



HAL
open science

Imagerie de photoluminescence synchrotron pour l'étude de matériaux anciens semi-conducteurs

Tatiana Séverin-Fabiani

► **To cite this version:**

Tatiana Séverin-Fabiani. Imagerie de photoluminescence synchrotron pour l'étude de matériaux anciens semi-conducteurs. Optique / photonique. Université Paris Saclay (COmUE), 2016. Français. NNT : 2016SACLS093 . tel-01655338

HAL Id: tel-01655338

<https://theses.hal.science/tel-01655338>

Submitted on 4 Dec 2017

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.

NNT : 2016SACLS093



THESE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITE PARIS-SACLAY,
préparée à l'Université Paris-Sud

ÉCOLE DOCTORALE N°572
Ondes et Matière (EDOM)

Spécialité de doctorat : Optique et Photonique

Par

Tatiana Séverin-Fabiani

Imagerie de photoluminescence synchrotron
pour l'étude de matériaux anciens semi-conducteurs

préparée au laboratoire IPANEMA (CNRS, MCC) et au Synchrotron SOLEIL

Thèse soutenue publiquement à Saint-Aubin le 04 mai 2016

Composition du Jury :

Jacques Livage	Président
Francesca Casadio	Rapporteur
Denis Gratias	Rapporteur
Sébastien de Rossi	Examineur
Luc Robbiola	Examineur
Loïc Bertrand	Directeur de thèse
Mathieu Thoury	Invité



Remerciements

Une thèse est un parcours semé d'embûches, de résultats et de partage, un travail d'équipe pour lequel il est temps maintenant de remercier les personnes ayant permis d'arriver au clap de fin.

J'adresse mes premiers remerciements aux membres de mon jury. Je remercie mes rapporteurs **Francesca Casadio** et **Denis Gratias** d'avoir accepté de lire mon manuscrit (295 pages...) et rapporté ce travail. Je remercie également **Jacques Livage** d'avoir présidé ce jury et orchestré une discussion intéressante à l'issue de la soutenance. Enfin j'adresse mes remerciements à **Sébastien de Rossi** et **Luc Robbiola** pour avoir accepté d'être examinateurs de ce travail.

J'aimerais exprimer toute ma gratitude à mon directeur de thèse **Loïc Bertrand** et à **Mathieu Thoury** pour leur encadrement pendant ces trois années, leur confiance en me proposant ce sujet, pour avoir participé activement à la réussite de ce travail, pour les discussions scientifiques autour de la rouelle, de nanofils, d'hétérogénéité et de semi-conducteurs, pour les relectures du manuscrit, pour leur disponibilité lors des expériences synchrotron et les quelques milles images collectées, pour les conseils indispensables à la réussite de cette thèse de doctorat et enfin pour avoir réussi à me proposer un sujet en adéquation totale avec mes attentes initiales.

Toute ma thèse s'est déroulée au sein du laboratoire IPANEMA dans d'excellentes conditions et je tiens à remercier tous les collègues du laboratoire, anciens et nouveaux, sans lesquels l'aboutissement de ce travail n'aurait pas été possible. Je vous remercie sincèrement pour votre soutien, les discussions scientifiques mais pas seulement et votre intérêt pour ce travail ayant mené à de précieux conseils et avancées. L'atmosphère conviviale et amicale au laboratoire m'a permis de toujours venir avec enthousiasme. Merci **Régina Oprandi** pour toute l'aide logistique au cours de ces trois années, merci de ta disponibilité et ta gentillesse, en particulier lors de la dernière ligne droite! Merci **Serge Cohen** pour tes conseils sur le traitement des données et les débats sur le besoin vital d'installer des hamacs au labo. Merci **Sébastien Ancelin** pour le travail que nous avons mené ensemble sur le microscope et l'efficacité dont tu faisais preuve. Merci **Marie-Angélique** pour les rendez-vous sportifs fortifiants. Merci **Sebastian Schoeder** et **Felisa Berenguer** pour cette escapade Sicilienne, sans valise pour certains. Merci **Jérémie Henin** pour ton aide sur la préparation des échantillons. Merci **Sophie David** pour tes relectures du manuscrit. Merci **Phil Cook** pour les trois années de thèse partagées ensemble et tous tes conseils. Merci **Alessandra Vichi** pour les discussions thé et les bons moments à rire ensemble. Merci **Patricio Guerrero**, mon co-bureau, qui m'a assuré finir sa thèse en moins de trois ans, j'attends de voir :). Merci **Pierre Gueriau**, pour les goûters Toblerone, chocolat et autres bonheurs diététiques.

J'exprime également toute ma reconnaissance envers les différentes collaborations qui ont permis la richesse de ces résultats. Ce travail n'aurait pu voir le jour sans la contribution de ces personnes.

Tout d'abord, merci à **l'équipe de DISCO** sans laquelle ce sujet n'aurait pu être mené. Je remercie tout particulièrement **Mathieu Réfrégiers** et **Frédéric Jamme**. Votre accueil chaleureux, l'ambiance amicale et la bonne humeur de la ligne ont été particulièrement motivants.

Je remercie également **Benoît Mille** et **Luc Robbiola** pour toutes les discussions sur les cuivreux archéologiques, leur regard expert et leur enthousiasme pour ce projet. La rouelle nous a emmenés dans une aventure formidable et je vous remercie d'avoir partagé vos connaissances sur les mécanismes de corrosion, les interprétations archéologiques et la métallurgie, toujours dans la bonne humeur.

Merci à l'équipe du GEMaC, **Alain Lusson**, **Vincent Sallet** et **Pierre Galtier** pour le travail réalisé sur les nanofils de ZnO et les discussions autour de la PL des semi-conducteurs.

Merci à toutes les collaborations **SOLEIL**, **Paul Morin** pour la mise en place de la thèse, **François Polack** pour les développements optiques, **Cristian Mocuta** pour les mesures XRF, **Christophe Sandt** pour le Raman, **Sylvain Bonnin** pour le soutien de l'atelier, **Stéphanie Blanchandin** et **Karine Chaouchi** pour le soutien en chimie. Merci Karine également pour les pauses thé et les virées à la piscine, une bouffée d'oxygène dans la semaine.

Merci enfin à toutes les personnes ayant participé à l'obtention des résultats présentés dans ce manuscrit, **Jean-Philippe Echard**, **Barbara Berrie**, les équipes du **Musée Guimet**, **Reynald Hurteaux** pour l'accès au spectrofluorimètre Horiba, **Claudie Josse** et **Patrice Lehuede** pour les analyses sur les cuivreux.

Je souhaiterais également remercier les équipes avec lesquelles j'ai réalisé les missions d'enseignement pendant deux ans. Cette expérience fut extraordinaire. Je remercie tout d'abord l'équipe de **l'Institut Villebon George Charpak**, un projet ambitieux et fortement prometteur pour l'accès aux études supérieures à tous les étudiants. Merci particulièrement à **Fabienne Bernard**, **Valérian Giesz**, **Jeanne Parmentier**, **Isabelle Demeure** et **Bénédictte Humbert**. Je remercie également l'équipe de l'UFR des Sciences et notamment **Vincent Guillet**, **Gaël Latour** et **Camille Adrien** avec lesquels j'ai réalisé la deuxième partie de ma mission d'enseignement dans une ambiance toujours conviviale et stimulante.

Enfin, je clos ces remerciements en les adressant à mes proches.

Je remercie mes amis tout d'abord, pour leur compréhension, leur soutien et les moments de détente que nous avons partagés. Merci aux **Inglos**, **aux Gros**, **à la Coloc et tous les autres**. Merci à mes *petits correcteurs de l'ombre* **Clémentine**, **Simon**, **Meriem** et **JB** pour leur aide à repérer les fautes! Merci à **Florian** pour les conseils avant la soutenance. Merci à **Dédé et Jean-Claude**, le succès du pot de thèse vous revient!

Un immense merci à **ma famille**. Mes parents, M&M, ainsi que ma belle-famille,

votre soutien sans faille et votre affection ont été moteurs pour mener ma thèse jusqu'au bout.

Enfin, merci de tout cœur à **Vincent** pour sa patience, sa compréhension, sa présence, ses relectures et bien plus encore...

*The most exciting phrase to hear in science,
the one that heralds new discoveries
is not 'Eureka!'
but 'That's funny...'
Isaac Asimov*

Table des matières

Introduction	1
1 Principes de la microscopie de photoluminescence	5
1.1 Historique	5
1.2 Principe physique	8
1.2.1 Diagramme de Jablonski	8
1.2.2 Photoluminescence de semi-conducteurs inorganiques cristallins	11
1.2.3 Paramètres de quantification	16
1.2.4 Quelques exemples d'application	18
1.3 Formation des images	20
1.3.1 Sources excitatrices dans la gamme UV/visible	22
1.3.2 Configurations optiques	24
1.3.3 Détecteurs matriciels pour l'imagerie plein champ	30
1.3.4 Correction des images	32
1.4 Conclusion	34
2 Application de la photoluminescence aux matériaux anciens et construction du corpus d'étude	35
2.1 Les « matériaux anciens »	36
2.2 Evolution de l'utilisation de la photoluminescence pour l'étude de matériaux anciens	37
2.3 Imagerie de photoluminescence sur la ligne synchrotron DISCO	44
2.3.1 Ligne synchrotron UV/visible DISCO	44
2.3.2 Station expérimentale d'imagerie de la ligne DISCO	46
2.4 Présentation du corpus d'étude	53
2.4.1 Pigments d'artiste à base d'oxyde de zinc	55
2.4.2 Artefacts archéologiques composés d'oxyde de cuivre	58
2.4.3 Composés de référence	65
2.5 Inspirations et contraintes	67
2.5.1 Typologie d'hétérogénéités	67
2.5.2 Dynamiques	71
2.5.3 Caractère unique	76
2.6 Conclusion	77
3 Optimiser la micro-imagerie de la ligne DISCO pour l'étude des matériaux anciens	79
3.1 Introduction	80
3.2 Calibration radiométrique du dispositif expérimental initial	80
3.2.1 Standards de calibration	80
3.2.2 Stabilité de la source synchrotron	85

3.2.3	Bilan photonique en excitation	89
3.2.4	Dynamique spatiale	91
3.2.5	Linéarité de détection	95
3.2.6	Bilan	97
3.3	Optimisation de la chaîne optique du microscope	97
3.3.1	Homogénéisation du faisceau exciteur	97
3.3.2	Optimisation de la détection	107
3.4	Traitement des images	115
3.4.1	Correction radiométrique	115
3.4.2	Construction d'images à partir de mosaïques	117
3.5	Conclusion	118
4	Coupler haute résolution spatiale et détection multi-spectrale : pigments de blanc de zinc	121
4.1	Introduction	121
4.2	Approche expérimentale	122
4.3	Différenciation de blancs de zinc historiques	124
4.3.1	Imagerie à l'échelle du grain individuel	124
4.3.2	Vers une définition de l'échelle d'hétérogénéité	129
4.3.3	Généralisation à d'autres pigments semi-conducteurs	132
4.4	Identification de blanc de zinc dans un micro-prélèvement de peinture	136
4.5	Conclusion	137
5	Compléter par la dynamique spatiale : standards d'oxyde de zinc	139
5.1	Introduction	139
5.2	Approche expérimentale	141
5.3	Caractérisation de l'hétérogénéité de nanofils de ZnO	142
5.3.1	Au sein d'un nanofil individuel	142
5.3.2	Entre nanofils d'un même lot de fabrication	147
5.3.3	Identification d'une bande d'émission dans le proche infrarouge	148
5.4	Tests sur d'autres nanosystèmes semi-conducteurs	150
5.5	Conclusion	151
6	Appréhender le matériau archéologique : échantillons de Bibracte et de Mehrgarh (MR2, secteur X) à base cuivre	153
6.1	Introduction	154
6.2	Approche expérimentale	154
6.3	Fragment MR.81.2X.106.01 de Mehrgarh en alliage cuivre-plomb . .	155
6.3.1	Étude préliminaire	155
6.3.2	Test de la méthodologie mise en place sur la structure biphasée altérée	158
6.3.3	Bilan	165
6.4	Résidu n° 317 de Bibracte en bronze	165
6.4.1	Étude préliminaire	165

Table des matières

6.4.2	Validation de la méthodologie mise en place sur la structure eutectique	168
6.4.3	Bilan	181
6.5	Conclusion	182
7	Recouvrer une information archéologique : le plus ancien artefact fabriqué à la cire perdue	183
7.1	Introduction	183
7.2	Approche expérimentale	184
7.3	Étude préliminaire	186
7.4	Caractérisation multi-échelle de la microstructure eutectique	190
7.5	Proposition d'un mécanisme de corrosion	200
7.6	Proposition de chaîne opératoire	204
7.7	Conclusion	210
	Conclusion générale et perspectives	213
	Abréviations	215
	A Historique de la microscopie optique	227
	B Résolution spatiale optique théorique	229
B.1	Théorie de la diffraction de Fraunhofer	229
B.1.1	Amplitude diffractée	229
B.1.2	Diffraction à l'infini	231
B.1.3	Ouverture circulaire	231
B.2	Critères de résolution : Abbe et Rayleigh	232
B.3	Aberrations optiques	233
	C Introduction aux techniques de microscopie super-résolution	235
	D Préparation d'échantillons sur DISCO	241
D.1	Spécificité de l'analyse à micro-échelle	241
D.2	Spécificité de l'analyse dans la gamme UV/visible	244
D.3	Bilan	246
	E Méthodes de caractérisation complémentaires	247
E.1	Microscopie optique en réflexion	247
E.2	Microscopie électronique à balayage et analyse en spectroscopie des rayons X (MEB-EDS)	247
E.3	Spectroscopie Raman	247
E.4	Diffraction électronique rétrodiffusée (EBSD, Electron Backscatter Diffraction)	248
E.5	Microfluorescence des rayons X sur source synchrotron	248

F	Métallographie, propriétés et diagrammes de phase	251
F.1	Diagrammes de phases	251
F.2	Diagrammes de potentiel – pH	253
F.3	Propriétés des éléments et des composés présents dans les artefacts à base cuivre	254
G	Productions scientifiques dans le cadre de cette thèse	257
G.1	Publications	257
G.2	Conférences	257
G.2.1	Oraux	257
G.2.2	Posters	258
G.3	Autre communication	258
	Bibliographie	259

Introduction

La microscopie de photoluminescence est utilisée depuis plus d'un siècle par les biologistes pour étudier tissus, plantes et bactéries. Avec l'évolution des technologies optiques et électroniques, les méthodes se sont développées et des dispositifs d'imagerie utilisant des détecteurs sensibles de l'UV au proche IR et de résolution spatiale défiant la limite de diffraction sont apparus.

Le recours à la microscopie de photoluminescence est demeuré cependant anecdotique dans l'étude des matériaux anciens. Depuis 1930, la photoluminescence est utilisée comme un outil qualitatif de caractérisation. Elle se fonde sur la création de contrastes colorimétriques et de contrastes en intensité sous illumination UV. A macro-échelle, grâce à une illumination dans l'UVA de la surface de l'œuvre, la photoluminescence révèle des zones de dégradation et de restauration [Rorimer 1931, Pelagotti 2006]. Depuis les années 2000, l'utilisation de la microscopie de photoluminescence appliquée aux matériaux anciens émerge, en s'inspirant de l'approche par imagerie de réflectance multi-spectrale utilisée en télédétection et en astrophysique [Fischer 2006, Comelli 2008]. Récemment, les propriétés de la source synchrotron dans l'UVC ont été exploitées en mettant au point un dispositif de micro-imagerie multi-spectral pour l'étude de pigments de blanc de zinc. L'intérêt de l'imagerie de photoluminescence pour tout ce qui a trait à l'identification, la localisation et la caractérisation de pigments historiques semi-conducteurs, composés d'oxyde de zinc, a pu être démontré [Thoury 2011b, Bertrand 2013a].

Mon travail s'inscrit dans l'axe de recherche « Spectroscopie et imagerie de matériaux anciens » de la plateforme de recherche IPANEMA. L'objectif de mon travail a été de mettre en place une méthodologie en microscopie multi-spectrale de photoluminescence, appliquée à des matériaux anciens semi-conducteurs :

- nous nous sommes focalisés sur l'exploitation des propriétés semi-conductrices de certains oxydes de métaux de transition présents dans la composition chimique des matériaux anciens ;
- nous mettons en œuvre une nouvelle approche par photoluminescence dans le but d'établir des liens entre les propriétés physiques de la structure cristalline, les procédés de fabrication anciens et les mécanismes d'altération.

Ces développements méthodologiques ont été motivés par les problématiques patrimoniale et archéologique associées à l'étude de ces matériaux. L'objectif de l'étude par photoluminescence est de tenter de mettre en évidence et d'interpréter des lois de comportement, qui régissent les mécanismes de fabrication ou d'altération, et de montrer comment la connaissance des matériaux est affectée par la caractérisation de l'hétérogénéité. Des travaux antérieurs à cette thèse ont en effet montré que la caractérisation à micro-échelle de matériaux anciens était un facteur fondamental pour diminuer la complexité d'interprétation des signaux de photoluminescence [Thoury 2011b, Bertrand 2012a]. L'imagerie de photoluminescence est un

outil adapté à la caractérisation de la typologie d'hétérogénéité, qui compose les matériaux anciens du corpus que nous avons choisi, et nous l'avons expérimentée à travers des optimisations instrumentales.

Ma thèse est construite en 7 chapitres. Dans les chapitres 1 et 2, j'introduirai les concepts théoriques et expérimentaux sur lesquels repose cette étude et j'expliquerai la construction du corpus de matériaux que nous avons retenus.

Le **chapitre 1** sera consacré aux notions et aux concepts associés à la microscopie de photoluminescence. J'établirai un état de l'art des différentes techniques d'imagerie de photoluminescence conventionnelles. Puis je m'attarderai sur le principe physique du phénomène de photoluminescence de matériaux semi-conducteurs et sur les paramètres instrumentaux qui seront particulièrement importants pour nos développements.

Dans le **chapitre 2**, je commencerai par donner une définition du terme de « matériaux anciens » et j'expliquerai leurs spécificités. Puis, j'aborderai l'évolution de l'utilisation de la photoluminescence pour l'étude de ces matériaux. De l'analyse qualitative à macro-échelle, à la spectroscopie à micro-échelle, les approches ont évolué et ont finalement permis d'arriver à une identification de la diversité de composition chimique, d'organisation et d'état de conservation des matériaux. Je présenterai alors le dispositif expérimental sur lequel se fondent les développements instrumentaux de la thèse, et avec lequel les mesures seront réalisées. Le chapitre se conclura sur la présentation du corpus d'étude, qui est constitué de matériaux semi-conducteurs hétérogènes de l'archéologie et du patrimoine culturel.

Dans le **chapitre 3**, je présenterai les résultats instrumentaux du microscope plein champ multi-spectral de photoluminescence sur source synchrotron. J'exposerai tout d'abord la calibration du dispositif expérimental que nous avons opérée pour obtenir des données quantitatives. Je présenterai les performances et les limites de la source synchrotron et de la détection, puis, les premiers résultats d'optimisation optique du système d'imagerie. Ces différents développements instrumentaux ont pour objectif d'atteindre un système d'imagerie simple à utiliser, qui produise des données quantitatives et des données de dynamiques spatiales et spectrales en cohérence avec les matériaux étudiés et les concepts définis dans le chapitre 2. Le chapitre se conclura avec la présentation des principales étapes des procédures de traitement des images collectées.

Les chapitres suivants sont consacrés aux applications patrimoniale et archéologique que l'on peut construire à partir de l'approche développée dans le troisième chapitre. Le **chapitre 4** s'intéressera à l'étude de pigments semi-conducteurs de blanc de zinc historiques, qui se présentent sous forme de poudre et qui sont inclus dans une stratigraphie de peinture d'une œuvre d'art. L'imagerie et la spectroscopie de photoluminescence à micro-échelle sous UVC sont utilisées pour caractériser l'hétérogénéité des grains individuels de pigments de ZnO. Je montrerai que des échantillons de pigments, homogènes sous illumination visible, peuvent être discriminés sur la base des propriétés de photoluminescence et que ces pigments possèdent une hétérogénéité intrinsèque à micro-échelle. Je conclurai en exposant des analyses

Introduction

préliminaires à micro-échelle portant sur les propriétés de photoluminescence d'une stratigraphie de peinture.

Les développements de la méthode présentée au chapitre 3 ont notamment mené à l'établissement de standards semi-conducteurs permettant de caractériser les performances du microscope. Le **chapitre 5** sera ainsi consacré à l'étude de nanofils de ZnO présentant une hétérogénéité spatiale des propriétés d'émission. Je m'attacherai tout particulièrement à l'étude des bandes d'émission engendrées par les défauts des nanofils.

L'application de l'imagerie de photoluminescence multi-spectrale à des artefacts archéologiques composés d'oxydes semi-conducteurs fait l'objet des **chapitres 6 et 7**. Cette application est tout à fait nouvelle. Dans le **chapitre 6**, la méthodologie d'analyse mise en place à travers les chapitres précédents est testée et validée sur deux échantillons archéologiques à base cuivre. L'approche par imagerie de photoluminescence aura ainsi permis de mettre en évidence des contrastes qui n'étaient pas caractérisables par d'autres méthodes, et qui constituent pourtant des signatures de l'hétérogénéité cristalline des oxydes semi-conducteurs. Dans le **chapitre 7**, un artefact du plus fort intérêt archéologique et totalement corrodé sera étudié par imagerie de photoluminescence. Je montrerai que la méthodologie que nous avons développée et optimisée permet des avancées significatives dans l'interprétation archéologique d'artefacts métalliques. Des hypothèses de reconstruction de la chaîne opératoire de fabrication de l'artefact et du mécanisme de corrosion seront ainsi proposées à partir des propriétés de photoluminescence.

Parallèlement au travail mené en imagerie synchrotron, le développement d'un dispositif d'imagerie de photoluminescence a conduit à une demande de dépôt de brevet actuellement en cours à l'INPI. Les résultats qui s'y réfèrent ne seront pas présentés dans le manuscrit pour respecter les contraintes de confidentialité.

Principes de la microscopie de photoluminescence

Sommaire

1.1	Historique	5
1.2	Principe physique	8
1.2.1	Diagramme de Jablonski	8
1.2.2	Photoluminescence de semi-conducteurs inorganiques cristallins	11
1.2.3	Paramètres de quantification	16
1.2.4	Quelques exemples d'application	18
1.3	Formation des images	20
1.3.1	Sources excitatrices dans la gamme UV/visible	22
1.3.2	Configurations optiques	24
1.3.3	Détecteurs matriciels pour l'imagerie plein champ	30
1.3.4	Correction des images	32
1.4	Conclusion	34

J'introduirai dans ce premier chapitre les concepts théoriques de la microscopie de photoluminescence UV/visible. Je commencerai par un historique de la découverte et de la compréhension du phénomène qui fera le lien entre l'évolution des techniques de photoluminescence et leurs applications. Le principe physique de l'interaction lumière-matière est ensuite précisé, en particulier pour les matériaux semi-conducteurs inorganiques. Le mécanisme physique sous-jacent, et les paramètres de quantification que nous privilégions dans ce travail seront décrits. Je détaillerai ensuite les applications principales de la photoluminescence qui ont dicté l'évolution des techniques. Le principe de formation des images en microscopie de photoluminescence fera l'objet d'une section. À partir de l'analyse de l'architecture de certains dispositifs commerciaux, je préciserai les caractéristiques instrumentales de microscopes dédiés à l'étude multi-spectrale de photoluminescence.

1.1 Historique

Le terme de luminescence a été introduit par le physicien allemand Eihard Wiedemann en 1888. Il provient du latin *lumen*, lumière, et décrit l'émission de photons par une espèce chimique, accompagnant la transition d'un électron d'un état excité à un état fondamental [Harvey 1957, Valeur 2004]. On distingue aujourd'hui

différents types de luminescence. On les différencie selon la nature de l'excitation impliquée (chimiluminescence, thermoluminescence, cathodoluminescence, électroluminescence...). La photoluminescence résulte quant à elle d'une excitation photo-nique.

La photoluminescence est observée depuis l'Antiquité. Les émissions de vers luisants et de lucioles, de bois ou de roches sont mentionnées dans différents mythes [Harvey 1957, Valeur 2004]. À partir du Moyen Age, le terme de *phosphore*, du grec « qui porte la lumière », est attribué aux matériaux qui brillent dans le noir après qu'ils ont été exposés à la lumière [Valeur 2011]. En 1565, le physicien et botaniste espagnol Nicolas Monardes publie un ouvrage de médecine, dans lequel il décrit la coloration bleue d'une décoction d'un bois mexicain après une exposition à la lumière solaire. Ce bois, le *Lignum nephriticum*, était utilisé pour traiter les maladies rénales. Comme il était rare et cher, il y avait un fort intérêt à s'assurer de son authenticité. Monardes propose alors que l'apparition de cette coloration bleue soit le moyen de s'assurer que le bois acheté n'est pas une contrefaçon [Jameson 2014, Valeur 2011]. Bien que le mécanisme ne soit pas encore compris, cette méthode peut être considérée comme une des premières applications pratique de la photoluminescence. En 1603, un cordonnier italien de Bologne, Vincencio Casiarolo, observe qu'une fois chauffée, la baryte, une pierre composée de sulfate de baryum BaSO_4 , émet de la lumière dans l'obscurité. La calcination du sulfate de baryum produit du sulfure de baryum, un composé photoluminescent. D'aucuns ont vu dans cette calcination la première synthèse d'un matériau luminescent. Cette pierre a ensuite été appelée « *phosphore de Bologne* » et a fait l'objet de nombreuses études qui ont cherché à déceler l'origine de l'émission lumineuse [Harvey 1957, Valeur 2004, Gaft 2005].

Les premières expériences ayant pour but d'analyser le principe physique de l'émission de photoluminescence sont rapportées par l'astronome britannique John Herschel en 1845. En étudiant une solution de sulfate de quinine, il observe une coloration bleue de la surface de la solution exposée à la lumière solaire. Il interprète cette coloration comme une diffusion du rayonnement au voisinage de la surface de la solution [Herschel 1845, Lakowicz 2007, Valeur 2011]. En 1852, le physicien irlandais George Gabriel Stokes poursuit l'étude de la solution de sulfate de quinine et remarque que l'émission bleue a pour origine l'absorption du rayonnement ultraviolet (UV) du spectre solaire. Pour cela, il utilise un prisme qui décompose le rayonnement solaire en son spectre, et place un tube contenant une solution du sulfate de quinine sur le trajet du spectre solaire. Il observe alors que la solution émet une lumière bleue uniquement lorsque celle-ci est excitée par un rayonnement UV.

« [...] on arriving nearly at the violet extremity [of the spectrum] a ghost-like gleam of pale blue light shot right across the tube. On continuing to move the tube, the blue light at first increased in intensity and afterwards gradually died away. [...] It was certainly a curious sight to see the tube instantaneously lighted up when plunged into the invisible

1.1. Historique

rays¹. » [Stokes 1852]

Stokes démontre ainsi que la coloration observée n'est pas une diffusion surfacique comme l'évoquait Herschel, et introduit le terme de *fluorescence* pour nommer l'émission de lumière induite par une excitation lumineuse. Il conclut de ces expériences que l'émission de fluorescence est toujours moins *réfrangible* que le rayonnement incident, c'est-à-dire moins déviée par un prisme. Il démontre en fait que l'émission de fluorescence se produit toujours à une longueur d'onde supérieure à la longueur d'onde du rayonnement incident. Cette observation deviendra la *loi de Stokes* [Stokes 1852, Valeur 2011]. Il présente alors l'analyse de l'émission de fluorescence des matériaux comme une nouvelle méthode de caractérisation de substances :

« It furnishes a new chemical test, of a remarkably searching character, which seems likely to prove of great value in the separation of organic compounds. The test is specially remarkable for this, that it leads to the independent recognition of one or more sensitive substances in a mixture of various compounds². » [Stokes 1852]

Après avoir travaillé sur la mise en évidence de la fluorescence, Stokes décrit dans un article de 1864 intitulé *On the Application of the Optical Properties to Detection and Discrimination of Organic Substances*, l'utilisation de la photoluminescence comme un moyen de caractérisation des composés organiques au même titre que l'absorption et la réflexion de la lumière [Stokes 1864]. Il identifie l'esculine, une molécule présente dans l'écorce du marronnier, grâce aux signaux émis.

L'interprétation du mécanisme physique des émissions de lumière n'apparaît qu'au 20e siècle avec les débuts de la physique quantique. Le physicien allemand Max Planck introduit en 1900 une quantification de l'énergie de rayonnement du corps noir³, en partant de l'hypothèse que le rayonnement serait divisé en paquets d'énergie appelés *quanta* [De Broglie 1924]. S'appuyant sur cette théorie, Albert Einstein propose en 1905 une description corpusculaire de la lumière qui serait constituée de paquets d'énergie quantifiée (photons). Chaque photon a une énergie proportionnelle à sa fréquence, définie par $E = h\nu$, avec h la constante de Planck. À partir de la quantification du rayonnement, Einstein démontre que l'énergie du rayonnement émis est inférieure à celle du rayonnement incident, confirmant ainsi la loi de Stokes [Einstein 1905, Raumes 1905]. En 1913, Niels Bohr publie un modèle de la structure de l'atome dans lequel un électron occupe des niveaux d'énergie discrets (*modèle de l'atome de Bohr*), l'électron pouvant transiter d'un niveau d'énergie à un autre en

1. [...] en arrivant presque à l'extrémité violette [du spectre] une lueur de lumière bleu pâle est émise à travers le tube. En continuant à déplacer le tube, la lumière bleue augmenta tout d'abord en intensité et s'éteignit ensuite progressivement. [...] C'était assurément un spectacle curieux de voir le tube s'illuminer instantanément lorsqu'il était plongé dans les rayons invisibles.

2. Ceci fournit un nouveau test chimique, d'un caractère de recherche remarquable qui semble susceptible de se révéler d'une grande utilité dans la séparation des composés organiques. Le test est particulièrement remarquable en ce qu'il conduit à la reconnaissance indépendante d'une ou plusieurs substances sensibles dans un mélange de divers composés

3. Objet idéal dont le facteur d'absorption est 100% sur tout le spectre électromagnétique. Un corps noir émet à toutes les longueurs d'onde. Sa luminance totale ne dépend que de la température.

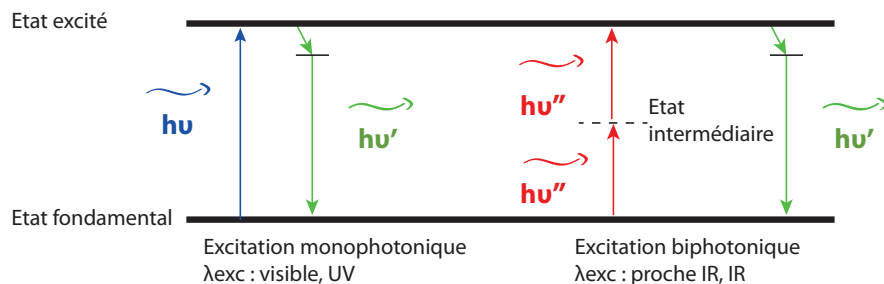


FIGURE 1.1 – Émission de luminescence lors de l'absorption d'un ou de deux photons. Adapté de www.cptp.inserm.fr.

émettant un photon [Bohr 1913, Bohr 1918]. En 1917, Einstein s'appuie sur les travaux de Planck puis de Bohr pour proposer sa théorie d'interaction entre la matière et un rayonnement électromagnétique : l'électron au sein du corps noir transite à des niveaux d'énergie supérieurs ou inférieurs par absorption ou émission d'un photon. Il introduit alors pour la première fois, les mécanismes de désexcitation des électrons appelés *émission stimulée et émission spontanée* [Einstein 1917, Ter Haar 1967]. Ces notions sont à la base de la compréhension du phénomène de photoluminescence que nous allons maintenant détailler.

1.2 Principe physique

1.2.1 Diagramme de Jablonski

La photoluminescence est l'émission de photons consécutive à l'absorption par un composé d'un rayonnement électromagnétique ultraviolet, visible ou proche infrarouge. L'émission de photons repose sur l'existence de niveaux électroniques discrets ou de bandes d'énergie continues au sein de la structure électronique de composés organiques ou inorganiques. Pour décrire le principe physique d'interaction lumière-matière sur lequel repose la photoluminescence, il existe plusieurs formalismes qui diffèrent selon la nature physico-chimique des systèmes analysés.

