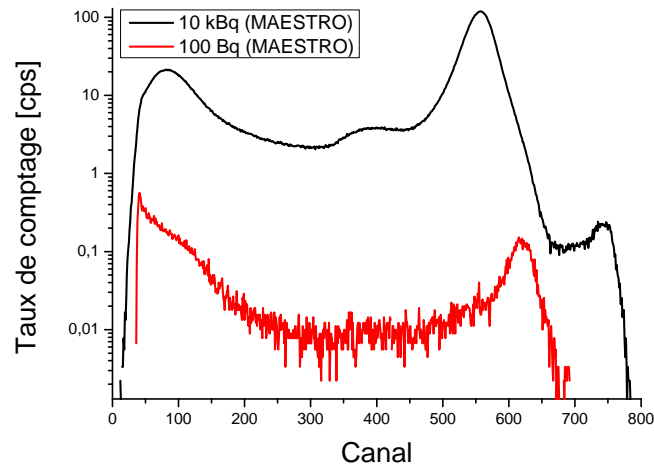


FIGURE 8.3 – Distribution de l’amplitude des impulsions lumineuses émises par les échantillons d’UGAB contenant de l’Américium-241 d’activités 100 Bq et 10 kBq. L’étalonnage en énergie des scintillateurs étant peu fiable, le parti a été pris de conserver la distribution en canaux telle quelle.

mère –, soit du fait des ions Hélium fortement ionisants. Endommagé, l’intensité lumineuse produite pour une particule d’énergie donnée est plus faible, décalant ainsi le spectre en énergie mesuré par MAESTRO, le pic centré sur le canal n° 620 à 100 Bq est ainsi centré sur le canal n° 560 dans la mesure de l’échantillon de 10 kBq. Cette hypothèse d’une dégradation du scintillateur est confirmée par un jaunissement de l’échantillon de 10 kBq par rapport à celui de 100 Bq. Les spectres montrent aussi qu’il existe une composante à basse énergie (centroïde vers le canal n° 80), qui peut être due aux RI (photons et électrons) émis dans cette gamme (cf. tableau 8.1). Aussi, ce décalage peut être expliqué par une éventuelle adsorption des radioéléments sur les parois de la cuve, accroissant ainsi l’*effet de paroi* (*wall effect*) [271].

Nous avons profité de la mesure du spectre de l’émission de RI pour confirmer les valeurs approximatives d’activité. Le taux de comptage affiché par l’interface utilisateur, lors de la mesure de l’échantillon de 10 kBq, est de $(10,59 \pm 0,12) \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$, et de 160 Bq pour l’échantillon de 100 Bq*. Ces valeurs confirment donc les valeurs théoriques d’activité indiquées pour ces échantillons.

Le spectre mesuré à la sortie du photomultiplicateur nous donne une information importante pour la simulation : la résolution de la chaîne (très largement dominée par la résolution du scintillateur). L’interpolation de la courbe centrée sur le canal n° 557 (qui correspond aux 5,490 MeV moyens déposés par toutes les émissions α du nucléide) nous fournit la valeur de la FWHM à cette énergie (43,6 keV). Connaissant cette valeur,

*Non mesuré durant l’acquisition de cet échantillon, cette valeur est extrapolée à partir du spectre de l’échantillon à 100 Bq mesuré et du taux de comptage de l’échantillon de 10 kBq.

$^{241}_{95}\text{Am}$ $T_{1/2} : (432,6 \pm 0,6) \text{ a}$ Américium / Americium		
Descendant : (α) Np-237 ($2,14 \cdot 10^6 \text{ a}$)		
Alpha (23 émissions)- $\Sigma(I_\alpha)$ omis : 0,7 %		
Énergie [keV]	Intensité [%]	Type
5388,26	1,66	α
5442,86	13,23	α
5485,56	84,45	α
Électrons (67 émissions)- $\Sigma(I_{e^-})$ omis : 2,0 %		
Énergie [keV]	Intensité [%]	Type
9,8	36,0	Auger L
6,3	14,0	ec L
13,2	17,3	ec L
21,6	3,8	ec M
22,7	1,6	ec L
23,4	8,6	ec L
28,5	4,3	ec M
37,52	31,3	ec L
38,7	2,3	ec M
54,8	8,09	ec M
X (9 émissions)- $\Sigma(I_X)$ omis : < 0,01 %		
Énergie [keV]	Intensité [%]	Type
11,89	0,848	X_{Ll}
13,85	13,03	$X_{L\alpha}$
17,06	18,86	$X_{L\beta}$
21,16	4,81	$X_{L\gamma}$
Gamma (178 émissions)- $\Sigma(I_\gamma)$ omis : 0,27 %		
Énergie [keV]	Intensité [%]	Type
26,34	2,40	γ
59,54	35,78	γ

TABLE 8.1 – Description de l'Américium-241 de la Mini-table de radionucléides du Laboratoire National Henri Becquerel [272].

il nous est possible de compléter le modèle physique des simulations MCNPX qui, *via* la carte GEB, permet alors d'obtenir une simulation plus fidèle*.

D'après la documentation MCNPX à notre disposition (2.5.0 [273]), le code ne semble pas en mesure de simuler des sources multi-rayonnements. Cette limitation nous contraint à scinder la simulation de la source alpha en trois sous-simulations, chacune simulant un type de rayonnement émis (alpha, électrons et photons).

*GEB (pour *Gaussian Energy Broadening*) est une option permettant d'élargir selon une gaussienne le pic du dépôt d'énergie simulé de façon à le faire correspondre à ce qui serait observé en sortie d'un détecteur de rayonnement réel.

8.2.1.2 Description du modèle de la source alpha simulée

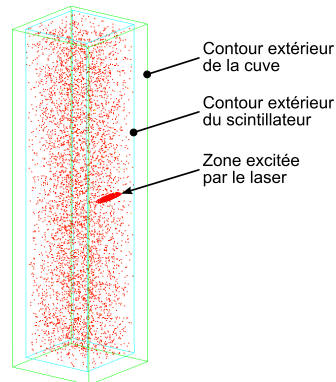
Bien que la valeur issue du calcul de l'énergie déposée par seconde par les particules α , dans le volume excité par le laser, semble faible, nous avons voulu confirmer ce fait au moyen d'une simulation. Le modèle simulé est visible en figure 8.4a. Ce modèle est constitué d'une cuve spectrométrique contenant un matériau reproduisant la constitution de l'UGAB. La source radioactive est distribuée de façon isotrope dans le scintillateur et les traces des particules α (cf. figure 1.5a), trop courtes pour être distinguées, se traduisent par la nuée de points visible à l'intérieur de la cuve. L'ellipsoïde visible sur la face de droite de la cuve correspond au volume excité par le laser.

Le spectre de l'énergie déposée, dans la totalité du scintillateur et dans le volume excité, par les particules α seules est tracé en figure 8.4b. Très énergétiques et de TEL supérieur à celui des électrons et photons, nous voulions par cette simulation confirmer le calcul approximatif présenté précédemment. L'on peut constater sur le spectre relatif au dépôt d'énergie dans le scintillateur que les pics dits *d'absorption totale* * ressortent nettement et que ceux-ci correspondent aux énergies des particules émises (cf. tableau 8.1). Concernant le dépôt d'énergie dans la zone excitée par le laser, celui-ci est un continuum très bruité augmentant avec l'énergie *physiquement peu significatif*.

L'énergie moyenne déposée par chaque particule (tally *F8) dans la zone excitée est de 63,4 eV, contre 5464 keV dans la totalité du scintillateur. Le ratio de ces énergies ($1,2 \cdot 10^{-5}$) doit être ramené à celui entre la zone excitée optiquement et le volume complet de scintillateur, qui est, lui, de $71 \cdot 10^{-5}$. Puisque notre source est isotrope, ces ratios devraient être identiques. L'écart entre les valeurs, d'un facteur 60, ainsi que la forme du spectre de ce dépôt induisent une remise en question de la capacité de MCNPX à simuler le dépôt d'énergie dans un volume très petit. Le problème étant simple, nous utiliserons par conséquent l'approximation que le ratio d'énergie déposée est une fraction de l'énergie totale, simulée cette fois avec l'intégralité des particules, ramenée au volume excité optiquement. Il est à noter que l'augmentation linéaire de l'énergie déposée (tally *F8) dans la zone excitée n'est pas significative car elle est due au fait que ce tally est le produit de la probabilité (tally F8) par l'énergie du bin considéré.

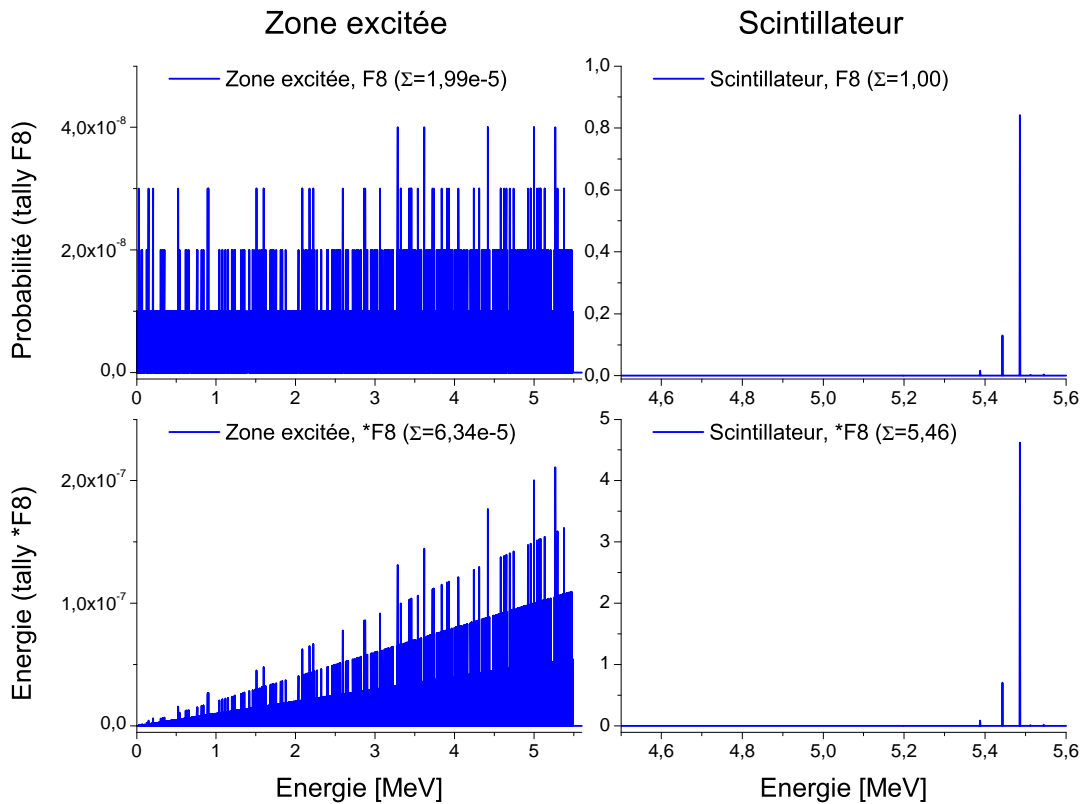
Pour vérifier que notre simulation est conforme, nous l'avons ensuite relancée, en considérant les émissions listées dans le tableau 8.1 et en implémentant la carte GEB qui permet de prendre en compte la résolution du scintillateur. La forme des spectres, présentés en figure 8.5, confirme la bonne simulation du dépôt d'énergie des particules alpha. Cependant, malgré l'implémentation des autres particules émises à basse énergie

*Voir annexe A.



(a) Vue 3D de la cuve spectroscopique contenant le scintillateur et la source d'Américium simulée, et traces simulées (en rouge) des seules particules alpha dans le scintillateur. L'ellipse rouge sur la face droite correspond au volume excité par le laser.

Image générée par le logiciel MORITZ [274] à partir de la sortie PTRACK de 10^4 particules du code MCNPX.



(b) Distribution du dépôt d'énergie par particule source (*tally F8*) dans le scintillateur pour 10^8 particules alpha simulées.

FIGURE 8.4 – Géométrie et résultat du tally F8 d'une source alpha de ^{241}Am dispersée dans une cuve de quartz de 1 cm d'épaisseur contenant de l'UGAB.

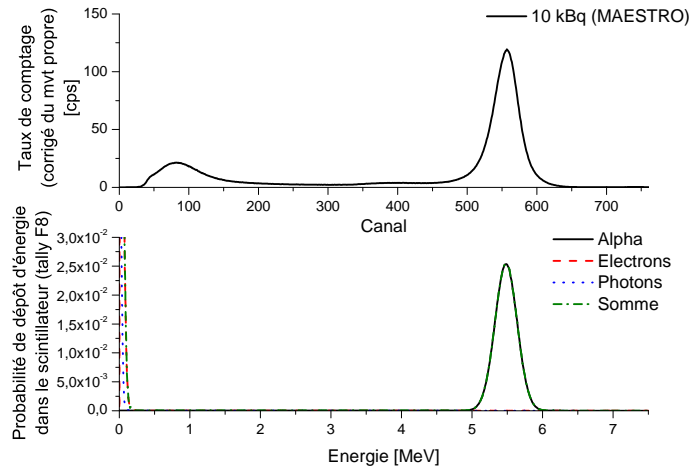


FIGURE 8.5 – Spectres de la source ^{241}Am dans l'UGAB simulé (avec la carte GEB) et mesuré avec la chaîne MAESTRO.

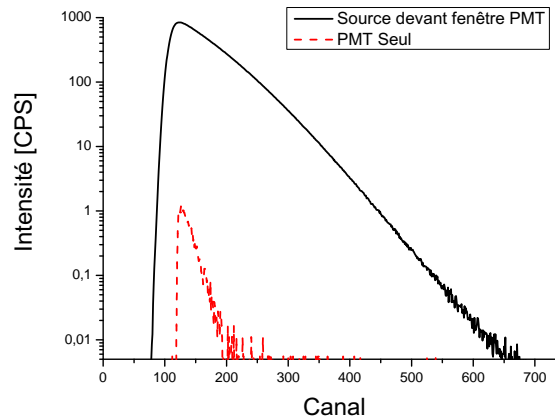


FIGURE 8.6 – Mesure avec MAESTRO de la sortie d'un photomultiplicateur, du mouvement propre (sans source) et du signal lorsqu'une source $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ est située devant la fenêtre d'entrée du tube.

la simulation ne permet d'expliquer ni la largeur du pic expérimental à faible énergie, ni la vallée présente entre les canaux 25 et 100.

La carte d'acquisition, suffisamment rapide au vu des taux de comptage considérés et supprimant les signaux courts parasites des événements thermodéclenchés, ne devrait pas produire un pic large à basse énergie, typique de ce type de signaux avec une chaîne classique. Bien que la mesure présentée en figure 8.6 ait été faite antérieurement, un tel pic a déjà été observé en exposant le photomultiplicateur à la source bêta que nous présenterons dans l'étude (section 8.2.2). Les rayonnements pénétrants issus de la source d'Américium, qui n'auront pas la même signature temporelle que des électrons issus du bruit thermique, pourraient être la cause de cette bande dans les premiers canaux.

Toutefois, quoique nous ne puissions pas le confirmer pour le moment, l'existence de la vallée semble bien correspondre à un processus physique. Cette composante pourrait provenir de rayonnements secondaires (électrons des rayons delta notamment, cf. annexe A.1) créés dans la trace des noyaux d'Hélium, qui ne sont pas pris en compte dans la simulation. Cette hypothèse est appuyée par le fait que les créations de photons et d'électrons, dans le fichier de sortie de la simulation, sont nulles, malgré le MODE A P E* implémenté dans le jeu de données.

Toutefois, la source alpha, composante la plus énergétique de l'émission semble bien simulée. Nous considérons alors les calculs réalisés précédemment de l'énergie déposée dans le scintillateur comme exploitables, bien que surestimés puisque les pertes dues aux photons n'étant pas quantifiées.

8.2.2 Source bêta, Strontium-90/Yttrium-90

Les études liées aux interactions avec des rayonnements bêta ont été réalisées après celles faites avec les sources d'Américium. Comme nous le verrons en section 9.1.1, afin d'assurer au mieux la reproductibilité des mesures, il est nécessaire d'utiliser une source radioactive externe au scintillateur. À partir des sources auxquelles nous avons accès et des considérations de radioprotection, notre choix s'est porté sur une source de Strontium/Yttrium d'activité 24,7 MBq au 16 juin 2010 (demi-vie de 28,8 ans [275]). Les principales caractéristiques d'émission de ces nucléides sont listées dans le tableau 8.2.

${}_{39}^{90}\text{Y}$	$T_{1/2} : 2,6684 \pm 0,0013$ jours	${}_{38}^{90}\text{Sr}$	$T_{1/2} : 28,80 \pm 0,07$ ans
	Yttrium		Strontium
Descendant : (β^-) Zr-90 (stable)		Descendant : (β^-) Y-90 (2,6684 jours)	
Bêta – (3 émissions)- $\Sigma(I_{\beta^-})$ omis : 0,017%		Bêta – (1 émission)	
E max [keV]	E moy. [keV]	Intens. [%]	
2279,8	926,7	99,983	
Gamma (1 émission)			
E max [keV]	E moy. [keV]	Origine	
2186,25	$1,4 \cdot 10^{-6}$	Zr-90	

TABLE 8.2 – Descriptions du Strontium-90 et de l'Yttrium-90 de la Mini-table de radionucléides du Laboratoire National Henri Becquerel [272, 276].

Son spectre d'émission que nous nous sommes procurés auprès du Laboratoire National Henri Becquerel, laboratoire national de métrologie dans le domaine des rayonnements ionisants, est tracé en figure 8.7.

*Un MODE est une « carte » de MCNPX dans laquelle doivent être listées l'ensemble des particules qui seront *transportées* (A pour les α , P pour les photons, et E pour les électrons) et pas uniquement les particules sources.

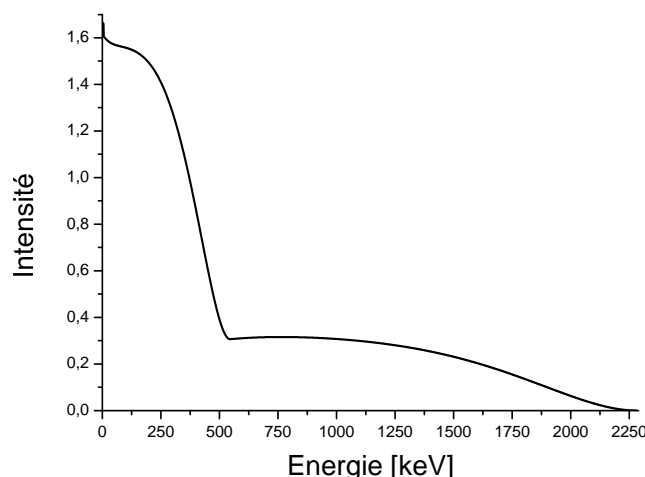


FIGURE 8.7 – Spectre d’émission bêta de la source $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$. L’intégrale des intensités valant 1000, une pondération est implémentée dans la carte source du jeu de données ($\text{WGT} = 1000$).

Données gracieusement fournies par Xavier MOUGEOT (LNE/LNHB).

Toutefois, comme nous allons le voir avec les simulations et bien que cette source émette l’un des rayonnements bêta les plus pénétrants qui existe*, la présence de la paroi de silice des cuves spectrométriques écranterait fortement les électrons.

8.2.2.1 Description des modèles de la source bêta simulés

Les dimensions de la source radioactive Strontium/Yttrium ainsi que les cuves spectrométriques contenant les scintillateurs, de trajets optiques de 1 mm, 2 mm, et 10 mm, sont détaillées en annexe E.

Du fait de son renforcement, une autoradiographie[†] permettant de déterminer la distribution de la radioactivité de la source est délicate et ne permet que d’estimer le contour du dépôt de radionucléides. La zone intensément irradiée par les électrons se distingue nettement sur les autoradiogrammes (figure 8.8). Le dégradé sur le contour interne est certainement dû à un déficit ballistique, plutôt qu’à un dépôt de diamètre moindre que celui du renforcement. La surface du dépôt est donc estimée correspondre à la totalité du renforcement, soit un disque de 1,82 cm de diamètre.

Le porte-source est maintenu, grâce au filetage intégré sur sa face arrière, à environ 6 mm de la surface de la cuve par un système de tiges réglable.

*À titre d’exemple, c’est la source bêta la plus énergétique du catalogue du Laboratoire Étalons d’Activité (CERCA, filiale d’AREVA NP), successeur du LNE-LNHB pour la fabrication de sources radioactives.

[†]Contrairement aux radiographies conventionnelles qui utilisent des sources externes, une autoradiographie utilise le rayonnement issu de la source radioactive pour directement produire une image, sur une émulsion ou un film photographique.

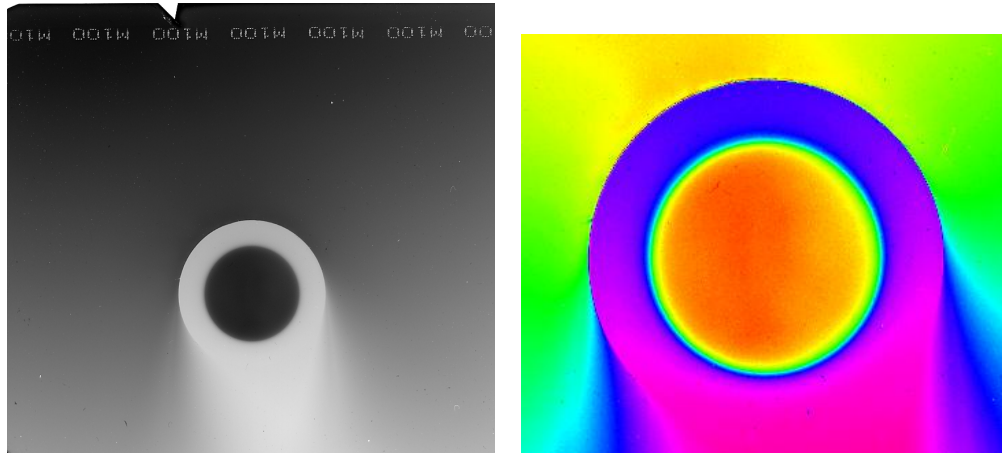


FIGURE 8.8 – Autoradiographes de la source $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$. Le diamètre extérieur de la source est de 22 mm.

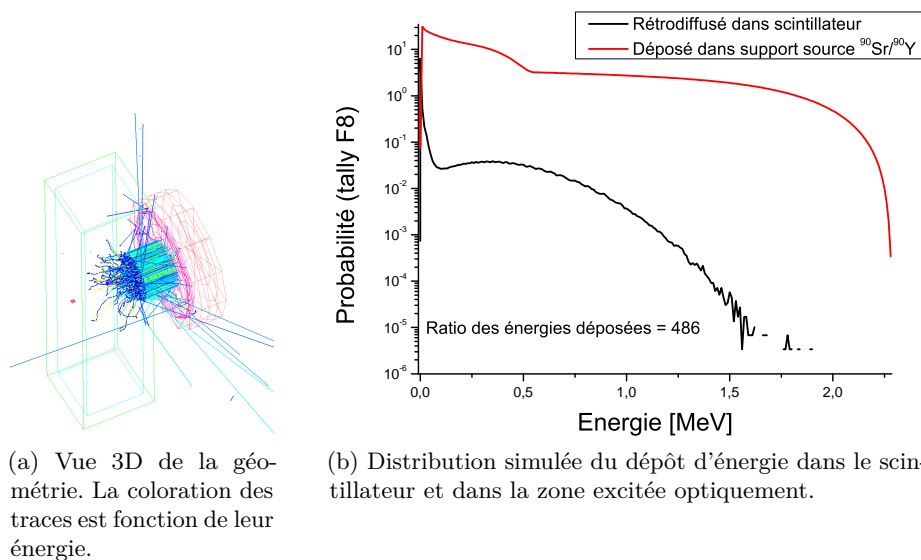


FIGURE 8.9 – Modèle de la cuve de 10 mm et de la source $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ et spectre du dépôt d'énergie simulé par le code MCNPX.

La visualisation du modèle est générée par le logiciel MORITZ à partir du jeu de données destiné à MCNPX.

Puisque pour une source $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ la seule émission autre que bêta est une émission gamma d'intensité $1,4 \cdot 10^{-6} \%$ [272], seuls les électrons sont simulés.

Différentes vues de la géométrie modélisée pour les simulations relatives à la source $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ avec la cuve de 10 mm sont exposés en figure 8.9. La simulation de l'émission des particules peut être conçue en contrôlant le cône d'émission dans lequel sont tirées les particules. Bien qu'une émission dans 4π sr (cf. figure 8.10a) est plus vraie physiquement, celle-ci est coûteuse en temps de calcul. Ce fait est d'autant plus vrai

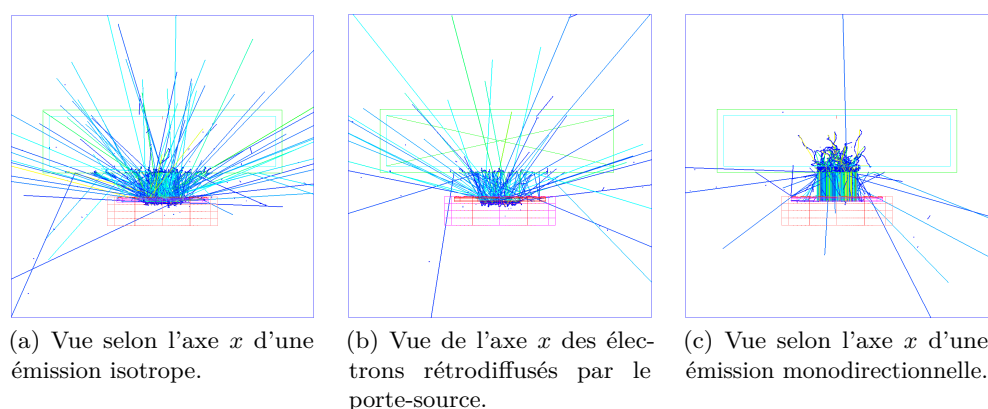


FIGURE 8.10 – Visualisation des traces des électrons émis par la source $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ dans différentes géométries d'émission par rapport à une cuve spectrométrique de 10 mm. La coloration des traces est fonction de leur énergie.

que les événements à détecter sont rares et le nombre de particules qu'il est possible de simuler est limité*. Pour réduire ce cône d'émission à un cylindre, une simulation a été lancée pour confirmer que l'énergie déposée dans le scintillateur par des électrons rétrodiffusés par le porte-source† est négligeable. La visualisation des traces générées par ces particules tirées dans un cylindre, d'axe normal à la surface, en direction du bloc source, est présentée en figure 8.10c.

Les résultats de cette simulation indiquent que l'énergie déposée dans le porte-source (tally *F8 reconstitué à partir d'un tally F8), est 486 fois supérieure à celle déposée dans le scintillateur par les électrons rétrodiffusés. La contribution du rayonnement rétrodiffusé au signal directement incident sur la source peut donc être négligée. Par conséquent, la source $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ sera modélisée avec une émission dans 2π sr, normale au porte-source, et dirigée vers l'échantillon (cf. figure 8.10c).

Les résultats des simulations faites avec le code PENELOPE des modèles de cuves de différents volumes présentés en figure 8.11, sont détaillés en figure 8.12. On peut y voir que le spectre de l'énergie déposée dans le porte-source correspond au spectre de la source d'électron présentée en figure 8.7. Le spectre de l'énergie déposée dans le scintillateur par les électrons rétrodiffusés par le porte-source est atténué d'environ deux ordres de grandeurs et décalé vers les basses énergies, décalage qui est expliqué par la perte d'énergie subie par les électrons lors du passage à travers la fenêtre de silice.

*Dans notre cas, le nombre de particules que nous pouvons simuler (NPS) est limité à 2^{32} , soit un peu moins de $4,9 \cdot 10^9$.

†Le porte-source, est défini comme de l'acier inoxydable de type 304 [277] (AISI, X5CrNi18-10), de masse volumique $7,99 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, composé de Fer et de : Chrome à 19%, Nickel à 10%, et de Manganèse à 2%. Le Silicium, de plus faible numéro atomique et présent à moins de 0,75%, est négligé.