Le mécanisme physique de photoluminescence a été initialement étudié dans le cadre de la luminescence de molécules organiques. Cette transition peut être le résultat de l'absorption d'un photon unique (absorption monophotonique) ou de deux ou trois photons (absorption biphotonique ou triphotonique, figure 1.1). Pour retourner vers un état stable fondamental, i.e. à l'énergie minimale de l'espèce chimique, l'énergie en excès peut être dissipée de façon radiative, par l'émission d'un photon d'énergie inférieure ou égale à l'énergie du photon incident. Le terme de photoluminescence englobe deux phénomènes distincts, la phosphorescence et la fluorescence. La distinction se fait dans la nature des niveaux électroniques impliqués [Jablonski 1933]. Le diagramme de Perrin-Jablonski schématise les niveaux d'énergie et les transitions électroniques mis en jeu (figure 1.2) [Lakowicz 2007, Valeur 2001]. Trois étapes caractérisent le processus de photoluminescence, dont les durées caractéristiques diffèrent. Suite à l'absorption d'un photon, un électron d'une orbitale de

1.2. Principe physique

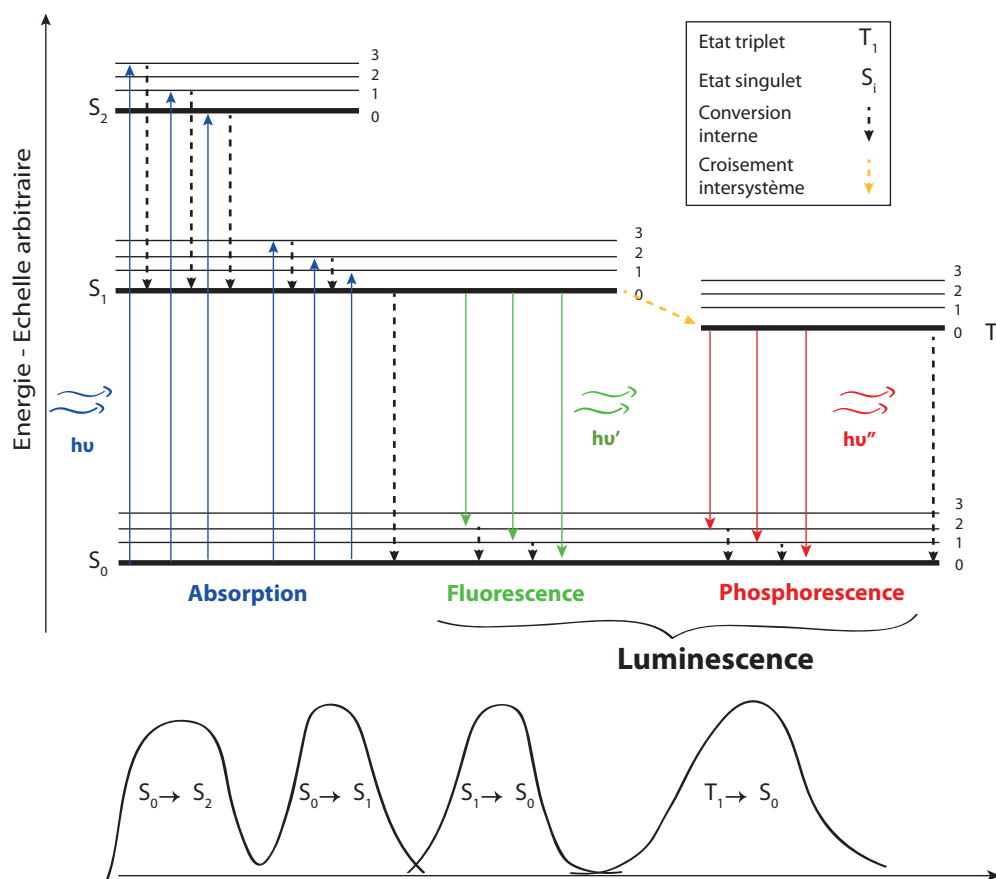


FIGURE 1.2 – Diagramme de Perrin–Jablonski. Transitions radiatives et non radiatives entre états électroniques et vibrationnels suite à l'absorption d'un photon. En bleu : absorption. En vert : désexcitation radiative (fluorescence). En rouge : désexcitation radiative (phosphorescence). En noir et orange : désexcitations non radiatives. S_0 : état fondamental ; S_1 : 1er état excité singulet ; S_2 : 2e état excité singulet ; T_1 : 1er état excité triplet. Chaque niveau d'énergie est composé de niveaux d'énergie vibrationnels représentés par les traits fins. Les spectres d'absorption, de fluorescence et de phosphorescence sont schématisés sous le diagramme. L'échelle d'énergie entre les différents niveaux n'est pas respectée. Adapté de Valeur [Valeur 2001].

l'état fondamental stable transite vers une orbitale inoccupée d'un état électronique d'énergie supérieure. Le temps caractéristique associé à l'excitation est de l'ordre de 10^{-15} s. L'électron se trouve alors dans un niveau vibrationnel associé à un état électronique singulet. La transition de l'électron vers le niveau vibrationnel le plus bas du premier état électronique excité se fait par relaxation vibrationnelle. Le temps caractéristique de cette transition est de l'ordre de 10^{-12} à 10^{-10} s. Cette transition entraîne une perte d'énergie de l'électron sans émission photonique. Les électrons se désexcitent ensuite vers leur état fondamental S_0 ou vers un niveau vibrationnel associé à cet état. Plusieurs transitions énergétiques sont possibles lors du processus de désexcitation, radiative ou non-radiative [Valeur 2001] (figure 1.2) :

- la désexcitation intervient directement vers l'état fondamental S_0 , et un photon d'énergie $h\nu \leq (E_{S_i} - E_{S_0})$ avec $i \geq 1$, est émis. L'émission d'un photon lors de la transition de l'état excité singulet S_1 vers l'état fondamental S_0 , est appelée *fluorescence*. Le temps caractéristique associé à la fluorescence est de l'ordre de 10^{-10} à 10^{-7} s ;
- une conversion intersystème de l'état singulet S_1 vers l'état triplet T_1 peut se produire. Un photon est émis lors de la transition de l'état T_1 vers l'état fondamental S_0 . Cette émission est la *phosphorescence*. Le temps caractéristique associé à la phosphorescence est de l'ordre de 10^{-6} à 1 s ;⁴
- la désexcitation peut également s'effectuer en plusieurs étapes successives. Une espèce excitée dans un niveau d'énergie supérieure à S_1 (état S_2 ou supérieur) se désexcite de façon non radiative vers le plus bas niveau vibrationnel de l'état S_1 (appelée conversion interne). Le système se trouve alors dans l'un des cas précédents ;
- des transitions non radiatives, du niveau vibrationnel le plus bas du niveau électronique excité S_1 (resp. T_1) vers l'état fondamental, peuvent entrer en compétition avec l'émission de fluorescence (resp. phosphorescence). La probabilité des transitions non radiatives varie en fonction des paramètres de l'environnement chimique de l'espèce (présence de désactivateurs [*quenchers*]^{5 6} de fluorescence par exemple), et des propriétés intrinsèques de la molécule, pouvant favoriser la désexcitation non radiative.

La probabilité d'existence d'une transition électronique entre deux états d'énergie E_1 et E_2 est caractérisée par les coefficients d'Einstein A_{21} , B_{12} et B_{21} , désignant res-

4. Les spins des électrons des orbitales moléculaires s'orientent l'un par rapport à l'autre de façon parallèle ou antiparallèle. Le nombre quantique total de spins S vaut $S = +\frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0$ dans le cas d'un état singulet (cas antiparallèle), et $S = +\frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$ dans le cas d'un état triplet (cas parallèle). La transition électronique entre deux états électroniques de même multiplicité de spin M ($M = 2S + 1$) est plus probable : S_1 et S_0 ont une multiplicité de spin de 1 tous les deux alors que T_1 et S_0 ont une multiplicité de spin de 3 et 1 respectivement. Ainsi, la probabilité d'émission de phosphorescence est au moins d'un ordre de grandeur plus faible que celle de l'émission de fluorescence.

5. Espèce chimique capable de diminuer l'intensité de fluorescence par transfert d'énergie, photochimie, collisions [Lakowicz 2007].

6. Par la suite, les termes usuels seront traduits en anglais entre crochets.

1.2. Principe physique

pectivement les coefficients d'émission spontanée, d'absorption et d'émission stimulée. L'émission spontanée correspond à la désexcitation radiative lorsque l'électron de l'état excité se désexcite spontanément vers l'état fondamental. Au contraire, l'émission stimulée est une désexcitation radiative favorisée par la présence d'un autre photon de même énergie, et qui mène à l'émission d'un photon identique au photon d'excitation [Saleh 1991]. C'est l'émission stimulée qui est à l'origine du phénomène LASER (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation) tandis que l'émission spontanée correspond à la photoluminescence. À l'équilibre thermique, les taux d'émission spontanée et stimulée et le taux d'absorption sont liés par la relation :

$$N_2 A_{21} + N_2 B_{21} \rho(\nu) = N_1 B_{12} \rho(\nu)$$

où N_1 et N_2 représentent le nombre d'électrons dans les états 1 et 2, et où $\rho(\nu)$ est la densité d'énergie incidente à la fréquence ν [Valeur 2001]. A_{21} est la probabilité par unité de temps pour un électron de transiter du niveau excité 2 vers le niveau fondamental 1 par émission d'un photon (luminescence). A_{21} et B_{21} sont liés par la relation :

$$A_{21} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} B_{21}$$

où h est la constante de Planck et c la célérité de la lumière dans le vide. L'émission spontanée caractérisée par le coefficient A_{21} est proportionnelle à l'émission stimulée de coefficient B_{21} . Le facteur de proportionnalité dépend de la fréquence du photon incident. Plus la fréquence du photon est élevée, plus la probabilité qu'un électron se désexcite par émission spontanée est élevée. L'émission spontanée est donc majoritaire dans les domaines UV et visible [Valeur 2001].

Le formalisme fondamental de la photoluminescence s'appuyant sur le diagramme de Jablonski est la base de la description du mécanisme de luminescence. Dans ce diagramme, les énergies des électrons possèdent des valeurs discrètes. Dans le cas des solides inorganiques, le formalisme doit être adapté pour prendre en compte leur structure électronique. Je présenterai ce formalisme pour les composés cristallins étudiés dans cette thèse.

1.2.2 Photoluminescence de semi-conducteurs inorganiques cristallins

La structure électronique des solides cristallins peut être modélisée via la théorie des bandes. L'énergie des électrons prend des valeurs uniquement dans des bandes résultant d'un continuum de niveaux d'énergie discrets, lesquelles sont séparées par des *bandes d'énergie interdites*. La dernière bande d'énergie complètement remplie par les électrons est la *bande de valence* (BV). La bande d'énergie immédiatement supérieure est la *bande de conduction* (BC). Entre la BV et la BC, la bande d'énergie interdite forme le *gap*. La différence d'énergie entre l'énergie maximale de la BV (E_V) et l'énergie minimale de la BC (E_C) est l'énergie de gap $E_g = E_C - E_V$ [Klingshirn 2012, Saleh 1991]. Dans le cas d'un solide semi-conducteur, le gap est inférieur à 4 eV, suffisamment faible pour que les électrons aient une probabilité non

nulle de franchir le gap [Klingshirn 2012].

À l'équilibre thermodynamique, les électrons se répartissent dans les niveaux d'énergie suivant la statistique de Fermi-Dirac. On définit une fonction de distribution f_i d'un électron comme la probabilité qu'une bande d'énergie E_i soit occupée par un électron à la température T :

$$f_i(E_i) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E_i - E_F}{k_B T}\right) + 1} \quad (1.1)$$

où E_F est le niveau de Fermi, k_B est la constante de Boltzmann et T la température absolue [Yu 1996, Pankove 2012]. Dans le cas d'un semi-conducteur intrinsèque, *i.e* sans impuretés ou dopants significatifs qui modifieraient la densité des porteurs de charge⁷, le niveau de Fermi se situe au centre de la bande de gap $E_F = (E_C + E_V)/2$. Dans le cas général, E_F dépend de la concentration et du type de dopants selon :

$$E_F = \frac{E_C + E_V}{2} + kT \ln \sqrt{N_V/N_C} \quad (1.2)$$

avec N_V et N_C les densités effectives d'état des trous et des électrons respectivement dans la BV et la BC à la température T . Ces grandeurs représentent le nombre d'états utiles dans la BV et la BC respectivement. La probabilité d'occupation d'un niveau d'énergie E_i par un trou est alors donnée par $1 - f_i(E_i)$, puisque l'absence d'un électron implique la présence d'un trou. La densité d'électrons n_i se déduit de l'équation :

$$n_i = \int D(E_i) f_i(E_i) dE_i \quad (1.3)$$

où $D(E_i)$ est la densité d'états dans la bande de conduction et f_i la fonction de Fermi-Dirac dans l'intervalle d'énergie dE_i . $D(E_i) f_i(E_i) dE_i$ est la probabilité d'occupation d'un électron dans l'intervalle E_i et $E_i + dE_i$ [Pelant 2012, Yu 1996, Shah 1999]. La structure de bande d'un semi-conducteur peut être à gap *direct* ou *indirect*. Dans un semi-conducteur à gap direct, les extrema des bandes de valence et de conduction sont localisés au même vecteur d'onde k de la première zone de Brillouin⁸ dans le diagramme d'énergie. Dans le cas d'un semi-conducteur à gap indirect, les extrema des bandes de valence et de conduction sont localisés à des vecteurs d'onde distincts [Klingshirn 2012, Lévy 1995] (figure 1.3).

La structure de bandes d'un semi-conducteur peut être modifiée par l'incorporation d'éléments traces (impuretés dopantes), ou par la présence de défauts de structure dans la matrice cristalline. Ceci mène à la création de niveaux électroniques au sein de la bande interdite. Les défauts peuvent être :

— *intrinsèques* : les lacunes [*vacancies*](absence d'un atome A, noté V_A) et les

7. Particule ou quasi-particule qui porte une charge électrique.

8. Maille primitive dans l'espace réciproque. La première zone de Brillouin d'un atome est définie comme le volume délimité par des surfaces perpendiculaires et bissectrices aux lignes virtuelles connectant deux atomes du réseau. Dans un réseau périodique, toutes les valeurs de k sont comprises dans la première zone de Brillouin, et le diagramme E- k se limite à cette zone [Sze 2006, Klingshirn 2012].

1.2. Principe physique

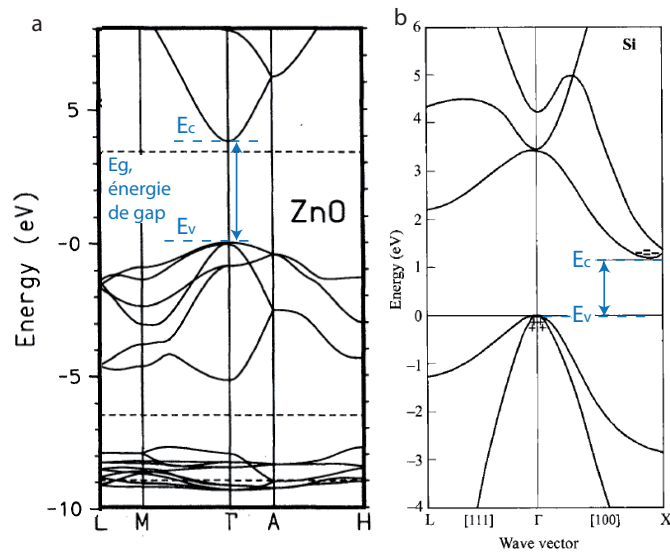


FIGURE 1.3 – Diagrammes de bandes d’énergie de semi-conducteurs à gap direct et à gap indirect. **a**, structure de bandes à gap direct de l’oxyde de zinc (ZnO). **b**, structure de bandes à gap indirect du silicium (Si). Γ est le centre de la zone de Brillouin ($k=0$). Diagrammes de bandes extraits de Vogel *et al.* [Vogel 1995] et Sze *et al.* [Sze 2006] respectivement.

défauts interstitiels [*interstitials*] (un atome supplémentaire A occupe un site interstitiel, noté I_A);

- *extrinsèques* : les substitutions [*substitutionals*] (un atome C remplace un atome A, noté C_A) et les défauts interstitiels (un atome étranger D occupe un site interstitiel) (figure 1.4) [Yu 1996].

Le dopage d’un semi-conducteur consiste en l’incorporation d’impuretés dans la maille cristalline, ce qui modifie la concentration en porteurs de charge (électrons ou trous). Ces impuretés dopantes peuvent :

- augmenter la densité des électrons (impuretés *donneuses* [*donor*]) et provoquer un dopage du semi-conducteur de type n (les électrons sont les porteurs

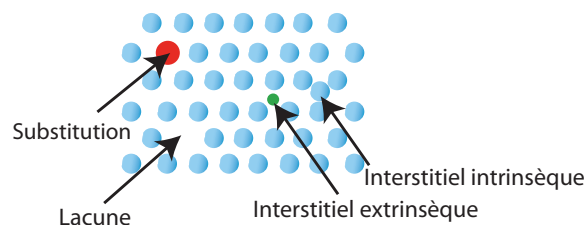


FIGURE 1.4 – Nature des défauts d’une structure cristalline. Les atomes appelés A dans le texte sont représentés en bleu, l’atome appelé C est représenté en rouge et l’atome D est représenté en vert.

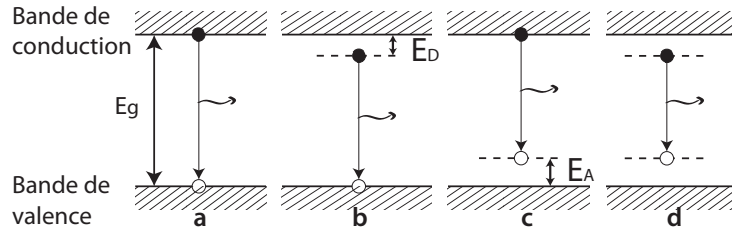


FIGURE 1.5 – Modes de recombinaison radiative des porteurs de charge dans un semi-conducteur. **a**, recombinaison de bords de bandes entre un électron de la BC (cercle noir) et un trou de la BV (carré blanc). Le photon émis est d'énergie égale à l'énergie de gap. **b**, recombinaison entre un porteur de charge localisé sur une impureté (site donneur) et un porteur de charge libre. **c**, recombinaison entre un porteur de charge libre, l'électron et un porteur de charge localisé sur une impureté (site accepteur). **d**, recombinaison entre un électron localisé sur un site donneur et un trou localisé sur un site accepteur.

majoritaires). Les impuretés donneuses créent dans la bande de gap des niveaux d'énergie juste inférieure à la BC dans lesquels l'électron peut être piégé (figure 1.5 b).

- augmenter la densité de trous (impuretés *acceptrices* [*acceptor*]) et provoquer un dopage du semi-conducteur de type p (les électrons sont les porteurs minoritaires). Les impuretés acceptrices créent dans la bande de gap des niveaux d'énergie juste supérieure à la BV dans lesquels le trou peut être piégé (figure 1.5 c).

Lorsque la photo-excitation apporte à un électron de la BV d'un semi-conducteur une énergie supérieure ou égale à l'énergie de gap, cet électron peut être excité dans la BC, créant un trou dans la BV. L'électron dans la BC et le trou dans la BV forment une *paire électron-trou*. Lors de la création d'une paire électron-trou, le matériau est dans un état hors équilibre excité. Le système évolue pour retourner à son équilibre thermodynamique. La *thermalisation*⁹ peut s'accompagner de l'émission de photons avec une recombinaison radiative¹⁰ des porteurs de charge (électrons et trous). La transition entre la BC et la BV est régie par les lois de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement, et donc du vecteur d'onde. La recombinaison radiative des porteurs de charge sera préférentiellement à vecteur d'onde constant (semi-conducteurs à gap direct). La transition radiative entre la BC et la BV d'un semi-conducteur à gap indirect ne sera possible que par l'absorption et l'émission d'un phonon pour respecter la conservation du moment selon $k_{\hbar\omega} = |k_{E_{BC}} - k_{E_{BV}}|$ avec $k_{\hbar\omega}$ le vecteur d'onde du phonon. La recombinaison radiative d'un semi-conducteur indirect est accompagnée de l'émission d'un photon et d'un phonon. Cependant, dans un semi-conducteur indirect, les recombinaisons non radiatives sont

9. Évolution du système vers un retour à un équilibre thermodynamique.

10. Transition de l'électron de la BC à un trou de la BV. Dans le cas d'une recombinaison radiative, elle s'accompagne de l'émission d'un photon.

1.2. Principe physique

souvent dominantes devant les recombinaisons radiatives accompagnées de phonons, et la photoluminescence est peu probable [Klingshirn 2012, Pelant 2012]. Cette thèse porte principalement sur deux systèmes à gap direct, l'oxyde de zinc et l'oxyde de cuivre. Nous nous restreindrons donc au cas des semi-conducteurs à gap direct.

L'énergie des photons nécessaire pour qu'un électron de la BC transite vers la BV s'étend de l'UV au proche infrarouge selon le composé semi-conducteur (tableau 1.1).

Semi-conducteur	Type	Energie de gap (eV)	Longueur d'onde associée (nm)
ZnS	II-VI	3,8	326
ZnO	II-VI	3,4	365
CuCl	I-VII	3,4	365
Cu ₂ O	oxyde	2,1	590
GaAs	III-V	1,5	827

TABLEAU 1.1 – Exemples de valeurs d'énergie de gap de composés semi-conducteurs à température ambiante [Klingshirn 2012, Pelant 2012].

Les recombinaisons radiatives des paires électron-trou d'un semi-conducteur à gap direct peuvent être de différentes natures (figure 1.5) :

- Recombinaison radiative de la paire électron-trou entre le minimum de la BC et le maximum de la BV appelée *émission de bords de bandes* [*band edge emission*]. L'émission est à l'énergie E_g (figure 1.5 a).
- Recombinaison radiative entre un électron libre et un accepteur, ou entre un donneur et un trou libre. L'émission est à l'énergie $E = E_g - E_A$ ou $E = E_g - E_D$ respectivement (figure 1.5 b-c).
- Recombinaison radiative entre un électron de la BC lié par force coulombienne à un trou de la BV. La paire électron-trou forme une quasi-particule électriquement neutre appelée *exciton*. La recombinaison radiative excitonique notée X est à l'énergie $E = E_g - E_X$ avec E_X l'énergie de liaison de l'exciton, proche de E_g . L'émission est appelée *émission de l'exciton libre*.
- Recombinaison radiative de l'exciton lié à des niveaux de défauts : exciton-accepteur ou exciton-donneur. L'émission est à l'énergie $E = E_g - E_X - E_A$ ou $E = E_g - E_X - E_D$
- Recombinaison radiative entre un site donneur et un site accepteur. L'émission est à l'énergie $E = E_g - E_A - E_D$ (figure 1.5 d) [Pelant 2012, Pankove 2012].

Les énergies des photons émis dans le cas de recombinaisons radiatives des porteurs de charge permettent de caractériser les niveaux électroniques mis en jeu. Dans le cas de semi-conducteurs à forte énergie de liaison excitonique, l'émission majoritairement détectée est l'émission de l'exciton libre par rapport à l'émission de bords de bandes (ex : ZnO, énergie excitonique 60 meV ; Cu₂O, énergie excitonique 140 meV).

À température ambiante, les transitions bande à bande et de l'exciton libre prédominent [Misra 2009]. Les émissions de l'exciton lié à des niveaux de défauts ne sont détectées qu'à basse température [Yu 1996, Haneche 2011]. Une détection de l'énergie des photons à basse température permet de sonder les niveaux de défauts peu profonds sur lesquels l'exciton est lié et de sonder de nouvelles informations de la structure cristalline. Cependant, l'analyse à basse température est plus contraignante à mettre en œuvre. L'échantillon doit être porté à basse température dans un cryostat à l'hélium (4,2 K) ou à l'azote (77 K). Les électrons peuvent également se désexciter en cédant une partie de leur énergie au réseau cristallin sous forme de vibrations du réseau (phonons). Les recombinaisons radiatives peuvent être en compétition avec des recombinaisons non radiatives. Pour certains matériaux semi-conducteurs (les halogénures d'argent par exemple), une énergie d'excitation intense à température ambiante peut provoquer une modification chimique du composé, ou la formation de nouveaux défauts de structure à l'origine de recombinaisons non radiatives [Pelant 2012].

1.2.3 Paramètres de quantification

1.2.3.1 Spectres d'excitation et d'émission à température ambiante

Un spectre d'émission est une représentation de l'intensité lumineuse émise en fonction de la longueur d'onde d'émission, à longueur d'onde d'excitation fixée. Réciproquement, un spectre d'excitation est une représentation de l'intensité émise en fonction de la longueur d'onde d'excitation, à longueur d'onde d'émission fixée. Dans le cas de matériaux semi-conducteurs, l'énergie d'excitation doit rester supérieure à l'énergie de gap pour conduire à une émission de photoluminescence.

Le spectre d'émission est constitué de l'émission des différentes recombinaisons radiatives possibles entre la BC, la BV et les niveaux de défauts localisés dans le gap. Lors de la thermalisation de l'électron d'une énergie E dans la BC vers le minimum de la BC, l'électron perd de l'énergie. Les photons émis dans le cas d'une recombinaison radiative ont une énergie inférieure à celle des photons incidents, soit une longueur d'onde supérieure [Lakowicz 2007]. Le décalage de la longueur d'onde entre le maximum du spectre d'excitation et le maximum du spectre d'émission observé est appelé déplacement de Stokes (figure 1.6) [Stokes 1852]

1.2.3.2 Rendement quantique

Lors de la recombinaison des porteurs de charge, les électrons retournent dans la BV par une désexcitation soit radiative, soit non radiative. Dans le cas d'une recombinaison radiative, l'intensité d'émission est proportionnelle à l'intensité d'absorption. Le facteur de proportionnalité est le rendement quantique Φ de photoluminescence. Il dépend du luminophore et est défini par :

$$\Phi = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} \quad (1.4)$$

1.2. Principe physique

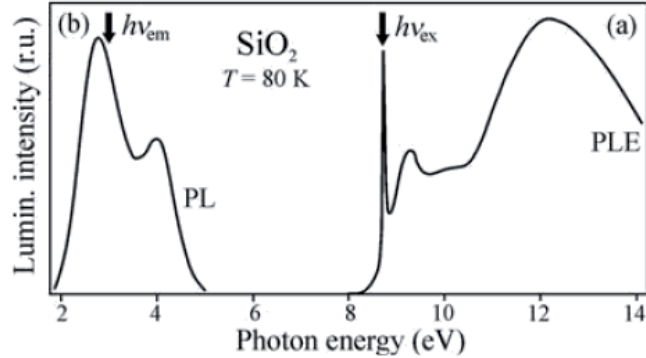


FIGURE 1.6 – Spectres d’excitation et d’émission de photoluminescence d’un semi-conducteur cristallin SiO_2 . Le spectre d’émission (PL) est collecté à une énergie d’excitation de 8,7 eV (143 nm) et le spectre d’excitation (PLE) à une énergie d’émission de 3 eV (413 nm) à 80K. Le décalage en énergie est observé entre les spectres d’émission et d’excitation (270 nm). Image extraite de Pelant [Pelant 2012].

avec k_r le taux de désexcitation radiative par unité de temps et k_{nr} le taux de désexcitation non radiative par unité de temps. Ce rendement est compris entre 0 et 1, et tend vers 1 lorsque les désexcitations non radiatives sont négligeables devant les désexcitations radiatives ($k_{nr} \ll k_r$).

Dans le cas d’échantillons en solution, la détermination du rendement quantique peut se faire facilement par la mesure de l’intensité incidente absorbée par l’échantillon. Le rendement quantique se déduit ensuite de $I_{PL} \simeq \Phi \times I_{abs}$ avec I_{PL} , l’intensité de photoluminescence et I_{abs} , l’intensité absorbée [Pelant 2012]. Le rendement est plus difficile à évaluer dans le cas d’échantillons solides. Le nombre de photons absorbés est déterminé à partir du spectre de réflexion de l’échantillon, comparé à un spectre d’échantillon standard totalement réfléchissant (type BaSO_4). Le nombre de photons émis est déterminé par une mesure du flux émis dans une sphère intégrante [Vij 1998]. Cependant, l’évaluation du rendement quantique peut être faite plus simplement par comparaison avec la mesure de l’intensité de luminescence sous les mêmes conditions de matériaux luminescents de rendements quantiques connus et tabulés (standards de luminescence : voir Lakowicz *et al.* [Lakowicz 2007]). Il est alors possible d’obtenir une mesure du rendement quantique par comparaison avec des standards.

1.2.3.3 Durée de vie de photoluminescence

La durée de vie de photoluminescence est le temps moyen pendant lequel l’espèce reste dans un état excité avant de retourner vers son état fondamental. Il s’exprime par :

$$\tau = \frac{1}{k_r + k_{nr}} \quad (1.5)$$

Soit $N(t)$ la densité de population de l'état excité. La dépopulation dépend à la fois des désexcitations radiatives et non radiatives. La densité de population est donnée par la relation :

$$-\frac{dN(t)}{dt} = (k_r + k_{nr})N(t) \quad (1.6)$$

$$\text{d'où } N(t) = N_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (1.7)$$

où N_0 est la densité de population à $t=0$. L'intensité de photoluminescence au cours du temps est donc liée à la durée de vie de l'état excité par la relation :

$$i(t) = \Phi \times \left(-\frac{dN(t)}{dt}\right) \quad (1.8)$$

$$\text{d'où } i(t) = k_r N_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (1.9)$$

Le facteur $k_r N_0$ correspond à l'intensité de photoluminescence mesurée à $t=0$. Le déclin de photoluminescence suit une loi de décroissance exponentielle [Valeur 2001, Chang 2007].

La décroissance temporelle de photoluminescence de l'état excité peut être caractérisée par microscopie de photoluminescence résolue en temps grâce à l'utilisation de sources lasers pulsées. La décroissance temporelle peut être caractéristique des processus de recombinaison (radiatifs et non radiatifs). Elle peut aussi contribuer à l'identification de l'environnement physico-chimique local du luminophore (quencher, pH, indice de réfraction du milieu, défauts, dopants). La microscopie FLIM (*Fluorescence Lifetime Imaging Microscopy*, [Imagerie de temps de vie de fluorescence]) produit une image résolue spatialement des temps de vie de luminescence [van Munster 2005]. Cette méthode d'imagerie apporte un contraste d'intensité supplémentaire qui complète l'information spectrale d'émission [Bastiaens 1999]. Par exemple, la molécule de flavine adénine dinucléotide peut être différenciée de la flavine mononucléotide qui est un colorant alimentaire, par luminescence résolue en temps, alors que leurs spectres d'excitation et d'émission se superposent [Chang 2007].

1.2.4 Quelques exemples d'application

L'imagerie et la spectroscopie de photoluminescence sont exploitées dans le cadre de nombreux champs disciplinaires tels que la biologie, la médecine et les science des matériaux [Valeur 2011]. Ce sont les thématiques de recherche de tous ces champs disciplinaires qui ont dicté les développements instrumentaux des techniques d'analyse de photoluminescence.

Dans le domaine de la biologie et de la médecine, des molécules organiques peuvent être marquées par des luminophores particuliers qui se fixent sur la molécule que l'on souhaite analyser (*marqueurs de luminescence*) [Kasten 1989, Masters 2010] (figure 1.7). Cette technique de marquage, appelée *immunofluorescence*, permet de

1.2. Principe physique

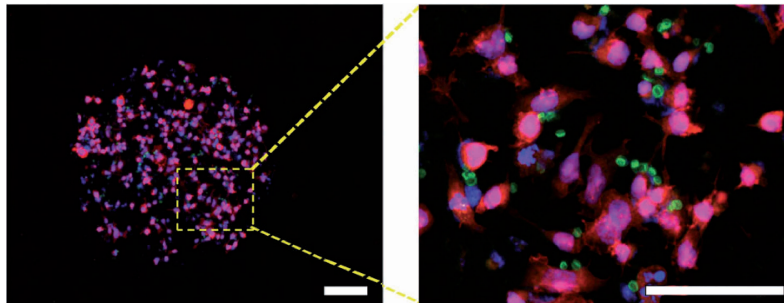


FIGURE 1.7 – Images de luminescence de cellules de lymphome identifiant la présence d’antigènes spécifiques. En vert, biosilica marquée par la GFP ; en rouge, actine marquée par TRITC et en bleu, noyau marqué par Hoechst 33342. Barres d’échelle : 100 μm . Images extraites de Delalat *et al.* [Delalat 2015].

suivre des processus biologiques dynamiques. Elle a par exemple été utilisée en bactériologie, en virologie ou encore pour l’étude de cellules cancéreuses [Brinkmann 2004]. La connaissance des gammes d’excitation–émission des marqueurs a globalement restreint l’optimisation des dispositifs commerciaux d’imagerie multi-spectrale. Différentes approches ont été développées, notamment des nouvelles techniques de microscopie dites « à *super-résolution* » qui ont été initiées par le besoin d’étudier des échantillons biologiques de dimension micro- à nanométrique (voir annexe C). Cependant, quelques travaux récents tirent parti de l’autoluminescence d’échantillons biologiques sans passer par le marquage. Par exemple, l’autoluminescence de fibres musculaires a permis de caractériser leur structure à micro-échelle [Chagnot 2015]. L’interaction entre des bactéries et des antibiotiques peut également être caractérisée par autoluminescence [Kaščáková 2012].

Dans le domaine des matériaux, et particulièrement pour les semi-conducteurs auxquels je m’intéresse dans cette thèse, la photoluminescence est principalement analysée par macro- et microspectroscopie à température ambiante ou à basse température (figure 1.8). La nature et les variations de densité de dopants dans le matériau, la présence d’impuretés et de défauts structuraux, et l’énergie de bande interdite peuvent être estimées par mesure en photoluminescence. L’estimation de ces paramètres peut être utilisée pour diagnostiquer la qualité de croissance, la qualité ou l’homogénéité de dopage de semi-conducteurs. Par exemple, les méthodes de fabrication par évaporation et par méthode chimique de nanostructures de ZnO peuvent être comparées et discutées en analysant la présence des bandes d’émission de défauts [Li 2004]. De même, la photoluminescence de particules de ZnO a été utilisée pour étudier la qualité cristalline des particules en fonction de la température de fabrication. Des critères pour la fabrication de films de ZnO de bonne qualité cristalline peuvent alors être proposés [Gomi 2003]. Enfin, la qualité de films de ZnO fabriqués à partir d’une nouvelle méthode de croissance a été évaluée à partir de cette approche [Kashiwaba 2002]. Des spectres de photoluminescence de nano-objets semi-conducteurs sont donc exploités pour diagnostiquer la qualité de synthèse, à

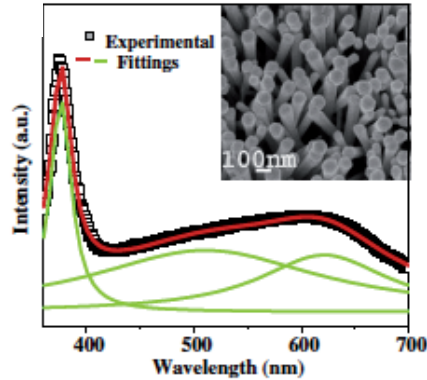


FIGURE 1.8 – Spectre d’émission de photoluminescence à température ambiante de nanofils de ZnO. Spectre expérimental en carré et théorique en rouge et vert. l’image en insert est l’image en MEB des nanofils. Images extraites de Bera *et al.* [Bera 2009].

l’origine des performances des nanodispositifs fabriqués à partir de cristaux semi-conducteurs. Par exemple, lors de la fabrication de détecteurs de type CMOS, la qualité des nanostructures est évaluée en comparant l’intensité de la bande d’émission de bords de bandes avec celle associée aux niveaux de défauts [Cross 2005].

1.3 Formation des images

La microscopie est l’ensemble des techniques permettant d’imager des objets de petite taille au regard du pouvoir de résolution de l’œil. Les propriétés de l’image collectée dépendent de la source d’excitation utilisée, des éléments optiques et mécaniques du système d’imagerie et du système de détection. La sélection de ces trois éléments détermine le rapport signal sur bruit (RSB) [*Signal to Noise Ratio, SNR*], la dynamique spatiale¹¹ atteignable, la dynamique spectrale¹² et les aberrations de l’image obtenue. En microscopie optique en champ clair [*bright field*] et en champ sombre [*dark field*], le contraste spatial est associé aux variations des propriétés d’absorption, de réflexion et de diffusion au sein de l’échantillon. En microscopie de photoluminescence, ce sont les propriétés d’excitation et d’émission des lumino-phores qui sont à l’origine du contraste des images.

Les modalités principales d’acquisition des images de photoluminescence sont différenciées selon les modes d’imagerie et de détection :

A. Principales modalités de collection des images :

- *acquisition d’une image plein champ (1)*. Tous les points du champ imagé sont illuminés puis collectés en même temps. Ce mode d’imagerie permet d’enregistrer en un temps court la distribution spatiale des intensités de

11. Rapport entre le champ de vue et la résolution spatiale

12. Rapport entre la gamme spectrale et la résolution spectrale

1.3. Formation des images

photoluminescence. La dimension du champ de vue dépend du grandissement optique du microscope, de la taille du faisceau d'illumination et de la taille du capteur ;

- *reconstruction d'une image par balayage en x et y de la surface de l'échantillon (2)*. Le signal de photoluminescence est collecté point par point. Le temps d'acquisition sera multiplié par un facteur égal au nombre de points collectés. Un grand champ de vue à haute résolution spatiale prend du temps à collecter ;
- *reconstruction d'une image à partir d'une mosaïque plein champ (3)*. Les deux modalités précédentes sont conjuguées. Un balayage est utilisé pour collecter un ensemble d'images plein champ. Une image est reconstituée sur un grand champ à partir de cette mosaïque.

B. Principales modalités de détection du signal :

- *détecteur matriciel*. La résolution spatiale de l'information dépend de la taille des pixels du détecteur. Ce mode de détection est généralement associé à l'imagerie plein champ (1) et à la mosaïque d'images plein champ (3). La taille du champ imagé dépend du nombre de pixels du capteur. Ce détecteur permet de collecter rapidement une information spatiale ;
- *détecteur ponctuel d'intensité*. Le détecteur enregistre uniquement l'intensité des photons incidents. Il est donc nécessairement utilisé dans un mode d'acquisition ponctuelle ou à balayage (2). Les détecteurs ponctuels peuvent être des photomultiplicateurs ou des photodiodes. Bien que l'information spatiale ne soit pas collectée, ces détecteurs ont généralement une meilleure sensibilité de détection et un meilleur RSB. Un tel détecteur ponctuel peut être employé après un élément dispersif pour collecter un spectre ;
- *détecteur linéaire*. Le détecteur est une ligne de pixels. Il est principalement utilisé en spectroscopie ; le signal détecté étant diffracté par un réseau ou un prisme sur un détecteur linéaire. L'avantage de l'utilisation de ce type de détecteur en spectroscopie, plutôt qu'un détecteur ponctuel, est de pouvoir supprimer le mouvement mécanique de rotation de l'élément dispersif ou de translation du détecteur pour détecter l'intensité dans une gamme spectrale. Les erreurs sur l'alignement mécanique sont évitées. Le temps d'acquisition des spectres est également fortement amélioré, puisque un spectre entier est enregistré en une fois.

Par la suite, nous nous attacherons principalement aux techniques d'imagerie plein champ (figure 1.9).

Le système instrumental permettant de collecter une image se décompose en trois blocs principaux : le bloc source, le bloc microscopie et le bloc détection (figure 1.10) [Spring 2004, Nagano 1994].

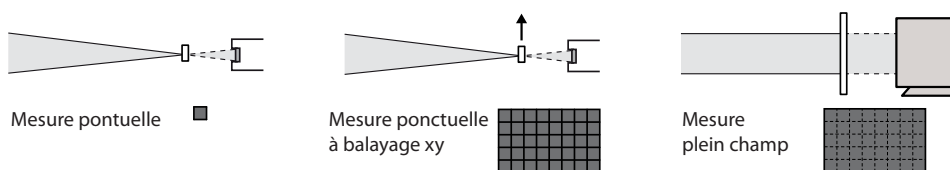


FIGURE 1.9 – Modalités de détection du signal par capteur ponctuel ou matriciel. Mesure ponctuelle, ponctuelle à balayage et plein champ. Schémas extraits de Bertrand *et al.* [Bertrand 2012a]

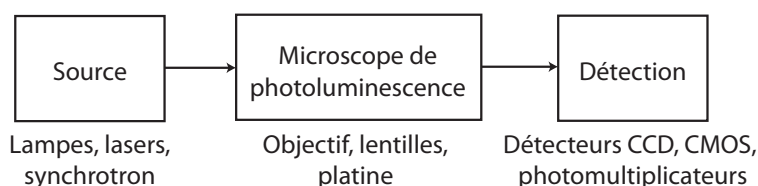


FIGURE 1.10 – Architecture de base d'un microscope de photoluminescence.

1.3.1 Sources excitatrices dans la gamme UV/visible

Si historiquement les premières études en microscopie de photoluminescence ont mis à profit le rayonnement UVA¹³ (largeur de la gamme spectrale accessible), le développement de nouvelles sources a permis d'accroître le domaine d'excitation. La gamme spectrale d'excitation disponible et le flux de la source sont des paramètres clés dans le choix de la source. Dans le cadre de ce travail, nous nous restreindrons à une revue des sources commerciales émettant dans des gammes réparties de l'UV au proche IR (tableau 1.2).

L'*accordabilité* d'excitation d'une source correspond à la capacité de modifier sa longueur d'onde. Les sources de spectre d'émission large spectralement et continu de l'UVC au proche IR (tableau 1.2) doivent être utilisées avec un système de sélection spectrale externe tels des filtres ou un système de diffraction permettant d'obtenir une source accordable. Les lampes à vapeur de mercure et à décharge au xénon sont fréquemment utilisées en microscopie de photoluminescence pour leur émission de l'UVA/UVB au proche IR, et pour leur faible coût. Ce sont cependant des lampes qui ont une durée de vie limitée : le flux et le spectre d'émission se dégradent avec le vieillissement de la lampe. Les sources laser sont une alternative à ces lampes. Les sources OPO (Oscillateur Paramétrique Optique) sont des sources continûment accordables de l'UVC à l'IR lointain. Les sources Supercontinuum sont quant à elles accordables par l'utilisation de filtres ou d'un système de diffraction, du visible (400 nm) à l'IR lointain.

Ces sources sont ensuite associées avec un microscope pour former l'image de photoluminescence. Il est important de noter que les microscopes commerciaux les

13. Nous ferons la distinction entre UVC (100–280 nm), UVB (280–315 nm) et UVA (315–400 nm) [ISO 2007].

1.3. Formation des images

	Source super-continuum	Source OPO	Lampe à vapeur de mercure	Lampe xenon	Lampe deutérium	Lampe à métal halide	Lampe halogène de tungstène
Longueur d'onde (nm)	400–2400	192–2600	250–600	300–1500	115–400	équiv. lampe à mercure	400–2200
Accordabilité spectrale	à coupler à un système externe	intégrée à la source	à coupler à un système externe	à coupler à un système externe	à coupler à un système externe	à coupler à un système externe	à coupler à un système externe
Flux (W)	0,1–2	0,01–0,1	50–200	75–300	30	200 et plus	10 à 100
Spectre d'émission	continu	continu par morceaux	spectre de raie	continu (visible) et spectre de raie (IR)	continu	spectre de raie	continu
Mode temporel	pulsé	pulsé	continu	continu	continu	continu	continu
Fournisseurs	NKT photonics	EKSPLA	OSRAM / ZEISS	OSRAM / ZEISS	Hamamatsu Photonics / Newport	OSRAM / ZEISS	Thorlabs / ZEISS

TABLEAU 1.2 – Comparaison de sources commerciales à spectres larges dans la gamme UV/visible. Les données de ce tableau sont extraites des catalogues techniques et commerciaux de fournisseurs consultés en 2015.

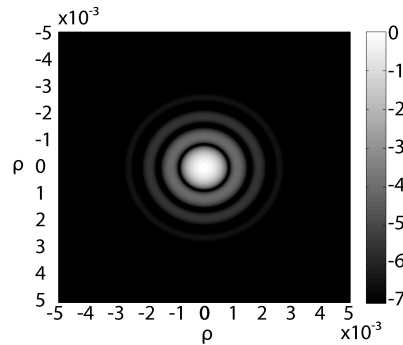


FIGURE 1.11 – Représentation du logarithme de l'intensité de la figure d'Airy dans le cas d'un système optique sans aberration. Le calcul de la fonction a été fait pour : distance lentille-plan focal image $d=0,5$ m, diamètre de la lentille $2r = 0,2$ mm et longueur d'onde $\lambda=280$ nm. Le premier minimum est situé à $\rho = \frac{1,22\lambda d}{2r}$.

plus courants sont fabriqués à partir de lentilles en verre de type BK7 qui limitent la gamme spectrale accessible à 350 nm dans l'UVA.

1.3.2 Configurations optiques

La qualité des images formées par le système de microscopie dépend des paramètres optiques du système. La possibilité de résoudre les détails d'une image est dictée par la résolution spatiale. Plusieurs facteurs ont une influence sur la résolution : la longueur d'onde, les optiques de l'objectif et la taille des pixels du détecteur. Dans cette section, nous considérerons la configuration d'un microscope en *épi-illumination*, c'est-à-dire pour lequel les ouvertures numériques de détection et d'illumination sont égales, par exemple dans le cas d'un objectif unique pour l'excitation et l'émission. Cette configuration correspond en effet à celle du dispositif d'imagerie sur synchrotron utilisé dans cette thèse.

1.3.2.1 Résolution du dispositif expérimental

Résolution spatiale optique théorique

La plus petite fréquence spatiale pouvant être résolue par un système d'imagerie est appelée limite de résolution spatiale optique et est déterminée par le principe de Fraunhofer de diffraction de la lumière (voir annexe B). L'image d'un point source par un instrument dépourvu d'aberrations n'est donc pas un point image mais une tache de diffraction. Les montures des lentilles étant majoritairement circulaires, la figure de diffraction est une tache d'Airy (figure 1.11 ; annexe B). Dans un système sans aberration, limité seulement par la diffraction, la taille de cette tache dépend de la longueur d'onde d'analyse et de l'ouverture numérique de l'objectif.

Dans un système en épi-illumination, le critère de Rayleigh évalue la distance minimale en deçà de laquelle deux objets ne peuvent plus être distingués spatialement.

1.3. Formation des images

La distance entre le centre de la tache d'Airy et son premier minimum exprime la limite de résolution du microscope (figure B.2) :

$$R_{\text{Rayleigh}} = \frac{1,22\lambda}{2ON} \quad (1.10)$$

où ON est l'ouverture numérique du système, et s'exprime par $ON = n \cdot \sin \alpha$ où n est l'indice optique du milieu et α est l'angle entre l'axe optique et le rayon extrême collecté par la lentille de l'objectif (le demi-angle d'ouverture).

La résolution spatiale doit également prendre en compte les aberrations qui dégradent la qualité de l'image formée par le microscope (cf annexe B, section B.3). Un objectif de microscope est qualifié de corrigé des aberrations géométriques si :

1. tous les rayons issus d'un point objet $O(x,y)$ passent par son point image conjugué $I(x',y')$ (stigmatisme du système optique),
2. l'image de tout objet appartenant au plan normal à l'axe optique passant par $O(x,y)$ est contenue dans le plan normal à l'axe optique contenant $I(x',y')$ (absence de courbure de champ du système optique),
3. le rapport entre la hauteur de l'image et la hauteur de l'objet est une constante quel que soit le point $O(x,y)$ appartenant à l'objet (absence de distorsion optique).

Pour déterminer en pratique la qualité optique du système, on définit la fonction d'étalement du point (*[Point Spread Function], PSF*) qui est une fonction décrivant l'image expérimentale d'un objet ponctuel en prenant en compte la diffraction et les aberrations géométriques. En plus des aberrations géométriques, des aberrations chromatiques peuvent également exister. La convergence des rayons lumineux à travers une lentille dépend de la longueur d'onde. Le plan image est alors décalé spatialement le long de l'axe optique selon la longueur d'onde. Ces aberrations peuvent être corrigées en utilisant des optiques composées d'un verre Flint (indice de réfraction élevé et verre très dispersif) et d'un verre Crown (indice de réfraction faible et verre peu dispersif) pour former des doublets de lentilles. Dans le cas de l'étude en photoluminescence, ces aberrations sont importantes à caractériser tant au niveau de l'excitation qu'au niveau de la détection.

La résolution optique est principalement déterminée par l'objectif de microscope. Il existe plusieurs catégories d'objectifs en fonction de la correction des aberrations et de la gamme spectrale de travail. Les objectifs apochromatiques sont les plus efficaces pour la correction des aberrations chromatiques. Les objectifs planoapochromatiques corrigent des aberrations chromatiques et de la courbure de champ. Le choix de l'objectif influence la gamme spectrale accessible et la résolution spatiale du système. Pour la photoluminescence sous excitation dans la gamme UV, des objectifs tels que ceux utilisés dans ce travail (*Ultrafluor*, Zeiss) sont conçus pour transmettre de 240 nm au proche IR (transmission supérieure à 50% à 300 nm) grâce à leurs optiques en quartz. Ces objectifs sont à immersion à la glycérine ($n=1,47$) pour augmenter l'ON en assurant une continuité de l'indice optique entre la lentille de l'objectif et la lamelle couvre-objet.

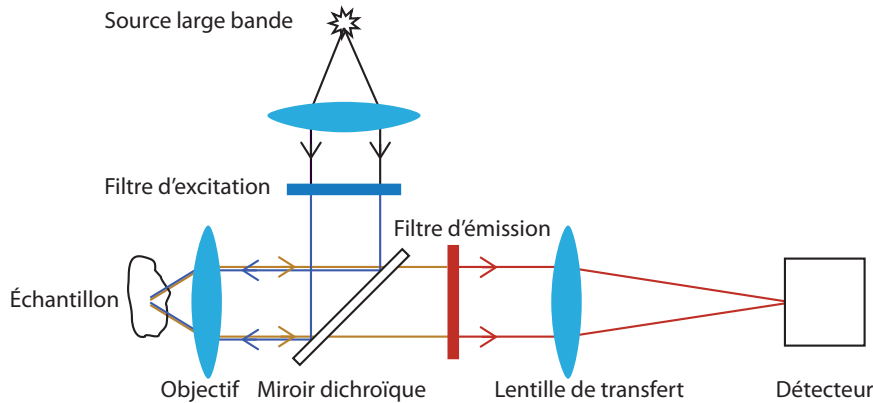


FIGURE 1.12 – Schéma typique d’un microscope de photoluminescence en épi-illumination.

Résolution de détection : Shannon–Nyquist

Le choix du capteur contribue également à la résolution spatiale d’une image. Les deux paramètres de détection ayant une influence sur la résolution sont la taille et le nombre de pixels de la matrice du capteur. Le champ résultant de l’angle solide autorisé par l’objectif est échantillonné spatialement par les pixels du détecteur. La taille optimale du pixel pour réaliser le bon échantillonnage sans perte d’information est définie par le théorème de *Shannon–Nyquist*. Ce théorème définit la fréquence d’échantillonnage du signal comme devant être au minimum le double de la fréquence du signal collecté [Baraniuk 2007, Jerri 1977]. En microscopie, ce théorème se traduit par une taille maximale des pixels projetés¹⁴ (pps) égale à la moitié de la résolution optique du système au sens de Rayleigh pour collecter des images limitées par la diffraction [Petty 2007] :

$$\text{pps} \leq \frac{R_{\text{Rayleigh}}}{2}$$

1.3.2.2 Architecture de microscopes de photoluminescence multispectrale plein champ

Nous nous restreindrons ici à présenter les architectures des microscopes de photoluminescence dans un mode en épi-illumination et dont la collection des images est faite dans des bandes spectrales distinctes. C’est la configuration la plus courante en imagerie de photoluminescence plein champ [Seward 2010]. Le dispositif expérimental sur synchrotron utilisé dans cette thèse sera de ce type. En imagerie de réflectance, une définition simplifiée du terme d’imagerie *multi-spectrale* est l’acquisition du signal dans plus de trois bandes spectrales distinctes, tandis que l’imagerie *hyper-spectrale* correspond à l’acquisition d’un cube d’images dans plus de 100 bandes spectrales [Hardeberg 1999] (figure 1.12). En imagerie multi-spectrale, une des sources mentionnées à la section 1.3.1 est utilisée pour l’illumination. La lon-

14. Taille projeté sur l’objet des pixels de la caméra.

1.3. Formation des images

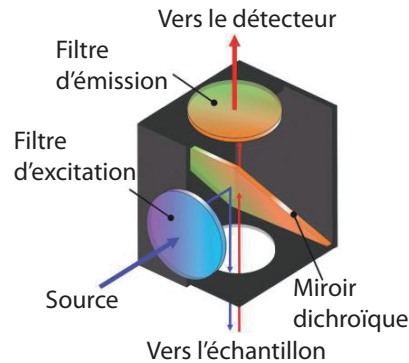


FIGURE 1.13 – Schéma d'un cube dichroïque de microscope de photoluminescence dans lequel se trouvent un filtre d'excitation, un miroir dichroïque et un filtre d'émission. Schéma extrait de Jameson [Jameson 2014]

gueur d'onde d'excitation donne une borne inférieure aux longueurs d'onde d'émission pouvant être détectées (section 1.2.3.1). Un *miroir dichroïque* permet de défléchir le faisceau incident et de sélectionner les gammes spectrales des faisceaux réfléchis et transmis. Il est positionné à 45° du faisceau incident et émis, et est caractérisé par sa longueur d'onde de coupure¹⁵. La sélection spectrale en excitation et en émission se fait par le miroir dichroïque couplé à des filtres pour former un *cube dichroïque* (figure 1.13) [Jameson 2014]. Les filtres utilisés sont généralement des filtres passe-hauts de résolution spectrale faible. Le cube est placé dans une tourelle du microscope pouvant contenir entre 2 et 6 cubes dichroïques [Reichman 2000]. Les combinaisons excitation–émission sont donc limitées dans un tel système ; l'utilisation des cubes est principalement efficace pour l'étude d'échantillons marqués par des luminophores de propriétés connues et tabulées (section 1.2.4). Cette architecture est la plus fréquente dans les microscopes de photoluminescence commerciaux [Reichman 2000]. Les microscopes des marques Zeiss, Olympus ou Nikon sont conçus selon l'architecture schématisée en figure 1.12. Par exemple, les microscopes *Zeiss Axio Observer* et *Olympus BX51*, qui ont une architecture proche de celle des microscopes utilisés dans ce travail, utilisent par défaut des tourelles de 6 positions de cubes dichroïques comportant chacun un filtre en excitation, un filtre en émission et un miroir dichroïque (figure 1.14).

Les filtres utilisés sont généralement des filtres interférentiels. Un tel filtre résulte du dépôt d'un système multicouche diélectrique sur une lame de verre à faces parallèles. La sélection spectrale est réalisée par les interférences créées par ce système fonctionnant comme une lame d'air. Une contrainte importante à leur utilisation est la nécessité de travailler en faisceau quasi collimaté pour conserver leur sélectivité spectrale [Erdogan 2011]. Cependant, ils permettent une sélection spectrale à bas coût. Quand on souhaite augmenter le nombre de combinaisons spectrales, les filtres sont parfois placés dans une roue de filtres plutôt que dans des cubes dichroïques.

15. Les longueurs d'onde inférieures sont réfléchies et celles supérieures sont transmises.

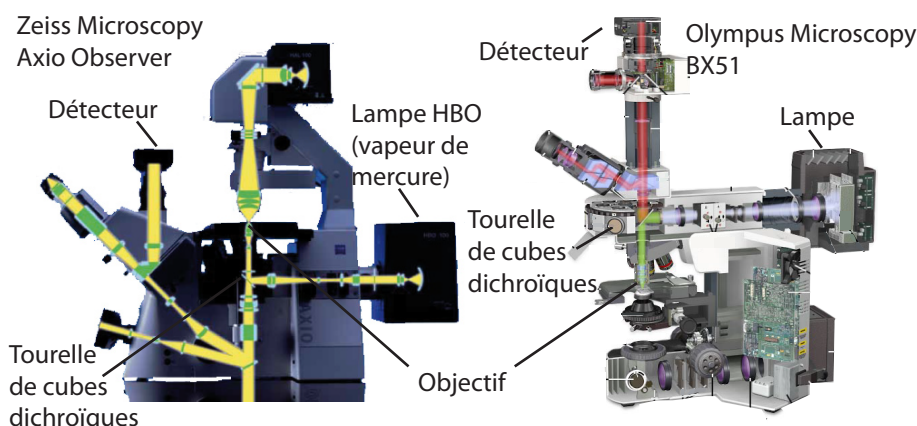


FIGURE 1.14 – Schéma du trajet optique dans un microscope Axio Observer Zeiss (gauche) et BX51 Olympus (droite). Schémas extraits de notices commerciales [Zeiss Microscopy , Olympus Microscopy Center].

La roue est alors déportée et positionnée en amont du détecteur. La taille de la tourelle ou de la roue de filtres définit le nombre de bandes spectrales pouvant être collectées par mesure.

Des filtres continûment accordables tels que les AOTF (*Acousto-Optical Tunable Filter* [Filtre accordable acousto-optique]) ou LCTF (*Liquid Crystal Tunable Filter* [Filtre accordable à cristaux liquides]) peuvent être utilisés pour améliorer la flexibilité de la sélection spectrale [Wachman 1997]. La technologie AOTF utilise l'effet acousto-optique dans un cristal biréfringent pour modifier l'indice optique du matériau et donc la fréquence de l'onde lumineuse incidente. Un filtre LCTF est constitué d'une succession de couches de matériaux biréfringents. La modification de la tension appliquée aux bornes du filtre modifie la biréfringence et donc la gamme de longueur d'onde [Gupta 2009, Reichman 2000]. Cependant, ils ne sont pas encore adaptés pour des gammes d'excitation ou d'émission dans l'UV (figure 1.15). La transmission de ces filtres diminue avec la longueur d'onde et ils ne permettent aujourd'hui une sélection spectrale que jusqu'à 350 nm (AOTF) et 400 nm (LCTF) [Gat 2000, Liang 2012]. Cette technologie est déjà employée dans des microscopes de photoluminescence commerciaux. Par exemple, le microscope *Olympus FLUO-VIEW FV1200* utilise la technologie AOTF en excitation avec des roues de filtres en détection¹⁶. Le microscope *LeicaTCS SP8* utilise également une sélection spectrale à partir d'AOTF en excitation avec un prisme en émission¹⁷ (figure 1.16).

Le faisceau monochromatisé est focalisé sur l'échantillon par un objectif de microscopie (annexe B.3). Il est constitué d'un ensemble de lentilles simples ou complexes (doublet ou triplet) caractérisé par un grandissement, une ouverture numérique (ON), des aberrations optiques et une distance de travail. Le grandissement

16. <http://www.olympus-lifescience.com/en/laser-scanning/fv1200/>

17. <http://www.leica-microsystems.com/products/confocal-microscopes/details/product/leica-tcs-sp8-x/>

1.3. Formation des images

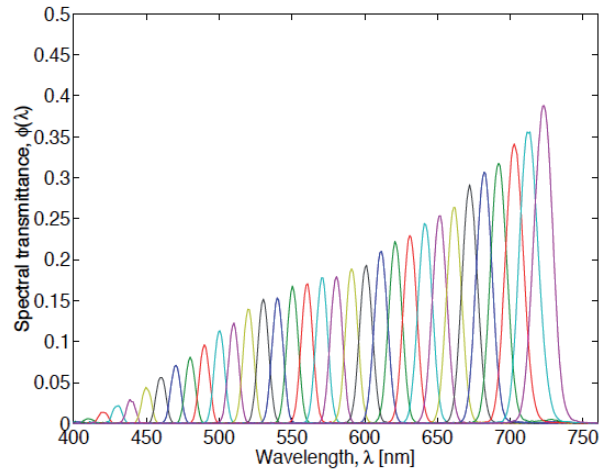


FIGURE 1.15 – Transmission spectrale d'un filtre LCTF. Courbes de transmission du LCTF lorsque la gamme spectrale de transmission est accordée de 400 à 700 nm. Courbes extraites de Hardeberg *et al.* [Hardeberg 1999]

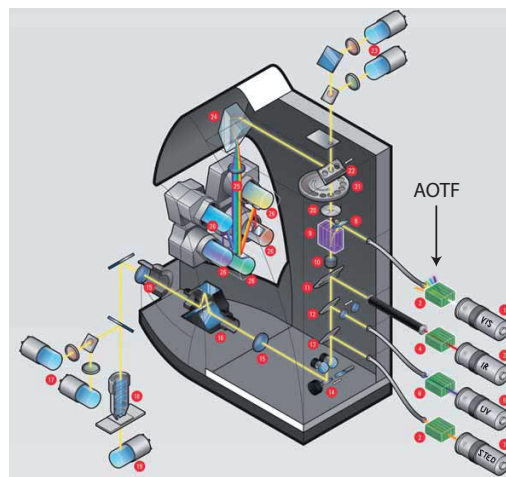


FIGURE 1.16 – Schéma du trajet optique dans un microscope de luminescence Leica TCS SP8. Schéma tiré de la documentation technique Leica.

de l'objectif est le rapport entre la taille de l'image formée par l'objectif et la taille réelle de l'objet imagé. La distance de travail est la distance entre la lamelle couvre-objet et la lentille frontale de l'objectif. Plus l'ON est importante, plus la distance de travail est limitée.

1.3.3 Détecteurs matriciels pour l'imagerie plein champ

L'émission de photoluminescence est ensuite focalisée sur le détecteur par une lentille *de transfert* après passage par le filtre d'émission positionné dans le cube dichroïque. La qualité de l'image est fortement influencée par le choix du détecteur, notamment par la taille des pixels et le rapport signal sur bruit.

Le détecteur est un capteur permettant la conversion de l'intensité photonique en signaux électriques quantifiables par effet photoélectrique [Li 2006]. Dans les dispositifs d'imagerie plein champ, la détection se fait via un *capteur matriciel* situé dans le plan focal image et composé d'une matrice d'éléments photosensibles de type photodiodes. Chaque photodiode correspond à un *pixel*, point élémentaire de l'image. Les technologies CCD (*Charge Coupled Device*) et CMOS (*Complementary Metal Oxide Semiconductor*) sont employées actuellement dans les détecteurs commerciaux plein champ. Les systèmes de détection sont principalement caractérisés par leur dimension (taille et nombre de pixels), leur taux de remplissage [*fill factor*]¹⁸, la capacité des puits de potentiel des photosites [*well capacity*]¹⁹, leur dynamique de détection²⁰, leur linéarité²¹, le temps d'intégration et leur efficacité quantique (*QE*)²² [Theuwissen 1995, Fossum 1997, Hain 2007]. Différentes technologies sont utilisées pour obtenir des capteurs d'images optimisés dans la gamme UV, visible ou IR. La majorité des détecteurs commerciaux, fabriqués à partir de silicium fortement absorbant dans l'UV, ont une faible efficacité quantique dans ce domaine ($\approx 10\%$) [Fischer 2006]. Une alternative pour atteindre des valeurs de QE élevées ($\approx 40\%$) jusqu'à 200 nm avec des détecteurs en silicium est d'affiner l'épaisseur du détecteur, et de l'illuminer par l'arrière (*back illumination*) [Princeton Instruments]. Les photons illuminent la face opposée du circuit, ce qui limite l'absorption par le silicium [Hopkinson 2004, Nikzad 2011] (figure 1.17). Des détecteurs à haut rendement quantique exclusivement dans le domaine UV (70% de 320 à 358 nm) sont fabriqués à partir d'hétérostructures de AlGaIn [Long 2002, Rogalski 2004].

Par ailleurs, plusieurs sources de bruit se superposent au signal et dégradent la qualité de l'image :

- *le bruit de photons*. La nature quantique de la lumière implique que les photons sont observés sous forme d'une densité de probabilité. Cette densité de probabilité suit une loi de Poisson *i.e.* la valeur moyenne des photons collectés

18. Rapport entre la surface totale du photosite et la surface de la cellule photosensible. Dans le cas d'un capteur CMOS, le photosite n'est pas équivalent au pixel de la caméra.

19. Nombre de charges maximales que peut accepter une cellule photosensible

20. Différence entre les nombres de charges maximale et minimale, classiquement codées sur 8 bits (256 niveaux) mais pouvant être codées sur 16 bits (65 536 niveaux)

21. Proportionnalité entre le nombre de photons détectés et les électrons générés

22. Nombre d'électrons générés par photon reçu

1.3. Formation des images

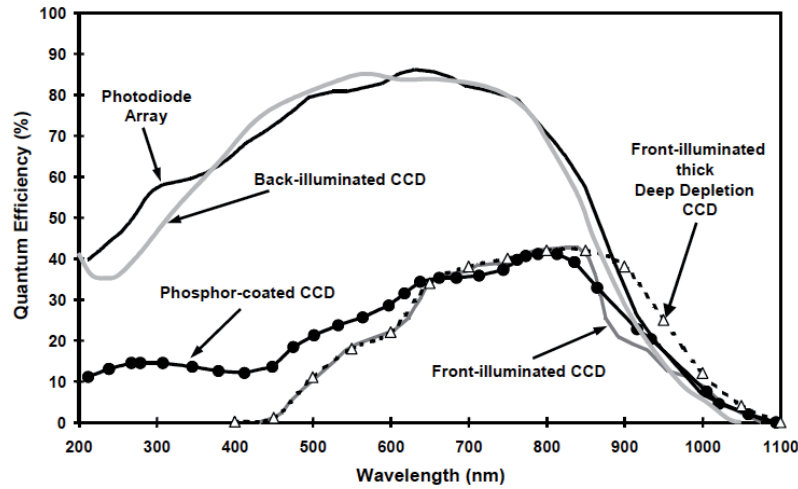


FIGURE 1.17 – Efficacité quantique de CCD et photodiodes courantes en silicium. Courbes extraites de Hopkinson *et al.* [Hopkinson 2004].

est N et la fluctuation autour de cette valeur est \sqrt{N} , correspondant au bruit. Pour deux temps d'exposition identiques à une source lumineuse, le nombre de photons collectés ne sera pas identique (figure 1.18-1) ;

- *le bruit thermique*, aussi appelé bruit de Johnson. C'est un bruit intrinsèque au détecteur. Des électrons sont générés spontanément par l'agitation thermique, même en l'absence de signal reçu par la matrice de pixels. Ce phénomène est aussi désigné par le terme *courant d'obscurité*. La statistique de génération d'électrons thermiques suit une loi de Poisson. Ce bruit peut être efficacement diminué par refroidissement du capteur notamment par système Peltier (figure 1.18-3) ;
- *le bruit de lecture*. Le bruit de lecture est généré par l'électronique d'amplification et de conversion des charges en signal numérique. Il est indépendant du signal mesuré, mais il perturbe la lecture de l'image lorsque peu de photons sont détectés (figure 1.18-3).

Le bruit total de l'image est la somme quadratique de la contribution de chacun de ces bruits [Young 1996, Li 2006, Baraniuk 2007]. À ces bruits s'ajoutent un biais indépendant de la source, de l'objet et du détecteur, dont la valeur dépend des conditions de l'expérimentation. Ce biais provient de la présence de sources parasites externes. Outre le refroidissement des détecteurs qui permet de diminuer le bruit thermique, le RSB peut également être amélioré par moyennage de plusieurs acquisitions du signal (moyennage temporel) ou sommation du signal sur plusieurs pixels (moyennage spatial qui peut être fait par regroupement de pixels adjacents : *binning*) [Meyzonnette 2001].