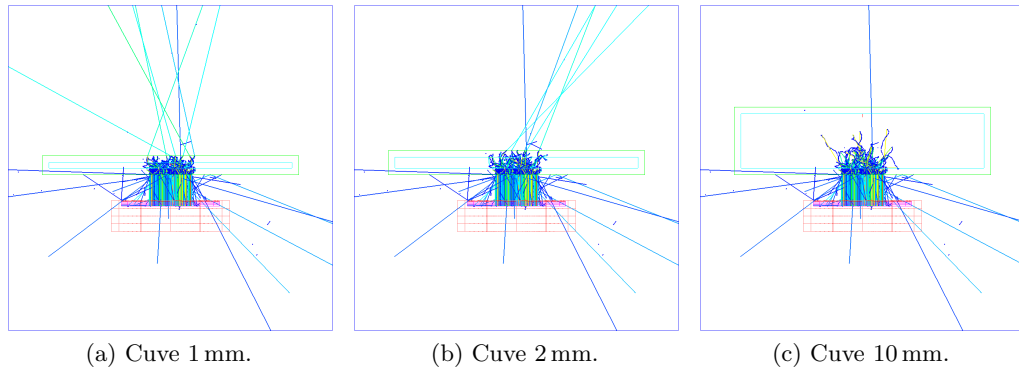


FIGURE 8.11 – Vues projetées selon l'axe x des géométries des cuvettes spectrométriques de 1 mm, 2 mm, 10 mm et traces des électrons. La coloration des traces est fonction de leur énergie.

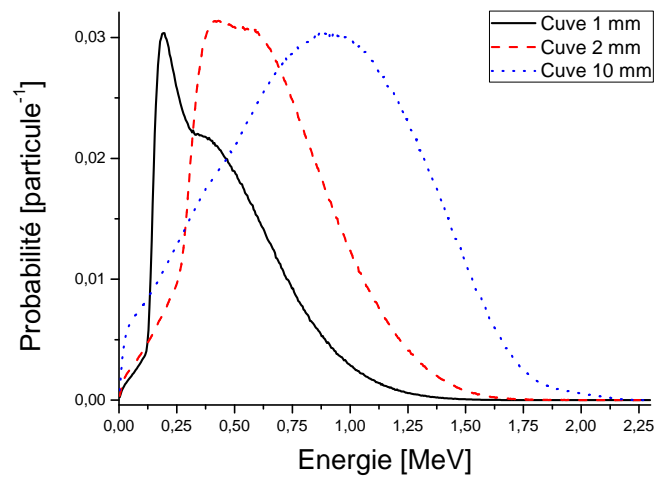


FIGURE 8.12 – Simulations avec le code PENELOPE de l'énergie déposée par les électrons d'une source β $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ dans les cuvettes de 1 mm, 2 mm et 10 mm.

Les valeurs de dépôt d'énergie dans les différentes géométries de cuve sont synthétisées dans le tableau 8.3.

Comme précédemment, l'énergie déposée par chaque particule dans l'ensemble du scintillateur et *a fortiori* dans la zone excitée reste faible, à quoi s'ajoute toujours la faible probabilité d'interaction.

8.2.2.2 Mesures de scintillation avec un émetteur bêta

Mesuré avec le banc de caractérisation décrit précédemment (chaîne MAESTRO), le spectre de l'énergie déposée dans le scintillateur par la source bêta est tracé en figure 8.13.

Comme il peut être constaté, le spectre expérimental obtenu avec une cuve de 10 mm est similaire, dans sa partie à haute énergie, au spectre de la simulation de la

	Energie moyenne déposée [keV]		
	Scintillateur	Silice	Porte-source
1 mm	14	149	5,2
2 mm	22	142	5,2
10 mm	33	135	5,2

TABLE 8.3 – Dépôts d'énergie simulés par PENELOPE dans un scintillateur liquide exposé à une source de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$. Les énergies sont indiquées par particule source.

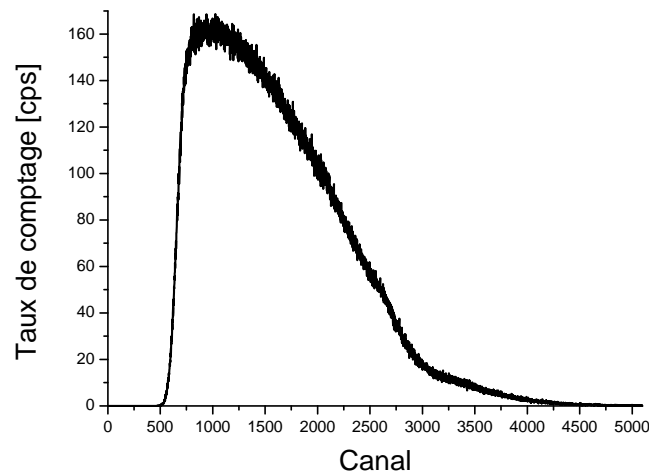


FIGURE 8.13 – Distribution en énergie mesurée avec MAESTRO de la cuve de 10 mm exposée à la source $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$.

même cuve ; ce qui est en accord avec la coupure énergétique élevée que nous avons dû imposer vers le canal n° 500 du fait de l'activité de la source. L'épaule à haute énergie (vers le canal n° 3000) est lui aussi cohérent avec les électrons passant sur les côtés de la cuve interagissant directement avec la couche photosensible (biakali) du photomultiplicateur (cf. figure 8.6). Nous estimerons donc les simulations des électrons dans les scintillateurs fiables.

Chapitre 9

Suivi des émissions optiquement amplifiées en présence de sources de rayonnements ionisants

Sommaire

9.1 Émission stimulée et émission laser en présence de RI	138
9.1.1 Émission laser dans un scintillateur en présence d'un émetteur α	138
9.1.2 Émission laser dans un scintillateur en présence d'un émetteur β	141
9.2 Émission stimulée et irradiation avec faisceau d'e⁻ (ELYSE)	142
9.2.1 Description de l'expérience ELYSE	142
9.2.2 Résultats des expériences optiques sur ELYSE	148
9.2.2.1 Comportement de l'émission des échantillons excités à 390 nm	148
9.2.2.2 Comportement de l'émission des échantillons excités à 260 nm	153
9.2.2.3 Irradiation avec un faisceau d'électrons photodéclenché	154
Conclusion	161

Malgré les faibles dépôts d'énergie obtenus à partir des simulations présentées au chapitre précédent, nous avons souhaité vérifier si un effet des rayonnements ionisants pouvait être observé sur l'émission des scintillateurs dans un régime d'émission laser. Nous avons utilisé pour cela le dispositif présenté en section 7.1 pour induire et caractériser l'émission laser des scintillateurs.

9.1 Émission stimulée et émission laser en présence de rayonnements ionisants

N'ayant rencontré aucune étude portant sur l'interaction *non destructrice* des rayonnements ionisants avec les phénomènes liés à l'émission laser, nous avons toute liberté quant aux hypothèses, en amont des tests expérimentaux, sur ce qui pourrait se passer lors d'un tel événement.

La première hypothèse est fondée sur l'interaction entre le champ coulombien généré par chaque RI, et le milieu des scintillateurs. La perturbation du réseau induit optiquement pourrait alors entraîner une modification de l'émission laser. Rappelons que puisque l'onde laser est une onde amplifiée, une faible variation à son origine, entraîne d'importants effets sur l'émission finale. En travaillant en régime laser, une spectrométrie des particules traversant le réseau de BRAGG pourrait alors être envisagée. Aussi, en travaillant légèrement au-dessus du seuil d'émission DFB, il serait possible d'observer une disparition complète ou un renforcement de cette émission, permettant alors un comptage.

La seconde hypothèse porte sur la population des niveaux énergétiques. Bien que peu probable, nous avons tout de même conservé cette hypothèse pour le cas où c'est une amplification du signal qui serait apparue. L'idée sous-jacente est qu'une modification de la population du niveau S_1 (cf. chapitre 2) pourrait affecter le seuil laser. Par exemple, en abaissant le seuil, à excitation constante, le signal émis par l'échantillon lors d'un événement positif serait alors plus intense.

C'est afin de maximiser la probabilité d'observer des effets liés au champs coulombien pour lesquels un dépôt énergétique local le plus élevé possible est nécessaire, qu'il a été choisi de travailler avec des sources alpha et d'électrons.

9.1.1 Émission laser dans un scintillateur en présence d'un émetteur alpha

Disposant des sources d'Américium-241, ce sont celles-ci que nous avons utilisées dans un premier temps pour les mesures de l'émission laser dans le scintillateur en présence du radionucléide.

La figure 9.1 représente les spectres d'émission DFB à conditions expérimentales identiques émis par les deux échantillons d'UGAB dans lesquels de l'Américium-241 a été incorporé. On peut constater sur ces spectres un décalage en longueur d'onde du pic DFB entre l'échantillon contenant 100 Bq et celui en contenant 10 kBq, bien que l'angle d'incidence des faisceaux structurants, et donc que la période du réseaux, aient été constants.

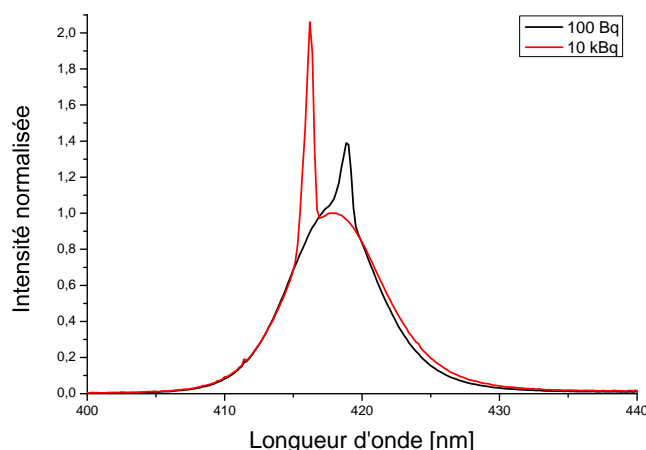


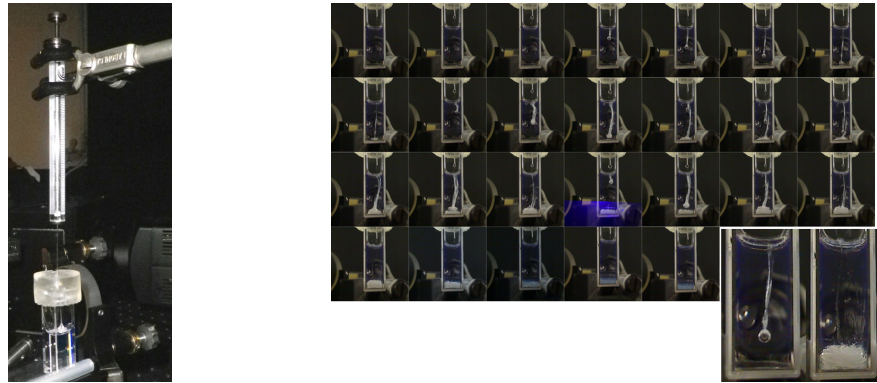
FIGURE 9.1 – Spectres des échantillons d’UGAB contenant 10^4 Bq (pic de gauche) et 100 Bq (pic de droite) de ^{241}Am en régime d’émission laser.

Les échantillons de ^{241}Am ont été préparés à partir d’une solution mère aqueuse, de concentration $10\text{ kBq} \cdot \text{g}^{-1}$, avec du nitrate d’euporium (entraîneur). Cette technique présente le défaut qu’à une activité totale donnée, correspond un volume d’eau ajouté au scintillateur. Cet ajout d’eau, en modifiant l’indice de réfraction de la solution scintillante, tous les autres paramètres restant constants, modifiera la longueur d’onde d’émission laser, expliquant ainsi le décalage spectral du pic laser observé.

Afin de quantifier cet impact, une expérience a été montée au cours de laquelle devait être suivie l’évolution de la longueur d’onde de l’émission laser, en fonction de la quantité d’eau ajoutée. Visible en figure 9.2a, le montage est constitué d’une seringue microlitrique qui permet d’injecter de l’eau déminéralisée goutte-à-goutte dans l’UGAB en régime d’émission laser. Un bouchon placé à l’entrée de la cuve agit comme un septum et permet de stabiliser mécaniquement le dispositif durant l’injection. Afin de déporter le suivi de l’injection, une caméra fut mise en place dans l’axe opposé à la lentille de collecte de l’émission laser.

La figure 9.2b est une planche contact constituée de captures de la vidéo enregistrée durant l’injection. Les volutes visibles sur ces clichés révèlent la mauvaise miscibilité de l’eau avec le scintillateur et ce, malgré les agents surfactants qui le composent. Comme l’influence de la position de l’échantillon sur la mesure est grande (calcul détaillé en annexe D) et qu’il n’est pas possible de garantir un repositionnement à l’identique de l’échantillon après une éventuelle agitation manuelle de la cuve, cette solution ne peut être envisagée pour homogénéiser le mélange.

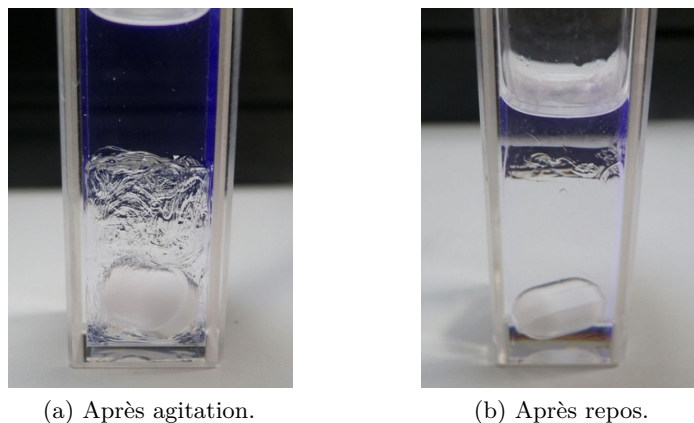
Pour palier le problème de l’homogénéisation du mélange durant l’injection, nous avons placé un agitateur magnétique dans la cuve ayant déjà reçu les $250\ \mu\text{L}$ d’eau. Le résultat après agitation et après un temps de repos de quelques heures, est visible en figure 9.3. Les volutes clairement visibles en 9.3a sont dus à la différence d’indice



(a) Photographie de la seringue micro-litrique plantée dans le bouchon polymère souple.

(b) Clichés pris durant et après l'injection, goutte à goutte de l'eau. Les deux dernières vignettes sont des versions agrandies prises, à l'injection de la première goutte, et quelques minutes après la fin de l'injection.

FIGURE 9.2 – Photographies du montage d'injection de 250 μL d'eau dans de l'UGAB, contenu dans une cuve spectrométrique de 10 mm.



(a) Après agitation.

(b) Après repos.

FIGURE 9.3 – Photographies d'un échantillon d'UGAB auquel a été ajouté 250 μL d'eau puis a été agité à l'aide d'un agitateur magnétique que l'on voit au fond de la cuve spectrométrique.

de réfraction entre l'eau et l'UGAB, que l'on perçoit encore à la limite des phases en 9.3b. Cette expérience montre l'impossibilité d'homogénéiser le mélange avec les équipements disponibles sans retirer l'échantillon de son support (agitation à la main), du fait de la haute viscosité du scintillateur, haute viscosité déjà évoquée durant les études des propriétés optiques (cf. section 7.3.2).

Comme il n'est pas possible de garantir un repositionnement à l'identique de l'échantillon après agitation, la quantification de l'influence de l'ajout d'eau sur l'émission laser n'a pu être réalisée. Ainsi, dans l'impossibilité de dissocier l'effet sur l'émission

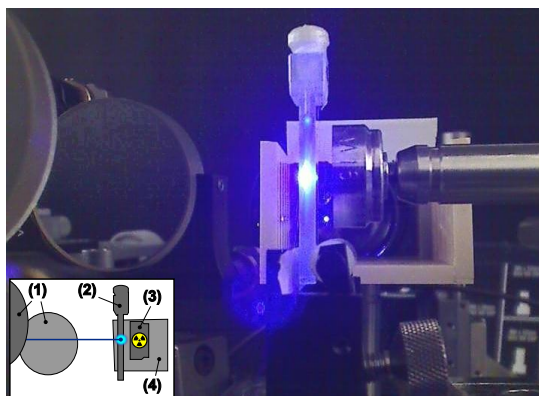


FIGURE 9.4 – Cliché du montage mis en place pour combiner l'excitation laser à l'irradiation avec la source $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$.

Légende : (1) Miroirs en contrarotation pour la structuration, (2) cuve de spectrométrie contenant le scintillateur, (3) source $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ et (4) densités optiques placées en amont de la fibre de collection.

laser DFB dû à la matrice, de l'éventuel effet des RI émis par le radionucléide, cette étude n'a pu être poursuivie avec ces échantillons.

L'étude avec des rayonnements α aurait pu être relancée avec des sources dont la solution mère serait à base de solvants permettant l'ajout d'eau avec l'UGAB sans séparation de phase (*e.g.* extraction du radionucléide par de l'HDEHP*). Nous avons toutefois choisi une autre voie, présentant moins de risques de perturbation de l'émission laser : celle des sources externes.

9.1.2 Émission laser dans un scintillateur en présence d'un émetteur bêta

L'utilisation d'une source externe offre la possibilité d'exposer ou non le scintillateur liquide dans la cuve spectrométrique, fixe, à une source radioactive ; et ce, sans modifier d'autres paramètres expérimentaux (*e.g.* position de la cuve) que la présence ou non de rayonnements ionisants. La source choisie pour réaliser cette expérience est la source Strontium-90/Yttrium-90 ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$) décrite en section 8.2.2.

Le cliché présenté en figure 9.4 est une capture de l'image renvoyée par une caméra positionnée sur le côté de l'expérience. Ce contrôle en temps réel déporté permet de positionner la source radioactive au plus près de la face arrière de la cuve (par rapport à la propagation du faisceau), sans s'exposer inutilement aux RI ou au laser.

Le dispositif est complété par un axe de rotation qui permet dans un premier temps de maintenir la source loin de l'échantillon et de l'écranter complètement (dans un pot

*Acide di-2-(éthylhexyl)phosphorique.

en Plomb). Il permet aussi, dans un second temps de positionner la source de façon à la fois reproductible et proche de la cuve, sans risquer de la toucher.

Les mesures réalisées afin d'observer un éventuel effet des RI sur l'émission DFB ont consisté à suivre l'intensité de l'émission laser, du continuum d'émission stimulée et l'indicateur DFB/SE lorsque la source $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ est placée à proximité, ou éloignée de l'échantillon et écrantée dans un pot en Plomb. Les résultats tracés en figure 9.5c montrent les séries de spectres mesurés légèrement au-dessus du seuil d'émission laser (faisceau 355 nm atténué de 86 %), pour des pics d'émission DFB situés à basse longueur d'onde et à haute longueur d'onde, ainsi que le tracé de l'évolution des indicateurs dans le temps (pour chaque série de cinquante accumulations). Ces tracés n'indiquent aucune variation significative, que ce soit en longueur d'onde (figures 9.5a et 9.5b) ou sur les indicateurs extraits de la figure 9.5b (figure 9.5c) lorsque la source $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ est absente (encadrés rouges) ou présente (encadrés verts).

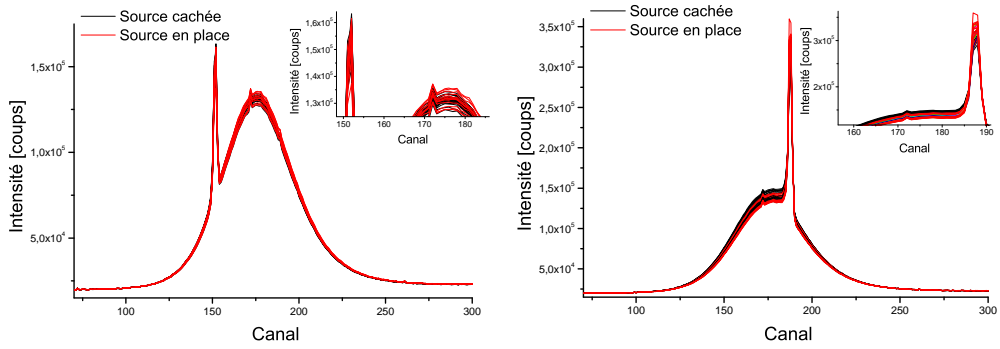
L'absence de réponse visible de l'émission DFB avec la source $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ est problématique car si l'émission DFB est très sensible à une quelconque modification de l'environnement où elle est générée, nous pouvons estimer que les rayonnements ionisants n'apportent pas une contribution ou perturbation suffisante pour franchir ce seuil. Les problèmes de synchronisation des occurrences des interactions RI et laser, la faible énergie des RI et l'activité restreinte des sources sont les trois éléments limitants de l'expérience que nous venons de présenter. C'est pourquoi il a été décidé d'utiliser une source de rayonnements ionisants à la fois plus intense et plus énergétique, qui est l'objet de notre dernière étude que nous présentons maintenant.

9.2 Émission stimulée et irradiation avec le faisceau d'électrons d'ELYSE

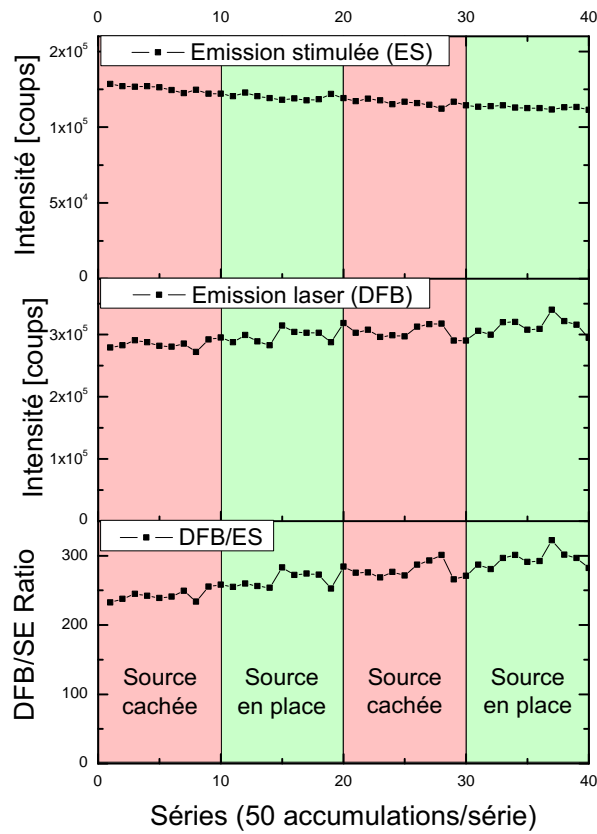
Nous présentons maintenant la dernière série d'expériences réalisées sur un accélérateur d'électrons synchronisé avec des faisceaux laser. Cet équipement permet de générer des paquets d'électrons brefs et intenses, et de faire coïncider leur arrivée dans les scintillateurs avec des impulsions laser qui exciteront optiquement ces derniers.

9.2.1 Description de l'expérience ELYSE

Conçu et réalisé par le Laboratoire de l'Accélérateur Linéaire (LAL), le centre ELYSE situé dans les locaux du Laboratoire de Chimie Physique (LCP) de l'université PARIS-SUD (XI, ORSAY) abrite un accélérateur d'électrons photodéclenché par un faisceau laser femtoseconde. Outre le fait de disposer d'un faisceau d'électrons dont la zone d'interaction est maîtrisée, et la possibilité d'en contrôler l'énergie, cet équipement



(a) Spectres des 40 séries de l'émission DFB à basse longueur d'onde. (b) Spectres des 40 séries de l'émission DFB à haute longueur d'onde.



(c) Évolution dans le temps des indicateurs extraits de la figure 9.5b.

FIGURE 9.5 – Mesures consécutives de l'émission d'une cuve d'UGAB alternativement cachée puis exposée à la source ⁹⁰Sr/⁹⁰Y. Fréquence de tir laser de 5 Hz.

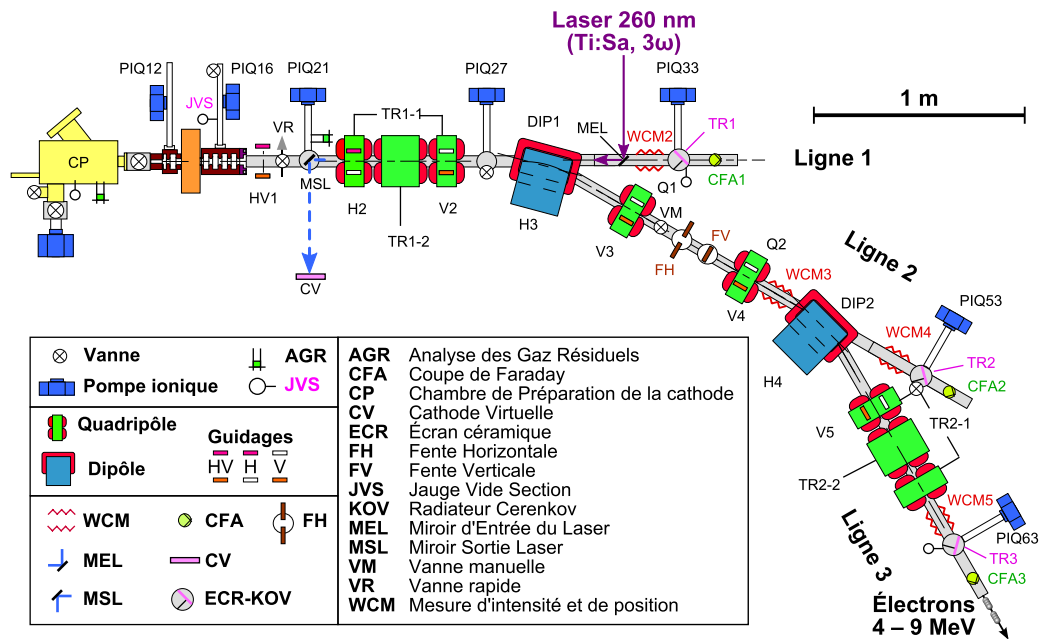


FIGURE 9.6 – Schéma des éléments présents sur la ligne ELYSE.

permet, grâce à une ligne à retard, de synchroniser l'arrivée dans l'échantillon des quelques 10^{10} électrons de l'accélérateur* avec celle des photons d'excitation.

Présentée dans les travaux de BELLONI et collaborateurs [278, 279], la cellule radiolyse où se trouve l'accélérateur est illustrée en figure 9.6.

Le faisceau servant au photodéclenchement est issu d'un laser Titane:Saphir (Ti:Saphir) de longueur d'onde fondamentale $\omega_0 = 780 \text{ nm}$. À son arrivée dans la salle de l'accélérateur, le faisceau délivre des impulsions de 0,8 mJ (mesurés) en 100 fs et peuvent être cadencées jusqu'à 100 Hz [280]. Il y est alors triplé en fréquence (TP-1A fs Tripler, UNIWAVE TECHNOLOGIES) dont le principe est illustré en figure 9.7. À l'intérieur de ce dispositif, un jeu de miroirs dichroïques permet d'extraire les composantes à la fréquence fondamentale et doublée non converties par les cristaux.

Le faisceau triplé en fréquence (260 nm) sert au photodéclenchement de l'accélérateur par effet photoélectrique. La production très rapide d'électrons est obtenue en irradiant un alliage de tellurure de césium (Cs_2Te), situé à l'intérieur de l'accélérateur. Les électrons générés sont dans un premier temps accélérés pour atteindre 3 MeV, qu'une seconde cavité permet ensuite de porter à une énergie supérieure. Théoriquement réglable entre 4 MeV et 9 MeV (valeur plafond pour éviter d'engendrer de la photofission *a priori*), l'accélérateur est toutefois conçu pour fonctionner à énergie maximale.

*Le nombre de charge est estimé à partir des 6 nC – 7 nC typiquement mesurés par une cage de FARADAY intégrée à chaque ligne de l'accélérateur.