Citons quelques détecteurs commerciaux. Andor Technologies fabrique des caméras CCD et CMOS destinées à des dispositifs de microscopie. La caméra iKon

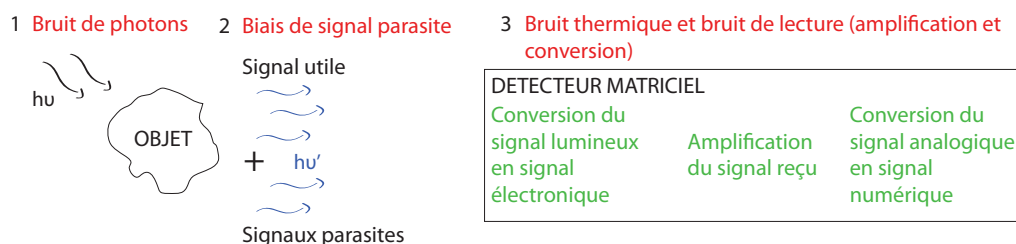


FIGURE 1.18 – Schéma des sources de bruit intervenant dans de la formation des images par un détecteur. 1- Une source éclaire un objet à étudier. La source engendre un bruit de photons qui est la fluctuation aléatoire du nombre de photons émis dans le temps. 2- L’objet étudié émet un rayonnement qui constitue le signal utile à détecter. Un bruit de lumière parasite se superpose à ce signal utile. 3- Le détecteur collecte le signal pendant un temps correspondant au temps d’exposition. Le détecteur engendre un bruit thermique et un bruit de lecture qui s’ajoutent au signal détecté.

est une CCD refroidie de dynamique 16 bit et de QE constante d’environ 90% du visible (400 nm) au proche IR (850 nm). Il existe un modèle UV de QE autour de 60% de l’UV lointain (200 nm) au proche IR (800 nm) [Andor Technology]. Hamamatsu Photonics commercialise également des capteurs matriciels pour la microscopie plein champ. Leur caméra ORCA II refroidie a un QE supérieure à 60% du visible (400 nm) au proche IR (800 nm) [Hamamatsu Photonics].

1.3.4 Correction des images

Si l’on veut exploiter le contraste obtenu par imagerie de photoluminescence de façon quantitative, les images doivent être calibrées et corrigées. Nous allons décrire les étapes de calibration et de correction des images collectées dans un dispositif de photoluminescence multispectrale. La calibration est la première étape et a pour but une mesure des paramètres instrumentaux. L’étape de correction s’applique directement aux données collectées et s’appuie sur la calibration.

Calibration

Le dispositif expérimental doit être calibré pour adapter la correction au système d’imagerie utilisé [Young 1996, Baraniuk 2007].

- La répartition d’intensité de l’image collectée est la convolution entre la PSF de l’instrument d’imagerie et la répartition d’intensité de l’objet. L’image est donc composée de taches d’Airy. Calibrer la PSF du dispositif expérimental permet d’améliorer la résolution spatiale des images dans les trois directions de l’espace x, y et z. Le calcul de la PSF se fait à partir d’objets de référence que l’on peut considérer comme quasi-ponctuels.
- L’homogénéité d’illumination de l’échantillon et la gamme de linéarité de la

1.3. Formation des images

caméra doivent être calibrées à partir de matériaux de référence [Royon 2013]. Les matériaux de référence utilisés en microscopie de photoluminescence ne doivent pas *photoblanchir*²³ et doivent être homogènes et durables.

Les matériaux de référence pouvant être utilisés pour la calibration sont rares dans la gamme UV, et particulièrement dans les UVB et UVC [Royon 2013].

Correction

Les images peuvent ensuite être corrigées des bruits et des biais du signal de détection, pour obtenir une information quantitative de signaux de luminescence. L'information radiométrique est cependant conservée. Ce traitement est classiquement réalisé en plusieurs étapes [Baraniuk 2007] :

- Soustraction des bruits et des biais : l'environnement expérimental génère un bruit et un biais qui s'ajoute au signal utile (section 1.3.3). Ceci est corrigé en enregistrant des images dites de champ sombre [*darkfield*] (image collectée sans illumination incidente pendant le même temps d'intégration que l'image de photoluminescence). Cette correction prend en compte le biais de source parasite, le courant d'obscurité et le bruit de lecture. L'image de bruit est ensuite soustraite à l'image de luminescence. Le bruit peut également être corrigé en traitant l'image mathématiquement par des filtres numériques (gaussien, médian, moyen...). Avec cette méthode, le bruit est efficacement éliminé sans l'acquisition d'images de champ sombre, mais la résolution spatiale de l'image est dégradée.
- Correction de l'illumination : l'illumination est souvent non homogène et possède des fluctuations d'intensité au sein du champ d'illumination. Une image du faisceau sur un échantillon standard homogène doit être collectée pour corriger l'image de luminescence par la distribution en intensité du faisceau.
- Correction de la PSF : elle sert à améliorer la résolution spatiale : l'image de luminescence est corrigée de la PSF expérimentale par déconvolution (correction des aberrations et de la diffraction).

Recalage spatial des images

L'utilisation de filtres interférentiels dans un dispositif d'imagerie multi-spectral peut provoquer un décalage latéral de la focalisation des rayons. Ce décalage est provoqué par l'ajout d'un filtre d'épaisseur et d'indice variables sur le trajet optique [Erdogan 2011]. Quand on exploite les images collectées dans plusieurs bandes spectrales, il faut recalibrer spatialement (*mettre en registre*) les images collectées dans différentes bandes spectrales. Pour cela, des translations simples sont appliquées, plus rarement des transformations complexes.

²³. Extinction de la photoluminescence temporairement ou définitivement lorsque le matériau est exposé à un rayonnement.

1.4 Conclusion

Le principe physique de la photoluminescence a été expliqué dans la première partie de ce chapitre. J'ai détaillé plus spécifiquement le mécanisme associé aux semi-conducteurs inorganiques qui constituent mon corpus d'étude et que je présenterai dans le chapitre 2. Les paramètres de photoluminescence sur lesquels se fonde ce travail, ont ensuite été définis. Je me suis ensuite attachée à présenter les modes d'utilisation de la photoluminescence en microscopie. Les développements instrumentaux qui seront mis en œuvre (chapitre 3) s'appuieront à la fois sur une analyse des techniques d'imagerie plein champ, telles qu'elles sont décrites dans la littérature, et sur une analyse des dispositifs commerciaux classiquement utilisés en microscopie de photoluminescence. J'ai aussi montré dans ce chapitre qu'une image de photoluminescence était fonction de plusieurs variables :

- l'intensité. Une image est une distribution bidimensionnelle de l'intensité pouvant être décrite par une fonction $I(x,y)$, où I est l'intensité et x et y sont les coordonnées dans le plan ;
- la position dans le plan. Une image possède une information spatiale décrite par les coordonnées des pixels x et y , et une variable de position z indiquant le plan axial de l'image. La précision sur les variables de position informe sur la résolution spatiale des images ;
- la longueur d'onde d'excitation λ_{exc} et d'émission λ_{em} . Une image de photoluminescence possède également une information spectrale qui est déterminée par l'utilisation de dispositif de sélection spectrale ;
- une variable temporelle Δt . Une image est collectée pendant un temps d'intégration, pendant lequel le détecteur enregistre le flux émis. Ce temps détermine le rapport signal à bruit de l'image, et donc la capacité à détecter les signaux émis ;
- des variables d'action éventuelles influençant le bruit ou la qualité de l'image (pression, température, contraintes mécaniques).

À la lumière de ce chapitre, je vais maintenant présenter plus précisément le champ d'application des développements de microscopie de photoluminescence que j'ai mis en œuvre.

Application de la photoluminescence aux matériaux anciens et construction du corpus d'étude

Sommaire

2.1	Les « matériaux anciens »	36
2.2	Evolution de l'utilisation de la photoluminescence pour l'étude de matériaux anciens	37
2.3	Imagerie de photoluminescence sur la ligne synchrotron DISCO	44
2.3.1	Ligne synchrotron UV/visible DISCO	44
2.3.2	Station expérimentale d'imagerie de la ligne DISCO	46
2.4	Présentation du corpus d'étude	53
2.4.1	Pigments d'artiste à base d'oxyde de zinc	55
2.4.2	Artefacts archéologiques composés d'oxyde de cuivre	58
2.4.3	Composés de référence	65
2.5	Inspirations et contraintes	67
2.5.1	Typologie d'hétérogénéités	67
2.5.2	Dynamiques	71
2.5.3	Caractère unique	76
2.6	Conclusion	77

Les considérations générales sur les spécificités des matériaux du corpus et leurs impacts sur les approches analytiques à développer seront détaillées. J'introduirai brièvement le concept de « matériaux anciens ». Je présenterai ensuite l'évolution des techniques fondées sur la photoluminescence pour étudier et caractériser les matériaux anciens, principalement patrimoniaux. Cet historique non exhaustif des méthodologies aura pour but d'établir le contexte dans lequel s'inscrit mon travail. Je décrirai le dispositif instrumental sur lequel nous avons travaillé. Le corpus d'étude est ensuite détaillé. Il est constitué de pigments d'artistes de blanc de zinc datant du 18e siècle et d'artefacts archéologiques à base cuivre datant de 50 av. J.C. à 4200 av. J.C. Je décrirai la typologie d'hétérogénéité à plusieurs échelles spatiales de ces matériaux composés d'oxydes métalliques semi-conducteurs. L'étude de cette

Chapitre 2. Application de la photoluminescence aux matériaux anciens et construction du corpus d'étude

hétérogénéité nécessite le développement des dynamiques spatiale, spectrale et de sensibilité de détection des dispositifs d'imagerie de photoluminescence utilisés lors de la caractérisation de ces matériaux.

2.1 Les « matériaux anciens »

Nous regroupons sous l'acception de *matériaux anciens* des matériaux très diversifiés comme les matériaux archéologiques, paléontologiques, du patrimoine culturel historique et industriel, et ceux porteurs d'informations paléo-environnementales. Ce terme est issu d'une réflexion menée à IPANEMA sur les spécificités communes entre ces matériaux dans le cadre de leur analyse en spectroscopie et imagerie. Le terme *anciens* ne fait pas directement référence à l'âge des matériaux, puisque des fossiles de plusieurs centaines de millions d'années et des prélèvements de peinture âgés de quelques dizaines d'années sont regroupés sous cette acception. Il s'agit de réunir des matériaux « pris dans le temps et transmis jusqu'à nous » [Anheim 2014, Bertrand 2013b]. Ce sont des matériaux qui ont en commun d'être uniques ou en nombre limité, dont le contexte d'élaboration et l'évolution ne sont pas complètement connus ni compris.

L'étude des matériaux anciens peut être motivée par des questions scientifiques variées :

- comprendre les processus physico-chimiques d'altération des matériaux, afin de remonter à leur état d'origine, d'optimiser un protocole de restauration ou les conditions de conservation pour ralentir l'altération. La compréhension des processus physico-chimiques est une information cruciale pour accéder aux lois de comportement générales régissant l'altération.
- retracer l'évolution des chaînes opératoires¹ de fabrication. La compréhension de la chaîne opératoire permet d'étudier l'évolution des techniques de fabrication ou de l'origine des matériaux employés, mais aussi l'impact de ces développements sur le contexte social et technologique dans lequel ils s'inscrivent. L'objet conserve dans ce cas des marqueurs physico-chimiques relatifs à son mode de fabrication.

Le plus souvent, ces matériaux ont subi une altération. Au sens étymologique latin, *alteratio* signifie un changement, une transformation qui dénature « l'état initial » d'une chose pour la faire « autre » [Gaffiot 1951]. L'altération se rapporte donc à la modification de l'état initial du matériau [TLFI]. Les effets des processus physico-chimiques associés à l'altération ne sont accessibles qu'à travers l'étude de la composition chimique, de la morphologie et des propriétés physiques du matériau. Ceci a pour conséquence de compliquer l'interprétation et la compréhension du vestige. Une spécificité commune des matériaux anciens est leur hétérogénéité qui conditionne la modalité d'étude et la technique expérimentale. Les matériaux

1. Terme introduit par l'archéologue français André Leroi-Gourhan qui décrit la séquence impliquée dans la fabrication d'un artefact [Leroi-Gourhan 1965]. Elle est généralement représentée par un graphe arborescent.

2.2. Evolution de l'utilisation de la photoluminescence pour l'étude de matériaux anciens

doivent être caractérisés aux échelles spatiales adaptées à ces échelles d'hétérogénéité.

2.2 Evolution de l'utilisation de la photoluminescence pour l'étude de matériaux anciens

L'analyse par photoluminescence est une des approches les plus anciennes pour l'étude d'objets de collections patrimoniales. Le potentiel de la photoluminescence a été exploité dès les années 1930 pour exacerber des contrastes et discriminer qualitativement matériaux originels des matériaux de restauration. Cependant, l'utilisation de techniques d'analyse permettant d'obtenir une information quantitative de la photoluminescence n'a commencé qu'à partir des années 1980 pour les matériaux patrimoniaux. La liste des travaux ci-dessous n'est pas exhaustive, mais vise à être représentative des étapes clés de l'évolution des approches et des techniques employées.

Dès les années 1930, les rayons ultraviolets sont utilisés pour observer *in situ* des contrastes de luminescence entre les composés des objets patrimoniaux tels que des sculptures en pierre, céramiques, textiles, verres et peintures [Rorimer 1931]. L'illumination UV permet une observation visuelle, simple à mettre en œuvre et non invasive de contrastes colorimétriques et en intensité entre différentes zones d'un objet. Ces contrastes peuvent être enregistrés par photographie en noir et blanc, sensible de l'UV (~ 365 nm) et jusqu'à 700 nm (film panchromatique Wratten and Wainwright). J. Rorimer démontre l'intérêt des observations sous illumination dans l'UVA pour authentifier une œuvre (ex : peinture originale de l'italien Ambrogio Lorenzetti comparée à une copie utilisant une composition similaire de pigments, et révélant une technique picturale et une origine des pigments différentes, figure 2.1), révéler les restaurations passées (ex : bol Perse du 9e siècle restauré pour imiter l'original en recollant de multiples fragments et en les peignant à l'identique) ou encore identifier l'état de surface et d'altération (ex : détails d'une gravure japonaise de Harunobu décolorée par le temps, mais dont les motifs originaux sont révélés sous UV) [Rorimer 1931]. Dans les expériences de J. Rorimer, l'illumination UV est produite par une lampe en quartz à vapeur de mercure devant laquelle sont ajoutés des filtres optiques optimisés pour transmettre efficacement entre 313 et 367 nm (filtre Hanau) ou entre 254 et 405 nm (filtre Corning Glass Corex A). Ces études pionnières dans le domaine du patrimoine culturel ont démontré l'intérêt d'utiliser une illumination UV pour étudier des œuvres de taille de quelques centimètres à plusieurs mètres. La commercialisation de lampes à radiations ultraviolettes se répandant, elles sont devenues ensuite un outil courant pour l'étude de peintures ou objets du patrimoine culturel : [Eibner 1932, Eibner 1933, Lyon 1934, Radley 1939, Deribere 1942, Hours-Miédan 1957].

La Chef des Services du Laboratoire du Musée du Louvre, M. Hours-Miédan, publie en 1957 un ouvrage dans lequel sont présentées des études sur œuvres picturales [Hours-Miédan 1957]. Par exemple, l'étude de *Paysages avec les ruines du*

Chapitre 2. Application de la photoluminescence aux matériaux anciens et construction du corpus d'étude

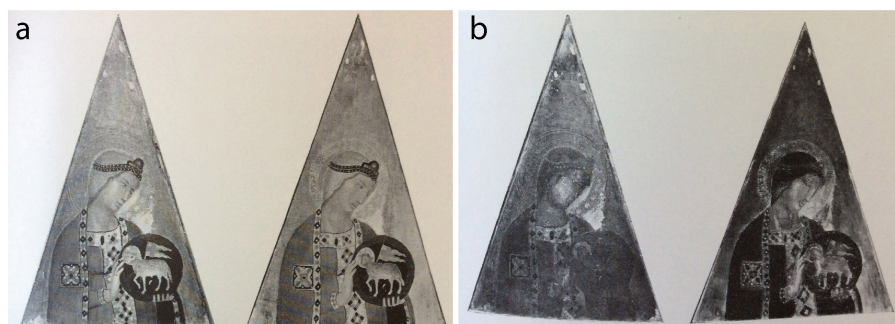


FIGURE 2.1 – Photographie UV employée pour l’authentification d’une peinture sur bois du peintre italien Ambrogio Lorenzetti. La peinture (14e siècle, collection Edward W. Forbes) à gauche, et sa copie à droite. a, Photographie sous illumination visible d’une lampe tungstène. b, Photographie sous illumination UV d’une lampe à vapeur de mercure équipée d’un filtre qui permet une excitation entre 313 et 367 nm, pendant un temps d’exposition de 13 min. La photographie met en évidence les différences de contraste de photoluminescence entre l’originale et la copie. Images extraites de Rorimer [Rorimer 1931].

Palatin de Rubens en photoluminescence sous illumination UVA à 360 nm révèle un dévernissage de l’œuvre (figure 2.2). De même, S. Keck s’inspire des travaux précurseurs de J. Rorimer, et publie en 1969 une revue sur l’apport de techniques d’analyse non-destructives pour les conservateurs, avec comme objectif principal l’identification et l’authentification des œuvres picturales [Keck 1969]. L’émission de photoluminescence de peintures sous excitation à 366 nm est photographiée en noir et blanc dans le but d’analyser la couche de vernis en résine naturelle. Keck montre que le vernis absorbe la totalité du rayonnement UV et empêche la caractérisation de la peinture sous-jacente. Dans les zones de restauration de la peinture, une luminescence moins intense de la résine est observée. L’auteur montre l’étude en photoluminescence d’une peinture représentant un paysage avec des pêcheurs signé du monogramme de Salvator Rosa. Dans la zone de la signature de l’artiste, la résine n’est pas luminescente. Keck en déduit une falsification de la signature de l’œuvre.

La photoluminescence sous excitation UV est utilisée comme une inspection de routine pour le constat d’état d’œuvres dans les ateliers de restauration et les départements scientifiques des musées. Dans toutes les études présentées, une lampe émettant jusque dans l’UVA est employée. La source est projetée sur une grande surface pouvant atteindre l’échelle de l’œuvre. Les exemples précédents ont démontré que l’utilisation d’une source émettant jusque dans l’UVA est efficace pour localiser des zones de restauration, des dégradations ou différencier les pigments à macro-échelle. L’information obtenue est qualitative à macro-échelle avec une détection de la photoluminescence réalisée par une observation à l’œil ou par photographie en noir et blanc dans les premières études, puis en couleur. L’illumination dans l’UVA permet également d’exploiter les variations colorimétriques émises dans la gamme

2.2. Evolution de l'utilisation de la photoluminescence pour l'étude de matériaux anciens

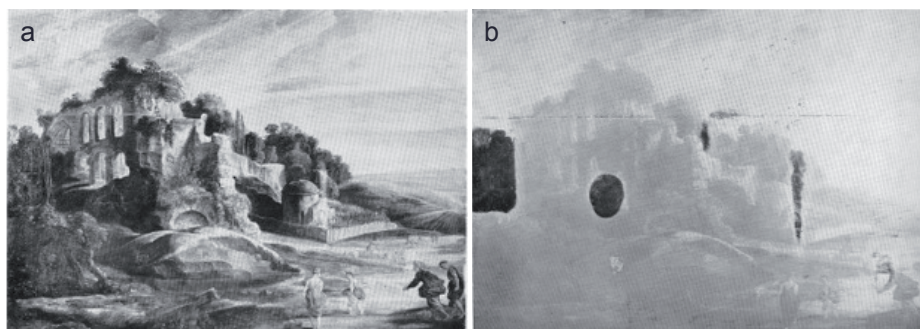


FIGURE 2.2 – Photographie UV utilisée pour examiner le dévernissage du tableau de *Rubens, Paysages avec les ruines du Palatin, Musée du Louvre*. a, Photographie sous lumière visible. b, Photographie sous illumination UV d'une lampe à vapeur de mercure munie d'une ampoule en verre à l'oxyde de nickel ne transmettant que la raie à 360 nm. La détection est un objectif de photographie couplé à un filtre ne transmettant que le spectre visible. Images extraites de Hours-Miédan [Hours-Miédan 1957].

du visible. Le développement de la photographie couleur est un progrès notable pour rendre compte de ces variations. C'est également une méthode facile à mettre en œuvre qui la rend largement employée par les conservateurs, restaurateurs et scientifiques. Dans les travaux de J. Rorimer et M. Hours-Miédan, la photographie en noir et blanc, parfois colorisée *a posteriori*, ne permet pas de rendre compte des contrastes colorimétriques observés à l'œil.

Des travaux récents présentent également l'utilisation de la photographie couleur pour enregistrer les contrastes colorimétriques créés par une illumination UV à la surface d'une œuvre. F. Casadio *et al.* examine sous une illumination UV le triptyque *Satyre, faune et centaure au trident* de Pablo Picasso [Casadio 2011]. Ces images en photoluminescence à macro-échelle révèle la présence de plusieurs types de pigments blancs dans cette œuvre *a priori* monochrome.

La *spectroscopie* de photoluminescence s'est développée à partir des années 1980. Les travaux de E. R. de la Rie en 1982 constituent une avancée majeure de l'analyse par photoluminescence de composés issus du patrimoine culturel tels que vernis, résines naturelles, pigments et liants [De La Rie 1982a]. La spectroscopie de photoluminescence est exploitée pour obtenir une signature spectrale caractéristique des composés. E. R. de la Rie étudie l'émission de photoluminescence sous excitation UVA de pigments de peinture à l'aide d'un spectromètre équipé d'une lampe à vapeur de mercure à moyenne pression à la sortie de laquelle des filtres interférentiels sont placés pour sélectionner une des raies d'émission principales. La détection spectralement résolue se fait par un monochromateur à prisme placé en amont d'un photomultiplicateur. Ce dispositif permet de détecter quantitativement l'intensité de photoluminescence en fonction de la longueur d'onde. L'auteur caractérise ainsi les bandes d'émission caractéristiques de plusieurs pigments utilisés usuellement dans

Chapitre 2. Application de la photoluminescence aux matériaux anciens et construction du corpus d'étude

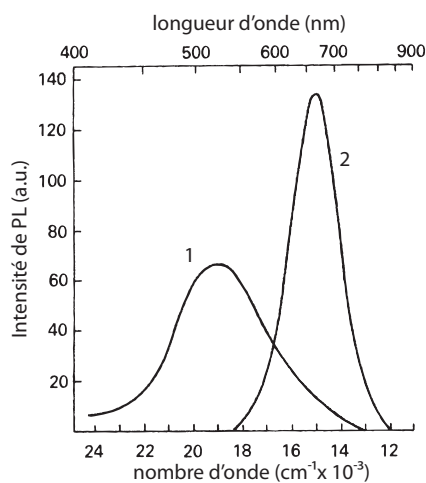


FIGURE 2.3 – Identification de pigments d'artiste par spectroscopie de luminescence UV. 1, Spectre de blanc de zinc (oxyde de zinc, ZnO) et 2, spectre de jaune citron de cadmium (sulfure de cadmium, CdS). Excitation à 365 nm provenant d'une lampe à vapeur de mercure filtrée. Spectres extraits de de la Rie [De La Rie 1982a].

les peintures (figure 2.3). E. R. de la Rie établit la première base de données publiée de spectres de photoluminescence de matériaux du patrimoine culturel : sous excitation à une longueur d'onde unique de 365 nm, il collecte les signatures caractéristiques de pigments, ainsi que de liants composés d'huile de lin et de résines naturelles [de la Rie 1982c]. Sous vieillissement artificiel et en fonction de l'altération de ces matériaux de référence, il étudie l'évolution des signatures de ces matériaux. La spectroscopie de photoluminescence est introduite par de la Rie comme un outil d'identification de composés picturaux et de diagnostic du niveau d'altération d'œuvres picturales [De la Rie 1982b, de la Rie 1982c].

La même année, T. Miyoshi *et al.* utilisent l'analyse temporelle de décroissance de luminescence pour l'étude de matériaux historiques [Miyoshi 1982]. La méthode d'analyse des temps de vie de photoluminescence s'appuie sur des approches pré-existantes en science des matériaux et des semi-conducteurs. Une méthodologie non-destructive de caractérisation de temps de vie de luminescence (excitation à 514,5 nm d'un laser Ar^+ pulsé) couplée à une analyse en spectroscopie similaire à la méthodologie initiée par E. R. de la Rie (excitation à 337,1 nm d'un laser N_2 pulsé) est proposée pour caractériser des pigments principalement semi-conducteurs, présents dans des peintures à l'huile. La décroissance temporelle de l'intensité de luminescence est étudiée et proposée comme nouveau paramètre de discrimination des pigments semi-conducteurs (figure 2.4).

G. Bottirolì *et al.* ont appliqué la spectroscopie de photoluminescence à micro-échelle pour l'étude de matériaux du patrimoine. Ils s'appuient sur les développements contemporains en biologie cellulaire [Bottirolì 1986] et couplent un micro-spectrofluorimètre équipé d'une lampe à vapeur de mercure filtrée à 366 nm à un

2.2. Evolution de l'utilisation de la photoluminescence pour l'étude de matériaux anciens

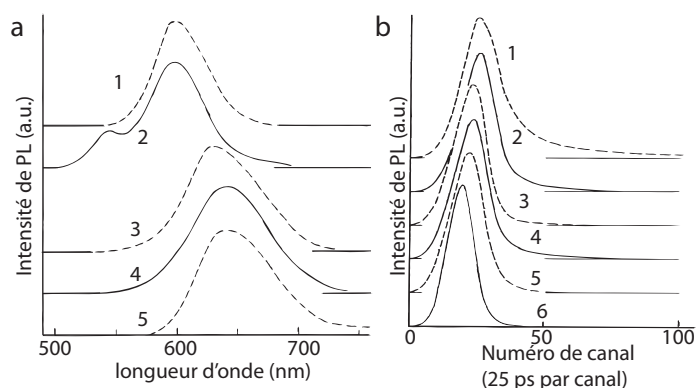


FIGURE 2.4 – Luminescence de pigments rouges sous excitation laser. a, Spectres de luminescence sous excitation laser N_2 (337.1 nm). b, Décroissance de luminescence sous excitation laser Ar^+ (514.5 nm). Les pics d'intensité sont normalisés. 1 : cadmium, 2 : vermillon, 3 : laque écarlate, 4 : vermillon (colorant), 5 : laque carmin et 6 : émission laser. Spectres extraits de Miyoshi *et al.* [Miyoshi 1982].

objectif de microscope (grandissement 40). Les auteurs démontrent le potentiel de la photoluminescence pour identifier des liants organiques et des vernis de peinture par micro-spectroscopie sous excitation UV (faisceau entre 5 et 10 μm de diamètre et diaphragme de détection de 4 μm de diamètre). Cette nouvelle approche permet de décorréler les émissions de photoluminescence des couches stratigraphiques d'un échantillon de peinture, afin de caractériser l'émission des grains de pigments individuels. Avant ces travaux, les techniques ne permettaient pas une analyse spectrale locale à micro-échelle.

Depuis les travaux de E. R. de la Rie dans les années 1980, plusieurs publications traitent de l'utilisation de la spectroscopie de photoluminescence [Romani 2010, Larson 1991, Matteini 2009, Miliani 2008] et de la micro-spectroscopie [Melo 2009, Thoury 2005, Claro 2008, Claro 2010], parfois couplée à une analyse du temps de vie de luminescence [Borgia 1998, Comelli 2004, Nevin 2007, Bellei 2015], pour constituer des bases de données de matériaux de référence ou pour caractériser des coupes stratigraphiques de peinture. A. Claro *et al.* caractérisent des laques rouges en micro-spectroscopie à une résolution spatiale de 8 μm , appropriée à l'analyse des couches de peinture d'une stratigraphie [Claro 2008]. Claro enregistre à la fois des spectres d'émission et d'excitation, corrigés de la réponse optique du système, ce qui permet d'obtenir des données quantitatives en intensité et d'identifier les pigments trouvés dans les stratigraphies.

A partir des années 2000, l'imagerie et la micro-imagerie multi-spectrales de photoluminescence se développent et permettent de coupler les informations spatiale et spectrale. Cette technique est issue de la méthodologie d'imagerie en réflectance multi-spectrale et hyper-spectrale utilisée depuis le début des années 1990 dans les domaines de la télédétection et de l'astrophysique [Fischer 2006, Comelli 2008]. Une détection multi-spectrale est composée de quelques dizaines de bandes spectrales

Chapitre 2. Application de la photoluminescence aux matériaux anciens et construction du corpus d'étude

de l'UV au proche IR, tandis qu'une détection hyper-spectrale est composée de plus d'une centaine de bandes sur la même gamme [Delaney 2010]². La méthode consiste à imager le signal de photoluminescence dans différentes bandes spectrales sur l'ensemble de la surface de l'objet [Comelli 2008, Lognoli 2003, Pelagotti 2008, Delaney 2010, Thoury 2011a, Magrini 2013]. L'approche par imagerie offre de nouvelles possibilités pour étudier la composition et l'altération des objets. La localisation spatiale et la segmentation spectrale sont des paramètres majeurs de l'approche par imagerie multi-spectrale pour différencier les composés de l'échantillon.

M. Thoury *et al.* ont développé une nouvelle approche d'imagerie plein champ submicrométrique couplant imagerie multi-spectrale plein champ et micro-spectroscopie sous excitation synchrotron UVC [Thoury 2011b, Bertrand 2012a]. La méthode est testée sur deux échantillons : une micro-stratigraphie à la surface d'un instrument de musique en bois, et un échantillon de peinture contenant du pigment de blanc de zinc (ZnO) et un liant composé d'huile de lin. Dans cette étude, l'hétérogénéité des défauts de pigments inorganiques est imagée à micro-échelle. L'utilisation de l'excitation dans l'UVC souligne l'intérêt d'exploiter l'autoluminescence de composés protéiques dans les couches à submicro-échelle. Ces travaux nous démontrent l'importance de coupler l'information spatiale et spectrale par imagerie spectrale de photoluminescence.

A. Nevin *et al.* proposent une approche de caractérisation des temps de vie de luminescence en imagerie, pour l'étude *in-situ* de peintures et de sculptures en pierre par la technique FLIM (Fluorescence Lifetime Imaging Microscopy [*microscopie d'imagerie de temps de vie de fluorescence*]) [Nevin 2014]. La technique FLIM permet une analyse spatiale des temps de vie de luminescence sur un champ de vue centimétrique. Ils utilisent une source laser Nd:YAG pulsée à 355 nm en excitation couplée à une caméra résolue temporellement à haute cadence d'acquisition (30 kHz). L'échantillon est illuminé sur une aire circulaire de 25 cm de diamètre. Des images sont enregistrées successivement pour imager l'hétérogénéité spatiale de la décroissance de luminescence. Il montre qu'il est alors possible de calculer les temps de vie de luminescence pour chaque pixel. Les échantillons étudiés sont des liants organiques de référence, des échantillons modèles de peinture composés de pigments mélangés à un liant et un échantillon réel d'une peinture de la Renaissance par *Masolino de Panicale*. Une fluctuation des valeurs de temps de vie apparaît sur les images. Les auteurs proposent d'expliquer ces fluctuations par la présence de *quenchers* qui diminuent le temps de durée de vie de luminescence par transfert d'énergie non radiatif entre le luminophore et le quencher. Les temps de vie donneraient alors des informations sur l'environnement chimique des luminophores.

Depuis les années 1980, les méthodologies développées ont étroitement évolué avec le développement des innovations techniques. Les sources d'excitation utilisées dans les dispositifs expérimentaux présentés ne se limitent plus à la lampe à mercure utilisée par Rorimer dès 1930, mais comprennent aussi des sources lasers

2. Cette définition est approximative pour établir des ordres de grandeurs différenciant les deux modes de détection.

2.2. Evolution de l'utilisation de la photoluminescence pour l'étude de matériaux anciens

[Miyoshi 1990], des sources supercontinuum [Nevin 2014] et encore une source synchrotron [Thoury 2011b]. La gamme spectrale de sensibilité des détecteurs utilisés a également évolué avec l'apparition de capteurs sensibles de l'UVB au proche IR. Dès 1963, l'intérêt de la photoluminescence détectée jusque dans le proche IR est évoqué [Bridgman 1963]. Les évolutions techniques ont permis l'apparition d'une analyse multi- ou hyper-spectrale, en excitation comme en émission. Des marqueurs spécifiques de luminescence empruntés à la biologie sont parfois utilisés en imagerie [Wolbers 1987, Sandu 2012, Magrini 2013]. L'emploi de marqueurs reste néanmoins rare et spécifique à micro-échelle pour les matériaux patrimoniaux. Le marquage à l'échelle macroscopique, par exemple à l'échelle d'un tableau, n'est pas envisageable.

L'évolution des approches fondées sur l'exploitation de la photoluminescence repose sur l'importance de coupler l'information spectrale à sa localisation spatiale. La photographie d'une œuvre sous une lampe émettant dans l'UVA, employée par Rorimer en 1930, est encore adoptée aujourd'hui pour établir un constat de l'état de surface d'une œuvre ou identifier les pigments [Anglos 1999, Pelagotti 2006]. Les travaux pionniers cités au début de cette section montrent que l'information spatiale est importante pour détecter les hétérogénéités d'émission de photoluminescence, signatures des dégradations. La majorité des efforts de développement s'est concentrée sur l'analyse d'objets macroscopiques bi- ou tridimensionnels. À cette échelle d'analyse, les spectres sont une moyenne des signaux de photoluminescence d'une zone millimétrique de l'échantillon. Il n'est alors pas possible de détecter les fluctuations d'émission à l'échelle des grains de pigments. Il y a encore peu de travaux à micro-échelle qui permettent de détecter l'hétérogénéité de photoluminescence à l'échelle à la fois de couches de peinture (100 μm) et des grains de pigments (1 μm) [Thoury 2011b].

Bien que le nombre de travaux ait augmenté ces 15 dernières années, la photoluminescence quantitative reste encore peu utilisée pour l'étude de matériaux patrimoniaux, et encore moins pour d'autres matériaux anciens. Néanmoins, en paléontologie, l'illumination dans l'UVA est utilisée comme un outil qualitatif permettant de mettre en évidence les morphologies des spécimens par l'observation de contrastes d'intensité. L'imagerie multi-spectrale en paléontologie est utilisée pour décrire les espèces fossiles à travers la mise en évidence de contours et d'éléments structurels en surface sous UV [Kaye 2015].

Les travaux présentés dans cette partie montrent le potentiel de l'imagerie et de la spectroscopie de photoluminescence pour étudier de façon non-invasive des matériaux du patrimoine culturel (figure 2.5).

Chapitre 2. Application de la photoluminescence aux matériaux anciens et construction du corpus d'étude

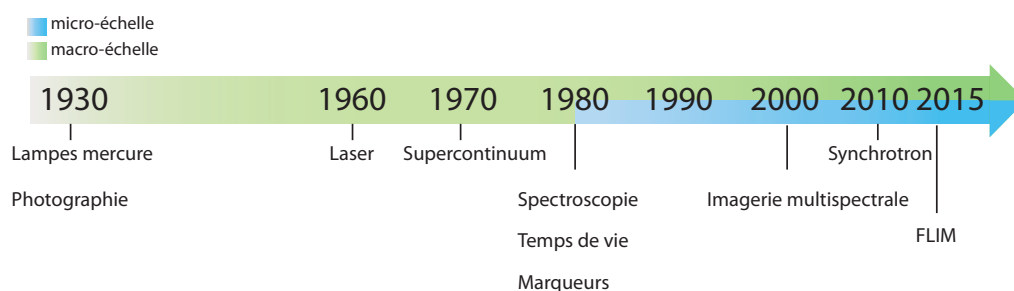


FIGURE 2.5 – Evolution des techniques de photoluminescence appliquées aux matériaux du patrimoine culturel.

2.3 Imagerie de photoluminescence sur la ligne synchrotron DISCO

2.3.1 Ligne synchrotron UV/visible DISCO

La ligne de lumière DISCO (Dichroism, Imaging and Spectrometry for Chemistry and biOlogy) est une ligne de lumière du synchrotron de 3^e génération SOLEIL (Saint-Aubin, France).

Le rayonnement synchrotron (SR) est un rayonnement électromagnétique émis par des particules relativistes, ici des électrons, soumises à une accélération transverse. Au niveau de chaque aimant de courbure³ de l'anneau de stockage, les électrons émettent un rayonnement synchrotron. L'aimant de courbure peut être remplacé par un wiggler ou un onduleur, composé d'une succession de dipôles magnétiques alternés qui donnent une trajectoire sinusoïdale aux électrons. L'intérêt d'utiliser ces éléments plutôt qu'un aimant de courbure est d'augmenter le flux rayonné, proportionnel au nombre de dipôles utilisés. Alors que le rayonnement est approximativement isotrope dans le cas de particules lentes, le caractère relativiste des électrons engendre un rayonnement émis tangentiellement à la trajectoire des électrons selon une émission anisotrope. Le faisceau est conique dans le référentiel du laboratoire, d'ouvertures angulaires verticale et horizontale variables en fonction du champ magnétique et de la longueur d'onde considérée [Willmott 2011] (figure 2.6). Les électrons accélérés sont groupés par paquets, ce qui confère au rayonnement synchrotron son caractère pulsé à très haute fréquence (351 MHz). La structure temporelle n'est pas exploitée dans ce travail.

Sur la ligne synchrotron DISCO, un aimant de courbure (1,71 T, angle de courbure 11,25°) génère un faisceau de photons de divergence horizontale de 40 milliradians et verticale de 10 milliradians. Le rayonnement électromagnétique synchrotron y est polychromatique, de spectre large et continu des rayons X durs aux térahertz. Il est ensuite monochromatisé pour exploiter la gamme UV/visible du rayonnement. La ligne synchrotron DISCO possède 3 branches expérimentales : une

3. Electro-aimant générant un champ magnétique uniforme orienté perpendiculairement à la trajectoire des électrons.

2.3. Imagerie de photoluminescence sur la ligne synchrotron DISCO

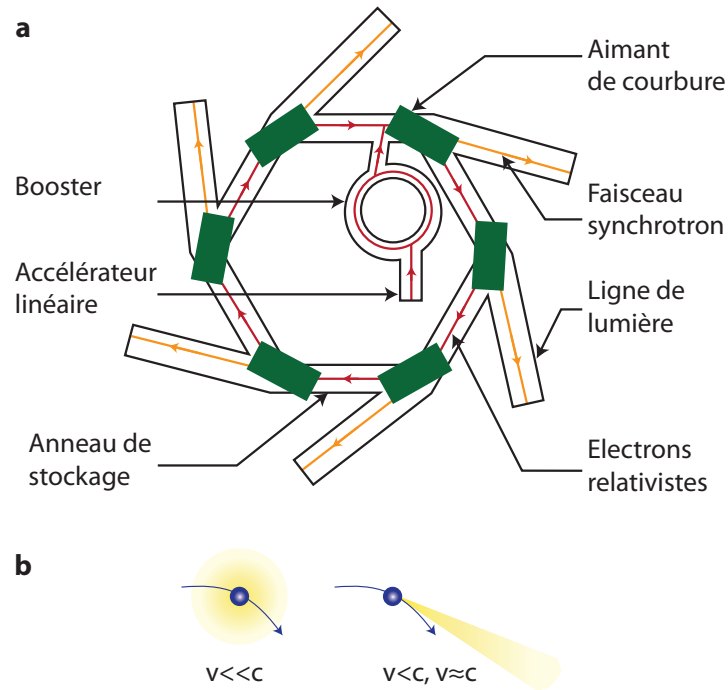


FIGURE 2.6 – Représentation schématique de la source synchrotron. **a**, Vue de dessus d'un synchrotron. Les paquets d'électrons sont injectés dans l'accélérateur linéaire, puis accélérés à une énergie de 2,75 GeV dans le booster. Les électrons sont ensuite transférés dans l'anneau de stockage, où les aimants de courbure, onduleurs et wigglers produisent le rayonnement synchrotron utilisé dans les lignes de lumière. **b**, Indica-trice schématique d'émission des photons lors d'une accélération transverse d'électrons en fonction de leur gamme de vitesse. Schémas adaptés de Willmott [Willmott 2011]. Une vitesse faible devant la vitesse de la lumière engendre une émission isotrope. Au contraire, des électrons relativistes produisent un faisceau avec un angle de $\theta = \pm \frac{1}{\gamma}$, avec γ le facteur de Lorentz relativiste, émis tangentiellement à la trajectoire des électrons.

Chapitre 2. Application de la photoluminescence aux matériaux anciens et construction du corpus d'étude

première branche dédiée au dichroïsme circulaire, une deuxième dédiée à la photo-ionisation à pression atmosphérique et une troisième dédiée à l'imagerie. Dans le cadre de ce travail, j'ai exclusivement travaillé sur la branche d'imagerie. La station d'imagerie exploite un rayonnement s'étendant de l'UVC au visible, accordable continûment de 180 à 600 nm (1,2–20 eV). La gamme spectrale utilisée est exploitée de manière très minoritaire sur les autres synchrotrons au niveau international par rapport aux domaines des rayons X, puisque seules 9 autres lignes synchrotron exploitent la gamme de longueurs d'onde UV/visible dans le monde. La possibilité de travailler en imagerie de photoluminescence confère à cette ligne des spécificités tout à fait originales. Les lignes UV des synchrotrons travaillent principalement sur des dispositifs expérimentaux de dichroïsme circulaire ou de spectroscopie en phase gazeuse [Sutherland 1980, Ojima 2001, Clarke 2004, Hoffmann 2007]. Au synchrotron de Daresbury (fermé en 2008), un dispositif de microscopie de luminescence UV à balayage était disponible [Gerritsen 1994, Van der Oord 1996]. Le synchrotron Diamond (Royaume-Uni) héberge une ligne UV/visible destinée au dichroïsme circulaire exclusivement. La ligne U9B de NSLS (USA), ligne UV/visible fermée depuis 2013, était équipée d'un spectrofluorimètre pour réaliser des analyses en spectroscopie de luminescence, principalement dédiées à la communauté de la biologie. La ligne 4B8 de BSRF (Chine) est équipée d'un spectrofluorimètre (Tableau 2.1).

La branche imagerie de la ligne DISCO a été initialement construite et optimisée pour travailler en recherche en biologie cellulaire, et notamment sur la caractérisation de protéines. De nombreux groupes aromatiques luminescent naturellement sous excitation UVC–UVB, sans marqueurs externes (autoluminescence). Cela fait de la ligne DISCO un instrument adapté à l'étude in situ d'échantillons issus de la biologie cellulaire et biomédicale, à partir de la luminescence intrinsèque des molécules [Jamme 2010, Jamme 2013, Jamme 2014]. Ceci permet de s'affranchir de l'impact de l'ajout d'un luminophore externe sur les molécules biologiques étudiées [Resch-Genger 2008] (cf section 1.2.4).

2.3.2 Station expérimentale d'imagerie de la ligne DISCO

La sélection spectrale et la monochromatisation du faisceau blanc sont réalisées par un monochromateur Czerny-Turner de focale 320 mm (monochromateur iHR320, Jobin-Yvon, France) en entrée de la station d'imagerie. La figure 2.7 représente le schéma du monochromateur avec un réseau diffractant blazé à 240 nm (100 traits/mm). Le pouvoir de résolution du réseau de diffraction⁴ est $R = \lambda/\Delta\lambda = pN$ où p est l'ordre de diffraction et N le nombre de traits du réseau éclairés. Il vaut $R = 3000$ au premier ordre. À 280 nm, l'écart spectral minimum est $\Delta\lambda_{réseau} = \lambda/R = 0,09$ nm. Dans un monochromateur, la taille des fentes ainsi que la focale des miroirs influencent également l'écart spectral minimum. Il est défini par : $\Delta\lambda_{monochromateur} = \frac{ad}{kf}$ où a est le pas du réseau, d est la taille d'ouverture de la fente, f est la focale et k est l'ordre de diffraction. Avec des fentes ouvertes à 0,1 mm, $\Delta\lambda_{monochromateur} = 3,1$ nm au premier ordre. La limite de résolution

4. Représente l'aptitude du réseau à résoudre deux longueurs d'onde.

2.3. Imagerie de photoluminescence sur la ligne synchrotron DISCO

Synchrotron	Ligne	Technique	Gamme spectrale
ANKA (Allemagne), fermeture programmée	UV-CD12	Synchrotron Radiation Circular Dichroism (SRCD, Dichroïsme circulaire)	130-340 nm
SLS (Suisse)	VUV-X04DB	Photoionisation en phase gazeuse	8-410 nm
DIAMOND (Royaume-Uni)	B23	SRCD	165-650 nm
HiSOR (Japon)	BL15	SRCD	140-310 nm
ASTRID (Danemark)	UV1 et UV2	SRCD et spectroscopie de photoabsorption	100-700 nm
BSRF (Chine)	4B8	SRCD, spectroscopie résolue en temps et spectroscopie de photoluminescence	125-360 nm
ELETTRA (Italie)	IUVS	Diffusion inélastique	113-248 nm
BESSY II (Allemagne)	5m-NIM	Spectroscopie de photoémission	31-248 nm
DAFNE-Light (Italie)	5m-NIM	Calibration de détecteurs dans l'UV/visible	120-650 nm
SOLEIL (France)	DISCO	Imagerie et spectroscopie de photoluminescence, SRCD et photoionisation à pression atmosphérique	200-600 nm

TABLEAU 2.1 – Lignes synchrotron UV/visible.

Chapitre 2. Application de la photoluminescence aux matériaux anciens et construction du corpus d'étude

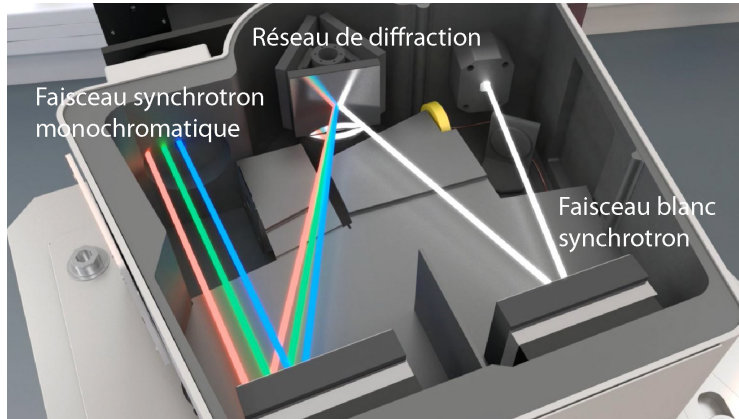


FIGURE 2.7 – Schéma du monochromateur Czerny-Turner de la ligne DISCO. Schéma : DISCO.

spectrale effective du monochromateur est limitée par la borne supérieure $\Delta\lambda$. Ici, $\Delta\lambda_{\text{monochromateur}} > \Delta\lambda_{\text{réseau}}$. La résolution spectrale est donc limitée par la taille des fentes du monochromateur et est au mieux égale à ~ 3 nm. Elle est suffisante, voire excessive, pour nos applications.

En sortie du monochromateur, le flux disponible dépend de la longueur d'onde sélectionnée. La variation spectrale du flux a été mesurée à l'aide d'une photodiode calibrée (AXUV 100, IRD) couplée à un amplificateur de courant (DLPCA-200, Laser Components) et placée à l'entrée des microscopes (figure 2.8). Le flux intégré est inférieur à 10^{12} ph/s pour toute la gamme spectrale accessible (mesure réalisée par F. Jamme [Jamme 2013]). Le flux maximal sur la station d'imagerie de la ligne DISCO est limité par rapport à une source laser ou une lampe (section 1.3.1). La ligne DISCO étant une ligne dédiée aux sciences de la vie, l'utilisation d'un flux de l'ordre de $10 \mu\text{W}$ est un atout pour limiter les dégâts d'irradiation sur des échantillons biologiques.

La station d'imagerie de la ligne DISCO est composée de deux microscopes, Télémós et Polyphème. *Télémós* est un microscope d'imagerie de photoluminescence plein champ, et *Polyphème* est un microscope de microspectroscopie de photoluminescence à balayage (figure 2.9). Le faisceau monochromatisé est dirigé à l'aide de miroirs plans vers un de ces deux microscopes (figure 2.10).

2.3.2.1 Imagerie plein champ sur le microscope Télémós

Le système d'imagerie plein champ est construit autour d'un microscope inversé (Axio Observer Z1, Zeiss). Le trajet optique *en excitation* est optimisé pour être transparent dans le domaine UV avec des optiques en quartz pour assurer une transmission supérieure à 80% en descendant jusqu'à 180 nm. La chaîne optique *de détection* n'est cependant pas optimisée pour une transmission jusque dans l'UV. La lentille de transfert du microscope est un triplet en verre de transmission inférieure à 20% en deçà de 340 nm. Un cube défecteur en verre à 45° est également

2.3. Imagerie de photoluminescence sur la ligne synchrotron DISCO

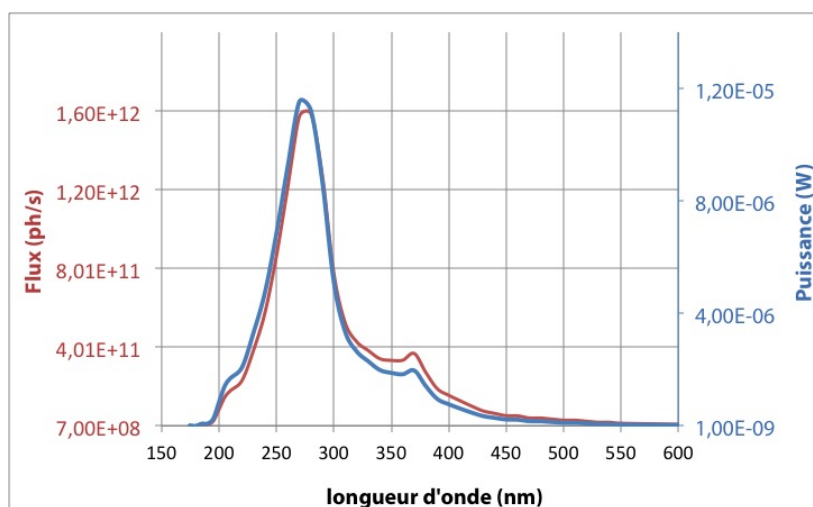


FIGURE 2.8 – Distribution spectrale du flux de photons en entrée de la station d'imagerie en fonction de la longueur d'onde.

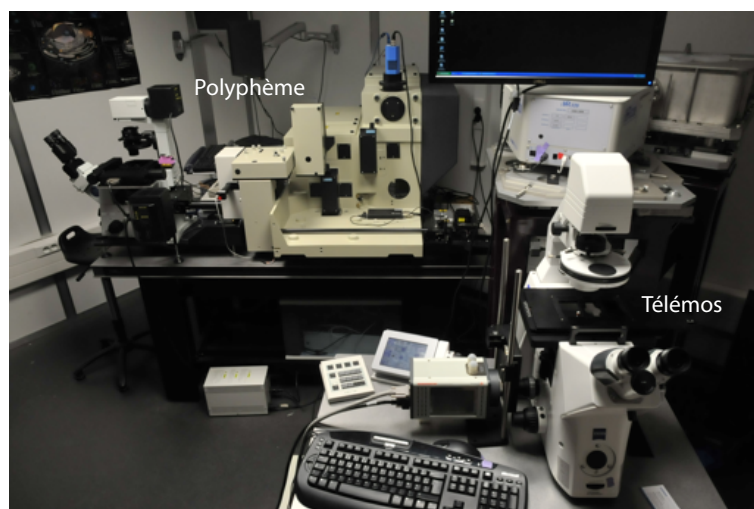


FIGURE 2.9 – Photographie de la station d'imagerie de la ligne DISCO du synchrotron SOLEIL. A gauche, le microscope de microspectroscopie de photoluminescence à balayage (Polyphème). A droite au premier plan, le microscope d'imagerie de photoluminescence plein champ (Télémos).

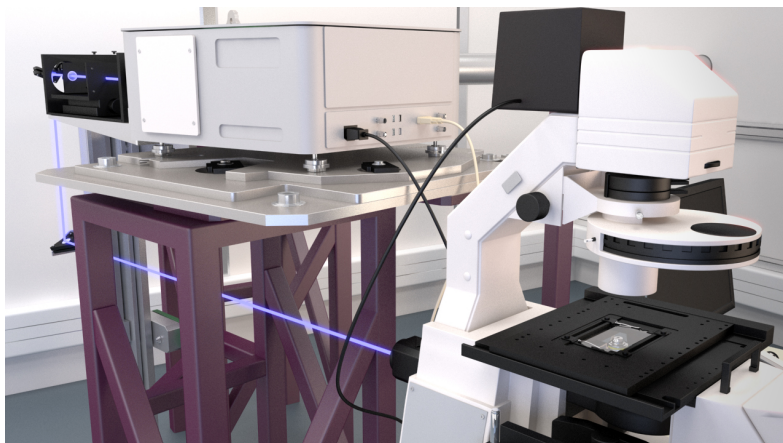


FIGURE 2.10 – Schéma du trajet optique du faisceau synchrotron monochromatisé, du monochromateur au microscope d'imagerie plein champ. Le faisceau est schématisé en violet. Schéma : DISCO.

utilisé pour diriger le faisceau vers le détecteur en aval de la lentille de transfert (figure 2.11 a). L'architecture du microscope est similaire à celle présentée à la section 1.3.2.2 avec un miroir dichroïque à 45° qui sépare l'excitation et l'émission. Des miroirs dichroïques de fréquence de coupure entre 300 et 500 nm sont positionnés dans une tourelle pouvant contenir jusqu'à 6 cubes dichroïques. La position du filtre d'émission du cube dichroïque est laissée vide et la sélection spectrale se fait via une roue porte-filtres motorisée de 10 positions déportée et positionnée en amont de la caméra. Des filtres interférentiels passe-bande dans la gamme UV/visible (Omega Filter) de transmission variable selon les gammes spectrales sont utilisés en émission (figure 2.11 a).

Les objectifs utilisés sont des objectifs à immersion en quartz de grandissement $40\times$ ($ON=0,6$) et $100\times$ ($ON=1,25$). Les objectifs sont optimisés pour transmettre dans le domaine UV/visible (200 à 700 nm), en assurant une correction des aberrations chromatiques dans cette gamme (Ultrafluor, Zeiss). Ces objectifs sont conçus pour travailler en immersion avec l'utilisation d'une lame couvre-objet (figure 2.12). La conception des objectifs inclue la correction des aberrations géométriques et la compensation des aberrations introduites par une lame couvre-objet de $170\ \mu\text{m}$ d'épaisseur. Les lames couvre-objet que nous avons utilisé sont des lames d'épaisseur $0,16\pm 0,01\ \text{mm}$. Une goutte de glycérine assure la continuité de l'indice optique entre l'objectif et la lamelle. L'ouverture numérique de l'objectif dépend de l'indice optique n du milieu dans lequel le faisceau se propage (section 1.3.2.1). En utilisant de la glycérine ($n=1,47$) comme milieu intermédiaire entre la lentille frontale de l'objectif et la lamelle couvre-objet, l'indice de réfraction est conservé et cela permet d'exploiter l'ON de l'objectif de 1,25, ce qui est impossible pour un objectif dit « à sec » (figure 2.12).

En ce qui concerne la partie détection, deux caméras matricielles ont été utilisées au cours de nos travaux. Une caméra EM-CCD, refroidie à -90°C pour dimi-

2.3. Imagerie de photoluminescence sur la ligne synchrotron DISCO

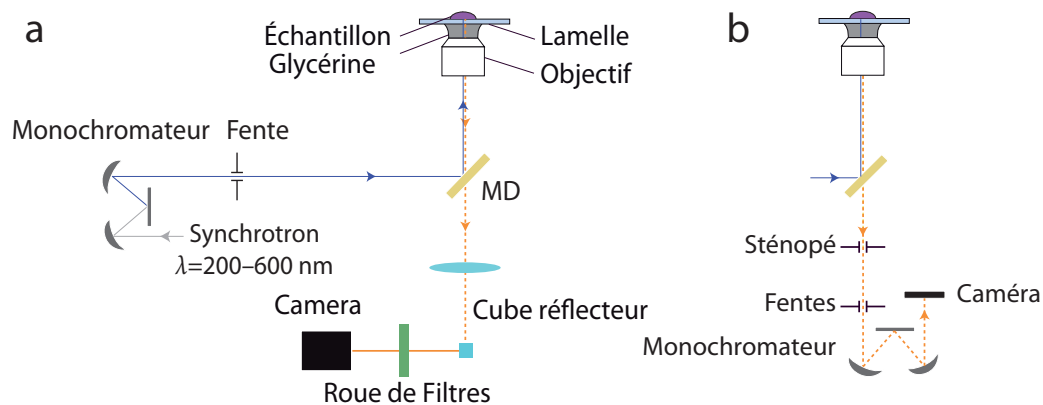


FIGURE 2.11 – Schéma du microscope d'imagerie plein champ ou à balayage. **a**, Schéma du système d'imagerie plein champ. **b**, Schéma de la détection du système de microspectroscopie à balayage. MD : miroir dichroïque. Adapté de Bertrand *et al.* [Bertrand 2013a].

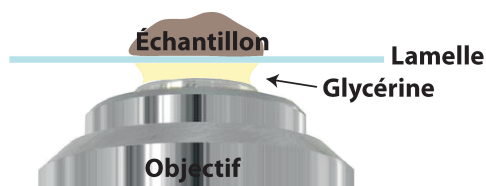


FIGURE 2.12 – Représentation schématique d'un objectif à immersion. Une goutte de glycérine est employée pour assurer une grande ouverture numérique et augmenter la résolution spatiale latérale.

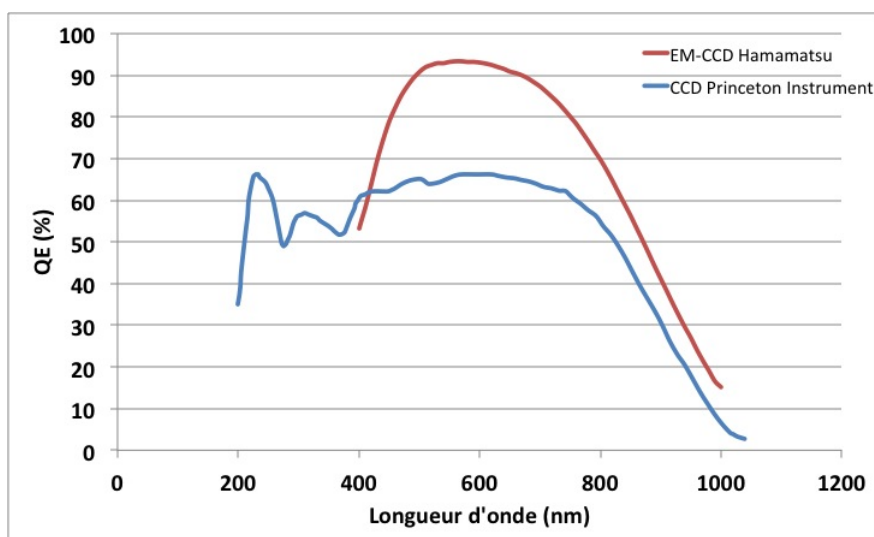


FIGURE 2.13 – Efficacité quantique de détection des caméras CCD en % en fonction de la longueur d'onde. Caméra EM-CCD C9100-13, Hamamatsu et PIXIS:1024BUV, Princeton Instruments.

nuer le bruit thermique (C9100-13, Hamamatsu Photonics, 512×512 pixels, pixels de $16 \times 16 \mu\text{m}^2$, 16 bits) est utilisée en détection. L'efficacité quantique (QE) de détection est optimisée pour une gamme du visible au proche infra rouge ($\text{QE} > 50\%$ sur la gamme 400–875 nm, donnée par le fournisseur) et la taille du champ de vue de détection est restreinte (512×512 pixels). Une caméra CCD, de QE supérieure à 50% sur la gamme 220–820 nm (PIXIS:1024BUV, Princeton Instrument, 1024×1024 pixels, pixels de $13 \times 13 \mu\text{m}^2$, 16 bits) a ensuite été employée assurant une détection de l'UVC au proche IR avec une taille de champ de vue deux fois plus grande que la première caméra (figure 2.13).

Les images sont collectées avec le logiciel libre Micro-Manager, sous forme de cubes d'images multi-spectrales 2D ou 3D de résolution latérale limitée par la taille des pixels de la caméra. Le logiciel d'acquisition Micro-Manager contrôle la caméra CCD (temps d'acquisition, obturateur, vitesse de lecture, gain), la roue porte-filtres, la tourelle de miroirs dichroïques et la platine porte-échantillon XYZ motorisée. La motorisation de la platine dans les plans x et y⁵ permet d'enregistrer des mosaïques d'images pour étendre le champ de vue jusqu'à quelques centaines de micromètres carrés.

2.3.2.2 Spectroscopie à balayage sur le microscope Polyphème

Le système de microspectroscopie est fondé sur un micro-spectrofluorimètre confocal à balayage (microscope inversé Olympus IX71) dont les éléments optiques d'origine ont été remplacés par des optiques en quartz pour travailler dans l'UVC (figure 2.11 b). L'architecture est proche de celle du système d'imagerie plein champ

5. Réalisé par F. Jamme et M. Réfrégiers, DISCO

2.4. Présentation du corpus d'étude

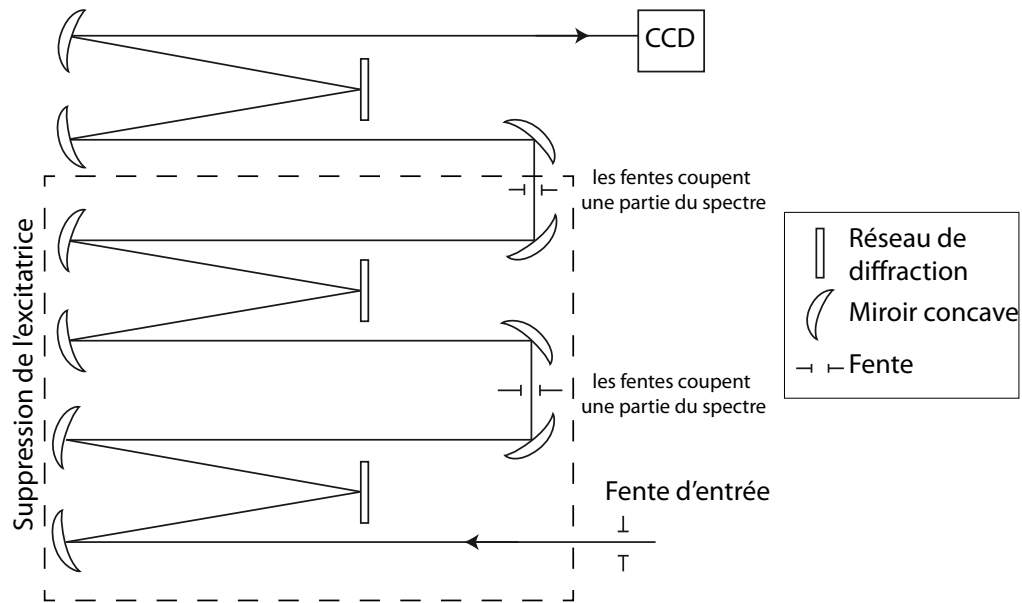


FIGURE 2.14 – Schéma de principe du triple monochromateur en mode soustractif.

présenté ci-dessus. La différence vient du mode d'acquisition par balayage de la surface de l'échantillon et de la détection. Un triple monochromateur en mode soustractif (T64000, Jobin-Yvon) est utilisé en détection pour supprimer la diffusion Rayleigh de même longueur d'onde que le faisceau excitateur (figure 2.14). Un premier montage composé d'un double monochromateur est utilisé pour filtrer la diffusion Rayleigh de l'excitatrice, en sélectionnant la gamme de longueur d'onde excluant la longueur d'onde Rayleigh, puis un troisième réseau est utilisé pour disperser le spectre de photoluminescence sur un détecteur CCD (réseau 147 traits/mm blasé à 300 nm, figure 2.15). Ce détecteur est refroidi à -70°C (iDus, Andor, 1024×256 pixels, pixels de $26 \times 26 \mu\text{m}^2$, 16 bits). Un sténopé [*pinhole*] de diamètre ajustable est positionné dans le plan focal conjugué au plan focal de l'objectif pour améliorer la résolution axiale et latérale d'un facteur $\sim 30\%$ par rapport à un microscope conventionnel. Seuls les photons provenant du plan focal sont détectés.

Les développements méthodologiques mis en place dans ce travail à partir du dispositif existant de la ligne DISCO et présenté ci-dessus, ont été réalisés pour répondre à des problématiques réelles de matériaux anciens réunis au sein d'un corpus.

2.4 Présentation du corpus d'étude

Le corpus d'étude réunit des échantillons et artefacts composés principalement de deux oxydes de métaux de transition : oxyde de zinc et oxyde cuivreux. Ce sont des semi-conducteurs à gap direct. Ces matériaux ont été choisis pour optimiser la méthodologie d'analyse de micro-imagerie plein champ et leur intérêt patrimonial.

Chapitre 2. Application de la photoluminescence aux matériaux anciens et construction du corpus d'étude

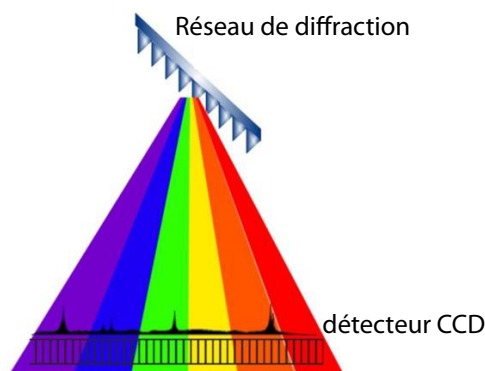


FIGURE 2.15 – Schéma de principe de détection spectrale par la caméra CCD Andor. Image extraite du site www.horiba.com

Les pigments de blanc de zinc sont adaptés à la mise en place de notre méthodologie. Ils ont déjà pour partie été caractérisés dans des travaux menés précédemment à IPANEMA [Thoury 2011b, Bertrand 2013b]. Ces travaux ont mis en exergue l'intérêt d'étudier à micro-échelle l'émission de photoluminescence de poudres de pigments de blanc de zinc sous excitation dans l'UVC. Ces poudres de blanc de zinc conduisent à des signatures spectrales caractéristiques de ZnO relativement pur. Pouvoir imager spatialement la variation de ces signatures est un paramètre-clé pour caractériser des systèmes réels, comme une stratigraphie de peinture, à partir de la caractérisation initiale du pigment sous sa forme de poudre. Pour développer les dynamiques spatiales et de sensibilité de détection de notre approche expérimentale, un lot de nanofils de ZnO a été utilisé comme standard de calibration, du fait de leur dimension nanométrique et d'une homogénéité de réponse attendue sous excitation UVC. Notre méthodologie d'imagerie a ensuite été éprouvée sur des systèmes archéologiques réels de taille centimétrique et significativement plus complexes en exploitant l'accordabilité de la source synchrotron couplée à celle de laboratoire. Deux échantillons, déjà caractérisés et dont la métallurgie est en partie comprise, ont été étudiés comme échantillons métallurgiques ayant atteint différents degrés d'altération et présentant une grande diversité de composition chimique. L'analyse par imagerie de photoluminescence n'a jamais été appliquée à des matériaux archéologiques à cette échelle, et nous ignorions si la signature allait pouvoir être interprétable à l'échelle submicrométrique, ou extrêmement complexe du fait des fluctuations locales des densités de défaut, de la présence d'impuretés ou des propriétés structurales. Nous avons ensuite développé la méthodologie entière optimisée sur un artefact de potentiel archéologique considérable mais dont la corrosion totale avait empêché jusque là toute interprétation archéométrique fine : le plus ancien artefact fabriqué par la technique à la cire perdue, découvert sur le site de Mehrgarh et datant de 6000 ans.