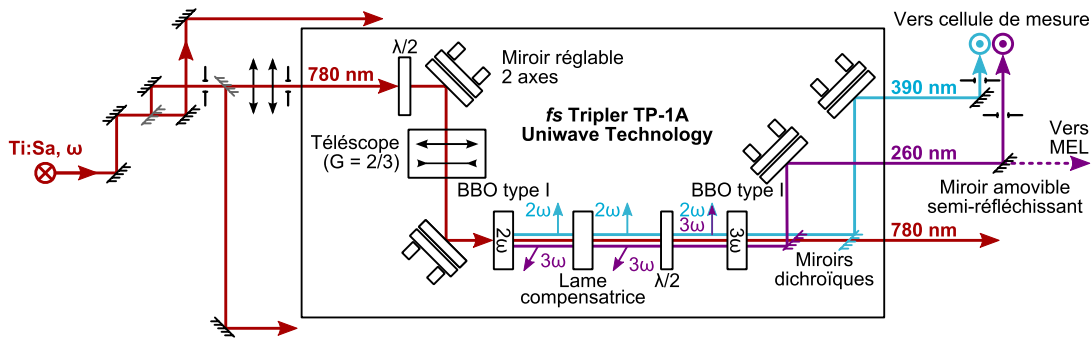


FIGURE 9.7 – Schéma de principe du tripleur de longueur d'onde TP-1A *fs Tripler* (UNIWAIVE TECHNOLOGIES).

La mesure du profil temporel des paquets d'électrons peut être réalisé, soit par la lumière issue d'un effet ČERENKOV, soit par un cristal de tellure de zinc (ZnTe). Dans le premier cas, le rayonnement ČERENKOV est produit par le passage des électrons à travers une lame de saphir ; dans le second cas, le passage des électrons à proximité du cristal génère un champ électrique térahertz suffisamment intense pour y induire une biréfringence et changer la polarisation d'un faisceau le traversant.

Située dans la cellule de mesure, au bout de la ligne n° 3 de l'accélérateur (en bas à droite du schéma de la figure 9.6), une ligne à retard permet de synchroniser l'arrivée des faisceaux doublé et triplé avec l'arrivée des électrons dans les échantillons. La lumière émise par les échantillons est collectée et envoyée vers la salle de commande, séparée de celle de l'accélérateur, pour acquisition.

À l'origine, les lignes d'excitation et de collecte suivaient des trajectoires anti-parallèles, obligeant la lumière émise par les échantillons à passer au travers des miroirs d'excitation (collection de la lumière en réflexion). Toutefois, l'émission de nos échantillons est telle qu'une portion non négligeable du spectre (en deçà de 430 nm) était absorbée par les miroirs. Afin d'éviter cela, les miroirs ont été déplacés et les lentilles de focalisation ajustées tel que schématisé dans l'encadré de la figure 9.8.

La cinétique de l'émission des échantillons est mesurée par une *caméra à balayage de fente* (*streak camera*) dont le principe est schématisé en figure 9.9. Après avoir passé un spectrographe à champ plan (250IS, BRUKER), les différentes composantes de la lumière émise par l'échantillon entrent dans la caméra à balayage de fente (C7700-01, Hamamatsu). Après un passage par une fente et un système de lentilles, les photons sont focalisés sur la photocathode où ils sont convertis en électrons. Ces derniers sont alors accélérés par une grille *ad hoc* puis, défléchis par des électrodes de balayage, ils sont ensuite multipliés par une galette de microcanaux (MCP*). Les électrons, multipliés, atteignent alors un écran phosphorescent dont la lumière est numérisée par une caméra (ORCAII-ER, C4742-98-24ER, HAMAMATSU).

*MCP, de l'anglais *microchannel plate*.

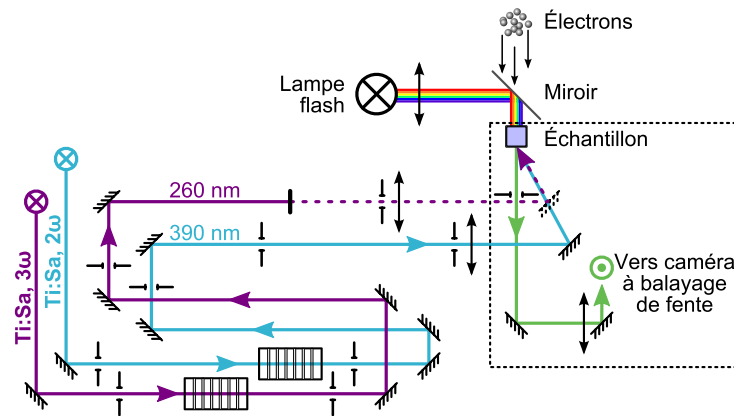


FIGURE 9.8 – Schéma des lignes optiques et électronique au bout de la ligne n° 3 (en bas à droite du schéma de la figure 9.6), permettant l’excitation et la mesure de la réponse des échantillons. Les faisceaux doublé et triplé ont, avant l’échantillon, des énergies par impulsion de 170 μ J et 75 μ J, respectivement. Les blocs situés sur les lignes, en bas du schéma sont les emplacements du porte-DO sur lequel peuvent être disposés des densités optiques pour modifier l’intensité des faisceaux.

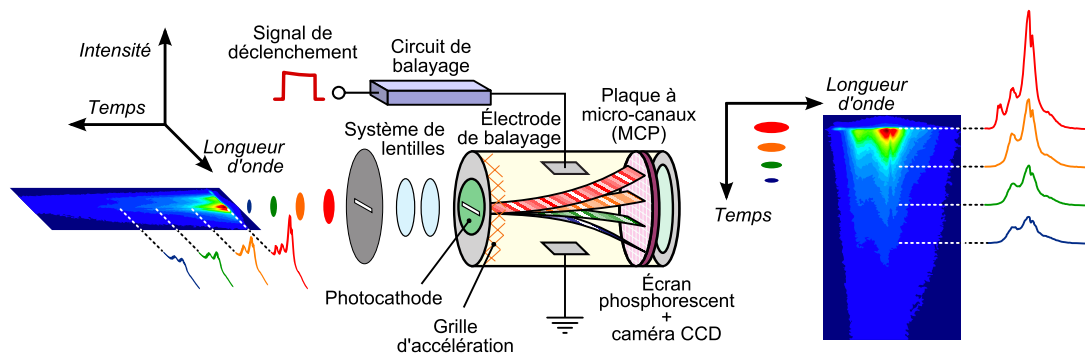


FIGURE 9.9 – Principe de fonctionnement d’une caméra à balayage de fente (*streak camera*). Adapté de *Guide to streak cameras* de HAMAMATSU [281].

Le déclenchement de la mesure peut être réalisé *via* le signal issu du *klystron* de l’accélérateur. Source de *gigue* (*jitter*), cette synchronisation, dite « machine », ne peut être utilisée que pour des temps longs de mesure (> 50 ns). Pour les temps de mesure courts, c’est la synchronisation dite « laser » qui est utilisée. Ce signal est issu d’une photodiode placée derrière un miroir, partiellement réfléchissant, situé à l’entrée de la salle radiolyse.

Les images enregistrées par la caméra à balayage de fente sont des matrices à deux dimensions, dont l’abscisse correspond aux longueurs d’onde, l’ordonnée au temps, et la troisième dimension (visible en figure 9.10a) donne l’intensité de chaque composante spectrale pour les différents temps.

À partir de la projection bidimensionnelle du spectre d’émission en fonction du temps, il est possible d’extraire les profils du comportement de l’émission (figure 9.10b).

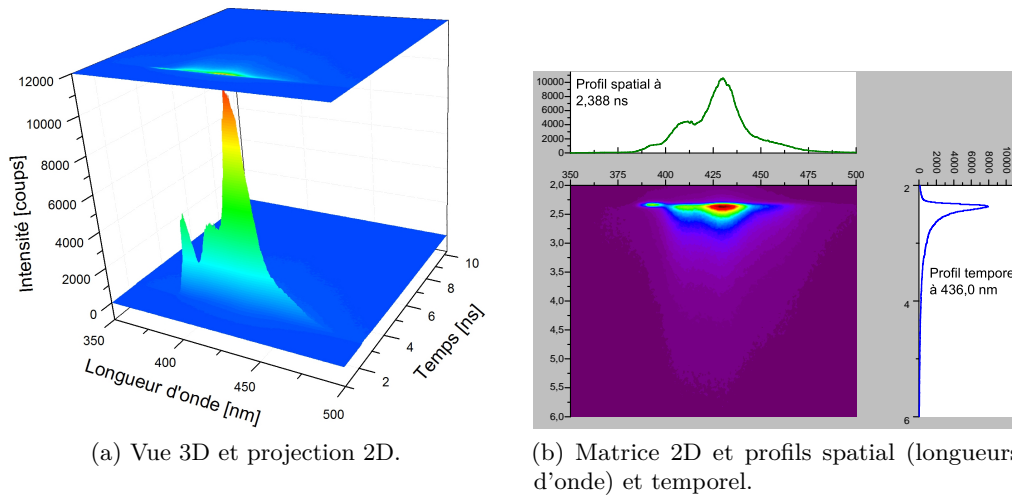


FIGURE 9.10 – Matrices du spectre de l'émission et profils associés d'un échantillon de PSFC excité à 390 nm ($E_{exc} \simeq 175 \mu\text{J}$), mesuré avec la caméra à balayage de fente.

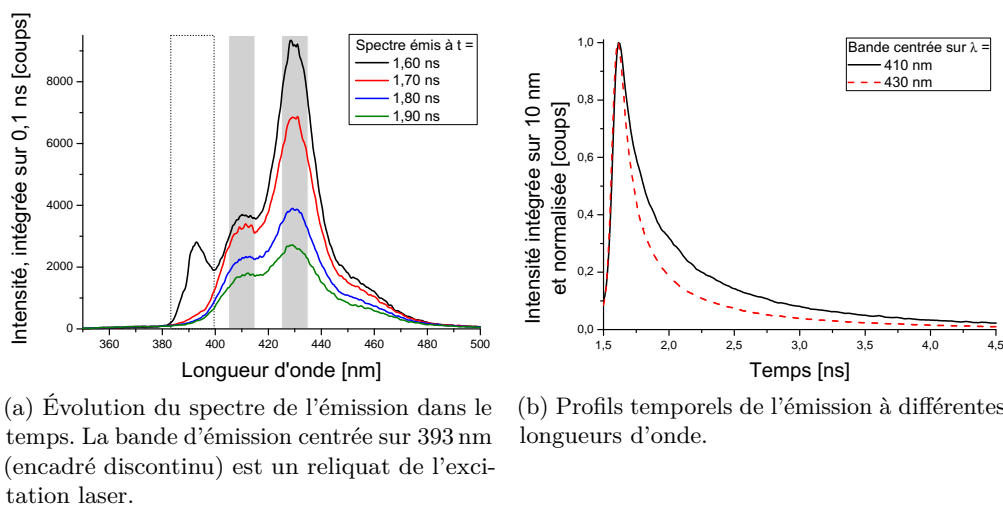


FIGURE 9.11 – Profils spatiaux et temporels associés à la matrice de la figure 9.10 (échantillon de PSFC excité à 390 nm, $E_{exc} \simeq 175 \mu\text{J}$).

Chaque acquisition étant peu intense, les matrices présentées sont des moyennes réalisées sur au moins 200 tirs, toujours excités avec un taux de répétition de 5 Hz. Malgré cela certains signaux présentent un rapport signal à bruit élevé. Afin d'améliorer la lisibilité des graphiques, sans pour autant corrompre la validité des résultats, nous avons choisi le plus souvent d'intégrer les données sur des gammes de longueurs d'onde ou de temps les plus restreintes possibles. Ces intégrations nous permettent alors d'obtenir :

Les profils spatiaux (spectres en longueur d'onde) de l'émission, comme c'est le cas en figure 9.11a. Les spectres ont été enregistrés pendant un intervalle de 100 ps centré à un temps donné.

Les profils temporels comme en figure 9.11b. Pour ce graphique, c'est la variation au cours du temps de l'intensité de deux bandes d'émission larges de 10 nm centrées sur les longueurs d'onde de 410 nm et 430 nm qui est représentée.

Les spectres utilisés pour illustrer ces propos ont été obtenus avec le PSFC excité à 390 nm.

9.2.2 Résultats des expériences optiques sur ELYSE

Les longueurs d'onde des fréquences doublée et triplée du faisceau fondamental, à 390 nm et 260 nm correspondant respectivement au bord de la bande d'absorption du second fluorophore et à l'absorption du solvant. Nous avons déjà validé la possibilité d'atteindre le régime d'émission stimulée avec différents scintillateurs au chapitre 5 et l'intensité des faisceaux disponibles dans la cellule radiolyse est supérieure aux intensités utilisées précédemment. Cependant, les longueurs d'onde d'excitation exploitables et le schéma de collecte de la lumière émise par les échantillons (en configuration de réflexion) ne garantissent pas de pouvoir observer l'émission stimulée. Vérifier la possibilité d'étudier ce phénomène a donc constitué la première étape de nos travaux avec ce nouvel équipement. Les mesures ont dans un premier temps été réalisées avec une longueur d'onde d'excitation de 390 nm et reproduites ensuite avec une longueur d'onde de 260 nm.

Les valeurs de l'excitation ne seront pas indiquées en terme de densité d'énergie mais seulement en énergie, le diamètre du faisceau d'excitation étant trop fin pour être mesuré avec confiance. Malgré cela, une observation que nous pouvons faire est que l'énergie est légèrement supérieure ici, et la durée de l'impulsion beaucoup plus brève : de 30 ps nous passons ici à 100 fs. Aussi, la focalisation est beaucoup plus importante que la ligne d'excitation utilisée auparavant : d'une ligne de 2,5 mm × 0,27 mm, nous focalisons désormais en un spot de diamètre inférieur à $(0,15 \pm 0,05)$ mm. Ces faits allant dans le même sens, nous pouvons affirmer sans doute possible que la fluence disponible ici est bien plus élevée que celle disponible dans les expériences du chapitre 7.

9.2.2.1 Comportement de l'émission des échantillons excités à 390 nm

Afin d'étudier le comportement de l'émission en fonction de l'intensité d'excitation, il a été envisagé de reprendre l'atténuateur variable utilisé précédemment. Mais compte tenu de la haute fluence des faisceaux d'excitation et pour éviter d'endommager le polariseur, ce dispositif a été remplacé par des densités optiques (filtres neutres absorbants, FS-3, NEWPORT).

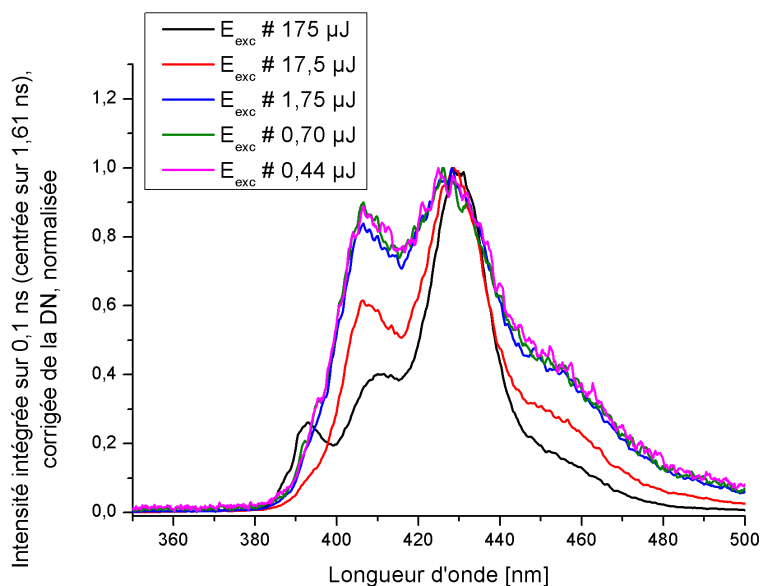


FIGURE 9.12 – Spectres de l’émission du PSFC, intégrés sur la même plage temporelle, à différentes énergies d’excitation ($\lambda_{\text{exc}} = 390 \text{ nm}$). Le médaillon représente le tracé de l’intensité de l’émission à 430 nm *en échelle semi-logarithmique* en fonction de l’énergie d’excitation.

Sur la figure 9.12 sont tracés les spectres de l’émission en fonction de l’intensité de l’excitation obtenus en interposant des densités optiques en amont de l’échantillon (placées dans les porte-DO en bas de la figure 9.8).

Nous observons qu’à mesure qu’augmente l’intensité de l’excitation, ces spectres présentent un affinement et une augmentation de l’intensité de la bande d’émission centrée sur 430 nm, par rapport aux autres bandes à 410 nm et 460 nm. Ce comportement est similaire à celui constaté lors de l’étude réalisée au chapitre 7.3 montrant l’amplification à la même longueur d’onde du spectre du PSFC (cf. figure 5.5). Couplé à la rupture de linéarité entre l’énergie incidente et celle émise, visible dans le médaillon (à 17,5 μJ), ce phénomène indique que le régime d’émission stimulée est atteint.

Il est à noter que pour les émissions très fortement atténuées en amont de l’échantillon ($H_e \leq 1,75 \mu\text{J}$), réaliser une moyenne sur 700 tirs reste insuffisant. Pallier ce problème en augmentant le nombre de matrices moyennées n’apporte guère d’amélioration. Toutefois, réaliser plusieurs séries de mesures, qui ont ensuite été moyennées, nous a permis d’améliorer la qualité des matrices spatio-temporelles.

Bien que le régime d’émission stimulée soit franchi, on peut observer que la bande d’émission stimulée n’est pas aussi marquée que dans le cas des expériences menées avec le laser Nd³⁺:YAG. Les causes les plus probables de ce fait sont, d’une part la configuration de l’excitation, et d’autre part celle de la collecte de l’émission totale. En effet, dans la configuration précédente, l’excitation était focalisée sur une pseudo-ligne

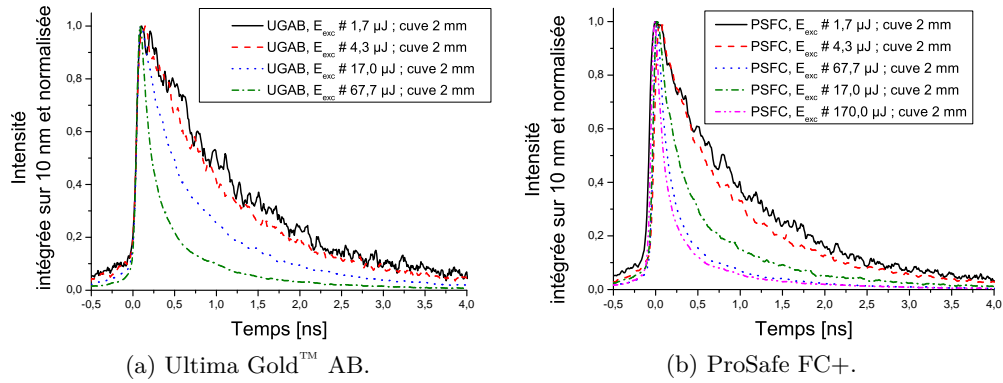


FIGURE 9.13 – Profils temporels de l'émission de la bande centrée à 430 nm, par les scintillateurs ProSafe FC+ et Ultima Gold™ AB, à différentes énergies d'excitation ($\lambda_{\text{exc}} = 390 \text{ nm}$).

et la collecte faite *dans l'axe* de celle-ci. Cette configuration de l'excitation favorisait un guidage de l'émission tel que la longueur d'interaction avec le milieu excité était bien plus grande tout en limitant la perte d'énergie dans les ondes se propageant perpendiculairement à l'axe de la ligne (largeur du milieu à gain transverse plus faible) ; ce qui n'est pas le cas ici avec une excitation ponctuelle. Le dernier point, et non des moindres, est que l'efficacité de l'absorption est plus faible, du fait que l'excitation à 390 nm se situe à la limite supérieure de la bande d'absorption.

Afin d'étudier la cinétique de l'émission, les profils temporels des bandes d'émissions centrées à 430 nm de l'UGAB et du PSFC ont été tracés en figure 9.13 pour différentes intensités d'excitation à $\lambda_{\text{exc}} = 390 \text{ nm}$. La figure montre une augmentation de la vitesse du déclin de l'émission à mesure que l'énergie d'excitation augmente.

Nous avons ensuite interpolé les déclins de l'émission des échantillons de PSFC, ainsi que ceux d'UGAB, excités à 390 nm, avec une courbe mono- ou bi-exponentielle (équation (9.1)).

$$y = y_0 + A_1 e^{-t/t_1} + A_2 e^{-t/t_2}. \quad (9.1)$$

Nota bene : Le nombre d'exponentielles utilisé pour chaque interpolation a toujours été restreint au minimum nécessaire pour interpoler correctement les données.

À partir des valeurs des paramètres temporels extraits des interpolations, reportées sur le graphique en figure 9.14, nous observons une tendance nette et quasi identique dans l'évolution des constantes de décroissance des deux scintillateurs.

Nous constatons qu'aux faibles énergies d'excitation, le déclin est caractérisé par une constante de temps unique de l'ordre de la nanoseconde légèrement inférieure aux valeurs disponibles dans la littérature [19, section 8.I.C.1]. Valeur qui fluctue autour de 1140 ps aux faibles énergies d'excitation et diminue ensuite à mesure que l'énergie augmente. Si l'on se concentre sur l'évolution du déclin du PSFC, nous constatons

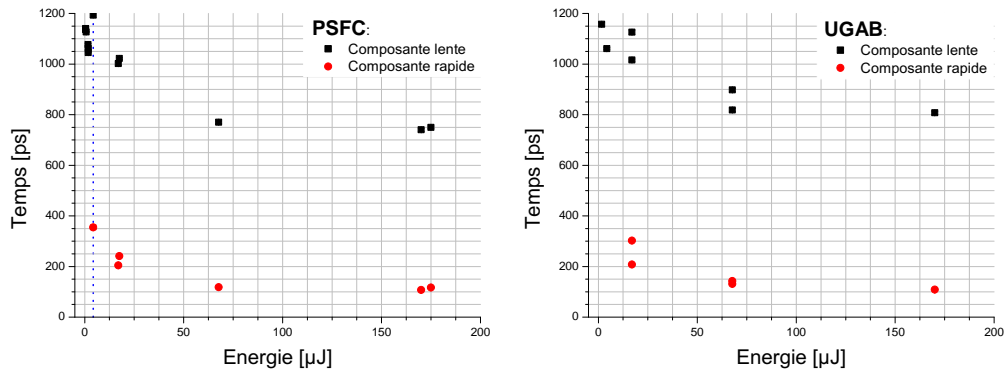


FIGURE 9.14 – Évolution des valeurs des constantes de décroissance en fonction de l'énergie du faisceau d'excitation ($\lambda_{\text{exc}} = 390 \text{ nm}$).

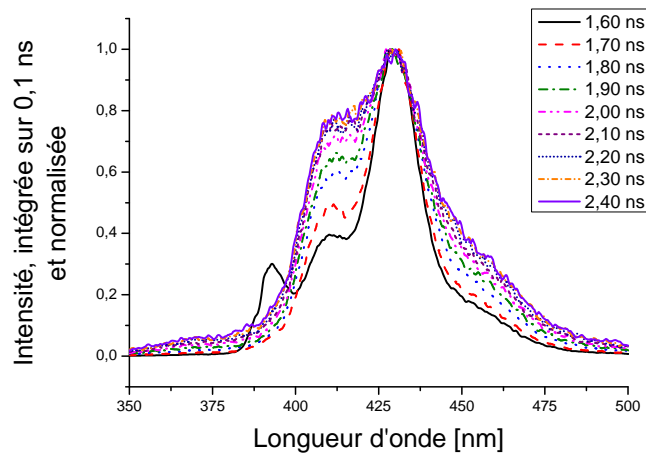


FIGURE 9.15 – Profils spectraux à différents instants de l'émission du PSFC. La bande d'émission centrée sur 393 nm visible sur le spectre enregistré à 1,60 ns est un reliquat de l'excitation laser.

qu'à partir de 4,3 μJ (indiqué par le trait vertical discontinu sur la figure 9.14), une seconde composante de décroissance exponentielle, dix fois plus rapide, apparaît. Les valeurs des constantes de déclin diminuent ensuite avec l'augmentation de l'énergie d'excitation ; jusqu'à se stabiliser autour de 750 ps et 115 ps.

En adossant ce comportement à la valeur, approximative, de seuil obtenue grâce à la méthode de la rupture de la linéarité (cf. figure 9.13b), nous pouvons confirmer la présence de l'émission stimulée qui se superpose à la fluorescence, tout en quantifiant la cinétique de celles-ci.

L'apparition d'une seconde constante de décroissance plus rapide révélant le déclenchement de l'émission stimulée se traduit également sur l'évolution de la forme des spectres de l'émission au cours du temps, détaillés pour l'émission du PSFC excité à 170 μJ en figure 9.15.

On peut distinguer sur cette figure que le spectre d'émission stimulée présent aux temps courts suivant l'excitation laser laisse progressivement place, dans les temps longs, à un spectre dont la forme est caractéristique de la fluorescence. Ceci confirme que cette configuration n'est pas optimisée pour induire et collecter l'émission stimulée. Néanmoins, les pertes optiques peuvent être mises à profit pour observer l'influence du régime d'émission sur l'interaction du scintillateur avec le faisceau d'électrons. En faisant coïncider dans le temps l'arrivée d'un *bunch* d'électrons avec l'occurrence de l'émission stimulée puis en décalant cette arrivée dans le temps pour la faire correspondre avec la fluorescence de l'échantillon, nous pourrions observer l'interaction des RI sur les processus photophysiques alors en jeu.

Utiliser le terme de constante de décroissance, pour les paramètres extraits des interpolations des déclinés obtenus avec une caméra à balayage de fente (CBF), est sujet à caution. C'est pourquoi nous reprenons maintenant les concepts développés par NORDLUND dans *Topics in Fluorescence Spectroscopy* [282] pour appuyer notre choix. Auparavant principaux inconvénients reprochés aux CBF, les nonlinéarités (en temps et intensité) et la plage temporelle peu étendue, ont depuis été considérablement réduits voire gommés. La technique privilégiée pour déterminer les durées de vies caractéristiques de fluorescence est le comptage de photon unique corrélé en temps (TCSPC*), pour lequel la statistique du comptage, poissonnienne, permet une pondération statistique en \sqrt{N} de chaque canal de N coups. *A contrario*, la pondération des données issues d'une CBF dépend de l'ensemble des composantes du système et en particulier du gain ; étude qui est rarement réalisée. Ceci ne veut toutefois pas dire qu'aucune interpolation ne peut être faite, mais que la précision associée aux paramètres de l'interpolation sera limitée. Au vu de la qualité des interpolations présentées au paragraphe précédent il apparaît que les paramètres sont déterminés avec une incertitude plus que satisfaisante (cf. les barres d'erreur confondues avec les valeurs en figure 9.14). Enfin, les valeurs des constantes de temps se situent autour de la centaine de picosecondes et de la nanoseconde. Ces temps, comparativement longs par rapport à la durée de l'excitation laser (100 fs), font que nous sommes dans une gamme temporelle dite des temps intermédiaires. Cette plage nécessite des corrections des mesures prises avec des CBF, de l'ordre de la picoseconde, et par conséquent négligeables au vu des constantes de temps à corriger.

À partir de ces considérations, nous estimons donc que les paramètres extraits des interpolations peuvent, en définitive, être assimilés aux *vraies* constantes de décroissance.

*TCSPC, pour *Time-correlated single photon counting*.

9.2.2.2 Comportement de l'émission des échantillons excités à 260 nm

Dans la continuité des expériences réalisées avec le faisceau d'excitation à 390 nm, nous avons étudié les effets d'une excitation avec le faisceau Ti:Saphir triplé en fréquence, soit une longueur d'onde de 260 nm. L'utilisation de cette longueur d'onde d'excitation, qui correspond à la bande d'absorption du solvant, présente l'intérêt que c'est dans cette matrice qu'est déposée la quasi-totalité de l'énergie des rayonnements ionisants.

Situé en sortie du convertisseur de fréquence, un miroir amovible permet de prélever une partie de l'énergie du faisceau à 260 nm initialement utilisé pour réaliser le photodéclenchement de l'accélérateur (cf. figures 9.6 et 9.7).