2.4. Présentation du corpus d'étude

2.4.1 Pigments d'artiste à base d'oxyde de zinc

2.4.1.1 Présentation du corpus

Lors de travaux antérieurs menés à IPANEMA, des pigments de blanc de zinc sous forme de poudre ont été caractérisés sous excitation UVC à micro-échelle. Dans le cadre de ce travail, nous avons sélectionné des pigments provenant de banques de pigments historiques pour optimiser les développements analytiques. Le système simple que représente l'oxyde de zinc en poudre a permis de mettre en place et valider la méthodologie qui a été appliquée à d'autres pigments semi-conducteurs d'artiste. Les bandes d'émission des pigments historiques ont été comparées à une référence. Notre méthode d'analyse a également été utilisée pour caractériser l'émission de pigments semi-conducteurs de différentes compositions chimiques pour valider la possibilité d'étendre la démarche à d'autres échantillons. Enfin, un micro-prélèvement d'une peinture, dans lequel des pigments de différentes natures et un liant sont identifiés, a été étudié pour étendre l'analyse des pigments non supportés à l'analyse de couches picturales.

Pigments historiques. Le pigment de blanc de zinc composé d'oxyde de zinc (ZnO) est utilisé depuis la fin du 18^e siècle en remplacement du blanc de plomb toxique, et a été employé par des artistes comme Picasso, Cézanne ou van Gogh [Kühn 1986, Muir 2011]. Le blanc de zinc était préparé selon deux procédés qui ont évolué au cours du temps : un procédé dit *direct* qui implique l'obtention de l'oxyde par fusion d'un minerai, et un procédé dit *indirect* qui résulte de la combustion de zinc métallique à l'air [Osmond 2012, Feller 1986]. La présence de pigments composés de ZnO sous sa forme minérale, la *zincite*, a également été attestée dans des œuvres. La couleur de ce minéral est jaune–orange et la zincite ne relève donc pas des « blancs de zinc » [Welsh 2008]. L'émission du ZnO a été utilisée pour identifier la présence de pigments de blanc de zinc dans les œuvres. Une analyse de la photoluminescence à macro-échelle identifie par exemple la présence de blanc de zinc dans le tableau *Victory Boogie Woogie* de Mondrian [Miliani 2008]. L'émission de photoluminescence caractéristique a été utilisée pour différencier les pigments de couleur blanche (blanc de titane, blanc de plomb et blanc de zinc) dont les maxima d'émission sont identifiés à des longueurs d'onde différentes [Borgia 1998].

Dans le cadre de ce travail, nous avons étudié trois échantillons de pigments de blanc de zinc historiques parmi un corpus plus important étudié à IPANEMA. Deux échantillons proviennent de la collection Forbes, identifiés comme 1.06.9 (Zinc Oxide Merck 1929 EWF, bouteilles a et b) et 1.06.x;(529) (noté 1.06.529 par la suite), et un échantillon de la collection de l'Akademie der bildenden Künste de Vienne, identifié comme ABK 8. Ces échantillons historiques ont été produits dans les années 1930. Pour analyser les pigments en microscopie, les grains de pigments sont dispersés puis pressés sur une feuille d'indium préalablement aplanie. L'indium est ensuite fixé sur un plot de microscopie électronique recouvert d'adhésif au carbone (figure 2.16).

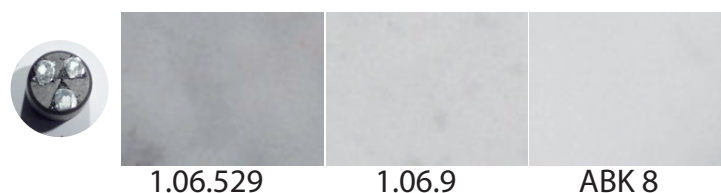


FIGURE 2.16 – Échantillons de pigments de blanc de zinc historiques déposés sur un plot de microscopie, et images en microscopie optique en champ clair. Trois pigments historiques sont présentés : 1.06.529 (collection Forbes), 1.06.9 (collection Forbes) et ABK 8 (collection Akademie der bildenden Künste de Vienne).

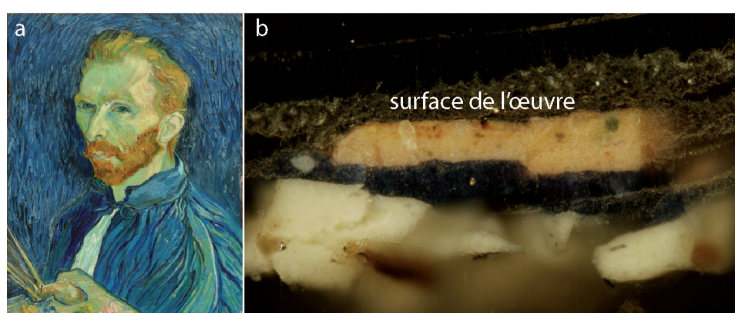


FIGURE 2.17 – Micro-prélèvement de peinture R1164 du tableau *Self-Portrait* de Vincent van Gogh. a, Photographie du tableau *Self-Portrait* de van Gogh, 1889 (huile sur toile, National Gallery of Washington, Washington D.C.). b, Image en microscopie optique en champ clair de la coupe stratigraphique (prélèvement National Gallery of Washington).

Pigments actuels. Des pigments d'artiste actuels complètent le corpus, et seront étudiés comme références actuelles. Des pigments de blanc de zinc actuels (Sennelier, n° 119 et Kremer, n° 46 300) seront comparés aux pigments de blanc de zinc historiques. Trois autres pigments semi-conducteurs actuels (acquis en 2013) ont été analysés pour tester la faisabilité de la méthode à d'autres compositions de pigments : jaune citron de cadmium (Sennelier, ref. 535), lithopone (Couleurs du Quai, ref. 210724) et blanc de titane (Couleurs du Quai, ref. 210726).

Micro-prélèvement de peinture. Le corpus comprend également un micro-prélèvement transversal de peinture de taille micrométrique et enrobé dans de la résine qui provient de la collection de la National Gallery of Art de Washington D.C. (États-Unis). Ce prélèvement identifié R1164 est issu d'une zone bleue de l'œuvre *Self-Portrait* de Vincent van Gogh et datant de 1889 (figure 2.17). Il comprend notamment des pigments de blanc de zinc, identifiés par analyses MEB-EDS réalisées à la National Gallery of Art avant les travaux réalisés au cours de cette thèse.

2.4. Présentation du corpus d'étude

2.4.1.2 Propriétés physico-chimiques du ZnO

Le pigment de blanc de zinc est composé majoritairement d'oxyde de zinc (ZnO). ZnO cristallise sous la forme wurtzite, réseau hexagonal (symétrie de groupe d'espace $P6_3mc$) où les cations de zinc et les anions d'oxygène forment deux sous-systèmes de structure hexagonale compacte dans lesquels chaque atome d'oxygène est entouré de 4 atomes de zinc disposés aux sommets d'un tétraèdre, et inversement [Osmond 2012, Marotel 2011] (figure 2.18). Sous certaines conditions, l'oxyde de

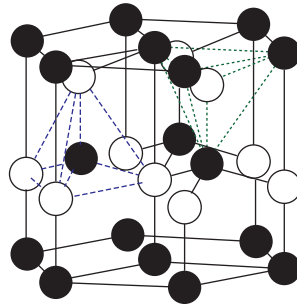


FIGURE 2.18 – Structure cristalline hexagonale de type wurtzite de l'oxyde de zinc. En noir, atomes d'oxygène et en blanc, atomes de zinc.

zinc peut adopter une structure cubique (blende), stable lors d'une croissance de l'oxyde sur un substrat de géométrie cubique. La forme cristalline rocksalt n'est stable que lors d'une croissance sous pression élevée [Morkoç 2008, Marotel 2011]. La structure wurzite est la structure thermodynamique stable de l'oxyde de zinc.

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur II–VI à gap direct ($E_g \approx 3,37$ eV à température ambiante) et à grande énergie de liaison excitonique (60 meV). L'émission de photoluminescence de ce semi-conducteur est bien décrite [Djurisić 2006]. A température ambiante, le spectre d'émission de photoluminescence de l'oxyde de zinc comporte deux bandes principales : une émission présentant un maximum à ~ 380 nm correspondant à la recombinaison des excitons libres, et une bande d'émission plus large avec un maximum dans le visible (entre 400 et 500 nm) attribuée à la recombinaison des niveaux de défauts [Janotti 2009, Wang 2004] (figure 2.19). Cette bande d'émission dans le visible est communément attribuée aux lacunes d'oxygène, bien que d'autres origines possibles tels que des lacunes de zinc, interstitiels de zinc et interstitiels d'oxygène aient parfois été proposées [Djurisić 2006, Bera 2009, Heo 2005] (section 1.2.2, figure 1.4). L'émission de photoluminescence peut être utilisée comme sonde de caractérisation des défauts cristallins.

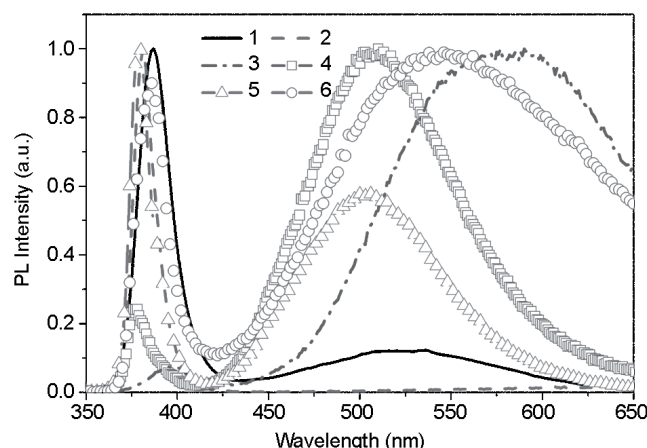


FIGURE 2.19 – Comparaison des spectres de photoluminescence de ZnO à température ambiante de 6 types de nanostructures. 1 : tétrapodes, 2 : aiguilles, 3 : nanofils, 4 : coquilles, 5 : fils fortement facettés, 6 : rubans. Spectres extraits de Djurisić *et al.* [Djurisić 2006].

2.4.2 Artefacts archéologiques composés d'oxyde de cuivre

2.4.2.1 Présentation du corpus

Des échantillons archéologiques métalliques ont été sélectionnés en collaboration avec Luc Robbiola⁶ et Benoît Mille⁷ parmi un large corpus de vestiges métalliques cuivreux de provenance, d'état d'altération et issus de procédés de fabrication différents. Les trois échantillons présentés ont été sélectionnés selon 4 critères :

- leur composition (alliage cuivreux exclusivement). Nous avons sélectionné dans le corpus des matériaux dont la composition chimique est intercomparable et pour lesquels des composés semi-conducteurs potentiellement luminescents ont été identifiés au préalable ;
- leur connaissance *a priori*. Les approches en imagerie de photoluminescence développées dans le cadre de ce travail étant totalement nouvelles pour ce type d'artefact, nous avons sélectionné des échantillons déjà caractérisés par d'autres approches pour bénéficier de connaissances sur le matériau renforçant l'interprétation de la photoluminescence ;
- leur diversité d'état d'altération. Les échantillons sélectionnés sont peu, partiellement et totalement corrodés pour être en mesure de caractériser séparément les produits métallurgiques et les produits de corrosion ;
- leur intérêt archéologique et la problématique archéométallurgique sous-jacente. Nous avons sélectionné des échantillons pour lesquels une problématique archéologique réelle était posée. La compréhension des chaînes opératoires métallurgiques utilisées lors de l'élaboration d'un artefact est importante car elle per-

6. Laboratoire TRACES, UMR 5608, Université de Toulouse Jean Jaurès, Toulouse

7. C2RMF, Palais du Louvre, Paris & PRETECH UMR 7055, Nanterre

2.4. Présentation du corpus d'étude

met de définir l'importance et la place d'un site archéologique dans les circuits d'échanges et dans l'apparition d'innovations technologiques [Vander Voort 2004].

Je présenterai dans ce travail des résultats expérimentaux portant sur trois échantillons anciens, deux issus du site de Mehrgarh (Pakistan) et datant du 5e millénaire av. J.C. et un troisième datant d'avant la conquête romaine en Gaule (Bibracte).

Premiers artefacts fabriqués par un procédé de fonderie à la cire perdue (Mehrgarh, Chalcolithique Ancien).

Mehrgarh était un foyer exceptionnel d'innovations technologiques du Néolithique au Chalcolithique [Jarrige 2008]. La métallurgie émerge au Néolithique au Sud-Ouest de l'Asie dans les sites de Cayonu Tepesi en Turquie et au Nord de l'Irak, où le cuivre natif était martelé et recuit pour produire des hameçons, des poinçons et des tôles dès le début du 9e millénaire av. J.C. [Weeks 2012]. Entre le 8e et le 6e mill. av. J.C., la production et l'utilisation de petits outils en cuivre et d'ornements se sont propagées sur une large zone géographique, des sites de Tepe Yahya en Iran à celui de Mehrgarh [Thornton 2002, Moulherat 2002]. La période III de Mehrgarh est caractérisée par l'émergence d'innovations technologiques majeures en techniques d'artisanat comme la réalisation de poteries, textiles, matériaux vitreux, en métallurgie et en médecine avec les premières traces de chirurgie dentaire [Moulherat 2002, Jarrige 2008, Coppa 2006].

Deux échantillons découverts sur le site de Mehrgarh (Baloutchistan, Pakistan) ont été étudiés (site MR2, figure 2.20). La période III du site correspond au Chalcolithique Ancien [*Early Chalcolithic*] (4500–3600 av. J.-C.) et a été définie par Jean-François Jarrige comme s'étendant de la deuxième moitié du 5e millénaire jusqu'au commencement du 4e millénaire av. J.C. [Jarrige 2008, Samzun 1983].

Deux artefacts ont été étudiés :

1. un fragment de numéro d'inventaire MR.81.2X.106.01 en alliage cuivre–plomb ($\sim 30\text{--}40$ wt% de plomb), partiellement corrodé et découvert avec deux autres fragments appartenant vraisemblablement à un objet unique (figure 2.21). Ce fragment a été trouvé sous la surface au 2e niveau de bâtiments de stockage à compartiments, à l'extérieur des structures, dans une terre briqueuse. Il est de dimension $\sim 13 \times 10 \times 5$ mm³ et a été découvert lors des fouilles menées entre 1980 et 1981 par Jean-François Jarrige (carré de fouille X9C au nord de la structure IV du secteur X du site MR2, fig 2.20b-c) ;
2. une rouelle totalement corrodée de numéro d'inventaire MR.85.03.00.01 et de composition de l'alliage originel inconnue (figure 2.22). Cette rouelle est une amulette de 20 mm de diamètre qui a été découverte en surface après la fouille, lors de prospections de contrôle menées en 1985 par Anaick Samzun. L'emplacement exact de découverte n'est pas connu et ne figure pas dans les carnets de fouilles bien que l'artefact appartienne de façon certaine au même contexte que MR.81.2X.106.01 puisque le site MR2 est entièrement daté de la période III de Mehrgarh.

Chapitre 2. Application de la photoluminescence aux matériaux anciens et construction du corpus d'étude

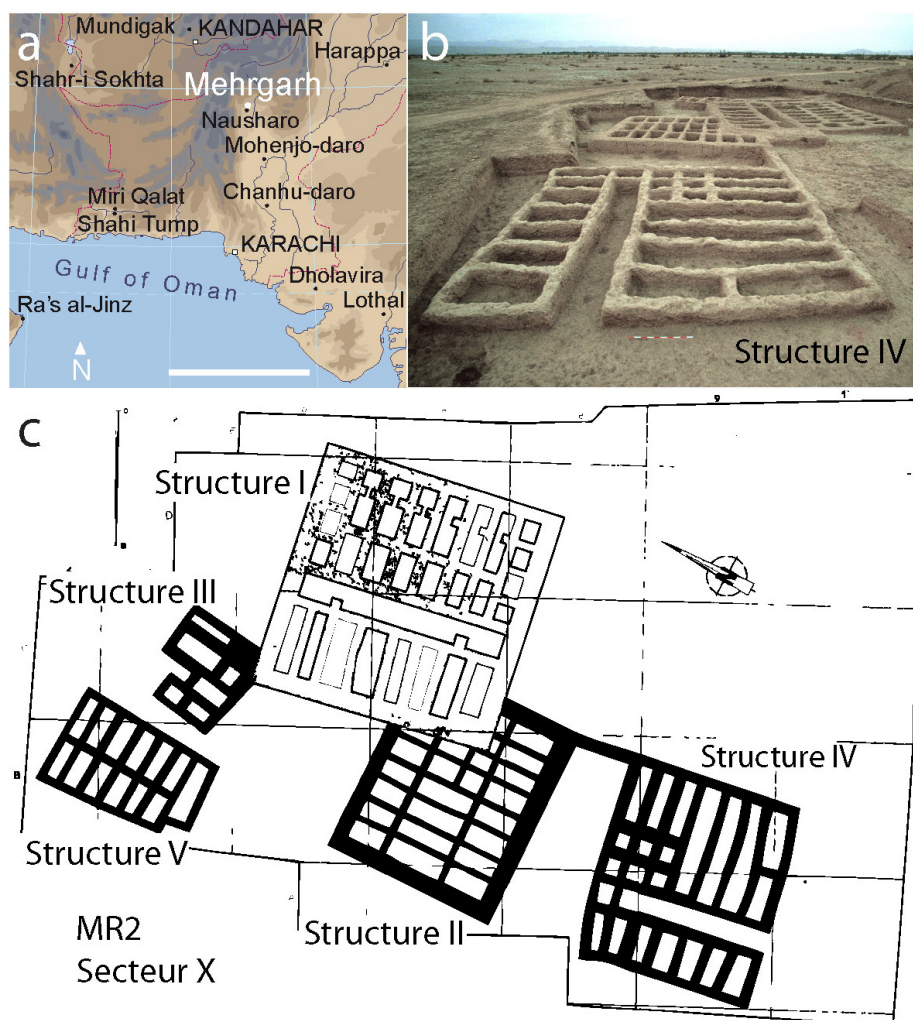


FIGURE 2.20 – Site de Mehrgarh au Pakistan actuel. **a**, Carte de la région indo-iraniennne présentant les principaux sites archéologiques du 7^e au 2^e millénaire av. J.-C. Barre d'échelle : 500 km. **b**, Photographie de la structure IV du secteur X du site MR2 de Mehrgarh datant du Chalcolithique Ancien (4500–3600 av. J.-C.). Photographie extraite de Jarrige [Jarrige 2008]. **c**, Plan des structures I à V du secteur X du site MR2. Illustration extraite de Jarrige *et al.* [Jarrige 1995].

2.4. Présentation du corpus d'étude

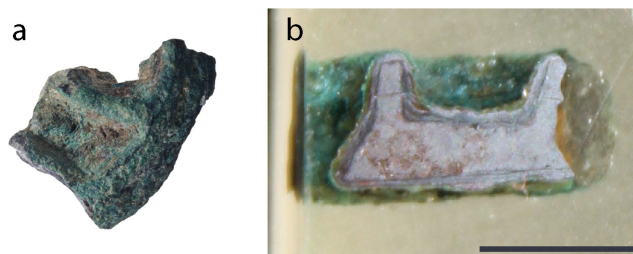


FIGURE 2.21 – Fragment MR.81.2X.106.01 de l'artefact en alliage cuivre-plomb découvert sur le site de Mehrgarh. **a**, Photographie du fragment découvert par Jean-François Jarrige en 1980 et attribué au Chalcolithique Ancien, période III de Mehrgarh (4500–3600 av. J.-C.), avant découpe, © C2RMF, D. Bagault. **b**, Photographie de la section transversale du fragment, enrobée dans une résine époxy et polie au diamant jusqu'à $1/4 \mu\text{m}$. Section préparée par B. Mille. Barre d'échelle : 5 mm

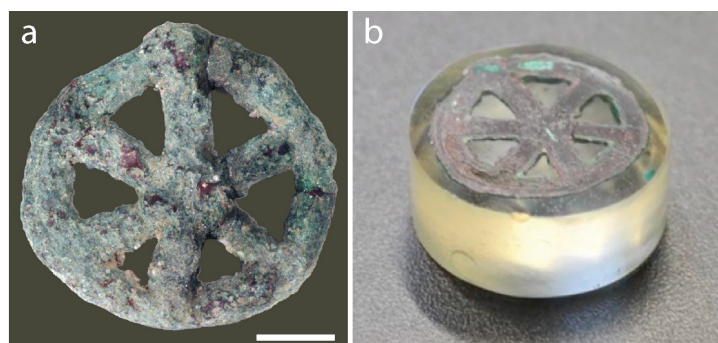


FIGURE 2.22 – Artefact MR.85.03.00.01 en forme de rouelle découvert sur le site de Mehrgarh. **a**, Photographie de la face avant de l'amulette avant découpe, découverte par Anaick Samzun en 1985 et attribuée au Chalcolithique Ancien, période III de Mehrgarh (4500–3600 av. J.-C.) © C2RMF, D. Bagault. Barre d'échelle : 5 mm. **b**, Photographie de la section transversale de l'amulette, enrobée dans une résine époxy (Struers Epofix) et polie au diamant jusqu'à $1/4 \mu\text{m}$. Section préparée par B. Mille.

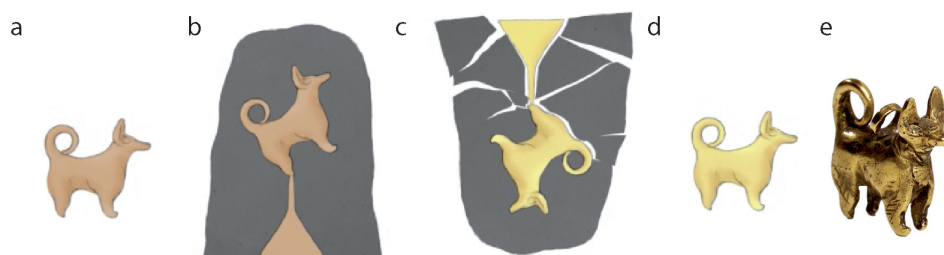


FIGURE 2.23 – Diagramme du processus de fabrication par la technique à la cire perdue d'un pendentif en or en forme de chacal provenant du site de Suse (3300–3100 av. J.C.). **a**, Fabrication d'un modèle de l'objet en cire. **b**, Après ajout d'un canal de coulée, fabrication du moule en argile autour du modèle. **c**, Après évacuation de la cire et coulée du métal, fracture du moule pour extraire l'objet en métal, ici en or. **d**, Objet après les finitions. Images a–d, crédits R. Chabrier. **e**, Photographie de l'objet, crédits M. Schmidt.

Ces deux vestiges sont les plus anciens artefacts métalliques découverts fabriqués par la technique de fonte dite *à la cire perdue* [Bourgarit 2007, Roux 2013]. Il s'agit d'un témoignage précieux puisque cette technique représente une innovation majeure pour la fonderie de précision. La fonte à la cire perdue permet de reproduire des formes complexes avec une précision inatteignable à partir d'un moule permanent. La première étape est la fabrication d'un modèle en cire, matériau à faible température de fusion et malléable (figure 2.23 a). Des cônes de coulée, canaux d'alimentation qui serviront à couler le métal sont ajoutés au modèle de cire. L'ensemble est recouvert d'un matériau réfractaire telle que l'argile pour fabriquer un moule du modèle (figure 2.23 b). Après séchage, la cire est évacuée en chauffant le moule, laissant l'empreinte du modèle dans le moule. Le moule est ensuite cuit pour évacuer toute l'eau et le rendre plus solide. Le métal fondu est versé par le cône de coulée et prend précisément la place de la cire. Après solidification du métal, le moule est cassé pour extraire l'objet métallique (figure 2.23 c). La finition consiste ensuite à couper les canaux d'alimentation, polir et éventuellement ciseler le métal pour obtenir un objet fini (figure 2.23 d et e). Dans un tel procédé, le moule et le modèle de cire sont sacrifiés. L'intérêt de cette innovation métallurgique est de pouvoir créer des formes complexes avec par exemple, la possibilité de créer des angles aigus et des détails à haute résolution spatiale [Smith 1981, Roux 2013, Foray 1985, Bewer 2008]. Il n'existe pas d'autre moyen connu de parvenir à un tel résultat, et bien qu'ayant subi des évolutions dans la nature des alliages ou de la technique de fabrication des modèles, le principe de la technique à la cire perdue reste fondamentalement inchangé et demeure encore aujourd'hui la méthode de choix pour la fonderie industrielle de précision, la fabrication de pièces aéronautiques et aérospatiales, l'industrie biomédicale ou encore la fonderie d'art [Backman 1992, Doriath 1994].

Ces artefacts sont donc le témoignage du « creuset » d'innovations qu'était Mehrgarh. D'un point de vue archéologique, l'étude actuelle de ces artefacts a pour ob-

2.4. Présentation du corpus d'étude

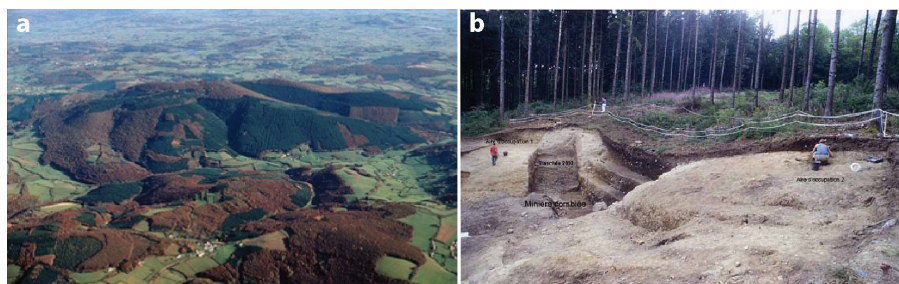


FIGURE 2.24 – Site de Bibracte (Morvan, France). a, Photographie du mont Beuvray. Image extraite du site www.bibracte.fr, crédit photographique René Goguy. b, Photographie d'une minière en cours de fouille sur le Mont Beuvray, au niveau du ravin de la Pâturage des Grangerands situé sous la Côme Chaudron, riche en rejets métallurgiques des ateliers de bronziers et de forgerons environnants. Photographie extraite de Cauuet *et al.* [Cauuet 2006].

jectif de mieux comprendre la chaîne opératoire innovante de la fonderie à la cire perdue, à partir des premiers essais de ce procédé métallurgique il y a 6000 ans. Nous allons tester une méthodologie originale et inédite dans le domaine de l'archéométaballurgie, fondée sur la caractérisation de la photoluminescence des produits métallurgiques et résultant de la corrosion des artefacts. La méthode expérimentale sera optimisée afin d'imager les propriétés de chaque phase principalement formée de semi-conducteurs.

Scorie issue de l'élaboration de bronze (Bibracte, 80–50 av. J.C.)

Un troisième vestige métallique ancien a été étudié. Il s'agit d'un résidu ou d'une scorie datant de ~80–50 av. J.C. et provenant du site de Bibracte en France (référence de fouille n° 317). Cet échantillon témoigne de l'élaboration d'un alliage de bronze cuivre-étain (figure 2.24). Il a été découvert lors de fouilles menées en 2009 par Béatrice Cauuet (laboratoire TRACES).

L'*oppidum*⁸ de Bibracte, centre économique, politique et religieux installé au sommet du mont Beuvray, entre la Nièvre et la Saône-et-Loire, était la capitale du peuple gaulois des Eduens au 2^e siècle av. J.C. Le site de Bibracte est un creuset d'activité de métallurgie et de fonderie à partir du 3^e–2^e siècle av. J.C. et est un site majeur pour l'étude de la civilisation celte. De nombreux ateliers de forgerons et de bronziers ont été découverts dans lesquels des scories et des chutes métallurgiques issues de la chaîne opératoire de fabrication d'objets métalliques ont été mises à jour [Cauuet 2006]. Les scories et déchets peuvent être formés lors de la fusion du minerai, de la coulée ou de l'affinage du métal (figure 2.25).

Le résidu n° 317 datant de ~80–50 av. J.C. fait partie d'un corpus de fragments, recueillis au fond d'une minière sur ce site archéologique exceptionnel. L'échantillon

8. Agglomération fortifiée.

Chapitre 2. Application de la photoluminescence aux matériaux anciens et construction du corpus d'étude

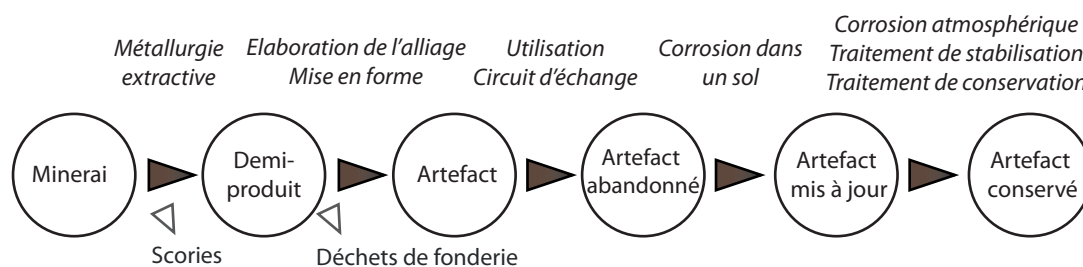


FIGURE 2.25 – Représentation schématique de la chaîne opératoire de métallurgie d'un artefact métallique, de la fabrication jusqu'à son état conservé. L'échantillon n° 317 s'est formé lors des premières étapes de la fabrication d'un artefact métallique. Schéma adapté de Hauptmann *et al.* [Hauptmann 2007, Hauptmann 2014]



FIGURE 2.26 – Scorie ou résidu de bronze n° 317 découvert sur le site de Bibracte et datant du Ier siècle av. J.-C. Photographie de la section transversale de l'échantillon découvert par Béatrice Cauuet en 2005 et datant de ~80–50 av. J.C., polie au diamant jusqu'à 1/4 μm . Section préparée par L. Robbiola. Barre d'échelle : 2 mm

n° 317 est caractéristique d'un résidu d'opération métallurgique à haute température. Il s'agit probablement d'un élément résultant de l'élaboration d'un bronze ayant impliqué l'emploi d'un ou plusieurs minerais, en atmosphère oxydante (*communication personnelle*, L. Robbiola, figure 2.26). L'analyse des scories et des déchets métallurgiques par les archéométallurgistes a pour objectif de comprendre les procédés technologiques anciens de fabrication des bronzes, et de comprendre la chaîne opératoire de métallurgie extractive du minerai d'origine [Potts 2012]. Par exemple, la caractérisation de la composition et de la structure de scories de minerai de cuivre découvertes dans l'Est de la Serbie (site Belovode) a permis d'attester l'utilisation de métallurgie extractive de minerai de cuivre dans cette région il y a environ 7000 ans [Radivojević 2010].

Nous allons chercher à caractériser la photoluminescence des composés caractéristiques de la métallurgie ayant menée à la formation du résidu n° 317. Ce résidu n'est pas corrodé. Il nous servira ainsi de référence pour mieux comprendre les procédés métallurgiques à haute température, en caractérisant les composés indépendamment de l'altération.

2.4. Présentation du corpus d'étude

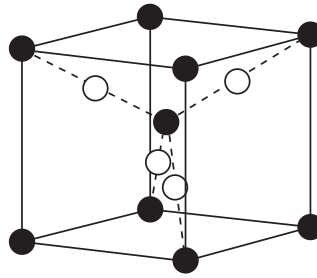


FIGURE 2.27 – Structure cubique de l'oxyde cuivreux. En noir, atomes d'oxygène et en blanc, atomes de cuivre.

2.4.2.2 Propriétés physico-chimiques de l'oxyde cuivreux

L'oxyde cuivreux est un composé de formule chimique Cu_2O que l'on retrouve communément dans les produits de corrosion et dans les produits issus de la métallurgie à base de cuivre [Gettens 1961, Scott 1997]. À l'état naturel, la forme minérale de l'oxyde cuivreux est la *cuprite*. Elle cristallise sous forme cubique (symétrie de groupe d'espace $Pn\bar{3}m$) dans laquelle les ions de cuivre sont aux sommets de tétraèdres d'oxygène [Solache-Carranco 2009, Biccari 2009]. Les ions Cu sont localisés dans une sous-maille cristalline de type cubique face centrée (fcc) tandis que les ions O sont dans une sous-maille cristalline de type cubique centrée (bcc, figure 2.27). L'oxyde cuivreux est un composé à déficience cationique dont la formule chimique peut s'écrire sous la forme $\text{Cu}_{2-2x}^+\text{Cu}_x^{2+}\text{O}^{2-}$. C'est un semi-conducteur à gap direct entre 1,9 et 2,2 eV à température ambiante. Il se caractérise par une énergie de liaison excitonique élevée (140 meV) [Pelant 2012, McShane 2009]. Dans la suite, le terme d'oxyde cuivreux désignera uniquement le cristal semi-conducteur.

Ce semi-conducteur est naturellement de type p du fait de la présence de lacunes de cuivre créant un niveau accepteur à 0,4 eV au dessus de la BV, ou de type n, par la présence de lacunes d'oxygène créant un niveau donneur à 0,38 eV en dessous de la BC. L'émission de photoluminescence de l'oxyde cuivreux à température ambiante est composée d'une bande d'émission entre 600–650 nm correspondant à l'émission de bords de bandes, et d'une bande d'émission de défauts localisée dans le proche IR et composée de deux bandes caractéristiques, liée aux lacunes de cuivre (centrée à ~ 920 nm) et d'oxygène (centrée à ~ 740 nm). L'émission associée aux lacunes d'oxygène est dissociée en deux contributions attribuées aux lacunes d'oxygène O^{2-} à 720 nm et O^- à 810 nm [Li 2014, Solache-Carranco 2009] (figure 2.28).

2.4.3 Composés de référence

Poudres de référence. Des poudres de référence sont utilisées pour comparer l'émission des pigments de blanc de zinc et celle des artefacts métalliques. Elles serviront de standards de comparaison de l'émission des échantillons du corpus.

- Un échantillon de poudre composée de ZnO de pureté chimique égale à 99.999% (Aldrich Chemical Corporation, ref. 204951) : comme les pigments, la poudre

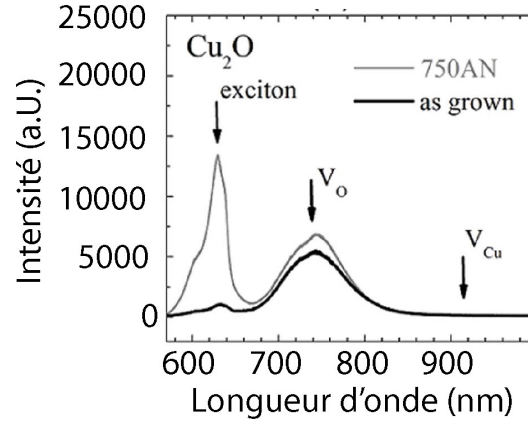


FIGURE 2.28 – Spectres de photoluminescence de l’oxyde cuivreux. Spectres à température ambiante de films de Cu_2O et de Cu_2O recuit à 750°C (identifiés par « as grown » et « 750AN » respectivement). Spectres extraits de Li *et al.* [Li 2014].

est incluse à la surface d’une feuille d’indium fixée à un plot de microscopie électronique en aluminium.

- Une pastille fabriquée à partir d’une poudre commerciale composée de Cu_2O de pureté chimique égale à 99% (Johnson Matthey) : la pastille de diamètre 6 mm a été fabriquée à l’aide d’une presse (2 tonnes, Specac, Eurolabo). La charge est volontairement limitée pour éviter de modifier les propriétés de photoluminescence sous contraintes mécaniques.

Nanofils de ZnO. Des nanofils de ZnO de diamètre 0.5–1 μm et de longueur 14 μm ont été étudiés comme standards de calibration de microscopie. Ils ont été fabriqués par croissance par MOCVD (Metal-Organic Chemical Vapor Deposition) à 850°C sur un substrat de saphir (0001) en utilisant du diéthyle de zinc et du protoxyde d’azote comme précurseurs de zinc et d’oxygène [Falyouni 2009]⁹. Les nanofils (NFs) sont ensuite prélevés du substrat de croissance puis dispersés sur une lamelle de quartz de 170 μm d’épaisseur en utilisant de l’éthanol. Un échantillon de nanofils de ZnO recouverts de GaAs et déposés sur un monocristal de ZnO a également été étudié pour élargir la gamme spectrale d’émission jusque dans le proche IR par la présence du GaAs (gap à 886 nm). Il sera désigné par ZnO,GaAs. L’échantillon de ZnO,GaAs est issu d’un test expérimental pour réaliser un dopage de NFs de ZnO par du GaAs gazeux.

9. Fabrication des nanofils par le GEMaC (UVSQ, Versailles)

2.5 Inspirations et contraintes

2.5.1 Typologie d'hétérogénéités

Nos objets d'étude anciens sont des composés hétérogènes (section 2.1) et ce, à plusieurs échelles successives [Bertrand 2013b, Bertrand 2012b, Anheim 2014]. Il s'agit d'un élément-clé de ces matériaux anciens qu'il est important de comprendre pour mieux les appréhender et les étudier. Plusieurs facteurs sont à l'origine de l'hétérogénéité de ces matériaux (résumés sur la figure 2.29) :

- les matériaux d'origine qui sont utilisés pour la fabrication des artefacts métalliques ou des pigments étudiés, sont hétérogènes ;
- la transformation de ces matières premières pour aboutir à la fabrication d'un produit fini ou d'un résidu, implique des modifications physico-chimiques en relation avec les traitements appliqués, sous contrôle cinétique et thermodynamique. Les transformations aboutissent à des modifications localisées du matériau. Des actions thermomécaniques lors de cette étape, telles que le martelage après la coulée, contribuent à l'hétérogénéité de l'objet final (de morphologie notamment) ;
- les transformations lors de l'utilisation du produit fini, par exemple liées aux cycles de température et d'humidité auxquels l'objet est exposé, peuvent être à l'origine de modifications de la composition et de la structure du matériau ;
- les phénomènes d'altération intervenant sur des temps longs, conditionnés par les conditions d'enfouissement et/ou de conservation, sont potentiellement une source supplémentaire de perturbation de la nature physico-chimique du matériau [Anheim 2014, Bertrand 2013b]. Ces objets peuvent avoir une sensibilité aux conditions initiales qui rend complexe la possibilité de retrouver l'état initial.



FIGURE 2.29 – Schéma récapitulatif des facteurs d'hétérogénéité des matériaux anciens du corpus.

L'hétérogénéité peut s'exprimer principalement selon trois paramètres : la composition chimique, l'abondance (teneur massique et molaire) et la topologie (organisation et morphologie). Nous allons illustrer ces concepts à l'aide de notre corpus d'étude.

Hétérogénéité de composition

Les matériaux étudiés ont une composition chimique très riche. Les matériaux bruts, minerais ou métaux natifs d'origine, sont intrinsèquement hétérogènes en com-

Chapitre 2. Application de la photoluminescence aux matériaux anciens et construction du corpus d'étude

position avec la présence de plusieurs composés métalliques et impuretés chimiques [Feller 1986, Radivojević 2010].

L'altération des matériaux, l'oxydation des phases métalliques, est à l'origine de réactions chimiques impliquant des composés présents dans l'environnement de l'objet. Les réactions chimiques intervenant lors de l'altération peuvent modifier la composition chimique initiale [Robbiola 1998]. Les vestiges métalliques sont parfois marqués par la présence simultanée de semi-conducteurs, de composés silicates et ferreux, de métaux et d'impuretés élémentaires en concentration mineure comme l'aluminium, l'argent, le calcium ou encore l'antimoine (exemple du résidu n° 317 de Bibracte, figure 2.30).

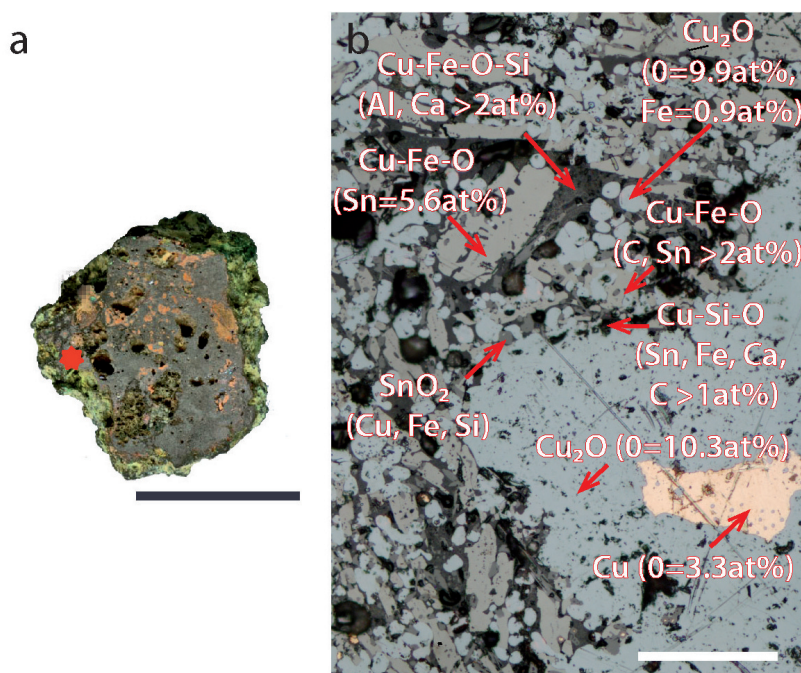


FIGURE 2.30 – Caractérisation élémentaire du résidu n° 317 découvert sur le site de Bibracte et datant du Ier siècle av. J.-C. **a**, Photographie de la section transversale. L'étoile rouge représente la zone analysée dans le cadre de cette thèse. Barre d'échelle : 5 mm. **b**, Image en microscopie optique en champ clair. La composition chimique a été déterminée par analyse élémentaire MEB-EDS (microscopie électronique à balayage couplée à de spectroscopie dispersive de rayons X) réalisée par L. Robbiola à IPANEMA. Barre d'échelle : 2 mm. Cet échantillon a une grande hétérogénéité de composition : nous détectons des silicates, des oxydes cuivreux et d'étain et des composés ferreux silicatés.

Hétérogénéité d'abondance

Les teneurs des différents composés présents dans le matériau s'échelonnent du ppm à quelques milliers de ppm. Les composés sont présents sous forme de compo-

2.5. Inspirations et contraintes

sés traces ($<0,1\%$), mineurs ($\sim 1\%$) et majeurs ($>1\%$). La quantification chimique dépend du volume d'analyse et s'exprime comme un rapport de concentration massique. Par exemple, une analyse élémentaire du résidu n° 317 a montré que l'échantillon était composé :

- d'éléments majeurs : Cu jusqu'à $\sim 80\text{wt}\%$ dans le Cu_2O ; O jusqu'à $\sim 40\text{wt}\%$ et Si jusqu'à $\sim 24\text{wt}\%$ dans les silicates ; Fe jusqu'à $\sim 29\text{wt}\%$ dans les phases Cu-Fe-O ;
- d'éléments mineurs : Fe à $1,5\text{wt}\%$ dans le SnO_2 ; Ca à $1,6\text{wt}\%$ et Sn à $1,4\text{wt}\%$ dans des phases silicates ; Al à $\sim 0,7\text{wt}\%$ dans les phases Cu-Fe-O ; K à $\sim 0,7\text{wt}\%$ dans les phases silicates.
- d'éléments traces : aucun composé n'a été détecté avec une teneur inférieure à $0,1\text{wt}\%$ avec les analyses EDS (figure 2.30).

Des impuretés chimiques mineures ($\sim 1\%$ ponctuel) localisées spatialement sur des zones submicrométriques, seront difficilement détectées en réalisant une analyse moyennée sur l'échantillon millimétrique ou centimétrique [Chiavari 2007, Northover 2014]. Si au sein d'un échantillon la teneur en composés s'échelonne de 100% à 1 ppm , la dynamique équivalente de détection doit être au moins de 10^6 (20 bits) pour tous les détecter. Cette dynamique est difficile à atteindre en pratique. En microscopie électronique à balayage couplée à la spectroscopie de rayons X (MEB-EDS), la composition élémentaire offre une limite de détection des éléments qui varie globalement de $0,05$ à $0,2\%$. Par microfluorescence X synchrotron, cette limite de détection peut être améliorée d'un facteur 100 (limite de détection entre 1 et 10 ppm) [Dumont 2009, Almirall 2015] Il faut donc choisir une méthodologie adaptée qui ne se limite pas à l'étude des composés majeurs, mais qui est également optimisée pour détecter les composés mineurs et traces.

Hétérogénéité de topologie

Dans les systèmes étudiés, les processus de solidification du métal, de fabrication du pigment et d'altération, engendrent une morphologie complexe à plusieurs échelles spatiales successives, du centimètre au nanomètre (figure 2.31) [Stefanescu 2004a]. Par exemple, Stefanescu définit à partir du schéma figure 2.31 les échelles d'analyse à :

- macro-échelle : du millimètre au mètre ($1 - 10^{-3}\text{ m}$).
- méso-échelle : du dixième de millimètre (10^{-4} m).
- micro-échelle : de la dizaine de micromètres au micromètre ($10^{-5} - 10^{-6}\text{ m}$).
- nano-échelle : du nanomètre (10^{-9} m)

Au sein d'un même objet, des morphologies sont observées aux différentes échelles. La description de certaines morphologies résultant de la solidification d'un alliage sera utilisée pour illustrer l'hétérogénéité de topologie sur plusieurs échelles.

Des *grains* et des *joint de grains* sont observés à méso et micro-échelle (figure 2.32). La taille et la forme des grains sont caractéristiques de la solidification

Chapitre 2. Application de la photoluminescence aux matériaux anciens et construction du corpus d'étude

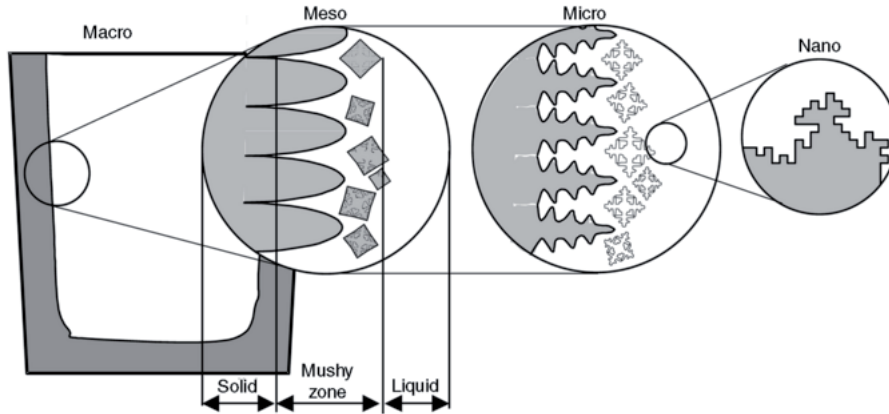


FIGURE 2.31 – Echelles spatiales de solidification. Schéma extrait de Stefanescu *et al.* [Stefanescu 2004a].

du métal. Le gradient de température et la vitesse de refroidissement gouvernent la morphologie de solidification à l'interface solide/liquide. Les grains peuvent prendre une forme cellulaire, de taille de grains et d'espacement entre les grains variables avec la vitesse de refroidissement, ou une forme dendritique pour des vitesses de refroidissement plus élevées [Trivedi 1998, Lesoult 1986]. Les processus de solidification à haute température ont tendance à provoquer la formation de grains de grandes dimensions et des joints de grains d'aires réduites. Une structure de grains équiaxe¹⁰ est la signature d'un processus de solidification en l'absence de gradient thermique (recuit homogène) [Aliya 2004].

La présence d'une *structure dendritique*, formée de grains ayant une croissance privilégiée dans une direction et composée d'un bras primaire et de bras latéraux secondaires et tertiaires perpendiculaires, atteste de perturbations locales au front de solidification (par exemple, gradient thermique) [Stefanescu 2004a]. L'espacement entre les bras des dendrites et la taille des bras dépendent des vitesses de refroidissement et des temps de solidification du métal liquide. La dimension et l'espacement entre les bras des dendrites tendent à décroître lorsque la vitesse de refroidissement croît [Stefanescu 2004a, Trivedi 1998, Lesoult 1986]. Dans le cas d'un alliage, la phase qui se solidifie à la température la plus basse est celle présente dans *les espaces interdendritiques* (figure 2.32-b). Le gaz dissout dans le métal fondu précipite à la fin du processus de solidification dans les espaces interdendritiques et *des porosités*¹¹ et *des micro-retassures*¹² de dimension entre le micromètre et le millimètre sont créées. [Stefanescu 2004b].

Les *structures eutectiques* sont caractéristiques de la solidification d'un alliage. Un eutectique est un mélange de deux phases dont la température de changement d'état, fusion ou solidification est constante. Sur le diagramme de phase d'un système binaire, le point eutectique est localisé à l'intersection des deux courbes du

10. Structure isotrope pour laquelle il n'y a pas d'orientation privilégiée.

11. Cavités créées par le rejet de gaz dissous dans le liquide, lors de la solidification du métal.

12. Cavités créées par la contraction du volume lors de la solidification du métal.

2.5. Inspirations et contraintes

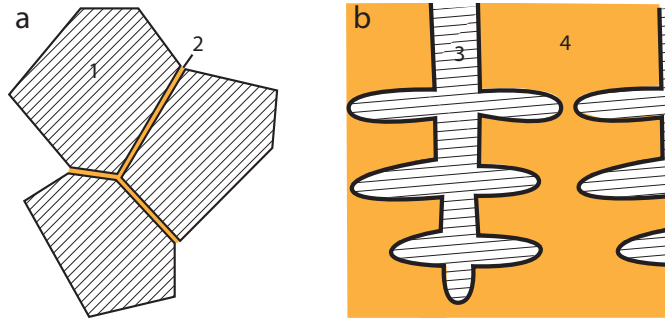


FIGURE 2.32 – Morphologies observables à méso-échelle dans un objet métallique. Représentation schématique de : **a**, Grains (1) et joints de grains (2). Les dimensions des grains et des joints de grains dépendent des conditions de solidification (température, vitesse). **b**, Dendrites (3) et espaces interdendritiques (4). De même, les dimensions dépendent des conditions de solidification.

liquidus et correspond à la composition du mélange pour laquelle la température de fusion ou de solidification est minimale. La croissance simultanée des deux phases du liquidus mène à une structure eutectique qui peut être soit constituée de particules micrométriques d'une phase dans une matrice de l'autre, soit d'une alternance de couches des deux phases [Baker 1992b]. La structure eutectique est donc de morphologie fibreuse/globulaire lorsque la fraction volumique d'une phase par rapport à l'autre est inférieure à 0,25 et lamellaire dans le cas contraire [Magnin 1998]. Dans le cas d'une structure eutectique régulière, les lamelles ou fibres sont parallèles à la direction du gradient thermique lors de la solidification et se forment dans une direction perpendiculaire à l'interface solide/liquide.

Cette distribution sur 5 ordres de grandeur d'hétérogénéités spatiales, de la dizaine de nm au mm, requiert le développement de techniques d'analyses permettant de résoudre spatialement ces morphologies (figure 2.33).

2.5.2 Dynamiques

L'hétérogénéité dans les trois déclinaisons principales proposées précédemment exige le développement d'une méthodologie d'analyse permettant de détecter et d'extraire une information aux différentes échelles caractéristiques. La photoluminescence est une sonde de la structure de bande électronique des matériaux qui permet une caractérisation structurale à l'échelle du cristal (présence de niveaux de défauts, processus de recombinaison) :

1. elle permet une étude morphologique par l'observation de contrastes d'intensité entre domaines, parfois indiscernables par d'autres techniques. Ces contrastes mettent en évidence l'hétérogénéité de topologie ;
2. sans être une méthode de caractérisation directe de composés, la signature spectrale peut mener à une analyse chimique du matériau par déconvolution à partir de spectres de composés de référence [Matteini 2009] ;

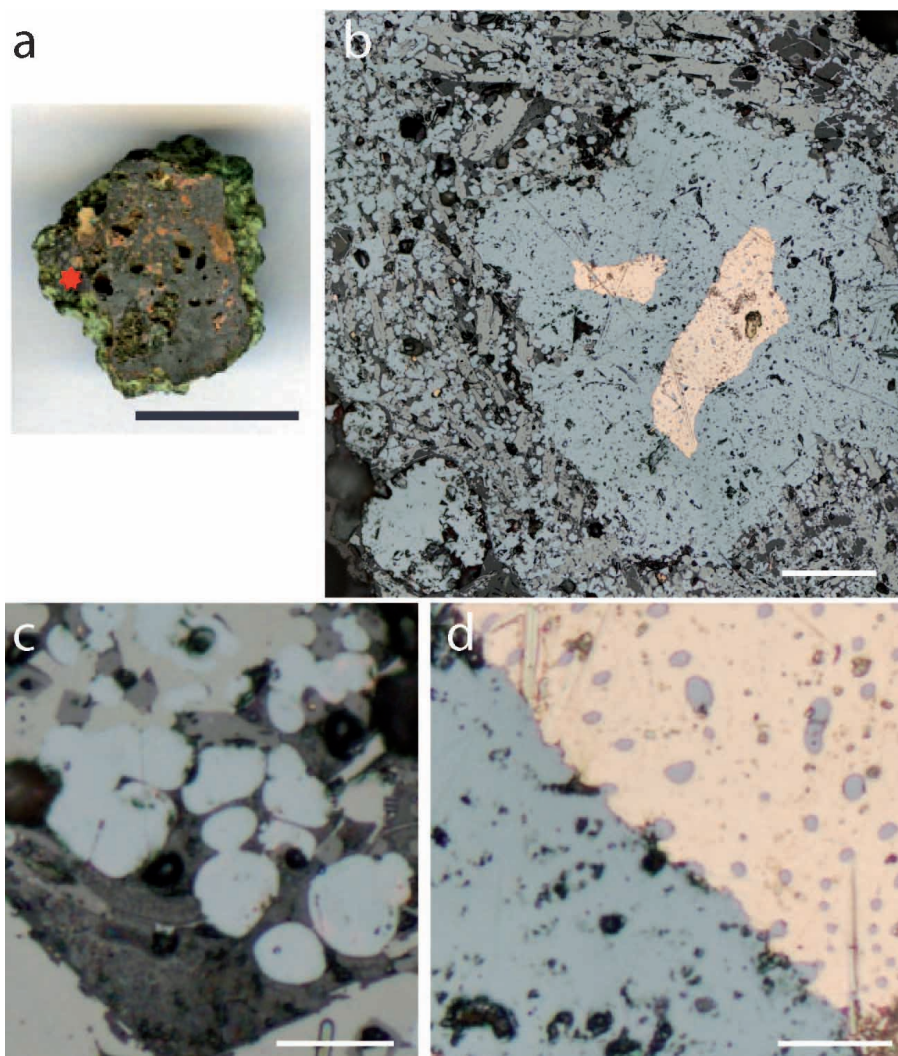


FIGURE 2.33 – Hétérogénéité spatiale observée dans le résidu n° 317 en bronze découvert sur le site de Bibracte (France) et datant de 80–50 avant J.-C. a, Photographie du résidu n° 317. b, Image en microscopie optique en champ clair de la zone identifiée par une étoile rouge sur a. Barre d'échelle : 100 µm. c–d, Agrandissement de deux zones du résidu. c, Agrandissement d'une zone de la matrice scorifiée composée de grains de taille variable. d, Agrandissement d'une zone de structure eutectique. Barres d'échelle : 20 µm.

2.5. Inspirations et contraintes

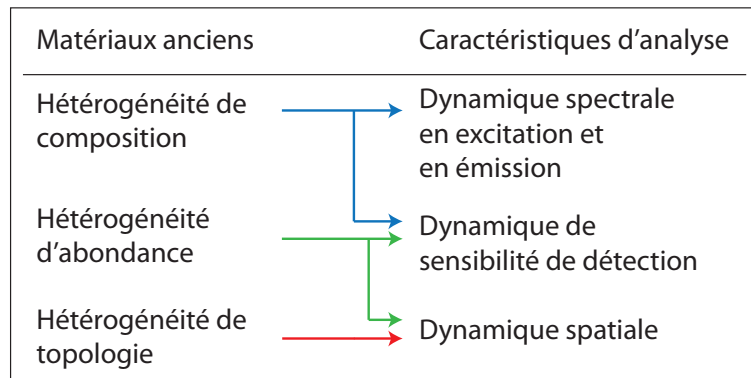


FIGURE 2.34 – Représentation graphique du lien entre les spécificités des matériaux anciens et les caractéristiques principales de la technique d'analyse. Les spécificités des matériaux anciens impactent directement les dynamiques de la technique de caractérisation.

- l'intensité de photoluminescence n'est pas directement proportionnelle à la concentration des composés chimiques, mais dépend de la technique (gamme de sensibilité de détection, optimisation des gammes d'excitation et d'émission) et du rendement quantique des composés. Une calibration de la technique peut cependant permettre une caractérisation de la variation d'intensité d'un même composé. Nous pouvons ainsi obtenir une information sur l'abondance relative d'un composé sur la surface de l'échantillon.

La caractérisation par photoluminescence est donc une méthode complémentaire à d'autres techniques, adaptée à la détection de la typologie d'hétérogénéité des matériaux de l'archéologie et du patrimoine culturel du corpus.

Un objectif de ce travail de thèse a été d'optimiser l'imagerie de photoluminescence à l'aune des spécificités des matériaux listés ci-dessus. Le dispositif expérimental doit permettre d'accéder à une dynamique spectrale, une dynamique de sensibilité de détection et une dynamique spatiale adaptées aux échelles d'hétérogénéités évoquées ci-dessus [Thoury 2011b] (figure 2.34).

- Dynamique spatiale.* Rapport entre les dimensions x , y et z sondées (Δx , Δy et Δz) et les résolutions spatiales latérale et axiale (δx , δy et δz). Nous introduisons dans ce travail une définition de la dynamique spatiale que nous proposons d'évaluer par $\log_{10} \sqrt{\frac{\Delta x \Delta y \Delta z}{\delta x \delta y \delta z}}$. Dans ce travail, nous nous limiterons aux dimensions x et y , puisque l'analyse est essentiellement surfacique dans nos matériaux sous excitation UVC : $\log_{10} \sqrt{\frac{\Delta x \Delta y}{\delta x \delta y}}$. La dynamique spatiale permet une analyse statistique des fluctuations locales de l'émission de photoluminescence. La taille du champ de vue Δx et Δy est déterminée par le mode d'acquisition de l'image. Une détection plein champ couplée à un balayage de l'échantillon (section 1.3) permet d'atteindre un champ de vue le plus large possible [Wyant 1998]. La résolution spatiale δx et δy sera quant à elle déterminée par l'ouverture numérique de l'objectif, inversement pro-

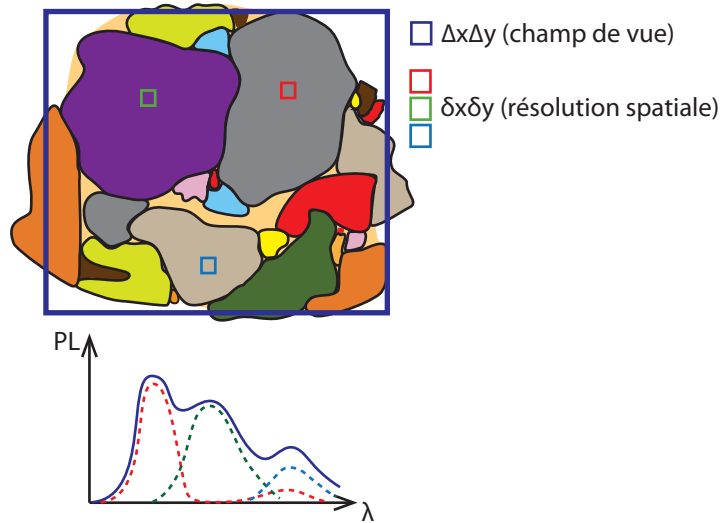


FIGURE 2.35 – Représentation schématique de la dynamique spatiale pour l'étude d'un matériau hétérogène. Le spectre bleu foncé correspond au signal moyenné sur la zone bleue foncée. Les spectres à macro- ou méso-échelle sont une somme des contributions de chaque phase luminescente et le signal est complexe à interpréter. A micro-échelle, le spectre de chaque luminophore peut être collecté individuellement (spectres pointillés).

proportionnelle à la résolution optique, et par la taille des pixels du détecteur selon le critère de Shannon-Nyquist (section 1.3.2.1). Alors qu'une analyse à macro-échelle donne une réponse spectrale moyennée sur la taille du champ de vue, la résolution spatiale permet de décorréler les réponses de photoluminescence des différents luminophores (figure 2.35) Par exemple, une analyse en microscopie de photoluminescence plein champ d'une couche picturale de pigments de blanc de zinc, dispersés dans de l'huile de lin a démontré le potentiel d'un dispositif à haute résolution spatiale sur un large champ de vue [Thoury 2011b]. On observe l'émission de grains de ZnO adjacents, de diamètre 580 nm sur un champ de vue de $107 \times 150 \mu\text{m}^2$ limité par le détecteur. Le champ de vue permet d'imager simultanément quelques centaines de grains pour caractériser la représentativité des propriétés de photoluminescence.

- *Dynamique spectrale.* Rapport entre la gamme spectrale accessible et la résolution spectrale. Comme pour la dynamique spatiale, nous pourrions l'estimer par $\log_{10} \frac{\Delta\lambda}{\delta\lambda}$, avec $\Delta\lambda$ la gamme spectrale accessible et $\delta\lambda$ la résolution spectrale. Une accordabilité de la longueur d'onde en excitation (source accordable et système de sélection spectrale) et en émission, ainsi qu'un contrôle de la monochromaticité sont un apport essentiel pour segmenter les luminophores d'excitation et d'émission de photoluminescence distinctes (section 1.3) [Comelli 2008]. La résolution spectrale $\delta\lambda$ sera déterminée par le degré de monochromaticité de l'excitation ou de l'émission. Augmenter le degré de

2.5. Inspirations et contraintes

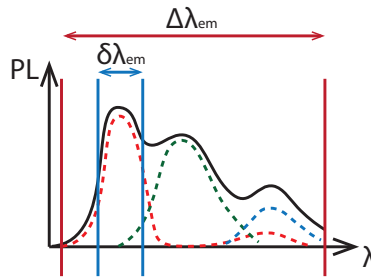


FIGURE 2.36 – Schéma représentant l'accordabilité spectrale en émission pour l'étude d'un matériau hétérogène. En reprenant le spectre schématisé figure 2.35, l'accordabilité spectrale en émission permet de sélectionner les émissions de chaque luminophore, pour les identifier individuellement. Lorsque $\delta\lambda_{em}$ augmente, la résolution spectrale est dégradée mais le flux détecté est amélioré. La plage spectrale d'émission est $\Delta\lambda$.

monochromaticité est au prix de la diminution du flux de l'excitation. Le corollaire en détection est valable. Pour augmenter la gamme spectrale accessible $\Delta\lambda$ en excitation et en émission, il faut : (i) utiliser une source accordable continûment sur une large gamme spectrale et ayant un flux adapté aux rendements quantiques des espèces luminescentes ; (ii) utiliser une détection ayant une sensibilité spectrale supérieure à 30–50% sur une large gamme [Heffelfinger 1997] (figure 2.36). Dans l'exemple précédent des couches de peintures de pigments de ZnO dispersés dans l'huile de lin, la longueur d'onde d'excitation est optimisée dans l'UVC (260 nm) avec une monochromaticité de $\sim 0,1$ nm (source synchrotron accordable) pour imager la luminescence des pigments de ZnO en minimisant la contribution du liant. En émission cependant, la dynamique spectrale est volontairement faible par l'utilisation d'une détection multi-spectrale ($\delta\lambda$ élevé) pour maximiser le flux détecté. En détection, la dynamique spectrale sera principalement exploitée en spectroscopie.

- *Dynamique de sensibilité de détection.* Comme précédemment, nous pourrions la quantifier par $\log_{10} \frac{\Delta I}{\delta I}$, où ΔI est la gamme de détection accessible et δI la plus petite différence d'intensité détectée. δI est principalement liée à l'échantillonnage de détection tandis que ΔI est conditionnée par la dynamique de détection du capteur et la transmission de la chaîne de détection. Pour atteindre une grande dynamique de sensibilité de détection, plusieurs paramètres instrumentaux peuvent être optimisés : (i) la transmission de la chaîne optique, (ii) les temps de collection, adaptés aux rendements quantiques des composés, et (iii) l'accordabilité du flux, adaptée aux composés à haut et à faible rendement quantique (figure 2.37). Les paramètres du capteur, et notamment la capacité des photosites (section 1.3.3), sont déterminants dans l'évaluation de la dynamique de sensibilité de détection. La dynamique de codage sur laquelle sera affichée l'intensité détectée sera contrainte par la

Chapitre 2. Application de la photoluminescence aux matériaux anciens et construction du corpus d'étude

DYNAMIQUE D'ANALYSE	PARAMETRES INSTRUMENTAUX
Dynamique spatiale	\longleftrightarrow $\Delta x, \Delta y$ (champ de vue) $\delta x, \delta y$ (taille de pixel et ON)
Dynamique spectrale	\longleftrightarrow $\Delta \lambda_{exc}, \Delta \lambda_{em}$ (gamme spectrale) $\delta \lambda_{exc}, \delta \lambda_{em}$ (résolution spectrale)
Dynamique de sensibilité de détection	\longleftrightarrow ΔI (Q.E.(λ), T(λ), Capacité des photosites) δI (profondeur d'échantillonnage)

FIGURE 2.37 – Tableau résumant les liens entre les dynamiques d'analyse et les paramètres instrumentaux. F.O.V. : champ de vue. O.N. : ouverture numérique de l'objectif. $\Delta \lambda$: intervalle spectrale d'accordabilité d'excitation (noté exc) ou d'émission (noté em). $\delta \lambda$: résolution spectrale d'excitation (noté exc) ou d'émission (noté em). Q.E.(λ) : réponse spectrale du détecteur. T(λ) : transmission de la chaîne optique.

charge électronique maximale que les photosites peuvent contenir avant d'atteindre la saturation. La dynamique de détection du capteur seul peut être définie par $\sim \log \frac{\text{Capacité des photosites}}{\text{Bruit}}$. Elle est ensuite codée sur 2^n bits (8 ou 16 bits pour les capteurs les plus courants), correspondant à la profondeur d'échantillonnage de l'intensité collectée par les photosites. En pratique, la profondeur d'échantillonnage est le nombre de niveaux de gris sur lesquels l'intensité est échantillonnée lors de l'affichage d'une image (δI). Dans l'exemple précédent, les images de photoluminescence des pigments de ZnO sont affichées sur 16 bits (65536 niveaux de gris) avec une transmission optimisée à partir de 400 nm.

Pour obtenir les dynamiques d'analyse adaptées aux échantillons, les paramètres instrumentaux listés figure 2.37 doivent être optimisés. Des compromis doivent être effectués. Par exemple, l'acquisition d'un champ de vue millimétrique à haute résolution spatiale par balayage est faite au détriment du temps de collection des données.

2.5.3 Caractère unique

Les échantillons étudiés dans le cadre de ce travail sont en nombre limité voire uniques. Leur hétérogénéité intrinsèque et leur altération leur confèrent un caractère unique et non-reproductible qui minimise les modifications physico-chimiques des composés. Les produits d'origine et les transformations subies par le matériau étant souvent méconnus, la production d'échantillons modèles de référence est difficile à mettre en œuvre. Même si tel était le cas, l'évolution thermodynamique et

2.6. Conclusion

cinétique sur des temps longs est complexe et une reproduction est rarement possible [Bertrand 2013b, Bertrand 2012a]. Le développement méthodologique doit prendre en compte la complexité à se référer à des échantillons modèles.