Les graphiques présentés en figure 9.16 correspondent à l'émission du PSFC excité avec un faisceau focalisé de 75 μJ à $\lambda_{\text{exc}} = 260$ nm. Le dégradé de couleur de la matrice spatio-temporelle (figure 9.16a) a été ajusté afin de mettre en évidence la présence d'une faible émission autour de 297 nm. Les processus en jeu ici, détaillés grâce à l'évolution du spectre d'émission en fonction du temps (figure 9.16b) et de l'évolution temporelle à différentes longueurs d'onde (figure 9.16c) permettent de compléter les études présentées en section 4.2. Comme lors de la mesure du spectre d'émission du PSFC excité à 260 nm (figure 4.3a), nous retrouvons ici les deux composantes distinctes, centrées sur 367 nm et 403 nm, auxquelles s'ajoute une troisième composante à plus basse longueur d'onde.

Confirmé par la présence d'un point isobestique à 398 nm, deux composantes intenses correspondent à l'émission du premier soluté (centrée sur 367 nm), dont l'énergie est rapidement transférée au second soluté (centrée sur 403 nm). À 4,8 ns, la forme du spectre émis est proche de celui mesuré avec le spectrofluorimètre (voir section 4.2). Bien qu'il corresponde à la bande d'émission typique des solvants (cf. figure 1.9b), le pic émis autour de 297 nm ne correspond pas à l'émission du 2,6-diisopropyl-naphtalène qui est *a priori* le solvant de ces deux scintillateurs et dont l'émission ne commence qu'à 310 nm d'après les mesures réalisées en 4.2. Nous supposons que cette bande correspond à une émission résiduelle d'un des additifs contenu dans le ProSafe FC+.

Bien que le déclin du premier soluté apparait plus rapide que celui du second soluté, les interpolations multiexponentielles ne sont pas satisfaisantes. Nous avons par conséquent choisi de ne pas fournir de valeurs de constantes de décroissance bien que celles-ci correspondent approximativement à celles, lentes, observées précédemment ($\approx 1,5$ ns). La qualité approximative des interpolations réside certainement dans le processus de transfert d'énergie du premier vers le second soluté qui se superpose à la désexcitation radiative. Cette alimentation des niveaux d'énergie de l'accepteur par le donneur induit une luminescence de l'accepteur L_A que nous approximons par

$$L_A \propto \frac{k_D A_D}{k_A - k_D} \left(e^{-k_D t} - e^{-k_A t} \right). \quad (9.2)$$

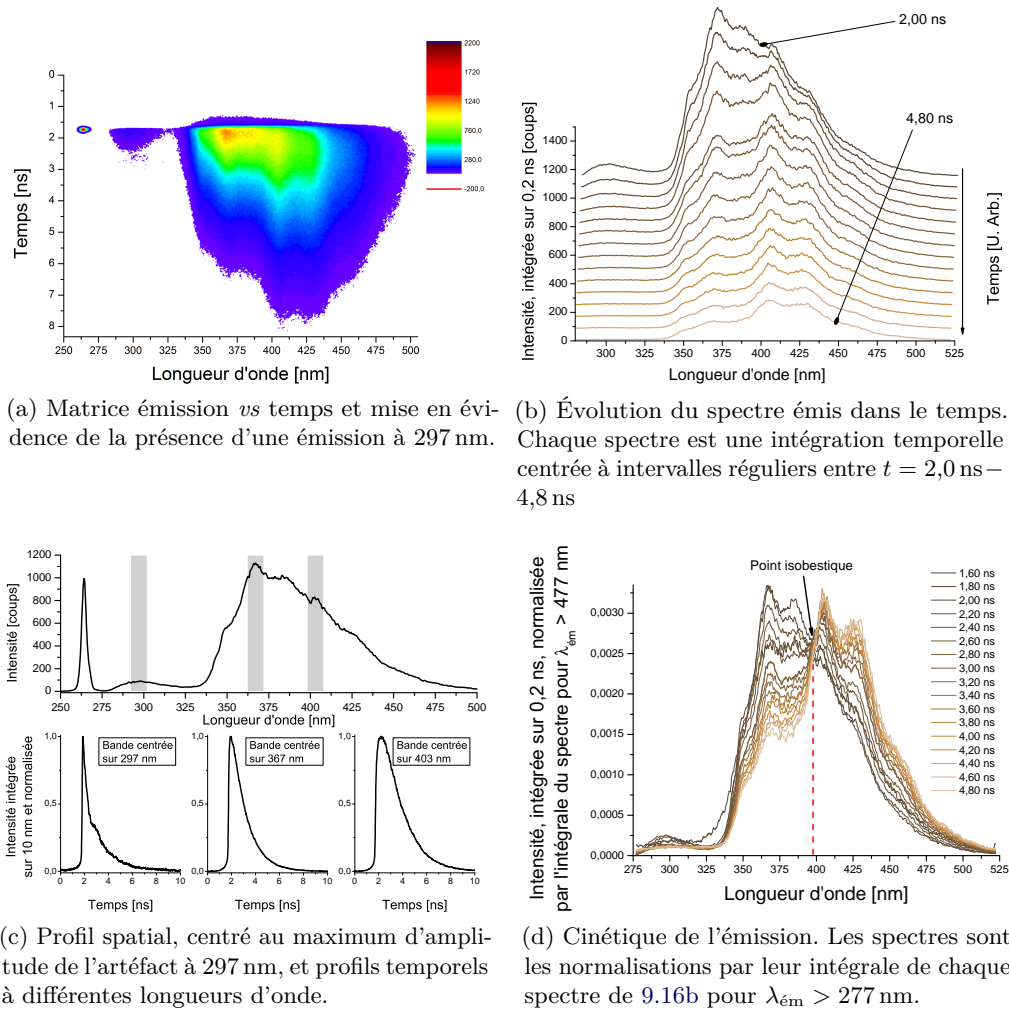


FIGURE 9.16 – Émission du ProSafe FC+ excité à 260 nm ($E_{exc} \simeq 67 \mu\text{J}$).

9.2.2.3 Irradiation avec un faisceau d'électrons photodéclenché

Afin de confirmer le dimensionnement de l'expérience mettant en jeu le faisceau d'électrons d'ELYSE avec les faisceaux laser, nous avons initié une simulation visible en 9.17 d'un faisceau d'électrons incident sur une cuve spectrométrique de 1 mm comme décrit dans la figure 9.8.

Pour les raisons de profondeur d'absorption du faisceau laser, nous avons choisi de ne travailler qu'avec la cuve de 1 mm afin de limiter le bruit de fond dû à la scintillation induite par les électrons interagissant dans le volume non excité optiquement. Le dépôt d'énergie d'électrons de 9 MeV dans des tranches successives de 50 μm de scintillateur a été calculé *via* l'estimateur tally *F8 du code MCNPX est tracé en figure 9.18.

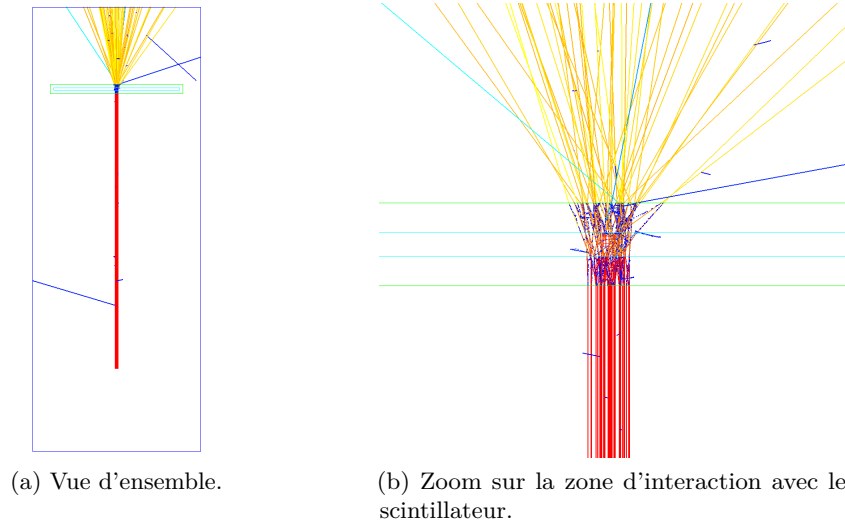


FIGURE 9.17 – Vues de la cuve spectroscopique contenant le scintillateur irradiée par un faisceau d'électrons de 9 MeV. Les traces des particules sont représentées en fonction de leur énergie, décroissant du rouge au bleu.

Image générée par le logiciel MORITZ [274] à partir de la sortie PTRACK de 10^4 particules du code MCNPX.

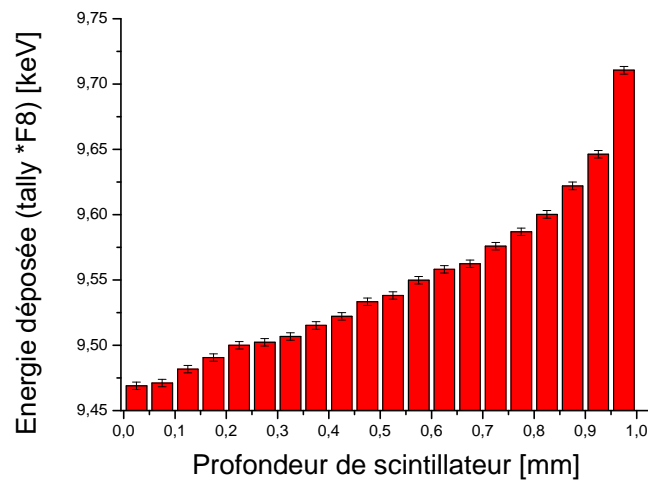
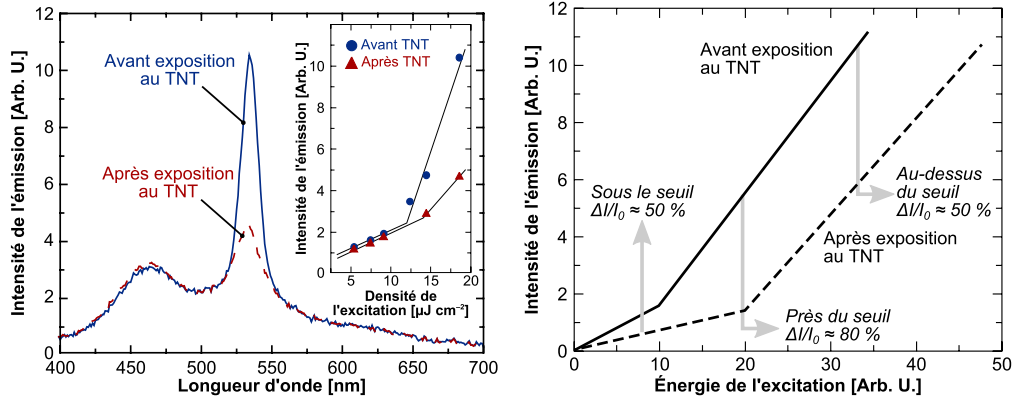


FIGURE 9.18 – Profil en profondeur de l'énergie moyenne déposée (par particule source) dans un scintillateur (cuve de 1 mm) par un faisceau d'électrons de 1 cm de diamètre.

En considérant un faisceau d'électrons de 9 MeV et de diamètre 1 mm, l'énergie totale déposée dans l'épaisseur, de 600 μm , où a lieu l'interaction avec l'excitation optique calculée par le code MCNPX (10^7 particules simulées) est de 8,91 keV par particule. Ce qui, ramené au cas de l'expérience ELYSE (10^{10} électrons par paquet), nous donne une énergie moyenne déposée de 14,28 μJ par faisceau de particules. Cette énergie correspond à celles mises en jeu avec les faisceaux laser ($\approx 17,5 \mu\text{J}$ au seuil) dans le même volume. À cela s'ajoute le fait que le recouvrement de l'interaction des faisceaux laser et d'électrons peut être contrôlé. Bien que les énergies déposées par le laser et les électrons sont quasiment identiques et que le recouvrement temporel des interactions est garanti, des problèmes techniques n'ont pas permis de poursuivre l'étude.

Ce que nous présentons maintenant sont les hypothèses et conjectures que nous avons faites sur les effets qu'une telle interaction pourrait produire. Pour ce faire, nous nous appuyons sur le modèle du fonctionnement laser aux alentours du seuil, exploité dans l'article de ROSE et collaborateurs. Évoqué dans l'état de l'art, cet article traite de l'amélioration de la sensibilité de détection d'ultratraces de vapeurs d'explosifs (TNT, DNT) en exploitant le *quenching* de la fluorescence que ces explosifs induisent. Ceci est permis par la haute sensibilité de l'effet laser à toute modification de son environnement, qui plus est lorsque ce changement se produit à la « naissance » de l'émission laser. L'émission étant amplifiée, toute modification des propriétés d'émission sera elle aussi amplifiée. L'indicateur utilisé pour quantifier cette variation est la variation relative de l'intensité $\Delta I/I_0$ où I_0 est l'intensité avant exposition à la molécule et ΔI la variation d'intensité que celle-ci induit. Leurs résultats, présentés en figure 9.19 montrent que $\Delta I/I_0$ est maximal en excitant une fibre enduite d'une couche mince de polymère avec une énergie à peine supérieure au seuil laser de l'ASE (80 %, contre 50 % en-deçà et au-delà du seuil). Le modèle de *quenching* de l'émission laser qu'ils fournissent dans les suppléments de leur article, outre le fait qu'il permet d'expliquer leur observation, peut être transposé à l'interaction des rayonnements ionisants avec un polymère fluorescent, ce que nous abordons maintenant.

Le modèle de ROSE et collaborateurs est celui d'un laser à quatre niveaux tel que celui présenté en figure 2.18b, dont les transitions d'un niveau i à un niveau j sont caractérisées par des constantes de décroissances τ_{id} et des probabilités de ces transitions $k_{ij} = 1/\tau_{ij}$. Ces transitions et leurs notations sont reportées en figure 9.20. L'excitation optique du niveau 1 au niveau 4 (le « pompage ») est caractérisé par un taux R . La décroissance du niveau 3 au niveau 2 peut se faire selon quatre chemins différents : relaxation radiative spontanée (avec une probabilité $1/\tau_{sp}$), émission stimulée (probabilité W), relaxation non radiative spontanée (probabilité $1/\tau_{nr}$) et *quenching* (probabilité $1/\tau_q$). Les transitions $4 \rightarrow 3$ et $2 \rightarrow 1$ sont bien plus rapides que les autres,



(a) L'atténuation de l'ASE a été mesurée après une exposition de 1,5 min à du TNT saturé à la pression de vapeur saturante. Le médaillon est le report de l'intensité des pics d'ASE en fonction de la densité d'excitation optique.

(b) Tendances approximées de l'augmentation du seuil de l'ASE après exposition du polymère organique semi-conducteur à un *quencheur* tel que le TNT. Le changement de l'intensité de l'émission ΔI par rapport à l'intensité d'émission initiale I_0 , $\Delta I/I_0$ est plus important aux énergies d'excitation légèrement supérieures au seuil des films exposés à la substance à identifier.

FIGURE 9.19 – Réponse spectrale d'une structure en anneau constituée d'une fibre de silice enduite d'une couche mince de polymère. Repris de l'article de ROSE et collaborateurs [4].

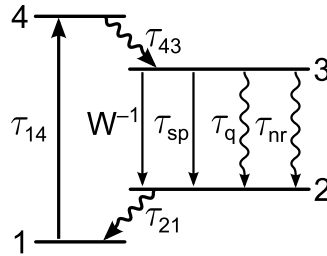


FIGURE 9.20 – Représentation schématique d'un laser à quatre niveaux et constantes de temps caractéristiques τ_{ij} associées.

ce qui donne :

$$\tau_{43}, \tau_{21} \ll \tau_{sp}, \tau_{nr}, \tau_q, \frac{1}{W}. \quad (9.3)$$

L'instantanéité du peuplement du niveaux 3 et du dépeuplement du niveau 2 sont tels que la population du niveau 3 est déterminé par l'équation

$$\frac{dN_3}{dt} = R - N_3W - \frac{N_3}{\tau_{32}}; \quad (9.4)$$

où

$$\frac{1}{\tau_{32}} = \frac{1}{\tau_{sp}} + \frac{1}{\tau_{nr}} + \frac{1}{\tau_q}. \quad (9.5)$$

Puisque $N_2 \approx 0$ (population de ce niveau supposée négligeable du fait de la désexcitation très rapide vers le niveau 1), l'inversion de population N est donnée par N_3 , ce qui donne en régime statique :

$$N = \frac{R}{W + \frac{1}{\tau_{32}}}. \quad (9.6)$$

Juste au-dessous du seuil et donc en l'absence d'émission stimulée ($W = 0$) :

$$N_0 = R\tau_{32}. \quad (9.7)$$

L'émission laser est possible lorsque l'inversion de population est suffisante, et a lieu à partir d'un taux d'excitation R_{seuil} qui correspond au moment où le gain dû à l'émission stimulée égale les pertes de la cavité optique. Si l'on considère un décalage de STOKES suffisant, l'absorption à la longueur d'onde d'émission laser peut être négligée et donc seule compte la qualité de la cavité (miroirs). En considérant une cavité symétrique de longueur d et \mathcal{R} la réflectivité, on obtient le coefficient de pertes de la cavité α :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{1}{\mathcal{R}} \right). \quad (9.8)$$

Dans le cas de la contre-réaction distribuée, la réflectivité \mathcal{R} des miroirs est déterminée par la constante de couplage κ entre les ondes diffractées.

Le gain du système à la longueur d'onde λ , en dehors du régime d'émission stimulée, $\gamma_0(\lambda)$, est donné, *via* la section efficace de la transition d'émission stimulée, par

$$\gamma_0(\lambda) = N_0\sigma(\lambda). \quad (9.9)$$

En insérant (9.6) dans (9.9), on obtient

$$\gamma_0(\lambda) = R\tau_{32}\sigma(\lambda) \quad (9.10)$$

avec $\alpha = \gamma_0(\lambda)$ au seuil laser,

$$\frac{1}{d} \ln \left(\frac{1}{\mathcal{R}} \right) = R\tau_{32}\sigma(\lambda); \quad (9.11)$$

ce qui conduit à la valeur de l'excitation au seuil :

$$R_{\text{seuil}} = \frac{1}{\sigma(\lambda) d \tau_{32}} \ln \left(\frac{1}{\mathcal{R}} \right). \quad (9.12)$$

L'introduction de pertes par le *quenching* d'ionisation augmente par conséquent le seuil de l'émission laser au travers du paramètre τ_{32} seul puisque les autres paramètres ne seraient *a priori* pas impactés. En supposant que l'absorption optique du polymère n'est

pas non plus altérée, la relation entre la puissance d'excitation et le taux d'excitation ne devrait pas être modifiée.

Au-delà du seuil, l'efficacité quantique différentielle du laser est proche de 100 % : tous les photons absorbés au-delà du seuil contribuent à l'émission laser. Il peut donc être écrit que

$$P_{\text{laser}} = P_{\text{exc}} - P_{\text{seuil}} \quad (9.13)$$

où P_{seuil} est la puissance d'excitation nécessaire pour atteindre R_{seuil} . La relation linéaire entre le taux d'excitation et la puissance d'excitation implique que tout changement de P_{seuil} sera inversement proportionnel au changement de τ_{32} , soit en présence de *quencheur* :

$$P'_{\text{seuil}} = \xi P_{\text{seuil}} \quad (9.14)$$

avec

$$\xi = \frac{\tau_{32}}{\tau'_{32}}, \quad (9.15)$$

où τ'_{32} est le taux de transition en présence de *quencheur*.

Ces équations permettent d'exprimer la sensibilité du laser en terme de variation relative de la puissance émise :

$$\frac{\Delta I}{I_0} = \frac{(P_{\text{exc}} - P_{\text{seuil}}) - (P_{\text{exc}} - \xi P_{\text{seuil}})}{P_{\text{exc}} P_{\text{seuil}}} = \frac{P_{\text{seuil}}(\xi - 1)}{P_{\text{exc}} - P_{\text{seuil}}} \quad (\text{laser } \textit{quenché}) \quad (9.16)$$

à supposer que l'on opère à puissance d'excitation fixe. Cette équation est à comparer au cas du *quenching* de photoluminescence pour lequel

$$\frac{\Delta I}{I_0} = \frac{\tau_{32}/\tau_{\text{sp}} - \tau'_{32}/\tau_{\text{sp}}}{\tau_{32}/\tau_{\text{sp}}} = \frac{\xi - 1}{\xi} \quad (\text{photoluminescence } \textit{quenchée}). \quad (9.17)$$

Il est donc possible en opérant juste au-dessus du seuil, d'augmenter la sensibilité à un effet. Supposons qu'une interaction ait lieu et induise un $\xi = 2$. En travaillant à une puissance double de celle du seuil d'excitation, l'interaction engendre une extinction complète de l'émission laser tandis que la photoluminescence n'est, elle, atténuée que de 50 %.

Une augmentation de la sensibilité est également attendue dans le cas d'une émission laser par rapport au cas de l'émission stimulée. Pour illustrer ce point, schématisons les intensités et largeurs à mi-hauteur de l'ASE (FWHM ≈ 8 nm) et de l'émission laser (FWHM $\approx 0,4$ nm) des spectres présentés en figure 7.12, par des rectangles comme en figure 9.21. L'énergie contenue dans une émission donnée est proportionnelle au produit de sa largeur spectrale par l'intensité de l'émission (hauteur du rectangle). Pour une même énergie d'excitation, à une diminution de l'intensité de l'ASE donnée ($\Delta I = 1$) correspondra donc, puisque cette même perte d'énergie est canalisée dans l'émission

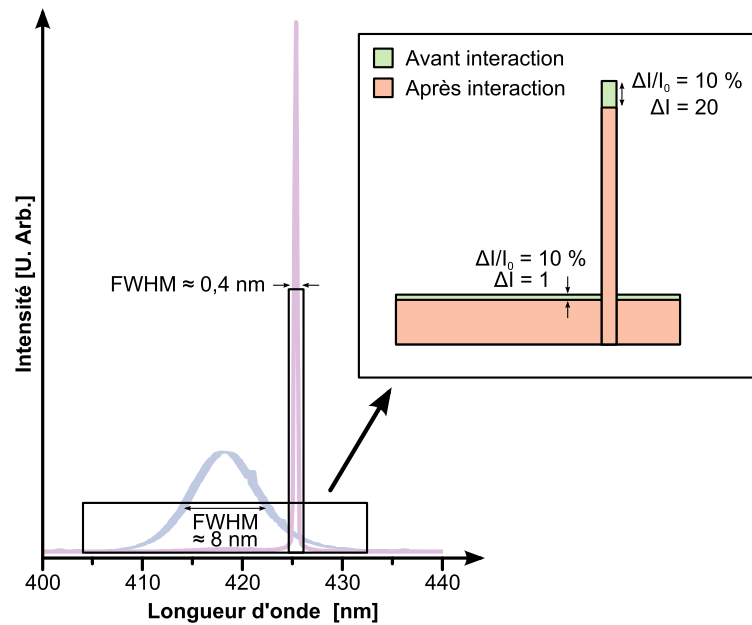


FIGURE 9.21 – Représentation schématique des variations relative et absolue de l'émission stimulée et impact sur l'intensité absolue de l'émission laser.

DFB, à une baisse d'autant plus importante de l'intensité de l'émission DFB que la FWHM d'émission laser est petite. Dans notre cas, $\text{FWHM}_{\text{ASE}}/\text{FWHM}_{\text{DFB}} = 20$, la variation d'intensité de l'émission laser est vingt fois plus importante que celle de l'ASE. La qualité de la structure laser est donc particulièrement importante car le système sera d'autant plus sensible que le pic laser sera étroit.

Plusieurs *scenarii* peuvent être envisagés dans notre cas. Comme dans le cas des travaux de ROSE, un *quenching* de l'émission peut se produire du fait de l'excitation avec un faisceau d'électrons qui induit, par l'accumulation de charges libres dans le milieu, un *quenching* d'ionisation. Une autre possibilité est l'alimentation du niveau 3 par la scintillation. Suite à l'interaction du faisceau d'électrons, le transfert d'énergie en cascade se produisant du solvant au second soluté (voir figure 1.9a) pourrait contribuer à peupler le niveau excité de la transition laser. En augmentant la population initiale, la puissance à fournir pour franchir le seuil d'émission stimulée est donc moindre ; ce qui, à puissance d'excitation constante, augmenterait l'intensité de l'émission. En se plaçant juste au-dessous du seuil laser, il serait également possible de basculer d'un régime d'émission stimulée à un régime d'émission laser, qui se manifesterait par l'apparition d'un pic laser sur la bande d'émission.

Concernant les transferts d'énergie, un autre phénomène peut se produire. Dans ce dernier scénario que nous présentons, l'énergie provenant des fluorophores en amont de la cascade ne pourrait être transférée au dernier fluorophore du scintillateur ternaire. Cette impossibilité tient au fait que pour avoir lieu, ce transfert qui se fait par le

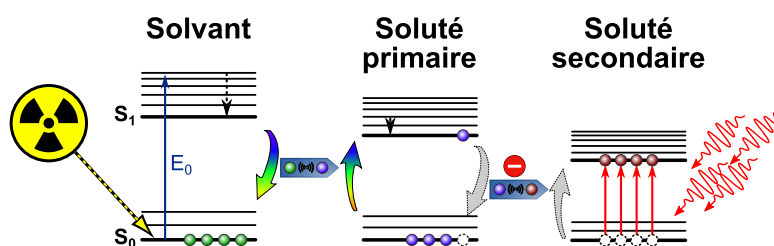


FIGURE 9.22 – Scénario du transfert d'énergie déposée par un rayonnement ionisant, de la matrice vers le dernier fluorophore dans un scintillateur ternaire, durant une excitation optique du dernier fluorophore.

mécanisme dipolaire de FÖRSTER, nécessite de transférer l'énergie du donneur excité à un accepteur dans l'état fondamental. Dans le cas d'une émission stimulée, l'inversion de population réduit le nombre de molécules du premier fluorophore présent à l'état fondamental, réduisant ainsi la probabilité du transfert d'énergie du premier au second fluorophore. Dans ce cas de figure, une transition radiative pourrait se produire depuis l'état excité du premier soluté, ce qui apparaîtrait par l'augmentation de la bande d'émission correspondante.

Conclusion

Nous avons dans cette partie tenté d'observer l'interaction de rayonnements α et β avec une émission laser DFB. L'impossibilité d'observer une quelconque action des rayonnements ionisants sur l'émission laser est en grande partie liée aux énergies et aux échelles de temps mises en jeu lors de ces interactions. Afin de pallier ces phénomènes, le dimensionnement d'une expérience à l'installation ELYSE du Laboratoire de Chimie Physique d'ORSAY a été initiée. Après avoir confirmé la possibilité d'induire une émission stimulée par excitation optique, les premiers calculs indiquent que les énergies optique et électronique sont quasiment identiques. Ce fait, auquel s'ajoute la possibilité de synchroniser l'excitation optique avec le passage des électrons dans l'échantillon sont encourageants pour la poursuite de cette expérience. Dans un premier temps, le protocole consisterait à observer l'interaction des électrons à différents instants du déclin de l'émission de la scintillation. Cela permettra d'étudier pour une même énergie d'excitation optique l'influence du faisceau d'électrons sur l'émission de scintillateurs lorsque ceux-ci émettent dans un régime d'émission stimulée ou spontanée. Les effets que l'on peut attendre de l'interaction des rayonnements ionisants sur l'émission stimulée ont aussi été décrits.

Conclusion et perspectives

Le sujet de ce travail de thèse était d'étudier l'interaction des rayonnements ionisants (RI) sur des structures photoniques dont les propriétés sont déjà exploitées en spectroscopie et dans les télécommunications, notamment pour leur bas coût. Ces technologies, en modifiant les propriétés de propagation des photons dans la matière, se sont révélées utiles pour la protection contre tous les risques NRBC-E, sauf le radiologique.

Nous avons dans un premier temps démontré qu'une émission stimulée pouvait être induite optiquement dans des scintillateurs organiques commerciaux, matériaux qui n'ont pas été développés à cet usage. Cette démonstration a été faite en excitant différents scintillateurs, principalement liquides, mais aussi plastique, avec une intensité lumineuse variable. Plusieurs effets doivent être observés afin de pouvoir prétendre à l'émission stimulée. L'un d'entre eux est une rupture de linéarité dans l'évolution de l'énergie émise par le matériau par rapport à l'énergie qui lui est fournie, qui intervient au franchissement du seuil d'émission stimulée. Un autre est un affinement de la largeur à mi-hauteur (FWHM) d'une des bandes d'émission. Ces deux effets ont été observés dans neuf des dix scintillateurs commerciaux étudiés avec notre configuration expérimentale, avec des seuils d'émission stimulée situés autour du millijoule par centimètre carré pour une excitation à une longueur d'onde de 355 nm (Nd^{3+} :YAG triplé en fréquence).

Nous avons ensuite utilisé une méthode interférométrique pour produire une émission laser dans les matériaux étudiés. En délivrant une excitation pulsée et spatialement modulée, l'excitation des matériaux dans leur bande d'absorption est alors doublée d'une modulation périodique du gain et de l'indice de réfraction. En accordant la période de ce réseau avec la condition de BRAGG, nous avons été en mesure d'opérer une sélection spectrale et une amplification de l'émission et ainsi de produire une émission laser. Outre l'extrême affinement de l'émission (FWHM d'environ 45 nm en fluorescence à 0,5 nm en émission laser DFB), les propriétés de cet effet laser peuvent être contrôlées en temps réel à partir de l'angle d'incidence sur les matériaux et de l'intensité des faisceaux structurants. En contrôlant l'angle d'incidence des faisceaux structurants, la période des interfranges est maîtrisée, impactant la longueur d'onde

d'émission. L'accordabilité de notre émission fût la dernière preuve que nous étions bien en présence d'une émission laser DFB. Nous avons observé durant ces expériences un dédoublement du pic d'émission laser dont la largeur entre les pics est reliée à l'amplitude du réseau d'indice, elle-même influée par l'intensité des faisceaux. Nous disposons donc d'un outil spectrométrique, fondé sur la sensibilité de ses propriétés (intensité et structure spectrale) à une modification de son environnement. Une telle modification pouvant provenir de la variation du peuplement des états excités, de l'indice du milieu, ou encore de la quantité de lumière produite par scintillation, il serait alors possible d'utiliser l'effet laser comme sonde active du passage de RI dans le milieu.

Afin d'établir notre preuve de concept nous avons, dans la dernière partie de la thèse, exposé des scintillateurs en régime d'émission laser à des RI issus de sources incorporées au scintillateur (^{241}Am , α) ou externe à celui-ci ($^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$, β). Alors que des calculs préliminaires et des simulations tendaient vers un dépôt d'énergie trop faible dans la zone excitée par le laser, ces expériences ont tout de même été réalisées afin de s'en assurer. Masqué par le changement de l'indice de réfraction que nous n'avons pas été en mesure de corriger, l'effet de la présence de la source alpha sur l'émission DFB n'a pu être observé. Concernant la source bêta, bien que les perturbations extérieures aient été supprimées, aucun effet n'a pu être observé sur le pic d'émission DFB. Outre le faible dépôt d'énergie induit par le passage des RI dans la zone excitée optiquement, c'est surtout la synchronisation de la sonde que représente l'effet DFB, avec cette interaction qui est problématique puisque dans les deux cas les événements photophysiques associés ont une durée d'existence de l'ordre de la nanoseconde.

Afin d'augmenter la probabilité d'occurrence de cette interaction laser/RI et le dépôt d'énergie des particules ionisantes, une étude a été initiée au Laboratoire de Chimie Physique d'ORSAY sur la plateforme d'excellence en radiolyse pulsée ELYSE, dont les équipements permettent de coupler un dispositif d'excitation optique à un accélérateur d'électrons. Outre l'avantage de délivrer une grande quantité d'électrons en un temps très court, l'instant d'arrivée du faisceau pulsé d'électrons dans les échantillons peut aussi être synchronisé avec celui d'arrivée d'un faisceau laser. L'utilisation d'une caméra résolue en temps nous a dans un premier temps permis d'étudier la cinétique de l'émission de deux de nos scintillateurs (Ultima GoldTM AB et ProSafe FC+). Il a ainsi été constaté que malgré une excitation à 390 nm, soit en bord de bande d'absorption du dernier fluorophore de ces scintillateurs, il est encore possible d'induire une émission stimulée dans ces matériaux. Nous avons aussi pu confirmer qu'il n'est, dans ces conditions, pas possible d'induire une émission stimulée en excitant le solvant à 260 nm. Dans l'impossibilité technique de poursuivre cette étude, nous avons jeté les fondations pour de futurs travaux et formulé des hypothèses quant aux effets qui pourront être attendus en présence de hauts flux d'électrons générés par ce dispositif. Pour ce faire,

nous avons présenté un modèle simple du comportement laser dans un régime de fonctionnement proche du seuil d'émission laser.

À court terme, ces travaux peuvent conduire à la mise en œuvre de techniques d'analyse spectrométrique pour observer l'interaction des rayonnements ionisants avec la matière au-travers des effets qu'ils pourraient induire sur la luminescence. Outre la poursuite des recherches avec des microcavités, celles-ci pourraient aussi être étendues à des cavités externes, présentant un plus grand volume et par conséquent une plus grande probabilité d'interaction. Du fait des ordres de grandeurs d'énergie des rayonnements ionisants en jeu, ces travaux s'orientent vers des applications comme la radiothérapie ou la hadronthérapie, pour le suivi de la dose reçue par les patients. Dans l'immédiat, la technologie des laser DFB solides organiques excités par des diodes est déjà maîtrisée, et la perspective de sources peu coûteuses, intégrables et excitées électriquement serait un atout supplémentaire. Dans tous les cas, la linéarité du signal observé devra être quantifiée.

En définitive, l'induction d'un effet quantifiable des rayonnements ionisants sur les transferts d'énergie induits par laser pourrait constituer l'ouverture d'un nouveau champ de recherche à la frontière de la photonique et de la physique nucléaire et pourrait mener à une nouvelle technologie de détection des rayonnements ionisants.

Annexes

Annexe A

Rappels sur la détection des rayonnements ionisants

A.1 Interaction rayonnements ionisants/matière

Les différents types de détecteurs utilisés en spectrométrie nucléaire sont conçus pour permettre de caractériser des éléments radioactifs à partir des rayonnements émis lors de leur décroissance. En interagissant avec la matière, ces rayonnements vont y céder tout ou partie de leur énergie. En quantifiant cette énergie il est possible de remonter au radionucléide d'origine.

L'excitation et l'ionisation des atomes – et par conséquent des molécules – peut être due à plusieurs phénomènes que nous exposons maintenant.

Considérons un électron issu par exemple d'une désintégration β . Le premier et majoritaire effet responsable de la scintillation est l'ionisation des atomes par cet électron. Ionisation qui est due à sa diffusion inélastique par un électron du cortège électronique. En transférant une partie de son énergie à l'atome au repos, ce dernier peut être excité et passer à un niveau d'énergie supérieur, ou bien acquérir une énergie supérieure à son énergie de liaison et être éjecté du cortège électronique : c'est l'ionisation. Alors individualisé, cet électron dit *électron delta* (δ) pourra provoquer de nouvelles interactions dans la matière. Si l'électron éjecté provient d'une couche interne de l'atome, la lacune créée est comblée par un électron d'une couche supérieure, qui, passant à un état plus stable, libère son excédent d'énergie par émission d'un photon : c'est la *fluorescence X*. Ce photon qui, par convention est appelé *rayon-* ou *photon X* est caractéristique puisque son énergie correspond à la différence d'énergie entre les niveaux initial et final de l'électron. Un autre effet également observé lors de la décroissance radioactive des éléments est le transfert de cette énergie excédentaire à un autre électron des couches supérieures qui est alors qualifié d'*électron AUGER*. Toute l'énergie étant transférée à l'électron, le spectre des électrons AUGER est discret.

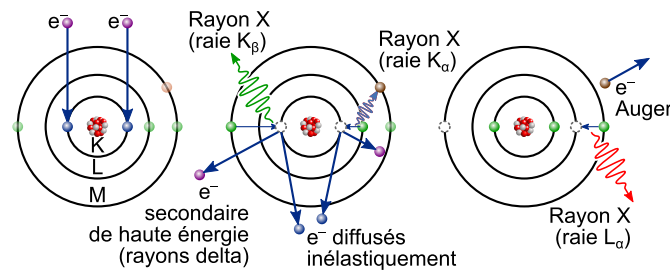
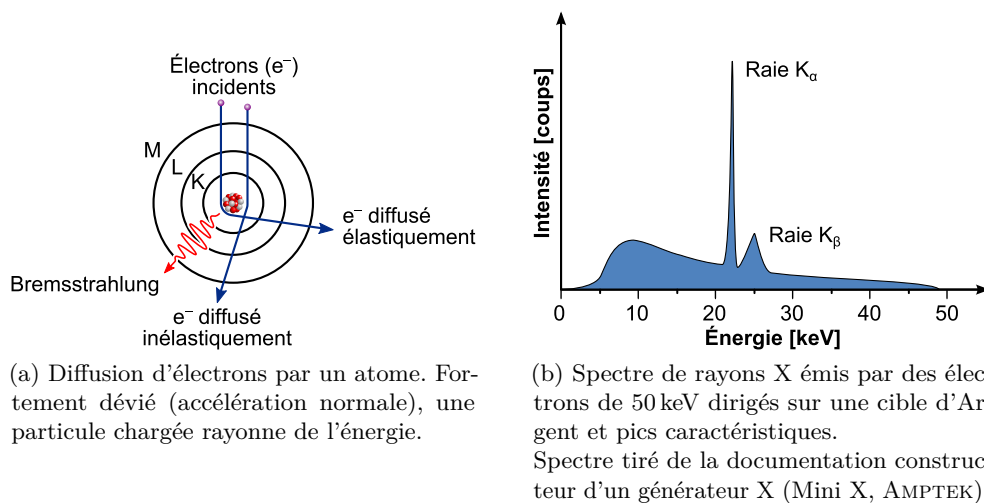


FIGURE A.1 – Principe de la production de rayons X caractéristiques et d'électrons AUGER par collision inélastique entre un électron incident et un électron du cortège électronique. Détail des processus dans le texte.



(a) Diffusion d'électrons par un atome. Fortement dévié (accélération normale), une particule chargée rayonne de l'énergie.

(b) Spectre de rayons X émis par des électrons de 50 keV dirigés sur une cible d'Argent et pics caractéristiques. Spectre tiré de la documentation constructeur d'un générateur X (Mini X, AMPTEK).

FIGURE A.2 – Rayonnement de freinage : principe et exemple de spectre.

Un autre mode de perte d'énergie des électrons – rapides – dans la matière, mais qui n'est pas lié à l'ionisation est la production de rayons X par rayonnement de freinage (cf. figure A.2). Toute particule chargée subissant une accélération rayonne de l'énergie. En subissant des déviations multiples dans le champ coulombien des atomes, les particules chargées vont émettre un rayonnement continu. C'est ce phénomène qui est utilisé dans les sources de rayons X dans lesquelles des électrons sont accélérés puis freinés dans une cible métallique. Plus le numéro atomique équivalent $Z_{\text{éq}}$ est élevé, plus la charge sera déviée et donc plus efficace sera le freinage. Bien que le spectre théorique des rayons X émis est linéaire, les photons de basse énergie subissent l'autoabsorption par la cible, d'où une chute d'intensité d'émission dans cette gamme d'énergie.

Après avoir été créé, le photon poursuit sa trajectoire jusqu'à rencontrer un électron périphérique d'un autre atome. Ici, comme dans le cas de l'électron AUGER, c'est le transfert de la totalité de l'impulsion du photon par *effet photoélectrique* (PE) qui

permet de l'éjecter de l'atome (voir figure A.3a). L'énergie cinétique de l'électron correspond à celle du photon ôtée de l'énergie de liaison de l'électron. La diffusion RAYLEIGH est le cas, où l'énergie du photon est absorbée par un électron suffisamment lié au noyau pour ne pas être arraché du cortège. Excité, l'atome se relaxera en émettant un photon de même énergie que le premier mais émis dans une direction quelconque.

Deux autres effets, rencontrés avec les photons de haute énergie, sont l'*effet* COMPTON, et la *création de paires* (sous-entendues paires électrons-positrons).

L'effet COMPTON est la diffusion d'un photon sur un électron (figure A.3c), ce dernier emportant l'énergie cédée par le photon sous forme d'énergie cinétique; le photon est quant à lui dévié avec un angle dépendant de l'énergie perdue dans la collision. Le spectre de l'énergie déposée est continu et présente un front dit *front Compton* (cf. figure A.6).

La création de paire électron-positron* est une réaction à seuil qui intervient lorsqu'un photon de haute énergie ($h\nu > 2 \times 511 \text{ keV}$) se matérialise à proximité d'un noyau en une paire électron-positron (d'énergie au repos $m_0c^2 = 511 \text{ keV}$) (figure A.3b). Après avoir été ralenti selon les mêmes processus qu'un électron, le positron s'annihilera avec un autre électron en émettant deux photons. Émis en anti-coïncidence l'un par rapport à l'autre dans le centre de masse (somme des impulsions dans le système nulle), leur énergie correspond à l'énergie de masse de l'électron, soit 511 keV. En s'échappant du détecteur sans y déposer leur énergie, ces photons ôtent de l'énergie au pic d'absorption totale, apparaissant donc à $E_{\text{photo}} - 511 \text{ keV}$ et $E_{\text{photo}} - 2 \times 511 \text{ keV}$.

Un synoptique présentant l'ensemble des processus décrits pour les électrons et les photons est présenté en figure A.4.

La *section efficace*, exprimée en barns ($1 \text{ b} = 10^{-24} \text{ cm}^2$) peut être assimilée à une probabilité pour une particule et une énergie données, d'interagir avec un atome selon un processus particulier. La figure A.5a détaille les sections efficaces d'interaction de photons avec les atomes de Carbone en fonction de leur énergie. La figure A.5b détaille la prépondérance des trois principales interactions en fonction de l'énergie $E = h\nu$ du photon et du numéro atomique Z du matériau.

Les ordres de grandeur généralement retenus pour les probabilité d'interactions se déduisent aisément de la figure A.5a et sont : que l'effet photoélectrique est dominant dans la région du kiloélectronvolt ($\sigma \propto Z^4/E^3$), que la diffusion COMPTON prévaut dans la région du mégaélectronvolt ($\sigma \propto Z$), et que c'est la création de paire qui est le processus majoritaire à partir du gigaélectronvolt ($\sigma \propto Z^2$).

*Aussi appelé positon ou antiélectron, le positron (e^+) est l'antiparticule associée à l'électron (e^-). De même masse et de même spin que l'électron, sa charge électrique élémentaire vaut +1 (contre -1 pour l'électron).

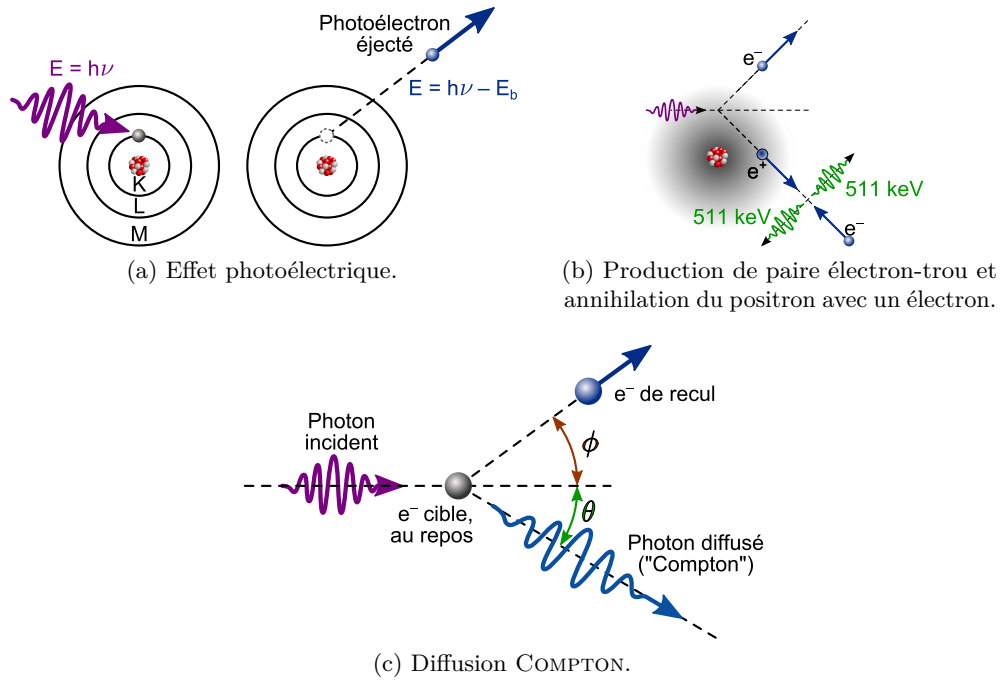


FIGURE A.3 – Schémas des interactions exploitées pour la spectrométrie γ .

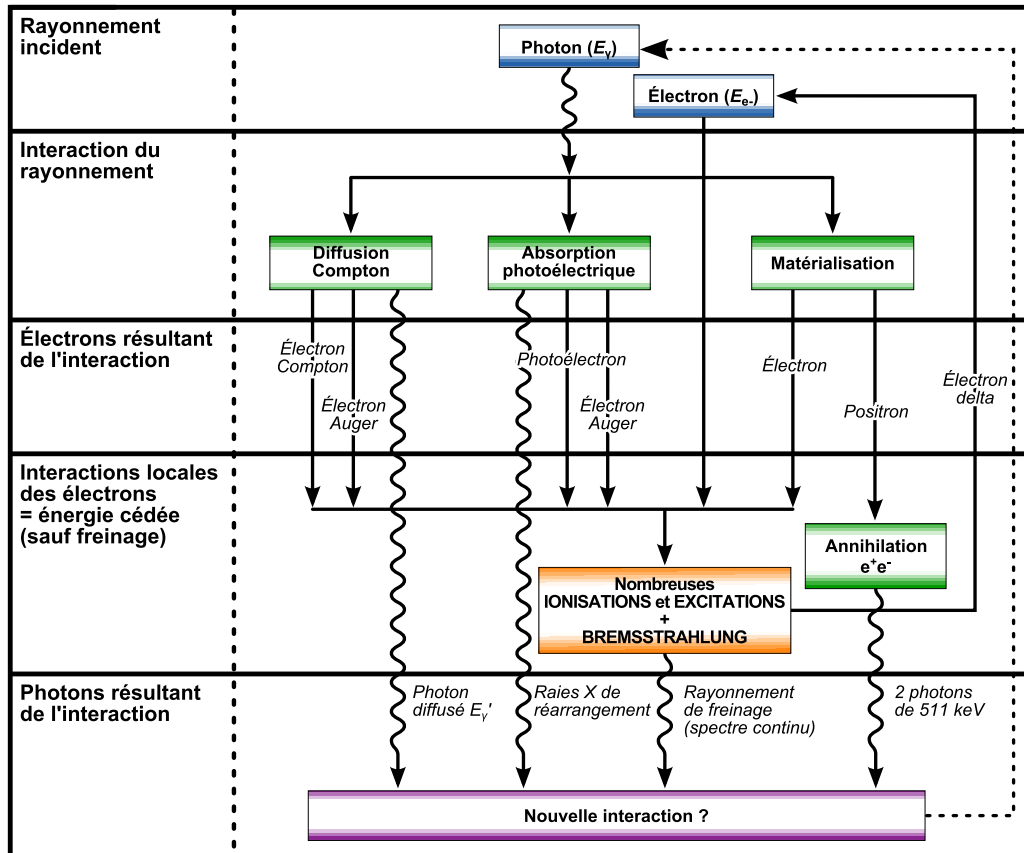
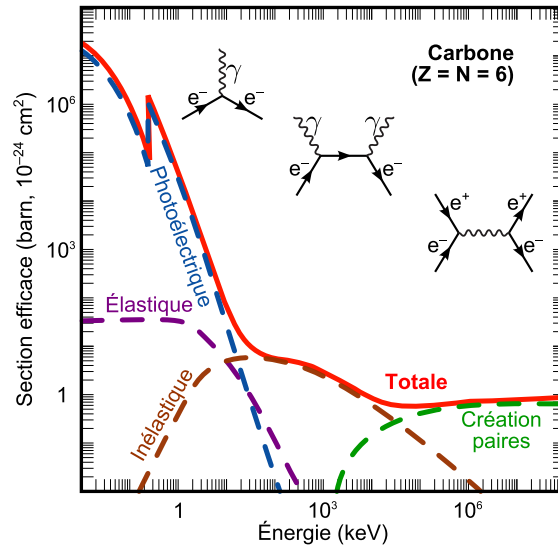
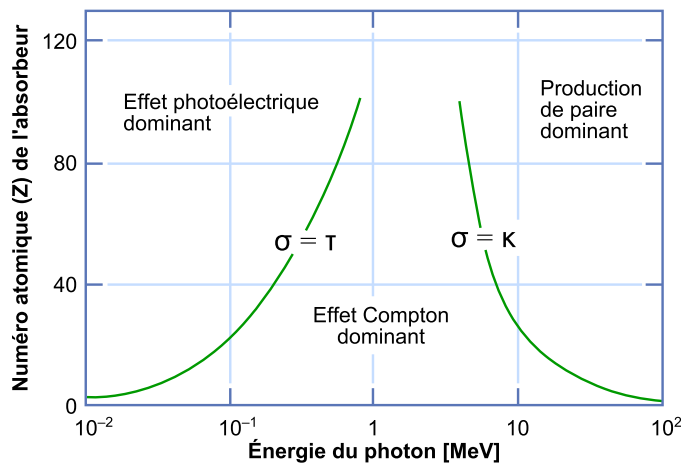


FIGURE A.4 – Synoptique des interactions des photons et électrons dans la matière.



(a) Sections efficaces dans le carbone en fonction de l'énergie des photons, indiquant les contributions respectives associées aux effets photoélectrique, Compton (diffusion inélastique et -quasi-élastique dite diffusion THOMSON) et de production de paire. Les diagrammes de FEYNMAN correspondent à l'effet photoélectrique (à gauche), à la diffusion COMPTON (à droite) et à la création de paire et à l'annihilation e^+e^- (à droite).



(b) Prépondérance des différentes interactions en fonction de E et Z . Traduit du cours en ligne *Introduction to Ionizing Radiation* du MIT *OpenCourseWare* [283, chap. 11].

FIGURE A.5 – Interactions des photons avec la matière en fonction de l'énergie E et du numéro atomique Z du milieu.

A.2 Spectrométrie des rayonnements ionisants

Quelque soit le type d'interaction, le signal lumineux ou électrique généré par un détecteur (hors comptage) est corréllé à l'énergie déposée dans le senseur. La figure A.6 représente la distribution des amplitudes de ces impulsions, pour une source de Sodium-24 (^{24}Na , émission de deux photons γ de 1,37 MeV et 2,75 MeV) enregistré avec un détecteur à semi-conducteur.

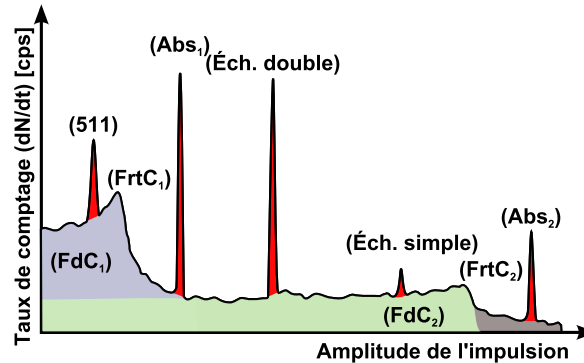


FIGURE A.6 – Réponse caractéristique d'un détecteur à semi-conducteur exposé à une source gamma (^{24}Na).

Légende : (**Abs_x**) pics d'absorption totale, (**FrtC_x**) front COMPTON, (**FdC_x**) fonds COMPTON, (**Éch. simple**) pic de premier échappement, (**Éch. double**) pic d'échappement double, **511** pic d'annihilation à 511 keV.

On retrouve sur ce spectre les pics d'émission induits par les interactions décrites précédemment.

Nous allons maintenant décrire les différents éléments constituant une chaîne de spectrométrie simplifiée, permettant de produire un tel spectre.

Considérons pour commencer qu'à l'entrée de la chaîne d'acquisition arrive un signal constant constitué d'impulsions dont l'amplitude, positive, est proportionnelle à l'énergie déposée par un RI dans le senseur (matériau sensible du détecteur). Ces impulsions sont envoyées au reste de la chaîne d'acquisition, constituée de plusieurs modules :

Amplification Le premier étage de la chaîne consiste à amplifier ce signal, généralement faible en entrée de la chaîne d'acquisition.

Discrimination un module de discrimination détermine si l'impulsion qu'il reçoit est supérieure à un seuil déterminé préalablement et, le cas échéant, envoie un signal logique au reste de la chaîne pour indiquer qu'un événement significatif a lieu.

Sélecteur/analyseur multicanaux (AMC ou MCA*) Module qui trie les impulsions qu'il reçoit du discriminateur selon leur amplitude. Après avoir réalisé une

*MCA, pour *Multichannel Analyzer*.

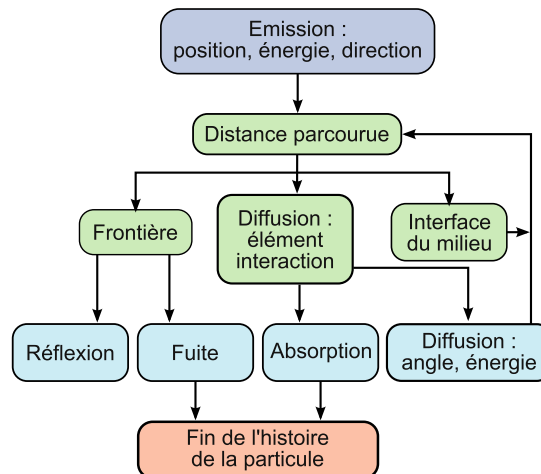


FIGURE A.7 – Algorithme du transport de particules par la méthode MONTE CARLO.

conversion analogique/numérique sur ces signaux, l’AMC les distribue dans des emplacements de mémoire et compte les événements dans chacun de ces emplacements, appelés *canaux*. Ce comptage permet d’obtenir un histogramme de la distribution de fréquence des amplitudes des impulsions reçues par la chaîne tel que celui illustré en figure A.6.

Puisque l’amplitude des impulsions est proportionnelle à l’énergie déposée, un étalonnage des canaux en énergie permet finalement d’obtenir le spectre en énergie déposée dans le senseur, représentatif du spectre en énergie émis par la source radioactive.

A.3 Introduction aux codes Monte Carlo de transport de particules

La méthode de MONTE CARLO est une méthode statistique permettant l’estimation de grandeurs physiques. Cette méthode dite *stochastique*, utilise la génération de nombres pseudo-aléatoires afin de déterminer la moyenne et la variance des événements simulés*.

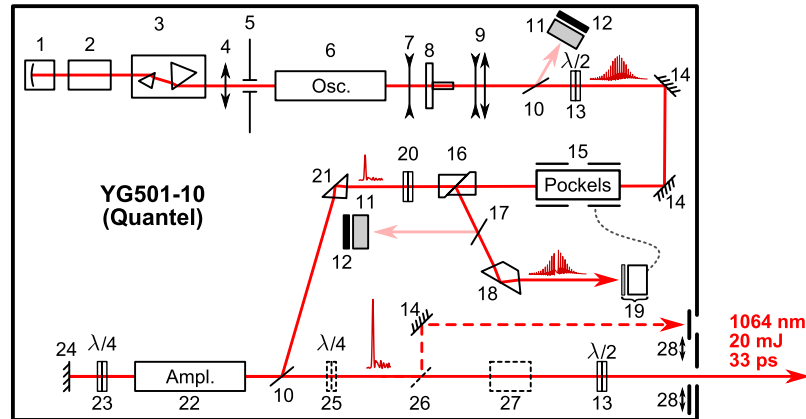
Comme illustré sur les figures A.4 et A.7, l’histoire d’une particule peut se résumer en une succession de tirages aléatoires combinés avec les données nucléaires (cf. A.5) et celles fournies par l’utilisateur, déterminant à chaque nouvelle interaction : énergie, trajectoire, distance parcourue et mode d’interaction avec le milieu traversé.

*Les méthodes stochastiques (ou aussi appelées aléatoires), relèvent, au moins partiellement, du hasard. Une méthode qui au contraire est régie par des lois mathématiques qui permettent de prévoir l’évolution du système dans le temps est dite déterministe.

Annexe B

Laser YAG

Le schéma détaillé du laser Nd³⁺:YAG, tel que fourni par le constructeur et complété par rapport aux modifications que nous y avons apporté est présenté en figure B.1.



N°	Description	N°	Description
1	Cellule de colorant à circulation alimentée par Q-Switch I (Exciton) en solution dans 1,2 dichloroéthane; couplée à miroir haute réflectivité ($f = 5$ m).	14	Miroir diélectrique réglable sur deux axes.
2	Mode-locker AML-1.	15	Cellule de Pockels.
3	Ligne à retard.	16	Polariseur de Glan-Taylor.
4	Lentille convergente ($f = 1,3$ m).	17	Séparateur pour prélèvement de faisceau par réflexion de FRESNEL (<i>pick-off</i>).
5	Trou source pour s'assurer d'une émission TEM ₀₀ .	18	Prisme de Dove.
6	Barreau Nd ³⁺ :YAG (4×65) mm ² dans tête SF406-04.	19	Module à retard SPS411 avec atténuateur variable et retard temporel réglable.
7	Lentille divergente ($f = -0,4$ m).	20	Lame à retard.
8	Étalon plat de 0,3 mm en guise coupleur de sortie.	21	Prisme à 45° monté sur platine de rotation à deux axes.
9	Système afocal (télescope d'agrandissement).	22	Barreau Nd ³⁺ :YAG (7×115) mm ² dans tête SF511-07.
10	Polariseur diélectrique à couche mince.	23	Lame quart-d'onde à 1064 nm.
11	Photodiode.	24	Miroir plan R_{\max} .
11a	Amplificateur analogique à filtre temporel (2111, Canberra [222]).	25	Lame quart-d'onde à 1064 nm. Retirée.
11b	Discriminateur à fraction constante (2128, Canberra [223]).	26	Miroir plan ($T_{\text{théo}} \approx 33\%$). Retiré.
11c	Oscilloscope.	27	Générateur de deuxième harmonique (SHG). Retiré.
12	Amortisseur de faisceau (<i>beam-dump</i>).	28	Obturateur (<i>shutter</i>).
13	Lame demi-onde à 1064 nm.		

FIGURE B.1 – Schéma du trajet optique et légende des composants du laser Néodyme YAG YG501-10 (QUANTEL).

Annexe C

Étalonnage du spectromètre ORIEL en longueur d'onde

L'étalonnage de ce spectromètre étant manuel, il est nécessaire de disposer d'une référence à chaque utilisation ou modification de la plage de longueurs d'onde observée. Pour ce faire nous utilisons le spectre de raies émis par les plafonniers de la salle d'opération, ceux-ci étant des lampes à décharge. Après une identification des raies émises, grâce à une source de lumière Hg-1 (OCEAN OPTICS) [284], ce sont celles du Mercure, présentées en figure C.1 qui sont utilisées. Selon la plage observée, l'étalonnage en longueur d'onde est réalisé par une interpolation quadratique des pics à 433,84 nm, 541,15 nm, 546,08 nm et 611,24 nm [285, 286].

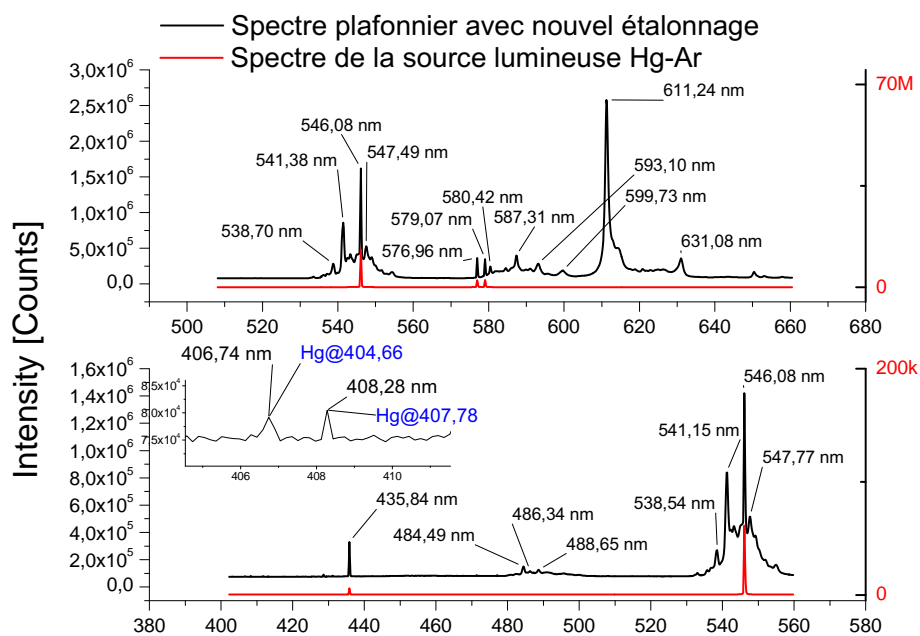


FIGURE C.1 – Spectres, de la source d'étalonnage Mercure-Argon CAL-2000 (AVANTES) [284] et des plafonniers, mesurés avec le spectromètre ORIEL.

Annexe D

Incertitude sur la période du réseau par rapport à l'inclinaison de l'échantillon

Soit la période du réseau Λ' en fonction de l'inclinaison ϕ de la surface de l'échantillon par rapport au plan (\mathbf{xy}) ((\mathbf{yz}) étant le plan formé par les faisceaux incidents), comme schématisé en figure D.1 :

$$\Lambda' = \Lambda \cos \phi. \quad (\text{D.1})$$

L'incertitude $\sigma_{\Lambda'}$ sur Λ' , *via* la propagation des erreurs s'écrit

$$\sigma_{\Lambda'}^2 = \left\| \frac{\partial \Lambda'}{\partial \phi} \right\|^2 \sigma_{\phi}^2 + \left[\frac{\partial \Lambda'}{\partial \Lambda} \right]^2 \sigma_{\Lambda}^2 \quad (\text{D.2})$$

$$\sigma_{\Lambda'}^2 = \Lambda^2 \sin^2(\phi) \times \sigma_{\phi}^2 + \cos^2(\phi) \sigma_{\Lambda}^2 \quad (\text{D.3})$$

Ce qui, en considérant une incertitude sur ϕ de 1° :

- $\sigma_{\Lambda'} = 1,8\%$ pour $\phi = 1^\circ$,
- $\sigma_{\Lambda'} = 8,7\%$ pour $\phi = 5^\circ$.

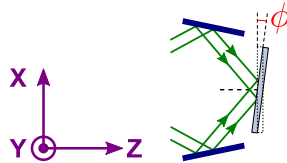


FIGURE D.1 – Schéma présentant les paramètres utilisés pour le calcul de l'erreur sur la période du réseau en fonction de l'inclinaison de l'échantillon.

Annexe E

Plan côté des cuves de quartz et
de la source radioactive

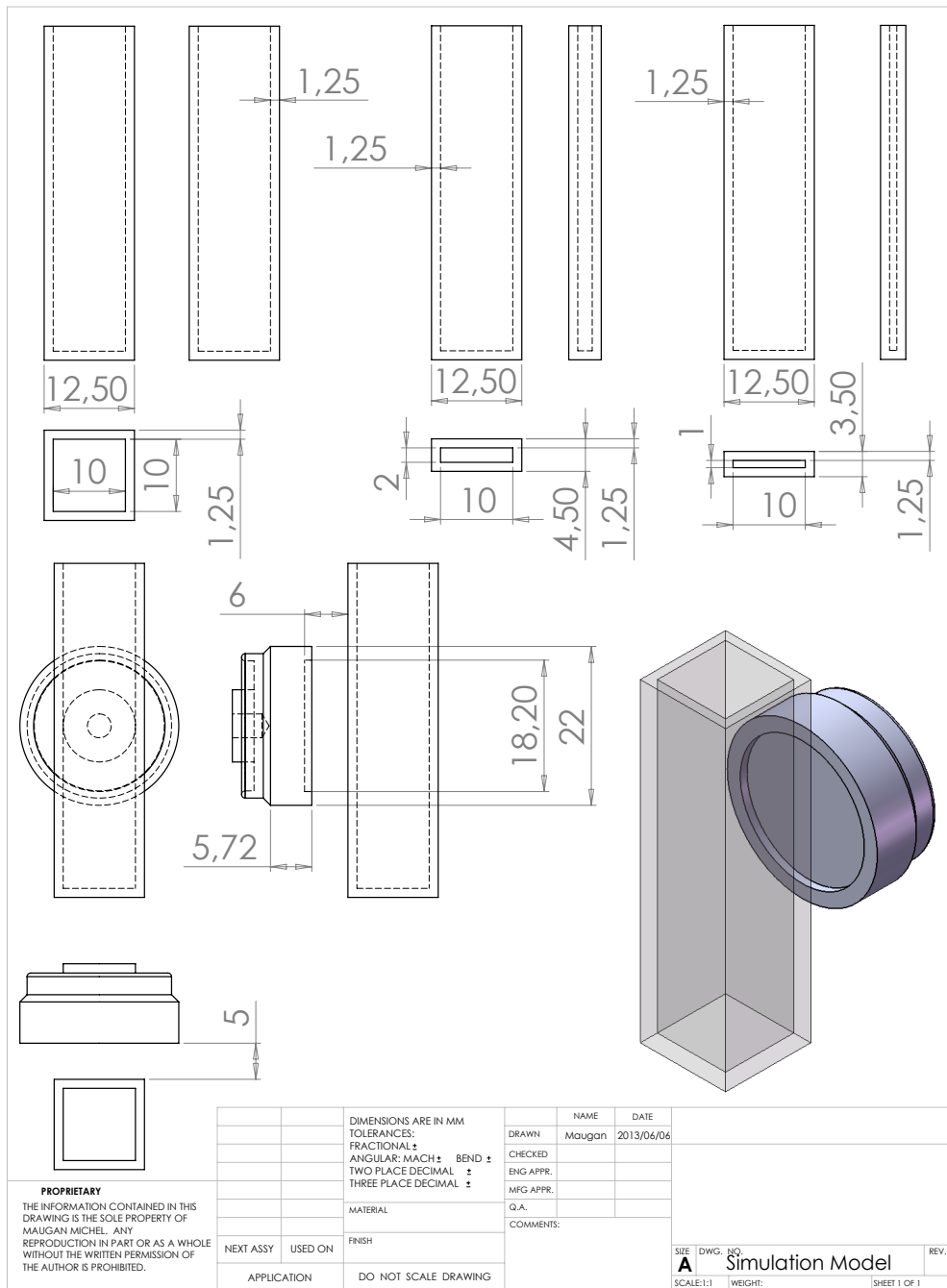


FIGURE E.1 – Plans cotés des cuves de quartz utilisées pour les expériences ainsi que de la source radioactive de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$. Une autoradiographie de la source nous permet d’estimer que l’émission a lieu sur toute la surface du renforcement (soit un disque de 18,20 mm de diamètre).

Annexe F

Nomenclature

F.1 Symboles utilisés

\triangleq Est égal par définition à.

%**m** Pourcentage massique.

Peu différent de.

A(t) Activité (d'une source radioactive). Unité du SI associée : le becquerel (Bq).

B Champ d'induction magnétique. Unité dérivée du SI associée : le tesla (T). $\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M})$ où \mathbf{M} est le champ d'aimantation.

c Vitesse de la lumière dans le vide. $c \triangleq 299\,792\,458 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ [7].

c Vitesse de la lumière dans le milieu. Définie comme $c = c/n$.

D Champ d'excitation (ou déplacement) électrique. $\mathbf{D} = \epsilon\mathbf{E}$ dans un milieu linéaire homogène et isotrope.

D Dose absorbée. $D \triangleq \frac{dE}{dm}$.

E Énergie. Unité SI associée : le joule (J). $E = h\nu$. Cette unité n'est pas adéquate pour exprimer les énergies, très faibles, considérées en physique nucléaire. C'est pourquoi y est préférée l'unité hors SI d'électronvolts (eV), définie telle que $1 \text{ eV} \triangleq \text{eJ} \approx 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}$.

E Champ électrique. Unité : le volt par mètre ($\text{V} \cdot \text{m}^{-1}$). $\mathbf{E} = \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}(\mathbf{r})e^{j(\omega t - \beta z)}$.

E_b Énergie de liaison d'un électron au noyau.

E_{exc} Énergie d'excitation.

e Charge élémentaire. $e = 1,602\,177\,33 \cdot 10^{-19} \text{ C}$.

F Fluence, énergie par unité de surface S . $F = \frac{dE}{dS}$. Généralement exprimée en $\text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$ dans ce document.

H Champ d'excitation magnétique.

- h Constante de PLANCK. $h = 6,626\,075\,5 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$.
- I Intensité du champ électrique.
- \mathbf{J} Vecteur aimantation.
- k Vecteur d'onde. $k = \frac{2\pi}{\lambda}$.
- $k_B T$ Chaleur exprimée au-travers du produit de la constante de BOLTZMANN k_B ($k_B \approx (1,380\,648\,8 \pm 0,000\,001\,3) \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$) et de la température absolue T .
- M Unité de concentration. $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \triangleq 1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- m Masse. Unité SI associée : le kilogramme (kg).
- m_0 Masse au repos.
- N_A Nombre d'Avogadro ($N_A = (6,022\,141\,29 \pm 0,000\,000\,27) \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)
- n Indice de réfraction du milieu. $n \triangleq c/v$ où c est la vitesse de la lumière dans le vide et $v = c$ la vitesse de la lumière dans le milieu ($c \leq v$).
- n_{eff} Indice de réfraction effectif d'un mode guidé.
- \mathbf{P} Vecteur densité de polarisation.
- p Probabilité.
- p-** (**polarisation**) Champ électrique parallèle au plan d'incidence (définie en 2.2).
- q Charge.
- R Coefficient de réflexion.
- \mathbf{r} Vecteur position. Dans un repère orthonormé $(O, \mathbf{i}, \mathbf{j}, \mathbf{k})$, $\mathbf{r} = x\mathbf{i} + y\mathbf{j} + z\mathbf{k}$.
- s-** (**polarisation**) Champ électrique perpendiculaire au plan d'incidence (définie en 2.2).
- T Coefficient de transmission.
- T Énergie cinétique.
- T_{moy} Énergie cinétique moyenne d'une émission bêta d'énergie maximale $T_{\beta_{\text{max}}}$.
- T Température absolue. Unité SI associée : le kelvin (K).
- t Temps. Unité SI associée : la seconde (s).
- TE_n (**mode**) Mode transverse électrique d'ordre n (défini en 2.2).
- V Volume.
- X, Y, Z Coordonnées de position dans le référentiel propre du photon se propageant, par convention, suivant z .
- x, y, z Coordonnées de position dans le référentiel du laboratoire.
- Z Numéro atomique. Correspond au nombre de protons du noyau, l'atome étant neutre, correspond par extension au nombre d'électrons du cortège.

- Z_{eff} Numéro atomique effectif.
- α Taux d'absorption.
- β Constante de propagation d'un mode guidé. $\beta = \frac{\omega n_{\text{eff}}}{c}$.
- Δ Opérateur laplacien. $\Delta = \nabla^2$.
- ϵ Permittivité diélectrique
- ϵ_0 Permittivité du vide. $\epsilon_0 = 8,854\,188 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$.
 - ϵ_r Permittivité relative du diélectrique.
- ϵ_λ Coefficient d'extinction molaire à la longueur d'onde λ .
- H_e Exposition radiative (*radiative exposure*), aussi appelée fluence énergétique, exprimée en $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$). Symbole défini dans le rapport n° 60 de la commission internationale des unités et mesures radiologiques (ICRU) [287].
- κ Constante de couplage entre deux ondes interagissant au cours de leur propagation dans un guide d'ondes périodiques.
- λ Longueur d'onde
- λ_0 Longueur d'onde fondamentale d'un laser.
 - $\lambda/2$ Lampe à retard demi-onde.
 - $\lambda/4$ Lampe à retard quart d'onde.
 - $\lambda_{\text{ém}}$ Longueur d'onde d'émission (à l'intensité maximum pour une bande d'émission).
 - λ_{exc} Longueur d'onde d'excitation.
 - λ_{L} Longueur d'onde de l'émission laser.
 - λ_{DFB} Longueur d'onde de l'émission laser DFB.
- Λ Période spatiale du réseau.
- μ Perméabilité magnétique
- μ_0 du vide. $\mu_0 \triangleq 4 \cdot 10^{-7} \text{ H} \cdot \text{m}^{-1}$ [7].
 - μ_r relative.
- ν Fréquence. Unité SI dérivée : le hertz (Hz) ($1 \text{ Hz} \triangleq 1 \text{ s}^{-1}$).
- ω Pulsation. $\omega = kc = \frac{2\pi c}{\lambda}$. Homogène à une fréquence il est souvent utilisé comme tel dans ce document.
- ρ Masse volumique. Généralement exprimée en $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ dans ce document.
- ρ_{V} Densité volumique de charges.
- σ Section-efficace d'une interaction.
- τ Constante de décroissance radiative ou non radiative d'un processus.
- $\chi^{(n)}(\omega)$ Susceptibilité d'ordre n du milieu à la pulsation ω .
- Ψ Fonction d'onde.
- θ, ϕ Angle.

F.2 Abréviations

AFM Microscope à Force Atomique.

ASE Émission spontanée amplifiée (*Amplified Spontaneous Emission*).

AT Absorption totale (pic d')

CBF Caméra à balayage de fente.

CCD (caméra) Récepteurs à transferts de charge *Charge-Coupled Device*.

CI Conversion interne (en fluorescence).

CIS Conversion intersystème.

DBR réseau de BRAGG distribué (*Distributed BRAGG reflector*).

DEL Diode Électroluminescente.

DFB laser à contre-réaction distribuée (*Distributed Feedback*).

DO Densité optique.

EC Électron de conversion.

e^+ Positron.

e^- Électron.

ES Émission stimulée.

FWHM Largeur à mi-hauteur (*Full Width at Half-Maximum*).

LSC Comptage par scintillation liquide (*Liquid Scintillation Counting*).

NL Non linéaire.

PE Photoélectrique (effet).

PM Photomultiplicateur.

PMT Tube photomultiplicateur (*Photomultiplier Tube*).

PSD Discrimination par la forme de l'impulsion (*Pulse Shape Discrimination*).

RI Rayonnement – directement ou indirectement – ionisant.

SHG Génération de deuxième harmonique (*Second Harmonic Generation*).

TEL Transfert d'énergie linéique. $TEL \triangleq dE/dr$.

TEP Tomographie à émission de positrons.

THG Génération de troisième harmonique (*Third Harmonic Generation*).

U. Arb. Abréviations de *unité arbitraire*. À ne pas confondre avec ua, l'unité astronomique.

F.2.1 Matériaux

Alq₃ Tris-(8-hydroxyquinoline) aluminium.

AsGa Arseniure de gallium.

Bis-MSB 1,4-bis(4-méthyl-styryl)benzène.

C515 Coumarine 515, 3-(2-*N*-Méthylbenzimidazolyl)-7-*N,N*-diéthylaminocoumarine.

DCM 4-(Dicyanométhylène)-2-méthyl-6-(*p*-diméthylaminostyryl)-4H-pyrane.

DIN 2,6-diisopropylnaphtalène.

KDP Dihydrogène phosphate de potassium (KH₂PO₄).

LiNbO₃ Niobate de lithium.

MDMO-PPV Poly[2-méthoxy-5-(3',7'-diméthyl-octyloxy)-1,4-phénylène-vinylène].

NPE Éthoxylates de nonylphénol.

PMMA Polyméthacrylate de méthyle, plus connu sous son premier nom commercial : Plexiglas.

POPOP 1,4-bis-(5-phényloxazol-2-yl)benzène.

PPD *p*-phénylènediamine.

PPO 2,5-diphényloxazole.

PPV Poly(*p*-phénylènevinylène).

PVK Polyvinylcarbazole.

Rh6G Rhodamine 6G percholate.

TCA 1,1,2-trichloroéthane.

Scintillateurs

LaBr₃(Ce) Bromure de lanthane dopé au Cérium.

LYSO Orthosilicate de Lutécium Yttrium dopé au Cérium (Lu_{1,8}Y_{0,2}SiO₅(Ce)).

Mineral Oil *High Efficiency Mineral Oil Scintillator* (PERKINELMER).

NaI(Tl) Iodure de sodium dopé au Thallium.

PF Pico-FluorTM 15 (PERKINELMER).

PSFC ProSafe FC+ (MERIDIAN).

UG Ultima GoldTM (PERKINELMER).

UGAB Ultima GoldTM AB (PERKINELMER).

UGF Ultima GoldTM F (PERKINELMER).

UGLLT Ultima GoldTM LLT (PERKINELMER).

Bibliographie

- [1] Arno Richard Knapitsch and Christian Fabjan. *Photonic Crystals : Enhancing the Light Output of Scintillation Based Detectors*. PhD thesis, Vienna, Tech. U, Octobre 2012. Presented 21 Nov 2012. 67
- [2] Paul Lecoq. How Photonic Crystals Can Improve the Timing Resolution of Scintillators. In *2012 IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference Record (NSS/MIC)*, 2012. 1
- [3] Paul R. Mahaffy, Christopher R. Webster, Michel Cabane, Pamela G. Conrad, Patrice Coll, Sushil K. Atreya, Robert Arvey, Michael Barciniak, Mehdi Benna, Lora Bleacher, William B. Brinckerhoff, Jennifer L. Eigenbrode, Daniel Carignan, Mark Cascia, Robert A. Chalmers, Jason P. Dworkin, Therese Errigo, Paula Everson, Heather Franz, Rodger Farley, Steven Feng, Gregory Frazier, Caroline Freissinet, Daniel P. Glavin, Daniel N. Harpold, Douglas Hawk, Vincent Holmes, Christopher S. Johnson, Andrea Jones, Patrick Jordan, James Kellogg, Jesse Lewis, Eric Lyness, Charles A. Malespin, David K. Martin, John Maurer, Amy C. McAdam, Douglas McLennan, Thomas J. Nolan, Marvin Noriega, Alexander A. Pavlov, Benito Prats, Eric Raaen, Oren Sheinman, David Sheppard, James Smith, Jennifer C. Stern, Florence Tan, Melissa Trainer, Douglas W. Ming, Richard V. Morris, John Jones, Cindy Gundersen, Andrew Steele, James Wray, Oliver Botta, Laurie A. Leshin, Tobias Owen, Steve Battel, Bruce M. Jakosky, Heidi Manning, Steven Squyres, Rafael Navarro-González, Christopher P. McKay, Francois Raulin, Robert Sternberg, Arnaud Buch, Paul Sorensen, Robert Kline-Schoder, David Coscia, Cyril Szopa, Samuel Teinturier, Curt Baffes, Jason Feldman, Greg Flesch, Siamak Forouhar, Ray Garcia, Didier Keymeulen, Steve Woodward, Bruce P. Block, Ken Arnett, Ryan Miller, Charles Edmonson, Stephen Gorevan, and Erik Mumm. The Sample Analysis at Mars Investigation and Instrument Suite. *Space Science Reviews*, 170(1-4) :401–478, 2012. 1, 55, 68
- [4] Aimée Rose, Zhengguo Zhu, Conor F. Madigan, Timothy M. Swager, and Vladimir Bulovic. Sensitivity gains in chemosensing by lasing action in organic polymers. *Nature*, 434(7035) :876–879, Avril 2005. 2, 51, 56, 69, 157
- [5] Laboratoire de Chimie Physique. ELYSE en marche, 2004. 3
- [6] Section des unités de recherche. Laboratoire de Chimie-Physique - UMR 8000 de l'Université Paris-Sud 11. In *Rapports d'évaluation Unités de Recherche*. Agence d'évaluation de la recherche et de l'enseignement supérieur, 2009. 3
- [7] Bureau International des Poids et Mesures. *Le système international d'unités*. STEDIA Media, Paris, 8th edition, Mars 2006. 8, 185, 187
- [8] Laboratoire ATILF. Centre National de Ressources Textuelles et Lexicales, 2013. UMR CNRS – Nancy Université. 8

- [9] Milton Stanley Livingston and Hans Albrecht Bethe. Nuclear Physics C. Nuclear Dynamics, Experimental. *Rev. Mod. Phys.*, 9(3) :245–390, Juillet 1937. 9
- [10] M. J. Berger, J. S. Coursey, M. A. Zucker, and J. Chang. Stopping-power and range tables for electrons, protons, and helium ions. *Electronic*, 2004. 10, 11, 16, 122
- [11] Francesc Salvat, José M. Fernández-Varea, and Josep Sempau. PENELOPE-2008 : A code system for Monte Carlo simulation of electron and photon transport. In *The Workshop Proceedings, june*, Février 2008. 10, 11
- [12] Ugo Amaldi and Gerhard Kraft. Radiotherapy with beams of carbon ions. *Reports on Progress in Physics*, 68(8) :1861, 2005. 10
- [13] W. P. Levin, H. Kooy, J. S. Loeffler, and T. F. DeLaney. Proton beam therapy. *Br J Cancer*, 93(8) :849–854, Septembre 2005. License : CC-BY-NC-SA. 10
- [14] M. J. Berger, J. H. Hubbell, S. M. Seltzer, J. Chang, J. S. Coursey, R. Sukumar, and D. S. Zucker. XCOM : Photon Cross Sections Database. Website, 2005. 11, 122
- [15] Charles Thomson Rees Wilson. On an expansion apparatus for making visible the tracks of ionising particles in gases and some results obtained by its use. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 87(595) :277–292, 1912. 12
- [16] Asokendu Mozumder and John L. Magee. Model of tracks of ionizing radiations for radical reaction mechanisms. *Radiation Research*, 28(2) :203–214, 1966. 11
- [17] Pawel Olko. Microdosimetry, track structure and the response of thermoluminescence detectors. *Radiation Measurements*, 41, Supplement 1(0) :S57 – S70, 2006. 12
- [18] René. Voltz and Gilbert Laustriat. Radioluminescence des milieux organiques I. étude cinétique. *Journal de Physique*, 29(2-3) :159–166, 1968. 12
- [19] Glenn F. Knoll. *Radiation Detection and Measurement*. John Wiley & Sons, 4th edition, 2010. 15, 50, 124, 150
- [20] Photonis. *Photomultiplier tubes basics*, 2004. 15
- [21] S. W. Moser, W. F. Harder, C. R. Hurlbut, and M. R. Kusner. Principles and practice of plastic scintillator design. *Radiation Physics and Chemistry*, 41(1–2) :31 – 36, 1993. 15
- [22] M. Taylor, R. Franich, J. Trapp, and P. Johnston. The effective atomic number of dosimetric gels. *Australasian Physical Engineering Science in Medicine*, 31 :131–138, 2008. 16
- [23] R. Nowotny. XMuDat : Photon attenuation data on PC. *Documentation series of the IAEA nuclear data section*, IAEA-NDS-195(IAEA-NDS-195) :1, 1998. 16
- [24] I. H. Campbell and B. K. Crone. Efficient plastic scintillators utilizing phosphorescent dopants. *Applied Physics Letters*, 90(1) :012117, 2007. 17
- [25] Raymond C. Sangster and John W. Irvine. Study of Organic Scintillators. *The Journal of Chemical Physics*, 24(4) :670–715, 1956. 17
- [26] E. V D Van Loef, P. Dorenbos, C. W E Van Eijk, K. Kramer, and H. U. Gudel. High-energy-resolution scintillator : Ce³⁺ activated LaBr₃. *Applied Physics Letters*, 79(10) :1573–1575, 2001. 17
- [27] Eljen Technologies. *EJ-200 Plastic Scintillator Data Sheet*, 2013. 17, 74
- [28] Bernard Valeur. *Invitation à la fluorescence moléculaire*. Bibliothèque des universités. Chimie. De Boeck Supérieur, 2004. 21, 23

- [29] Jean Aupiais. La scintillation liquide α , 2006. 20, 23, 124
- [30] F. Hund. Zur Deutung verwickelter Spektren, insbesondere der Elemente Scandium bis Nickel. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 33 :345–371, 1925. 21
- [31] Aleksander Jabłoński. Über den Mechanismus der Photolumineszenz von Farbstoffphosphoren. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 94 :38–46, 1935. 21
- [32] Akira Hitachi, Tan Takahashi, Nobutaka Funayama, Kimiaki Masuda, Jun Kikuchi, and Tadayoshi Doke. Effect of ionization density on the time dependence of luminescence from liquid argon and xenon. *Phys. Rev. B*, 27(9) :5279–5285, Mai 1983. 21
- [33] M. Segal, M. A. Baldo, R. J. Holmes, S. R. Forrest, and Z. G. Soos. Excitonic singlet-triplet ratios in molecular and polymeric organic materials. *Phys. Rev. B*, 68(7) :075211, Août 2003. 21, 53
- [34] J. Franck and E. G. Dymond. Elementary processes of photochemical reactions. *Trans. Faraday Soc.*, 21 :536–542, 1926. 21
- [35] Edward Condon. A Theory of Intensity Distribution in Band Systems. *Physical Review*, 28(6) :1182–1201, Décembre 1926. 21
- [36] Gilbert N. Lewis and M. Kasha. Phosphorescence and the Triplet State. *Journal of the American Chemical Society*, 66(12) :2100–2116, 1944. 22, 28
- [37] M. Kasha. Characterization of electronic transitions in complex molecules. *Discussions of the Faraday Society*, 9(14) :14–18, 1950. 22
- [38] Bernard Valeur. *Molecular Fluorescence : Principles and Applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003. 23, 82
- [39] Steve Pawlizak. *Mechanosensitive behavior of neuronal growth cones*. PhD thesis, Faculty of Physics and Earth Sciences, University of Leipzig, 2009. 23
- [40] Gilbert N. Lewis, David Lipkin, and Theodore T. Magel. Reversible Photochemical Processes in Rigid Media. A Study of the Phosphorescent State. *Journal of the American Chemical Society*, 63(11) :3005–3018, 1941. 23
- [41] John Betteley Birks. *The Theory and Practice of Scintillation Counting*. International series of monographs on electronics and instrumentation. Pergamon, Oxford, 1964. 24, 26, 46, 47
- [42] Alan D. McNaught and Andrew Wilkinson. *Compendium of Chemical Terminology*. Blackwell Scientific Publications, Oxford, 2 (the "gold book") edition, 1997. 24
- [43] James M. Dixon, Masahiko Taniguchi, and Jonathan S. Lindsey. PhotochemCAD 2 : A Refined Program with Accompanying Spectral Databases for Photochemical Calculations. *Photochemistry and Photobiology*, 81(1) :212–213, 2005. 26
- [44] John Betteley Birks. Scintillations from Organic Crystals : Specific Fluorescence and Relative Response to Different Radiations. *Proceedings of the Physical Society. Section A*, 64(10) :874, 1951. 25
- [45] John Betteley Birks. The Scintillation Process in Organic Systems. *Nuclear Science, IRE Transactions on*, 7(2) :2–11, Juin 1960. 25
- [46] Hartmut Kallmann and Milton Furst. The Basic Processes Occurring in the Liquid Scintillator. In Carlos G. Bell Jr. and F. Newton Hayes, editors, *Liquid Scintillation Counting*. Pergamon Press, 1957. 25

- [47] William W. Moses, Stephen A. Payne, Woon-Seng Choong, G. Hull, and B. W. Reutter. Scintillator Non-Proportionality : Present Understanding and Future Challenges. *Nuclear Science, IEEE Transactions on*, 55(3) :1049–1053, Juin 2008. 26
- [48] M. Hirschberg, R. Beckmann, U. Brandenburg, H. Bruckmann, and K. Wick. Precise measurement of Birks kB parameter in plastic scintillators. In *Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference, 1991., Conference Record of the 1991 IEEE*, pages 183–186 vol.1, Novembre 1991. 26
- [49] T. Förster. Intermolecular energy migration and fluorescence. *Ann. Phys*, 2 :55–75, 1948. 26
- [50] James Clerk Maxwell. A Dynamical Theory of the Electromagnetic Field. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 155 :459–512, 1865. 28
- [51] John Kerr. A new relation between electricity and light : Dielectrified media birefringent. *Philosophical Magazine Series 4*, 50(332) :337–348, 1875. 33
- [52] Friedrich Carl Alwin Pockels. Ueber den Einfluss des elektrostatischen Feldes auf das optische Verhalten piezoelektrischer Kristalle. In *Mémoires de la classe de mathématique et physique*. Société royale des sciences de Göttingen, 1894. 33
- [53] Peter A. Franken, Alan E. Hill, C. Wilbur Peters, and Gaby Weinreich. Generation of Optical Harmonics. *Physical Review Letters*, 7(4) :118–119, Août 1961. 33
- [54] Theodore H. Maiman. Stimulated Optical Radiation in Ruby. *Nature*, 187(4736) :493–494, Août 1960. 33, 40
- [55] Joseph Reader and Charles H Corliss. *Sources of Physical and Chemical Data*. CRC Press, 92 edition, 2010. 34
- [56] Friedrich Carl Alwin Pockels. *Lehrbuch der Kristallogoptik*,, volume 19 of *Sammlung von Lehrbüchern auf dem Gebiete der mathematischen Wissenschaften mit Einschluss ihrer Anwendungen*. B.G. Teubners in Leipzig and Berlin ., 1906. 34
- [57] Bahaa E. A. Saleh and Malvin Carl Teich. *Fundamentals of Photonics*. John Wiley & Sons, Inc., 2001. 36, 37, 39
- [58] Koichi Momma and Fujio Izumi. VESTA3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*, 44(6) :1272–1276, Décembre 2011. 38
- [59] Nicolaas Bloembergen. Nonlinear optics : past, present, and future. *Selected Topics in Quantum Electronics, IEEE Journal of*, 6(6) :876–880, Novembre 2000. 38
- [60] B. L. Davydov, L. D. Derkacheva, V. V. Dunina, M. E. Zhabotinskii, V. F. Zolin, L. G. Koreneva, and M. A. Samokhina. Connection Between Charge Transfer and Laser Second Harmonic Generation. *JETP Letters*, 12 :3, 1970. Provided by the SAO/NASA Astrophysics Data System. 39
- [61] Joseph Zyss, Jean-François Nicoud, and M. Coquillay. Chirality and hydrogen bonding in molecular crystals for phase-matched second-harmonic generation : N-(4-nitrophenyl)-(L)-prolinol (NPP). *Journal of Chemical Physics*, 81(9) :4160–4167, 1984. 39
- [62] J. P. Hermann and Jacques Dominique Ducuing. Third-order polarizabilities of long-chain molecules. *Journal of Applied Physics*, 45(11) :5100–5102, 1974. 39
- [63] Kailash Chander Rustagi and Jacques Dominique Ducuing. Third-order optical polarizability of conjugated organic molecules. *Optics Communications*,

- 10(3) :769–770, 1974. 39
- [64] Albert Einstein. Zur Quantentheorie der Strahlung. *Physikalische Zeitschrift*, 18 :121–128, 1917. 40
- [65] Ifor David Williams Samuel and Graham Alexander Turnbull. Organic Semiconductor Lasers. *Chemical Reviews*, 107(4) :1272–1295, 2007. 41, 53, 59, 65, 66
- [66] Bob Mellish. Population-inversion-3level. License : CC-BY-SA-3.0,2.5,2.0,1.0 ; Released under the GNU Free Documentation License., 2013. [Online ; accessed 28-Aug-2013]. 41
- [67] Bob Mellish. Population-inversion-4level. License : CC-BY-SA-3.0 ; Released under the GNU Free Documentation License., 2013. [Online ; accessed 28-Aug-2013]. 41
- [68] Frank Sobel. *Effet laser à contre réaction répartie (DFB) excité par voie optique dans les films minces polymères*. PhD thesis, Université d’Angers, 2001. 42, 65, 106
- [69] Bob Mellish. Laguerre-gaussian. License : CC-BY-SA-3.0,2.5,2.0,1.0 ; Released under the GNU Free Documentation License., 2013. [Online ; accessed 28-Aug-2013]. 42
- [70] Guang S. He, Raffaella Signorini, and Paras N. Prasad. Two-Photon-Pumped Frequency-Upconverted Blue Lasing in Coumarin Dye Solution. *Applied Optics*, 37(24) :5720–5726, Août 1998. 43
- [71] Fei Chen and Jean-Michel Nunzi. Distributed feedback laser action in reflection geometry from a dye-doped polymer film. *Optical Materials*, 34(8) :1415–1418, 2012. 43
- [72] Fei Chen. *Reflexion configuration distributed feedback laser studies*. PhD thesis, Université d’Angers, 2008. 43, 111
- [73] Packard. *The Effect of Quench on Quantitating Alpha Radionuclides by Liquid Scintillation Counting*. Packard Instrument Company, 2008. 46, 48
- [74] Bouchra Aboudou, Hector Bagán, Alex Tarancón Sanz, Gemma Rauret, and Jose García, Francisco. Plastic Scintillation and dryness evaporation : a new procedure for Alpha/Beta determination in water samples. In *LSC 2010 Advances in Liquid Scintillation Spectrometry*, Septembre 2010. 46
- [75] John Betteley Birks. Scintillation Efficiency of Anthracene Crystals. *Proceedings of the Physical Society. Section A*, 63(11) :1294, 1950. 46
- [76] C. J. Taylor, W. K. Jentschke, M. E. Remley, F. S. Eby, and P. G. Kruger. Response of Some Scintillation Crystals to Charged Particles. *Physical Review*, 84(5) :1034–1043, Décembre 1951. 46, 47
- [77] Marie-Noëlle Péron. *Étude de la réponse lumineuse des scintillateurs liquides à des électrons monoénergétiques de basse énergie (Study of liquid scintillators response to low energy electrons)*. PhD thesis, Université de Paris 11, Orsay, 1995. 46
- [78] Stéphane Nicolas. Scintillation solid state detector, detection method, 2001. 46
- [79] Gioacchino Ranucci, Augusto Goretti, and Paolo Lombardi. Pulse-shape discrimination of liquid scintillators. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 412(2 ?3) :374 – 386, 1998. 47

- [80] René Voltz, H. Dupont, and Gilbert Laustriat. Radioluminescence des milieux organiques. II. Vérification expérimentale de l'étude cinétique. *Journal de Physique*, 29(4) :297–305, 1968. 47
- [81] John Betteley Birks and Francis Dey Brooks. Scintillation Response of Anthracene to 6-30 keV Photoelectrons. *Proceedings of the Physical Society. Section B*, 69(7) :721, 1956. 47
- [82] Eric Brannen and Garth L. Olde. The Response of Organic Scintillators to Electron Energy Deposited in Them. *Radiation Research*, 16(1) :1–6, 1962. 47
- [83] G. E. Khalil, A. M. Adawi, A. M. Fox, A. Iraqi, and D. G. Lidzey. Single molecule spectroscopy of red- and green-emitting fluorene-based copolymers. *Journal of Chemical Physics*, 130 :044903–, 2009. 47
- [84] C.-X. Sheng, M. Tong, S. Singh, and Z. V. Vardeny. Experimental determination of the charge/neutral branching ratio [η] in the photoexcitation of pi-conjugated polymers by broadband ultrafast spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 75 :085206–, 2007. 47
- [85] Georgios Tsiminis, Yue Wang, Paul E. Shaw, Alexander L. Kanibolotsky, Igor F. Perepichka, Martin D. Dawson, Peter J. Skabara, Graham Alexander Turnbull, and Ifor David Williams Samuel. Low-threshold organic laser based on an oligofluorene truxene with low optical losses. *Applied Physics Letters*, 94(24) :3, Juin 2009. 47
- [86] EDF. Mémento de la radioprotection en exploitation, 2004. 48
- [87] International Electrotechnical Commission. Radiation protection instrumentation Installed personnel surface contamination monitoring assemblies, 2003. 48
- [88] International Commission on Radiological Protection. 2007 Recommendations of the ICRP (Publication 103). *Annals of the ICRP*, 37/2-4(103) :313, Février 2008. 48
- [89] Francis Dey Brooks. A scintillation counter with neutron and gamma-ray discriminators. *Nuclear Instruments and Methods*, 4(3) :151–163, 1959. 48
- [90] M. Yeh, S. Hans, W. Beriguete, R. Rosero, L. Hu, R. L. Hahn, M. V. Diwan, D. E. Jaffe, S. H. Kettell, and L. Littenberg. A new water-based liquid scintillator and potential applications. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 660(1) :51–56, 2011. 48
- [91] EPA. National Primary Drinking Water Regulations ; Radon-222 ; Proposed Rule. Technical Report 211, Environmental Protection Agency, Novembre 1999. 48
- [92] Pierre de Marcillac. Détecteurs bolométriques refroidis : 1. Principes. École IN2P3 "Du détecteur à la mesure", 2007. 48
- [93] Pierre de Marcillac. Détecteurs bolométriques refroidis : 2. Applications. École IN2P3 "Du détecteur à la mesure", 2007. 48
- [94] Cindy Le-bret. *Développement de Calorimètres Métalliques Magnétiques pour le Spectrométrie Bêta*. These, Université Paris Sud - Paris XI, Septembre 2012. 48
- [95] S. Möbius, P. Kamolchote, and W. Roeksbutr. Use of extractive scintillation and pulse shape analysis for environmental alpha-assay. *The Science of The Total Environment*, 130-131 :467–471, 1993. 48
- [96] Michael F. L'Annunziata. *Handbook of Radioactivity Analysis*. Academic Press, San Diego, USA, 1998. 48

- [97] Ryszard Broda, Philippe Cassette, and Karsten Kossert. Radionuclide metrology using liquid scintillation counting. *Metrologia*, 44(4) :S36, 2007. 49
- [98] Parlement européen et Conseil de l'Union Européenne. Directive 2003/53/CE du Parlement européen et du Conseil du 18 juin 2003 portant vingt-sixième modification de la directive 76/769/CEE du Conseil concernant la limitation de la mise sur le marché et de l'emploi de certaines substances et préparations dangereuses (nonylphénol, éthoxylate de nonylphénol et ciment). *Journal Officiel de l'union européenne*, 178 :24–178, 2003. 49
- [99] PerkinElmer. Liquid scintillation cocktails on ASK, 2013. 49
- [100] Valérie Putmans. Correspondance privée, 2013. 49
- [101] Francis Dey Brooks, Robert W. Pringle, and B. Lionel Funt. Pulse Shape Discrimination in a Plastic Scintillator. *Nuclear Science, IRE Transactions on*, 7(2-3) :35–38, Jun 1960. 50
- [102] Matteo Dalla Palma, Alberto Quaranta, Tommaso Marchi, Gianmaria Collazuol, Sara Carturan, Marco Cinausero, and Fabiana Gramegna. Red Emitting Phenyl-Polysiloxane Based Scintillators for Neutron Detection. In *Advancements in Nuclear Instrumentation Measurement Methods and their Applications (ANIMMA), 2013 3rd International Conference on*, 2013. 50
- [103] Chihaya Adachi, Marc A. Baldo, Mark E. Thompson, and Stephen R. Forrest. Nearly 100% internal phosphorescence efficiency in an organic light-emitting device. *Journal of Applied Physics*, 90(10) :5048–5051, 2001. 50
- [104] A. F. Adadurov, P. N. Zhmurin, V. N. Lebedev, and V. V. Kovalenko. Plastic scintillator with phosphorescent dopants for alpha-particles registration. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 621(1-3) :354–357, 2010. 50
- [105] P. L. Feng, J. Villone, K. Hattar, S. Mrowka, B. M. Wong, M. D. Allendorf, and F. P. Doty. Spectral- and Pulse-Shape Discrimination in Triplet-Harvesting Plastic Scintillators. *Nuclear Science, IEEE Transactions on*, 59(6) :3312–3319, 2012. 50
- [106] Joanna Iwanowska, Lukasz Swiderski, Marek Moszynski, Tomasz Szczesniak, Pawel Sibczynski, Nikolai Z. Galunov, and Natalya L. Karavaeva. Neutron/gamma discrimination properties of composite scintillation detectors. *Journal of Instrumentation*, 6(07) :P07007, 2011. 50
- [107] S. V. Budakovsky, N. Z. Galunov, B. V. Grinyov, J. K. Kim, Y. K. Kim, and O. A. Tarasenko. New generation of organic scintillation materials. *Functional materials*, 16(1) :86–91, 2009. 51
- [108] T. Riedl, T. Rabe, H.-H. Johannes, W. Kowalsky, J. Wang, T. Weimann, P. Hinze, B. Nehls, T. Farrell, and U. Scherf. Tunable organic thin-film laser pumped by an inorganic violet diode laser. *Applied Physics Letters*, 88(24) :241116, 2006. 51
- [109] D. Astruc, E. Boisselier, and C. Ornelas. Dendrimers designed for functions : from physical, photophysical, and supramolecular properties to applications in sensing, catalysis, molecular electronics, photonics, and nanomedicine. *Chemical Reviews*, 110(4) :1857–1959, 2010. 51, 53
- [110] Tobat P. I. Saragi, Till Spehr, Achim Siebert, Thomas Fuhrmann-Lieker, and Josef Salbeck. Spiro Compounds for Organic Optoelectronics. *Chemical Reviews*, 107(4) :1011–1065, 2007. 51

- [111] C. Ye, J. Wang, L. Shi, and D. Lo. Polarization and threshold energy variation of distributed feedback lasing of oxazine dye in zirconia waveguides and in solutions. *Applied Physics B : Lasers and Optics*, 78 :189–194, 2004. 51
- [112] Kendall C. Reyzer and Lee W. Casperson. Polarization characteristics of dye-laser amplifiers I. Unidirectional molecular distributions. *Applied Physics Letters* ?, 51(12) :6075–6082, 1980. 51
- [113] Oussama Mhibik, Tatiana Leang, Alain Siove, Sébastien Forget, and Sébastien Chénais. Broadly tunable (440–670 nm) solid-state organic laser with disposable capsules. *Applied Physics Letters*, 102(4) :041112, 2013. 51
- [114] Yuji Oki, Koji Aso, Duluo Zuo, Nilesh J. Vasa, and Mitsuo Maeda. Wide-Wavelength-Range Operation of a Distributed-Feedback Dye Laser with a Plastic Waveguide. *Japanese Journal of Applied Physics*, 41(Part 1, No. 11A) :6370–6374, 2002. 51
- [115] Wolfgang Zeller, Lars Naehle, Peter Fuchs, Florian Gerschuetz, Lars Hildebrandt, and Johannes Koeth. DFB Lasers Between 760 nm and 16 micrometer for Sensing Applications. *Sensors*, 10(4) :2492–2510, 2010. 51
- [116] Fumitomo Hide, Peter Kozodoy, Steven P. DenBaars, and Alan J. Heeger. White light from InGaN/conjugated polymer hybrid light-emitting diodes. *Applied Physics Letters*, 70(20) :2664–2666, 1997. 51
- [117] C. Foucher, B. Guilhabert, Alexander L. Kanibolotsky, P. J. Skabara, N. Laurand, and M. D. Dawson. Highly-photostable and mechanically flexible all-organic semiconductor lasers. *Opt. Mater. Express*, 3(5) :584–597, Mai 2013. 51
- [118] Yan Chen, Zhenyu Li, Zhaoyu Zhang, Demetri Psaltis, and Axel Scherer. Nanoimprinted circular grating distributed feedback dye laser. *Applied Physics Letters*, 91(5) :051109, 2007. 51
- [119] P. Abgrall and A.-M. Gué. Lab-on-chip technologies : making a microfluidic network and coupling it into a complete microsystem – a review. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 17(5) :R15, 2007. 51
- [120] M. C. Estevez, M. Alvarez, and L. M. Lechuga. Integrated optical devices for lab-on-a-chip biosensing applications. *Laser & Photonics Reviews*, 6(4) :463–487, 2012. 51, 55
- [121] Graham Alexander Turnbull and Ifor David Williams Samuel. Integrated organic photonics one step closer. *SPIE Newsroom, Optoelectronics & Communications* :1–2, 2010. 51
- [122] Dimali Amarasinghe, Arvydas Ruseckas, Graham Alexander Turnbull, and Ifor David Williams Samuel. Organic Semiconductor Optical Amplifiers. *Proceedings of the IEEE*, 97(9) :1637–1650, Septembre 2009. 51
- [123] Sébastien Chénais and Sébastien Forget. Recent advances in solid-state organic lasers. *Polymer International*, 61(3) :390–406, 2012. 51, 54, 66
- [124] Sébastien Forget and Sébastien Chénais. *Organic Solid-state Lasers*, volume 175. Springer Berlin Heidelberg, 2013. 51, 54
- [125] Exciton. Laser dyes Wavelength range chart, 2013. 52
- [126] Stéphane Diring. *Synthèse de complexes luminescents de platine(II) appliquée à la construction d'édifices multichromophoriques*. PhD thesis, Université de Strasbourg, Mars 2009. 52
- [127] Jan Karolin, Lennart B.-A. Johansson, Leif Strandberg, and Tor Ny. Fluorescence and Absorption Spectroscopic Properties of Dipyrrometheneboron Difluoride

- (BODIPY) Derivatives in Liquids, Lipid Membranes, and Proteins. *Journal of the American Chemical Society*, 116(17) :7801–7806, 1994. 53
- [128] Alexander L. Kanibolotsky, Igor F. Perepichka, and Peter J. Skabara. Star-shaped pi-conjugated oligomers and their applications in organic electronics and photonics. *Chemical Society Reviews*, 39 :2695–2728, 2010. 53
- [129] N. C. Giebink and S. R. Forrest. Temporal response of optically pumped organic semiconductor lasers and its implication for reaching threshold under electrical excitation. *Phys. Rev. B*, 79 :073302–, 2009. 53
- [130] S. Schols, A. Kadashchuk, P. Heremans, A. Helfer, and U. Scherf. Triplet excitation scavenging in films of conjugated polymers. *ChemPhysChem*, 10 :1071–1076, 2009. 53
- [131] Lay-Lay Chua, Jana Zaumseil, Jui-Fen Chang, Eric C.-W. Ou, Peter K.-H. Ho, Henning Sirringhaus, and Richard H. Friend. General observation of n-type field-effect behaviour in organic semiconductors. *Nature*, 434(7030) :194–199, Mars 2005. 53
- [132] Michael C. Gwinner, Saghar Khodabakhsh, Myoung Hoon Song, Heinz Schweizer, Harald Giessen, and Henning Sirringhaus. Integration of a rib waveguide distributed feedback structure into a light-emitting polymer field-effect transistor. *Adv. Func. Mater.*, 19 :1360–1370, 2009. 53
- [133] Satria Zulkarnaen Bisri, Taishi Takenobu, Yohei Yomogida, Hidekazu Shimotani, Takeshi Yamao, Shu Hotta, and Yoshihiro Iwasa. High mobility and luminescent efficiency in organic single-crystal light-emitting transistors. *Adv. Func. Mater.*, 19 :1728–1735, 2009. 53, 54
- [134] Ifor David Williams Samuel, Ebinazar B. Namdas, and Graham Alexander Turnbull. How to recognize lasing. *Nat Photon*, 3(10) :546–549, Octobre 2009. 53, 66
- [135] Daisuke Yokoyama, Masato Moriwake, and Chihaya Adachi. Spectrally narrow emissions at cutoff wavelength from edges of optically and electrically pumped anisotropic organic films. *Journal of Applied Physics*, 103(12) :123104, 2008. 54
- [136] Hirofumi Watanabe, Hirotaka So, Yuji Oki, Shigehisa Akine, and Takashige Omatsu. Picosecond-Pulse-Pumped Distributed-Feedback Thick-Film Waveguide Blue Laser Using Fluorescent Brightener 135. *Japanese Journal of Applied Physics*, 49(7) :072105, 2010. 54, 102
- [137] Johannes Herrnsdorf, Benoit Guilhabert, Yujie Chen, Alexander L. Kanibolotsky, Allan Mackintosh, Richard Pethrick, Peter Skabara, Erdan Gu, Nicolas Laurand, and Martin Dawson. Flexible blue-emitting encapsulated organic semiconductor DFB laser. *Optics Express*, 18(25) :25535–25545, Décembre 2010. 54
- [138] P. Del Carro, A. Camposeo, R. Stabile, E. Mele, L. Persano, R. Cingolani, and D. Pisignano. Near-infrared imprinted distributed feedback lasers. *Applied Physics Letters*, 89(20) :201105, 2006. 54
- [139] Scott Richardson. *The fabrication and lithography of conjugated polymer distributed feedback lasers and development of their applications*. Thesis, University of St Andrews, School of Physics and Astronomy, Juin 2007. 54, 55, 56
- [140] Morten Gersborg-Hansen and Anders Kristensen. Tunability of optofluidic distributed feedback dye lasers. *Optics Express*, 15(1) :137–142, Janvier 2007. 54, 55

- [141] Josef Salbeck, Meike Schörner, and Thomas Fuhrmann. Optical amplification in spiro-type molecular glasses. *Thin Solid Films*, 417(1-2) :20–25, 2002. 55, 89
- [142] Sung Hwan Cho, Wen Qiao, Frank S. Tsai, Kenichi Yamashita, and Yu-Hwa Lo. Lab-on-a-chip flow cytometer employing color-space-time coding. *Applied Physics Letters*, 97(9) :3, Août 2010. 55
- [143] S. Forouhar, C. Frez, K. J. Franz, A. Ksendzov, Y. Qiu, K. A. Soibel, J. Chen, T. Hosoda, G. Kipshidze, L. Shterengas, and G. Belenky. Low power consumption lasers for miniature optical spectrometers for trace gas analysis. In Manijeh Razeghi, Rengarajan Sudharsanan, and Gail J. Brown, editors, *Quantum Sensing and Nanophotonic Devices VIII, Proceedings of the SPIE*,, number 79450M in n/a, page 4, 2011. 55, 68
- [144] N. Martino, D. Ghezzi, F. Benfenati, G. Lanzani, and M. R. Antognazza. Organic semiconductors for artificial vision. *J. Mater. Chem. B*, 1 :3768–3780, 2013. 55
- [145] Jenny Clark and Guglielmo Lanzani. Organic photonics for communications. *Nature Photonics*, 4(7) :438–446, Juillet 2010. 55, 56, 65, 67
- [146] David J. Bergman and Mark I. Stockman. Surface Plasmon Amplification by Stimulated Emission of Radiation : Quantum Generation of Coherent Surface Plasmons in Nanosystems. *Phys. Rev. Lett.*, 90 :027402, Janvier 2003. 56
- [147] Pierre Berini and Israel De Leon. Surface plasmon-polariton amplifiers and lasers. *Nat Photon*, 6(1) :16–24, Janvier 2012. 56
- [148] M. A. Noginov. Demonstration of a spaser-based nanolaser. *Nature*, 460 :1110–1112, 2009. Information previously released in MIT Technology Review August 17, 2009. 56
- [149] Debashish Roy, Jennifer N. Cambre, and Brent S. Sumerlin. Future perspectives and recent advances in stimuli-responsive materials. *Progress in Polymer Science*, 35(1-2) :278–301, 2010. 56
- [150] M. R. Weinberger. Continuously color-tunable rubber laser. *Adv. Mater.*, 16 :130–133, 2004. 56
- [151] S. Richardson, Homar S. Barcena, Graham Alexander Turnbull, Paul L. Burn, and Ifor David Williams Samuel. Chemosensing of 1,4-dinitrobenzene using bisfluorene dendrimer distributed feedback lasers. *Applied Physics Letters*, 95 :063305–, 2009. 56
- [152] M. Lu, S. S. Choi, C. J. Wagner, J. G. Eden, and B. T. Cunningham. Label free biosensor incorporating a replica-molded, vertically emitting distributed feedback laser. *Applied Physics Letters*, 92 :261502–, 2008. 56
- [153] M. Lu, S. S. Choi, U. Irfan, and B. T. Cunningham. Plastic distributed feedback laser biosensor. *Applied Physics Letters*, 93(11) :3, Septembre 2008. 56
- [154] Herwig Kogelnik. Coupled wave theory for thick hologram gratings. *The Bell System Technical Journal*, Vol. 48, no. 9, November 1969, pp. 2909-2947, 48 :2909–2947, Novembre 1969. Provided by the SAO/NASA Astrophysics Data System. 57, 64, 92, 95
- [155] Emilia Mihaylova. *Holography - Basic Principles and Contemporary Applications*. InTech, 2013. Chapters published May 29, 2013 under CC BY 3.0 license. 57
- [156] Justin R. Lawrence, Graham Alexander Turnbull, and Ifor David Williams Samuel. Polymer laser fabricated by a simple micromolding process. *Applied Physics Letters*, 82(23) :4023–4025, 2003. 58

- [157] George Heliotis, Ruidong Xia, Graham Alexander Turnbull, Piers Andrew, William L. Barnes, Ifor David Williams Samuel, and D. D. C. Bradley. Emission Characteristics and Performance Comparison of Polyfluorene Lasers with One- and Two-Dimensional Distributed Feedback. *Advanced Functional Materials*, 14(1) :91–97, 2004. 58
- [158] Christian Karnutsch. Improved organic semiconductor lasers based on a mixed-order distributed feedback resonator design. *Applied Physics Letters*, 90 :131104–, 2007. 58
- [159] K. Baumann. Organic mixed-order photonic crystal lasers with ultrasmall footprint. *Applied Physics Letters*, 91 :171108–, 2007. 58
- [160] Y. Dong. Emission characteristics and performance comparison of organic lasers with one-dimensional distributed feedback. *Jpn J. Appl. Phys.*, 48 :052101–, 2009. 58
- [161] Soenke Klinkhammer, Xin Liu, K. Huska, Y. Shen, S. Vanderheiden, S. Valouch, C. Vannahme, S. Bräse, T. Mappes, and U. Lemmer. Continuously tunable solution-processed organic semiconductor DFB lasers pumped by laser diode. *Optics Express*, 20 :6357, Mars 2012. Provided by the SAO/NASA Astrophysics Data System. 59
- [162] Stefan Riechel. *Organic semiconductor lasers with two-dimensional distributed feedback*. PhD thesis, LMU München : Faculty of Physics, Mai 2002. 59
- [163] Frederik C. Krebs. Fabrication and processing of polymer solar cells : A review of printing and coating techniques. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(4) :394–412, 2009. 60
- [164] Harald Hoppe and Niyazi Serdar Sariciftci. Morphology of polymer/fullerene bulk heterojunction solar cells. *Journal of Materials Chemistry*, 16 :45–61, 2006. 60
- [165] F. Padinger, C. J. Brabec, Thomas Fromherz, Hummelen J. C., and N. Serdar Sariciftci. Fabrication of large area photovoltaic devices containing various blends of polymer and fullerene derivatives by using the doctor blade technique. *Opto-Electronics Review*, 8(4) :280–283, 2000. 60
- [166] D. A. Pardo, G. E. Jabbour, and N. Peyghambarian. Application of Screen Printing in the Fabrication of Organic Light-Emitting Devices. *Advanced Materials*, 12(17) :1249–1252, 2000. 60
- [167] Frederik C. Krebs. All solution roll-to-roll processed polymer solar cells free from indium-tin-oxide and vacuum coating steps. *Organic Electronics*, 10(5) :761–768, 2009. 60
- [168] Madhusudan Singh, Hanna M. Haverinen, Parul Dhagat, and Ghassan E. Jabbour. Inkjet Printing—Process and Its Applications. *Advanced Materials*, 22(6) :673–685, 2010. 60
- [169] B. D. Gates. New approaches to nanofabrication : Molding, printing, and other techniques. *Chemical Reviews*, 105 :1171–1196, 2005. 60
- [170] Younan Xia and George M. Whitesides. Soft lithography. *Annual Review of Materials Science*, 28(1) :153–184, 1998. 60, 61
- [171] Brewer Science. *Spin Coating Theory*, 2010. 61
- [172] Christophe Hubert. *Processus de migration moléculaire photo-induite en milieu polymère. Application à la réalisation de nanostructures organisées optiquement*. PhD thesis, Université Paris Sud (XI), Juin 2003. 61

- [173] John A. Rogers, Martin Meier, Ananth Dodabalapur, Edward J. Laskowski, and Mark A. Cappuzzo. Distributed feedback ridge waveguide lasers fabricated by nanoscale printing and molding on nonplanar substrates. *Applied Physics Letters*, 74(22) :3257–3259, 1999. 61
- [174] M. Meier, C. Nauenheim, M. Prömpers, D. Mayer, C. Kügeler, and R. Waser. Nanoimprint Lithography for Crossbar Arrays, 2013. 62
- [175] Emel Sungur. *Processus à deux photons pour la microstructuration de polymères fonctionnalisés : application à l'élaboration de mémoires optiques et de microsystèmes stimulables*. PhD thesis, Université de Strasbourg, 2010. 63
- [176] G. J. Fang, J. E. MacLennan, Y. Yi, M. A. Glaser, M. Farrow, E. Korblova, D. M. Walba, T. E. Furtak, and N. A. Clark. Athermal photofluidization of glasses. *Nat Commun*, 4 :1521–, Février 2013. 64
- [177] S. D. Kakichashvili. Polarization recording of holograms. *Opt. Spectrosc*, 33 :90–94, 1972. 64
- [178] Fritz Weigert. Über einen neuen Effekt der Strahlung. *Zeitschrift für Physik*, 5(5-6) :410–427, 1921. 64
- [179] Lech Sznitko, Kacper Parafiniuk, Andrzej Miniewicz, Ileana Rau, Francois Kajzar, Jacek Nizioł, Edyta Hebda, Jan Pielichowski, Bouchta Sahraoui, and Jarosław Mysliwiec. Influence of surfactant on dynamics of photoinduced motions and light emission of a dye-doped deoxyribonucleic acid. *Optical Materials*, In press (accessed 2013/09/05)(0) :5, 2013. 64
- [180] Charles V. Shank, J. E. Bjorkholm, and Herwig Kogelnik. Tunable distributed feedback dye laser. *Applied Physics Letters*, 18(9) :395–396, Mai 1971. 65
- [181] Humphrey Lloyd. On a New Case of Interference of the Rays of Light. *The Transactions of the Royal Irish Academy*, 17 :pp. 171–177, 1831. 65
- [182] Anatoly Nikolayevich Rubinov and T. Sh. Éfendiev. Distrtrbuted-feedback dye lasers. *Journal of Applied Spectroscopy*, 27 :1275–1284, 1977. 65
- [183] Zsolt Bor. A novel pumping arrangement for tunable single picosecond pulse generation with a N2 laser pumped distributed feedback dye laser. *Optics Communications*, 29(1) :103–108, 1979. 64, 65
- [184] Adrien Vespérini. *Étude du spectre d'émission de lasers à rétroaction répartie dans des couches minces de polymères excités par plusieurs faisceaux*. PhD thesis, Université d'Angers, 2006. 65
- [185] H. Furumoto and H. Ceccon. Ultraviolet organic liquid lasers. *Quantum Electronics, IEEE Journal of*, 6(5) :262–268, 1970. 66
- [186] G. A. Abakumov, A. P. Simonov, V. V. Fadeev, L. A. Kharitonov, and R. V. Khokhlov. Ultraviolet Lasers Using Organic Scintillator Molecules. *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*, 9 :9–11, Janvier 1969. Provided by the SAO/NASA Astrophysics Data System. 66
- [187] G. A. Abakumov, A. P. Simonov, V. V. Fadeev, L. A. Kharitonov, R. V. Khokhlov, and A. S. Sakharov. Laser action in some single and binary organic scintillator solutions. *Optical and Quantum Electronics*, 2 :235–237, 1970. 66
- [188] G. A. Abakumov, M. M. Mestechkin, V. N. Poltavets, and A. P. Simonov. Short-wavelength stimulated emission limit in organic dye solutions. *Soviet Journal of Quantum Electronics*, 8(9) :1115–1118, 1978. 66
- [189] Exciton. DMT Datasheet, 2013. 66

- [190] W. Zapka and U. Brackmann. Shorter dye laser wavelengths from substituted-*p*-terphenyls. *Applied physics*, 20(4) :283–286, 1979. 66
- [191] R. H. Dicke. Coherence in Spontaneous Radiation Processes. *Physical Review*, 93 :99–110, Janvier 1954. 66
- [192] H. P. Broida and S. C. Haydon. Ultraviolet Laser Emission of Organic Liquid Scintillators Using a Pulsed Nitrogen Laser. *Applied Physics Letters*, 16(3) :142–144, 1970. 67
- [193] J. W. Cates, J. P. Hayward, and X. Zhang. Increased Light Extraction From Inorganic Scintillators With Laser-Etched Microstructures. *Nuclear Science, IEEE Transactions on*, 60(2) :1027–1032, 2013. 67
- [194] Paul Lecoq, Etienne Auffray, and Arno Knapitsch. How Photonic Crystals Can Improve the Timing Resolution of Scintillators. *Nuclear Science, IEEE Transactions on*, 60(3) :1653–1657, 2013. 67
- [195] Saint-Gobain Crystals. PreLude 420 Product Data Sheet, 2012. 68
- [196] A. Nassalski, M. Kapusta, T. Batsch, D. Wolski, D. Mockel, W. Enghardt, and M. Moszyński. Comparative study of scintillators for PET/CT detectors. In *Nuclear Science Symposium Conference Record, 2005 IEEE*, volume 5, pages 2823–2829, Octobre 2005. 68
- [197] Arno Knapitsch, Etienne Auffray, Christian W. Fabjan, Jean-Louis Leclercq, Xavier Letartre, Radoslaw Mazurczyk, and Paul Lecoq. Effects of photonic crystals on the light output of heavy inorganic scintillators. In *Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference (NSS/MIC), 2011 IEEE*, pages 994–1001, 2011. 68
- [198] Paul Lecoq. Communication privée, 2013. 68
- [199] Y. Zhou, G. Chang, J. Zhou, J. Ma, and L. Tan. Gamma-ray irradiation effects on distributed-feedback laser diodes. *Journal of Russian Laser Research*, 30 :164–171, 2009. 68
- [200] D. M. J. Compton and R. A. Cesena. Mechanisms of Radiation Effects on Lasers. *Nuclear Science, IEEE Transactions on*, 14(6) :55–61, Décembre 1967. 68
- [201] Robert M Haberle. What Can the Curiosity Rover Tell Us About the Climate of Mars? Technical Report ARC-E-DAA-TN7978, National Aeronautics and Space Administration, Mars 2013. 69
- [202] J. Tuff, J. Wade, and B. J. Wood. Volcanism on Mars controlled by early oxidation of the upper mantle. *Nature*, 498(7454) :342–345, Juin 2013. 69
- [203] nanoplus Nanosystem and Technologies GmbH. TDLS goes Mars with nanoplus laser. Press release, 2012. 69
- [204] A.-M. Haughey, B. Guilhabert, Alexander L. Kanibolotsky, P. J. Skabara, G. A. Burley, M. D. Dawson, and N. Laurand. An organic semiconductor laser based on star-shaped truxene-core oligomers for refractive index sensing. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 185(0) :132–139, 2013. 69
- [205] Saint-Gobain Crystals. *BC-501A Material Safety Datasheet*, 2013. 73
- [206] Bicron. *BC-501/BC-501A/BC-519 Liquid Scintillators Datasheet*, 2009. 73
- [207] PerkinElmer. *High Efficiency Mineral Oil Scintillator Material Safety Datasheet*, 2009. 73
- [208] PerkinElmer. *Hionic Fluor Material Safety Datasheet*, 2013. 74
- [209] PerkinElmer. *Pico-Fluor 15 Material Safety Datasheet*, 2013. 74
- [210] PerkinElmer. *Radiometric Reagents Guide 2010-2011*, 2010. 74

- [211] Meridian Biotechnologies Ltd. *ProSafe FC+ Material Safety Data Sheet*, 2011. 74
- [212] PerkinElmer. *UltimaGold Material Safety Datasheet*, 2009. 74
- [213] PerkinElmer. *UltimaGold AB Material Safety Datasheet*, 2009. 74, 78
- [214] PerkinElmer. *Scintillation Cocktails & Consumables - For every liquid scintillation counting application*, 2008. 74
- [215] PerkinElmer. *UltimaGold F Material Safety Datasheet*, 2009. 74
- [216] PerkinElmer. *UltimaGold LLT Material Safety Datasheet*, 2009. 74
- [217] HORIBA Jobin Yvon. *Fluoromax[®]-4 Spectrofluorometer with Operation Mawith FluorEssence[™]*, 2006. 75
- [218] A. K. Sheridan, Alastair R. Buckley, A. M. Fox, A. Bacher, Donal D. C. Bradley, and Ifor David Williams Samuel. Efficient energy transfer in organic thin films — implications for organic lasers. *Applied Physics Letters*, 92(11) :6367–6371, 2002. 81
- [219] Quantel. *YG501 Mode-locked YAG Laser OperLaser - Operation and Maintenance Manual*, 1989. 84
- [220] Schott. *KG5 shortpass filter datasheet*, 2005. 85
- [221] Schott. *UG11 UV band pass filter datasheet*, 2005. 85
- [222] Canberra. *Model 2111 Timing Filter Amplifier*, 2007. 85, 101, 123, 178
- [223] Canberra. *2128 Constant-Fraction-Discriminator Specifications*, 2012. 85, 101, 178
- [224] Princeton Instruments. *Operating Instructions - Acton Series - SP-2300i*, 2009. 84
- [225] Princeton Instruments. *PI-MAX[™] System*, 2009. 84
- [226] Vincent Dumarcher, Licinio Rocha, Christine Denis, Céline Fiorini, Jean-Michel Nunzi, Frank Sobel, Bouchta Sahraoui, and Denis Gindre. Polymer thin-film distributed feedback tunable lasers. *Journal of Optics A : Pure and Applied Optics*, 2(4) :279, 2000. 84
- [227] Dave3457. Circular Polarization Circularly Polarized Light Without Components Left Handed. License : Public Domain, 2013. [Online ; accessed 01-October-2013]. 86
- [228] Coherent. *User Manual LabMax[™]-TOP Laser Power/Energy Meter*, 2009. 87
- [229] Coherent. *EnergyMax Laser Sensors*, 2009. 87
- [230] Herwig Kogelnik and Charles V. Shank. Coupled Wave Theory of Distributed Feedback Lasers. *Journal of Applied Physics*, 43(5) :2327–2335, Mai 1972. 91
- [231] A. Yariv and M. Nakamura. Periodic structures for integrated optics. *Quantum Electronics, IEEE Journal of*, 13(4) :233–253, Avril 1977. 93, 107
- [232] L. Criante, D. E. Lucchetta, F. Vita, R. Castagna, and F. Simoni. Distributed feedback all-organic microlaser based on holographic polymer dispersed liquid crystals. *Applied Physics Letters*, 94(11) :3, Mars 2009. 96
- [233] Herwig Kogelnik and Charles V. Shank. Stimulated emission in a periodic structure. *Applied Physics Letters*, 18(4) :152–155, Février 1971. 96
- [234] Joelle Surrel and Pascal Picart. Deux types d'interféromètres, 2009. 100
- [235] Oriel Instruments. *MS125[™] 1/8 m SPECTROGRAPH*, 1999. 100
- [236] Andor. *DV-401 CCD camera*, 2011. 100
- [237] Badrâne Madmoune. Étude et réalisation de nanostructures luminescentes – Sources laser polymères. Master's thesis, Université Lille 1, Janvier 2009. 103

- [238] SUSS MicroTec. *Delta 6 RC datasheet*, 2005. 103
- [239] Bruker. *DektakXT, Brochure*, 2011. 104
- [240] Arnaud Dubois, Michael Canva, Alain Brun, Frédéric Chaput, and Jean-Pierre Boilot. Photostability of dyemolecules trapped in solid matrices. *Applied Optics*, 35(18) :3193–3199, Juin 1996. 105
- [241] Daniele Rezzonico, Mojca Jazbinsek, Peter Günter, Christian Bosshard, Denise H. Bale, Yi Liao, Larry R. Dalton, and Philip J. Reid. Photostability studies of π -conjugated chromophores with resonant and nonresonant light excitation for long-life polymeric telecommunication devices. *J. Opt. Soc. Am. B*, 24(9) :2199–2207, Septembre 2007. 105
- [242] Hélène Goudket. *Etude de matériaux polymères, organiques et organo-minéraux, dop es par des colorants organiques : Application à la réalisation de sources laser intégrées*. PhD thesis, Université Paris Sud - Paris XI, Juillet 2004. 105
- [243] Licinio Rocha. *Microstructures électroluminescentes organiques : application à la gestion de l'émission lumineuse*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, Paris, France, Juin 2002. 107
- [244] Karsten Kossert. Measurement of wavelength-dependent refractive indices of liquid scintillation cocktails. *Applied Radiation and Isotopes*, 82(0) :382 – 388, 2013. 110, 111
- [245] Maugan Michel, Licinio Rocha, Matthieu Hamel, Stéphane Normand, and Jean-Claude Ang elique. Distributed feedback lasing of commercial liquid scintillators. *Optics Letters*, 38(24) :5307–5310, Décembre 2013. 115
- [246] Autorité de S uret e Nucléaire. Les effets des rayonnements ionisants, 2013. Dernier accès le 01/01/2014. 119
- [247] James F. Ziegler, M. D. Ziegler, and Jochen P. Biersack. SRIM – The Stopping and Range of Ions in Matter (2010), 2010. 120
- [248] James F. Ziegler. *The Stopping and Range of Ions in Matter*. Elsevier Science & Technology Books, 1985. 120
- [249] Jochen P. Biersack and L. G. Hagmark. A Monte Carlo computer program for the transport of energetic ions in amorphous targets. *Nuclear Instruments and Methods*, 174(12) :257–269, 1980. 120
- [250] R. Arthur Forster, Lawrence J. Cox, Richard F. Barrett, Thomas E. Booth, Judith F. Briesmeister, Forrest B. Brown, Jeffrey S. Bull, Gregg C. Geisler, John T. Goorley, Russell D. Mosteller, Susan E. Post, Richard E. Prael, Elizabeth C. Selcow, and Avneet Sood. MCNP(TM) Version 5. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 213 :82–86, 2004. 120
- [251] Los Alamos National Laboratory. MCNPX website, 2013. 120
- [252] TRIPOLI Project Team. TRIPOLI-4 version 7 User Guide, 2010. 120
- [253] Maugan Michel, Romain Coulon, Stéphane Normand, Nicolas Huot, and Odile Petit. Benchmark study of TRIPOLI-4 through experiment and MCNP codes. In *Advancements in Nuclear Instrumentation Measurement Methods and their Applications (ANIMMA), 2011 2nd International Conference on*, pages 1–5, 2011. 120
- [254] Agostinelli, Allison, Amako, Apostolakis, Araujo, Arce, Asai, Axen, Banerjee, Barrand, et al. Geant4 - A simulation toolkit. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 506 :250–303, 2003. 120

- [255] T. Siiskonen and R. Pöllänen. Advanced simulation code for alpha spectrometry. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 550(1–2) :425–434, 2005. 120
- [256] Facultat de Física (ECM), Universitat de Barcelona, Spain. *PENELOPE-2011 A Code System for Monte-Carlo Simulation of Electron and Photon Transport*, number NEA/NSC/DOC(2011)5 in PENELOPE Workshop proceedings. Nuclear Energy Agency, Juilliet 2011. 120
- [257] Maugan Michel. Mise en place d’un système de détection pour la mesure des spectres bêta. Master’s thesis, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, Septembre 2010. 120
- [258] Lukas Mahler, Alessandro Tredicucci, Fabio Beltram, Christoph Walther, Jerome Faist, Harvey E. Beere, David A. Ritchie, and Diederik S. Wiersma. Quasi-periodic distributed feedback laser. *Nat Photon*, 4(3) :165–169, Mars 2010. 120
- [259] R. R. Millett, K. Hinzer, T. J. Hall, and H. Schriemer. Simulation Analysis of Higher Order Laterally-Coupled Distributed Feedback Lasers. *Quantum Electronics, IEEE Journal of*, 44(12) :1145–1151, Décembre 2008. 120
- [260] Cheick Thiam, Christophe Bobin, Bruno Chauvenet, and Jacques Bouchard. Application of TDCR-Geant4 modeling to activity standardization. In *16th International Congress of Metrology*, 2013. Article 05008. 120
- [261] C. Bobin, C. Thiam, J. Bouchard, and F. Jaubert. Application of a stochastic {TDCR} model based on Geant4 for Cherenkov primary measurements. *Applied Radiation and Isotopes*, 68(12) :2366 – 2371, 2010. 120
- [262] Photonics Research Group. Distribution page of RODIS (Rigorous Optical Diffraction Software), 2013. 120
- [263] Article Annexe 13-8 : Seuils d’exemption pour l’application de l’article R. 1333-18 et niveaux d’activité définissant une source scellée de haute activité pour l’application de l’article R. 1333-33. En ligne, dernier accès le 29 novembre 2013, 2013. 120
- [264] Coherent. *User Manual FieldMaxII-TO™ Laser Power Meter*, 2006. 121
- [265] Laurent Donadille and François Quéinnec. Une méthode de calcul fiable par MCNPX de la dose délivrée par les électrons. Présentation, validation et application. In *SFRP - Les codes de calcul en radioprotection, radiophysique et dosimétrie, Saclay, France, November 28-29, 2006*, 2006. 122
- [266] Ludovic Mathieu. *Documentation Pratique pour MCNP (version 4c2)*, 2007. 122
- [267] Hamamatsu. *Photomultiplier Tubes and Assemblies for Scintillation Counting & High Energy Physics*, 2009. Including H1949-51 photomultiplier tube datasheet. 123
- [268] EG&G Ortec. *556 and 556H High-Voltage Power Supply*, 2009. 123
- [269] Rhodia. *RHODORSIL RTV 141 A et B*, 2003. 123
- [270] Ortec. *MAESTRO v7 Multichannel Analyzer (MCA) Application Software*, 2012. 123
- [271] Philippe Cassette. Evaluation of the influence of wall effects on the liquid scintillation counting detection efficiency for the standardization of high-energy beta and alpha radionuclides. In *LSC 2001, Advances in Liquid Scintillation Spectrometry*, 2002. 125

- [272] Laboratoire National Henri Becquerel. *Mini-table de radionucléides 2007*. Hors collection. EDP Sciences, 2012. 126, 130, 132
- [273] Denise B. Pelowitz. *Version 2.5. 0, April, 2005*, 2005. 126
- [274] K. A. Van Riper. Moritz Geometry Tool, An Interactive Geometry Editor/Viewer for MCNP & MCNPX, 2003. 128, 155
- [275] Laboratoire Étalons d'Activité (CERCA, filiale d'AREVA NP). Référence produits et conditionnements des sources bêta ponctuelles et étendues., 2009. 130
- [276] Bé, Chisté, Dulieu, Browne, Baglin, Chechev, Kuzmenko, Helmer, Kondev, MacMahon, et al. Table of radionuclides. *BIPM Monographie*, 5 :132, 2006. 130
- [277] AK Steel. 304/304L stainless steel product data sheet, 2007. 133
- [278] Jacqueline Belloni, Robert A. Crowell, Yosuke Katsumura, Mingzhang Lin, Jean-Louis Marignier, Mehran Mostafavi, Yusa Muroya, Akinori Saeki, Seiichi Tagawa, Yoichi Yoshida, Vincent De Waele, and James F. Wishart. *Recent Trends in Radiation Chemistry*, chapter Ultrafast Pulse Radiolysis Method, pages 121–160. World Scientific Publishing Company, Incorporated, 2010. Editors : Wishart, James F. and Madhava Rao, B. S. 144
- [279] Jacqueline Belloni, Hugues Monard, Fabrice Gobert, Jean-Philippe Larbre, Alexandre Demarque, Vincent de Waele, Isabelle Lampre, Jean-Louis Marignier, Mehran Mostafavi, Jean-Claude Bourdon, Michel Bernard, Henri Borie, Terry Garvey, B. Jacquemard, Bernard Leblond, Pierre Lepercq, Maher Omeich, M. Roch, Jacques Rodier, and Raphaël Roux. ELYSE—A picosecond electron accelerator for pulse radiolysis research. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A : Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 539(3) :527 – 539, 2005. 144
- [280] Abdel Karim El Omar. *Études des Réactions Primaires en Solutions par la Radiolyse Pulsée Picoseconde*. PhD thesis, Université Paris Sud - Paris XI, Novembre 2013. 144
- [281] Hamamatsu. *Guide to streak cameras*, Avril 2008. 146
- [282] Joseph R. Lakowicz. *Topics in Fluorescence Spectroscopy, Volume 1 : Techniques*. Springer, 1991. 152
- [283] Jeffrey Coderre. 22.01 Introduction to Ionizing Radiation, Fall 2006. In *Nuclear Science and Engineering*. MIT OpenCourseWare : Massachusetts Institute of Technology, 2006. 173
- [284] Ocean Optics. *HG-1 Mercury Argon Calibration Light Source Manual*, 2012. 179, 180
- [285] A Kramida, Yu Ralchenko, J Reader, and NIST ASD Team. NIST Atomic Spectra Database (version 5.0.0; 2012). Online, 2012. 179
- [286] Joseph Reader, Charles H Corliss, Wolfgang L Wiese, and GA Martin. Wavelengths and Transition Probabilities for Atoms and Atomic Ions. Part I. Wavelengths. Part II. Transition Probabilities. Technical Report ADD095222, DTIC Document, Décembre 1980. 179
- [287] International Commission on Radiation Units and Measurements. *ICRU REPORT 60 – Fundamental Quantities and Units for Ionizing Radiation*. ICRU, 1998. 187

Résumé :

Les transducteurs utilisés pour la mesure nucléaire se divisent en deux groupes. Le premier groupe est formé par les détecteurs exploitant la collecte des porteurs de charges créées lors de l'interaction des rayonnements ionisants (RI) avec les matériaux (chambres à ionisation, semi-conducteurs, etc.). Le second est formé des matériaux scintillants qui émettent de la lumière suite à cette interaction.

Les travaux présentés portent sur le changement du paradigme actuel afin de parvenir à une mesure active des interactions entre particules et senseur. L'objectif de cette thèse est d'étudier la réponse de scintillateurs nanostructurés excités par un faisceau laser primaire en présence de RI. Il s'agit plus précisément d'induire optiquement une émission laser dans les scintillateurs de façon à bénéficier de la sensibilité inhérente de ce type d'onde à toute modification de leur environnement.

Mots-clés :

Contre-réaction distribuée [DFB], *Distributed Feedback* [DFB], Diffraction de Bragg, Scintillateurs organiques, Scintillateurs liquides, Rayonnements ionisants – Mesure, Lasers, Ondes électromagnétiques – Diffraction, Ondes électromagnétiques – Propagation, Accélérateurs d'électrons.

Abstract:

Transducers used for nuclear measurements are divided into two groups. The first one is made of detectors based on the movement of charged carriers created during the interaction of ionizing radiation with materials (ionization chambers, semiconductors, etc.). The second comprises scintillating materials which emit light following such interaction.

The present work aims at shifting the current paradigm in order to achieve an active measurement of the interactions between particles and sensor. The aim of this thesis is to investigate the response of nanostructured scintillators when excited by a primary laser beam while in the presence of ionizing radiations. It consists more precisely in optically inducing a laser emission in scintillators so as to benefit from the inherent sensitivity of this kind of wave to any kind of change in its environment.

Keywords:

Distributed Feedback [DFB], Bragg Diffraction, Organic Scintillators, Liquid Scintillators, Ionizing Radiation Measurement, Lasers, Electromagnetic Waves Propagation and Diffraction, Electron Accelerator.

L'étude est dans un premier temps focalisée sur le contrôle de la propagation des photons dans des milieux nanostructurés. Cette nanostructuration permet de canaliser l'énergie électromagnétique dans une direction et à une longueur d'onde donnée et donc d'amplifier un signal de transduction.

La seconde partie de l'étude est quant à elle consacrée aux tentatives d'observation de la perturbation de l'émission en régime amplifié en présence de RI (alpha, bêta). Les limitations de ces sources imposent de travailler avec un accélérateur d'électrons. La conclusion de cette partie jette les fondations pour de futurs travaux et formule des hypothèses quant aux effets qui pourront être attendus en présence de hauts flux d'électrons.