Il est également important que la préparation d'échantillons uniques soit la moins invasive possible. C'est pourquoi la caractérisation de l'*autofluorescence* des composés a été privilégiée tout au long de ce travail. Comme nous l'avons évoqué à la section 2.2, les marqueurs sont utilisés depuis une vingtaine d'années dans certains travaux portant sur les matériaux anciens pour identifier des composés organiques tels que les liants, vernis ou colles dans des coupes stratigraphiques de peinture [Sandu 2012, Magrini 2013]. L'intérêt de ne pas recourir au marquage chimique des composés est multiple : (i) la composition chimique de l'échantillon n'est pas modifiée par une ou plusieurs molécules externes, (ii) elle pourra être étudiée par d'autres techniques complémentaires, (iii) les propriétés intrinsèques du composé sont étudiées.

L'impact de l'analyse sous faisceau doit être minimal pour ne pas modifier les gammes d'émission de photoluminescence que l'on étudie. Un compromis doit être fait entre un flux du faisceau suffisamment intense pour obtenir un signal pouvant être détecté mais en dessous du seuil inconnu *a priori* susceptible de provoquer un *photoblanchiment*¹³. Les sources intenses (laser, source à électrons, source à rayons X¹⁴, source ionique¹⁵, UV) peuvent provoquer une altération du matériau par dégât d'irradiation. L'interaction entre la source et le matériau peut modifier la structure atomique ou moléculaire. Il est cependant difficile de quantifier et caractériser les dommages causés par l'irradiation ayant abouti à une modification physico-chimique à l'échelle atomique et moléculaire [Bertrand 2014]. La photo-dégradation est fréquente lors de l'étude de matériaux organiques. Cependant, les semi-conducteurs sont plus stables sous excitation UV, et les semi-conducteurs d'oxydes de zinc et cuivreux sont rapportés dans la littérature comme résistants au photoblanchiment [Sudhagar 2011, Zvezdanović 2009].

2.6 Conclusion

L'étude de l'évolution des techniques de photoluminescence montre l'intérêt de coupler la spectroscopie et l'imagerie pour caractériser des matériaux du patrimoine culturel. Photographier une œuvre sous une lampe émettant dans l'UVA est encore utilisée aujourd'hui pour caractériser son état de surface ou pour identifier ses pigments [Anglos 1999, Pelagotti 2006]. À macro-échelle, les spectres sont une moyenne des signaux de photoluminescence. Il n'est alors pas possible de détecter les fluctuations d'émission à l'échelle du grain de pigment.

13. Extinction temporelle ou définitive de l'émission de photoluminescence suite à une irradiation par un rayonnement intense.

14. Les sources à rayons X sont utilisées pour des mesures en X-ray Excited Optical Luminescence (XEOL) [Armelaio 2007].

15. Les sources ioniques sont utilisées pour des mesures en Ion Beam Induced Luminescence (IBIL) [Quaranta 2002, Quaranta 2007].

Chapitre 2. Application de la photoluminescence aux matériaux anciens et construction du corpus d'étude

Souhaitant développer l'utilisation de la spectro-imagerie à micro-échelle, nous avons constitué un corpus d'échantillons représentatifs des spécificités des matériaux anciens, et pour lesquels les procédés de fabrication ou l'altération demeurent mal connus. Plus précisément, les matériaux de ce corpus sont des semi-conducteurs à gap direct et à grande énergie excitonique favorisant une recombinaison radiative excitonique. Ce sont des matériaux hétérogènes en composition, en abondance et en topologie. Pour caractériser l'hétérogénéité des matériaux, nous avons adapté un dispositif expérimental d'imagerie existant. Les microscopes de la ligne DISCO du synchrotron SOLEIL ont été utilisés pour une étude en photoluminescence, avec une excitation continûment accordable entre 200 et 600 nm, et une émission optimisée du visible au proche infrarouge.

En conclusion, la spécificité des matériaux anciens impose des optimisations méthodologiques, notamment lors de l'analyse en photoluminescence sous excitation UVC. **Le matériau et les questions posées conditionnent les spécificités instrumentales.** La microscopie de photoluminescence utilisée classiquement en biologie, avec des marqueurs de luminescence à haut rendement quantique et dans des gammes d'excitation-émission connues ne sera pas la méthode retenue pour mes travaux. Une méthodologie originale a donc été mise en place, adaptée et optimisée à nos matériaux. Celle-ci passe par la réalisation de développements instrumentaux qui optimisent les dynamiques spatiale, spectrale et de sensibilité de détection, de telle sorte que les échelles d'hétérogénéité du matériau soient prises en compte. Ces développements feront l'objet du prochain chapitre.

Optimiser la micro-imagerie de la ligne DISCO pour l'étude des matériaux anciens

Sommaire

3.1	Introduction	80
3.2	Calibration radiométrique du dispositif expérimental initial	80
3.2.1	Standards de calibration	80
3.2.2	Stabilité de la source synchrotron	85
3.2.3	Bilan photonique en excitation	89
3.2.4	Dynamique spatiale	91
3.2.5	Linéarité de détection	95
3.2.6	Bilan	97
3.3	Optimisation de la chaîne optique du microscope	97
3.3.1	Homogénéisation du faisceau exciteur	97
3.3.2	Optimisation de la détection	107
3.4	Traitement des images	115
3.4.1	Correction radiométrique	115
3.4.2	Construction d'images à partir de mosaïques	117
3.5	Conclusion	118

Ce chapitre est consacré à la présentation des développements instrumentaux mis en place sur le dispositif d'imagerie de photoluminescence plein champ multi-spectral, TélémOS, introduit au chapitre 2. Le chapitre décrit les étapes de calibration et d'optimisation conduites en cohérence avec les concepts analytiques décrits à la section 2.5.2, dans le but de proposer une approche optimisée pour détecter la typologie d'hétérogénéités caractérisant les matériaux anciens révélée par photoluminescence. Je présenterai tout d'abord la calibration radiométrique que nous avons effectuée pour développer une imagerie spectrale permettant l'obtention de données quantitatives. Les avantages ainsi que les limites de la source synchrotron seront présentés au regard de ses spécificités en terme de stabilité et de flux. Les mesures de caractérisation de la chaîne de détection seront ensuite présentées, ainsi que les travaux de conceptions optiques que j'ai menés afin d'optimiser l'illumination plein champ et la sensibilité de détection. J'aborderai enfin le traitement des images mis en place pour obtenir des données quantitatives.

3.1 Introduction

Le microscope pré-existant d'imagerie plein champ multi-spectrale Télémós est décrit en section 2.3.2.1. Un faisceau monochromatisé synchrotron est injecté dans un microscope inversé dans une configuration en épi-illumination puis focalisé dans le plan de la surface de l'échantillon. L'utilisation d'un miroir dichroïque et d'une roue de filtres interférentiels permet la sélection spectrale de l'émission de photoluminescence. Le signal est finalement détecté par une caméra CCD (figure 3.1).

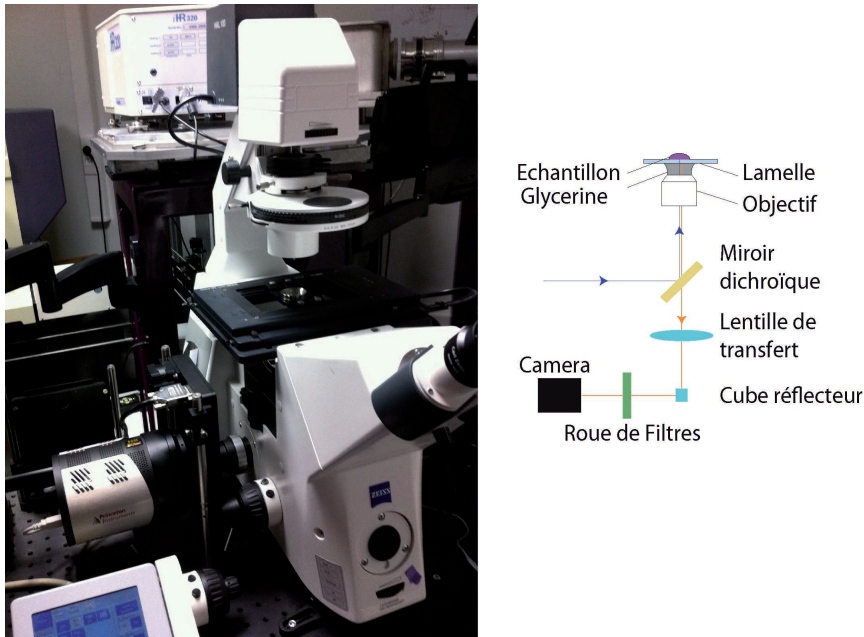


FIGURE 3.1 – Microscope d'imagerie plein champ Télémós de la ligne synchrotron DISCO. Photographie du statif de microscope (gauche), et schéma adapté de Bertrand *et al.* (droite) [Bertrand 2013a].

3.2 Calibration radiométrique du dispositif expérimental initial

Avant de mettre en place les développements optiques et instrumentaux, un premier travail a consisté à calibrer le système. La calibration du dispositif a pour objectif d'obtenir une information radiométrique et d'aboutir à des données inter-comparables et reproductibles. Nous avons évalué les performances du dispositif et identifié les paramètres critiques à optimiser.

3.2.1 Standards de calibration

La caractérisation et la calibration des performances du microscope reposent sur l'utilisation d'échantillons standards qui ne sont pas disponibles commercialement.

3.2. Calibration radiométrique du dispositif expérimental initial

Nous avons donc mené un travail de recherche pour sélectionner ces échantillons qui présentent une luminescence dans les gammes d'excitation et d'émission d'intérêt dans le cadre de ce travail [Resch-Genger 2005]. La calibration du dispositif est cruciale pour obtenir des données quantitatives et intercomparables indépendamment de la configuration de l'instrument. Utiliser les bons standards homogènes à l'échelle d'analyse, stables dans le temps, de rendement quantique linéaire et de spectre d'émission large sur la gamme UV/visible est complexe. La recherche de standards adaptés se confronte au manque de matériaux commerciaux de référence qui luminescent de l'UVB au visible. Ceci est dû à l'utilisation principale de la microscopie de luminescence comme un outil d'imagerie qualitatif de visualisation de contrastes, plutôt que comme un outil de mesure quantitative [Royon 2013]. Un échantillon standard idéal permet de caractériser sur une gamme de l'UVC au visible les paramètres suivants : (i) la PSF (x , y et z) du microscope, (ii) la distribution spatiale de l'intensité d'excitation, (iii) l'évolution temporelle des performances du dispositif, (iv) la linéarité de détection. Dans ce travail, plutôt que de rechercher un échantillon unique, nous proposons de réunir dans une boîte à outils des échantillons standards permettant une calibration des dispositifs de microscopie synchrotron et des mesures des matériaux du corpus. Je vais présenter les échantillons de cette boîte à outils dans cette section et tout au long du chapitre.

Champ d'illumination

La distribution spatiale de intensité du faisceau d'excitation génère une inhomogénéité d'illumination dans le plan de l'échantillon, qui sont indépendantes des propriétés de photoluminescence des composés qu'il contient. Pour corriger les images de cette perturbation, une approche classique (section 1.3.4) est de collecter une image correspondant au champ illuminé, c'est-à-dire correspondant à l'intensité d'illumination en chaque pixel (image de l'illumination [*bright field*]). Pour collecter l'image de l'illumination, il est nécessaire d'utiliser un standard dont (i) les gammes d'excitation-émission sont en adéquation avec les gammes spectrales d'excitation-émission des matériaux de notre corpus; (ii) l'hétérogénéité de luminescence est inférieure à la résolution spatiale au grandissement donné pour collecter une image dont les variations d'intensité sont seulement liées à la distribution spatiale du faisceau excitateur et (iii) la planéité et la rugosité sont compatibles avec la profondeur de champ de l'objectif.

1. Une lame de référence d'acétate d'uranyle est actuellement utilisée pour collecter une image du faisceau synchrotron dans le plan focal image de l'objectif. Cette lame a un rendement de luminescence élevé qui permet de collecter des images avec des temps d'intégration de l'ordre de quelques centaines de millisecondes seulement. La gamme d'émission est limitée au visible avec une émission entre 500 et 600 nm. Il est donc nécessaire de développer d'autres standards de luminescence avec une émission dans l'UVC pour compléter la gamme spectrale caractérisée (figure 3.2).

Chapitre 3. Optimiser la micro-imagerie de la ligne DISCO pour l'étude des matériaux anciens

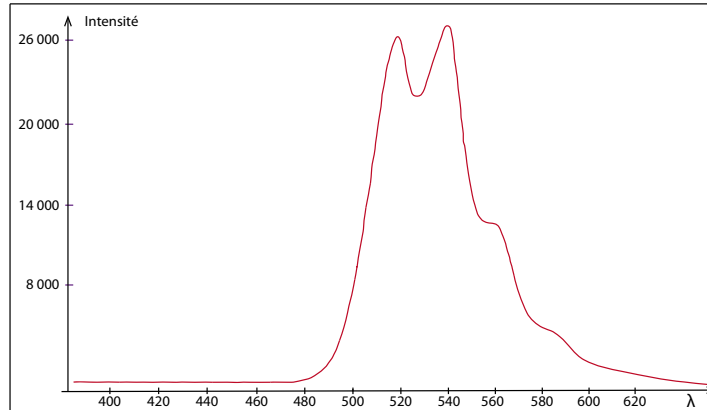


FIGURE 3.2 – Spectre de luminescence d'une lame d'acétate d'uranyle sous excitation synchrotron UVC. Spectre collecté sur le microscope Polyphème à une excitation centrée à 275 nm et avec un temps d'intégration de 10 s.

2. Le polystyrène luminesce entre 280–460 nm à une excitation UVC centrée à 254 nm [Wittmershaus 2002]. Nous pourrions envisager d'utiliser une lame de polystyrène pour compléter la gamme spectrale de la lame d'acétate d'uranyle. Nous avons testé l'utilisation de ce composé avec une excitation UVC comme standard de calibration de la chaîne optique de détection du microscope Polyphème [Echard 2015]. Nous avons collecté le spectre d'émission d'une pastille de polystyrène¹ avec le microscope Polyphème et avec un instrument calibré (Fluorolog 3, Horiba Scientific, Palaiseau)². Un facteur de correction de la chaîne optique a été calculé à partir de ces spectres. Lors de ces mesures, nous avons constaté que le polystyrène était un composé instable sous une illumination UVC prolongée. Des mesures sur l'instrument calibré à 2 mois d'intervalle montrent une dégradation de l'échantillon avec une diminution de l'intensité du signal de luminescence (figure 3.3). Le standard présente un photoblanchiment important et peut être utilisé uniquement pour des mesures ponctuelles.
3. Un matériau standard composé d'un mélange de 61 éléments traces dans une matrice vitreuse a été testé. La matrice vitreuse est composée de 72% SiO₂, 14% Na₂, 12% CaO et 2% Al₂O₃. L'échantillon est un standard provenant du NIST (National Institute of Standards and Technology), de référence SRM 613 et de composition en éléments traces certifiée. La luminescence de cette lame à une excitation centrée à 260 nm est large, entre 350 et 550 nm (figure 3.4).

1. Nous avons fabriqué la pastille à partir de grains de polystyrène de taille ~ 1 μ m (Aldrich Chemistry, CAS 9003-53-6, produit numéro 430102) qui ont été broyés dans un broyeur à billes (Retsch PM100, billes de tailles 10 et 20 mm) pour obtenir une poudre fine, de taille de grain homogène et de dimension inférieure au micron. La pastille de diamètre 13 mm et d'épaisseur 0,8 mm est ensuite fabriquée à l'aide d'une presse (Eurolabo).

2. Accès au Fluorolog 3 accordé par Dr. Reynald Hurteaux et le centre de recherche Horiba Scientifique (Palaiseau).

3.2. Calibration radiométrique du dispositif expérimental initial

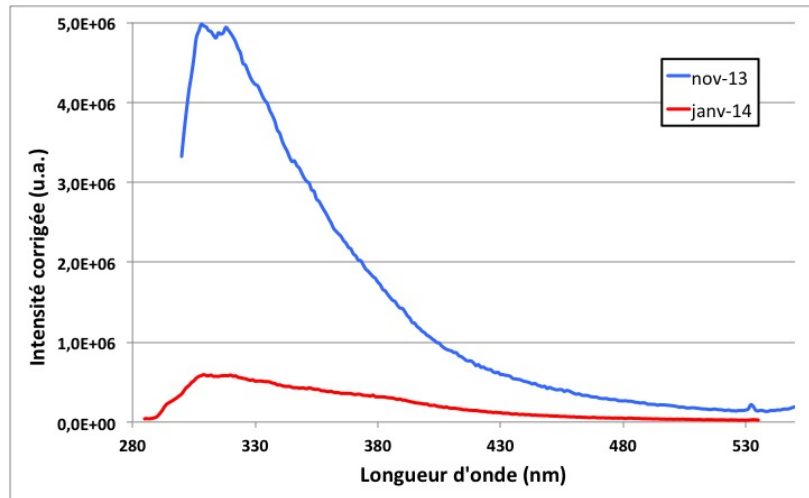


FIGURE 3.3 – Vieillessement de la pastille de polystyrène. Spectres de photoluminescence corrigés, collectés à deux mois d'intervalle (excitation à 280 nm). Spectres collectés sur un spectrofluorimètre Fluorolog 3 (Horiba Scientific, Palaiseau).

En imagerie, la rugosité de la surface du standard SRM 613 facilite la mise au point sur l'échantillon, mais cette même rugosité crée des éléments diffusants qui ne permettent pas d'imager le champ lumineux (figure 3.5). L'échantillon pourra être optimisé en polissant la surface pour imager le champ lumineux puis en gravant un motif pour constituer un repère de mise au point et de micro-localisation de la zone d'analyse. Cela est d'autant plus important que l'homogénéité de la composition élémentaire à micro-échelle n'est pas assurée par NIST. Il faut donc pouvoir se repositionner sur les mêmes zones d'analyses pour établir une calibration.

4. Un mono-cristal de ZnO a été fabriqué par le laboratoire GEMaC (Groupe d'Etude de la Matière Condensée, UVSQ, Versailles) pour constituer un standard de luminescence homogène dans le champ de vue, avec une émission jusqu'à 380 nm dans l'UVA (émission des excitons libres). Le principal inconvénient de cet échantillon est son faible rendement de luminescence qui n'est pour l'instant pas expliqué. Ceci impose l'utilisation de temps d'intégration de quelques centaines de secondes.

Décalage axial et latéral des images en fonction de la gamme spectrale

L'insertion d'un filtre interférentiel, équivalent à une lame à faces parallèles, sur le trajet optique induit un décalage de focalisation dépendant de la longueur d'onde du faisceau (Δz) selon l'axe optique z . Pour mesurer les décalages de mise au point générés par l'utilisation de filtres distincts, nous avons fabriqué un échantillon composé de pigments de blanc de zinc (ZnO) luminescent de l'UVA au visible et d'une grille de TEM formant un motif géométrique utilisé pour la mise au point.

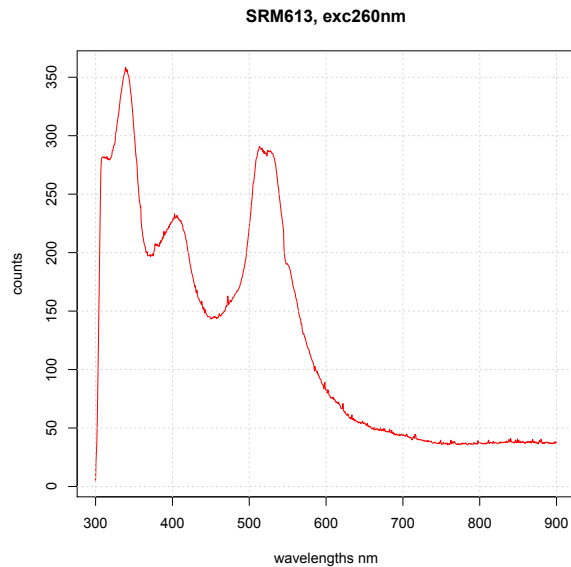


FIGURE 3.4 – Spectre de photoluminescence du standard SRM613 sous excitation à 260 nm. Spectre collecté sur le microscope Polyphème à l'objectif 40×.



FIGURE 3.5 – Image de photoluminescence du standard SRM613 sous excitation à 275 nm. Image enregistrée sur le microscope Télémos avec l'objectif 40× et avec le filtre 535–607 nm pendant un temps d'intégration de 20 s.

3.2. Calibration radiométrique du dispositif expérimental initial

Nous avons mesuré les décalages de mise au point entre les filtres interférentiels (Δz), et la reproductibilité de ces mesures a été confirmée lors de plusieurs expériences synchrotron. Les décalages de mise au point sont ensuite utilisés pour automatiser l'acquisition d'images multi-spectrales.

La mesure de Δx des décalages latéraux est nécessaire lorsque l'on souhaite mettre en registre les images (section 1.3.4). Cependant, les grilles TEM utilisées ont des cellules carrés de largeur $50\ \mu\text{m}$ avec une séparation en cuivre entre les cellules de largeur $12\ \mu\text{m}$. Les cellules sont trop grandes par rapport au décalage de l'ordre de quelques pixels pour estimer efficacement le décalage et automatiser la mise en registre. Dans le chapitre 5, nous présentons les résultats obtenus à partir de nanofils de ZnO dont les dimensions de quelques centaines de nanomètres et l'homogénéité de réponse attendue dans l'UVC en font un standard prometteur pour calibrer la mise en registre des images.

3.2.2 Stabilité de la source synchrotron

Les stabilités temporelle et spatiale du faisceau exciteur sont fondamentales pour collecter une information quantitative radiométrique. Une analyse quantitative des fluctuations d'intensité de photoluminescence nécessite une stabilité de la distribution et des valeurs d'intensité du faisceau synchrotron entre le début et la fin de l'acquisition, sachant que des temps d'intégration de plusieurs centaines de secondes par image sont parfois nécessaires avec cette source dans le cas de matériaux à faible rendement quantique. L'intensité de la source doit donc être stable sur plusieurs dizaines de minutes, en chaque point du champ. Cela est particulièrement important lors de l'acquisition d'une mosaïque d'images multi-spectrales, telles que celles enregistrées sur le microscope Télémos. En effet, le mode d'acquisition des mosaïques est séquentiel : chaque image de la mosaïque d'images est collectée dans tous les filtres de la roue de filtres, avant que la platine ne se déplace pour collecter l'image suivante. Trois niveaux d'exploitation des données justifient l'importance de la stabilité temporelle du champ d'excitation :

1. la comparaison des images collectées successivement dans différentes bandes spectrales. La stabilité permet donc une *comparaison spectrale* de l'émission ;
2. la comparaison des images constituant la mosaïque dans une seule bande spectrale. La stabilité permet donc une *comparaison de champ* ;
3. la collection de l'intensité dont nous souhaitons connaître les fluctuations en chaque point d'une image de photoluminescence, $I_{PL}(x, y)$.

La source synchrotron est une source continûment accordable de 180 à 600 nm. Il est possible d'atteindre une accordabilité spectrale équivalente avec d'autres types de sources, telles que les sources pulsées OPO (Oscillateur Paramétrique Optique). Nous avons comparé les stabilités temporelle et spatiale du faisceau synchrotron accordable de 180 à 600 nm, à celles d'un OPO (Oscillateur Paramétrique Optique) accordable de 193 à 2500 nm et pulsée à 10 Hz (Ekspla, NT340 series, figure 3.6). À 280 nm, la puissance de l'OPO est de 16 mW. Cette mesure a été faite à l'aide

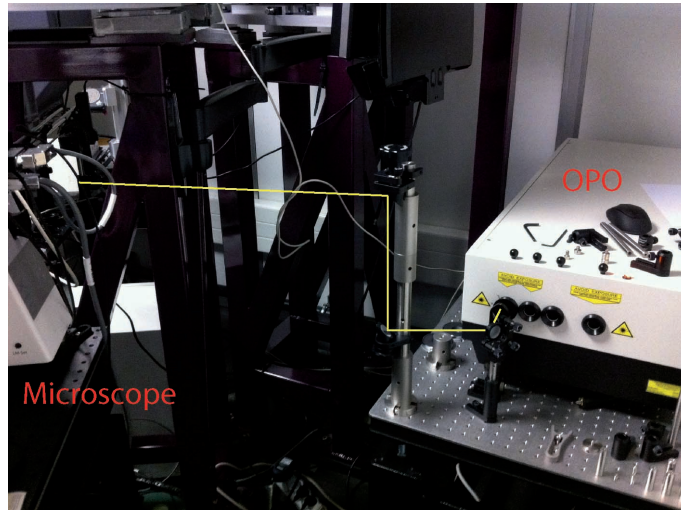


FIGURE 3.6 – Photographie du laser OPO couplé au microscope.
Le trajet du faisceau laser est schématisé en jaune sur cette photographie.

d'un puissance-mètre (Ophir Nova PE25BF). Une photodiode (AXUV100; IRD) placée en amont du microscope mesure une puissance de $11 \mu\text{W}$ pour le faisceau synchrotron à la même longueur d'onde. La puissance du faisceau synchrotron en entrée du microscope est donc ~ 1500 fois moins élevée que celle de la source OPO. Ceci implique l'utilisation de temps d'intégration plus courts avec la source laser OPO. Pour les mesures de stabilité, une lame de verre de transmission égale à $1,3\%$ à 280 nm est placée en sortie de l'OPO pour ramener sa puissance à $\sim 200 \mu\text{W}$, proche de l'ordre de grandeur de la source synchrotron. Des temps d'intégration comparables pourront être ainsi utilisés sans saturation du capteur. Aucun filtre interférentiel n'est inséré sur le trajet optique et un miroir dichroïque de fréquence de coupure à 300 nm est utilisé (Omega, DM300). Une série de 1000 images en luminescence, de temps d'intégration égal à 100 ms , a été collectée sur la lame d'acétate d'uranyle. Cette série d'image sera utilisée pour le calcul des stabilités temporelle et spatiale.

3.2.2.1 Stabilité temporelle

Méthodologie

La variation temporelle de l'intensité synchrotron dépend de deux contributions :

1. la fluctuation aléatoire de l'intensité ;
2. la décroissance exponentielle de l'intensité des électrons dans l'anneau entre deux ré-injections de paquets d'électrons (« *top-up mode* »).

Au cours de nos mesures, trois ré-injections de paquets d'électron dans l'anneau d'accélération ont été faites à environ 3 minutes d'intervalle. La décroissance périodique de l'intensité du rayonnement synchrotron entre deux ré-injections est mesurée en temps réel dans l'anneau ($I_0(t)$). Cette décroissance $I_0(t)$ est un biais qui peut

3.2. Calibration radiométrique du dispositif expérimental initial

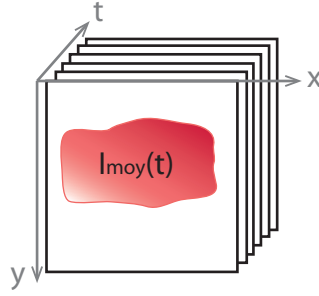


FIGURE 3.7 – Représentation schématique de l'acquisition des images de stabilité. Pour chaque image, l'intensité moyenne $I_{moy}(t)$ des intensités des pixels de l'image $I(x, y, t)$ est calculée.

être corrigé à partir du profil expérimental enregistré en continu dans l'anneau de stockage. Les calculs de stabilité de la source SR du tableau 3.1 prennent en compte à la fois la fluctuation aléatoire de l'intensité et la décroissance exponentielle de l'intensité de la source, cette dernière étant dominante dans le calcul de stabilité.

Dans le cas de la source OPO, les contributions de la variation temporelle de l'intensité sont la fluctuation aléatoire de l'intensité et la cadence de répétition à 10 Hz du pulse laser de largeur entre 3 et 5 ns. Le temps d'intégration de la caméra est fixé à 100 ms afin de synchroniser les pulses du laser avec l'acquisition des images. Néanmoins, nous observons périodiquement dans les images des intensités probablement équivalentes à l'acquisition de plus d'un pulse laser. Ceci est un biais pour la mesure de stabilité qui est probablement dû à un défaut de l'obturateur de la caméra. Avec un pulse de quelques nanosecondes, une erreur du temps de lecture de la caméra de quelques nanosecondes seulement provoque la collection de plus d'un pulse. Nous garderons pour le calcul uniquement les images correspondant à un seul pulse de l'OPO. Nous nous sommes fondés sur l'intervalle temporel entre deux ré-injections dans l'anneau pour calibrer l'intervalle d'acquisition entre deux images. L'intervalle temporel est égal à 430 ms et représente la résolution temporelle de la mesure de stabilité. Le temps de lecture de la caméra est donc égal à ~ 330 ms et s'ajoute au temps d'intégration de 100 ms.

Les fluctuations de l'intensité des sources OPO et SR en fonction du temps sont mesurées en prenant la valeur d'intensité moyenne $I_{moy}(t)$ de chaque image enregistrée successivement toutes les 430 ms (figure 3.7, figure 3.8). La stabilité de la source est évaluée ensuite par le calcul de $\frac{dI}{I_{med}}$ où dI est la différentielle entre les intensités $I_{moy}(t)$ maximale et minimale mesurées et I_{med} l'intensité médiane de $I_{moy}(t)$. La stabilité évalue les fluctuations maximales d'intensité au cours d'une mesure. Cette valeur de stabilité des deux sources est comparée à plusieurs temps d'intégration (tableau 3.1).

Résultats

La fluctuation temporelle de l'intensité de la source synchrotron est comprise

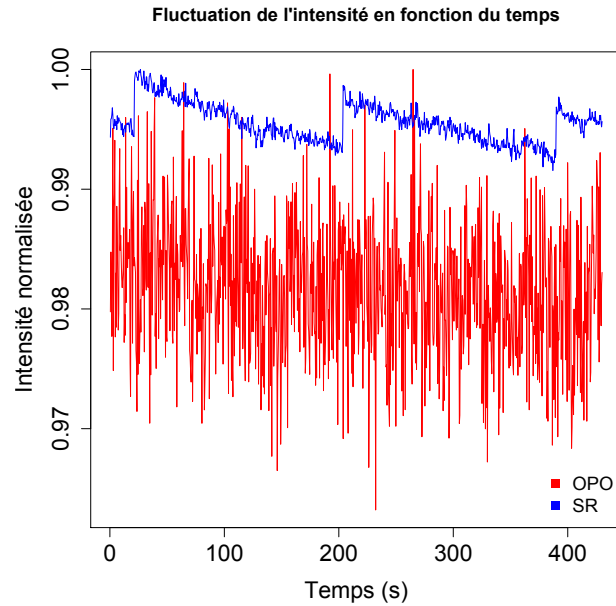


FIGURE 3.8 – Fluctuation de l'intensité moyenne des images de photoluminescence mesurée sur la lame d'acétate d'uranyle au cours du temps. Série de 1000 images de temps d'intégration 100 ms et normalisées à 1. Le temps de lecture de la caméra donne une résolution temporelle de 430 ms.

entre 0,5 et 0,9% et celle de la source OPO entre 8,2 et 9,1%. La variation de l'intensité de la source SR inférieure à 1% permet d'assurer une erreur inférieure à 1% lors de la comparaison des intensités d'émission de plusieurs images, en estimant que l'erreur principale est l'instabilité en intensité de la source. L'erreur serait 10 fois plus importante avec la source OPO. La correction de l'instabilité de la source implique la mise en place d'une voie optique de mesure du faisceau en temps réel au cours de la mesure. En revanche une analyse exploratoire ayant pour but de déterminer les gammes de luminescence d'un composé ne contraint pas à utiliser une source de grande stabilité tel le synchrotron, et une source de type OPO est suffisante.

3.2.2.2 Stabilité spatiale

Méthodologie

Les fluctuations spatiales des faisceaux SR et OPO sur le champ d'illumination sont mesurées en fonction du temps. Des profils d'intensité de la zone illuminée sont extraits à partir de plusieurs images collectées à une fréquence de 1 Hz. La stabilité spatiale du faisceau est estimée à partir de l'évolution temporelle du profil d'intensité $I(x, y)$ (figure 3.9). Les valeurs d'intensités sont intégrées sur 5 pixels (soit une zone de $1,6 \times 1,6 \mu\text{m}^2$) selon des axes horizontal et vertical de l'image.

3.2. Calibration radiométrique du dispositif expérimental initial

Temps total	$\frac{dI}{I_{\text{med}}}$	
	SR	OPO
86 s (200 images)	0,57%	8.2%
214 s (500 images)	0,72%	8.8%
428 s (1000 images)	0,85%	9.1%

TABLEAU 3.1 – Fluctuation temporelle des intensités moyennes des images prises avec les sources SR et OPO au cours du temps.

dI et I_{med} sont calculées pour les sources OPO et SR, intégrés sur trois temps, ~ 1 , 3 et 7 min, équivalent à un calcul à partir de 200, 500 et 1000 images respectivement. Pour le synchrotron, la décroissance exponentielle n'est pas corrigée et est dominante.

Résultats

Nous n'observons ni de décalage spatial horizontal ni vertical au cours du temps. Les profils sont donc spatialement alignés. Nous retrouvons également l'instabilité temporelle avec une fluctuation de l'intensité au cours du temps. À l'abscisse constante $x=128 \mu\text{m}$, les maxima des profils tracés à 2 s et à 17 s, correspondant aux profils extrêmes, ont une fluctuation de 11% en intensité pour la source OPO. Pour la source SR, nous calculons une variation de 0,59% entre les profils extrêmes, à 2 s et 5 s. Ces ordres de grandeurs d'instabilité temporelle sont cohérents avec ceux calculés au paragraphe précédent sur l'ensemble de l'image.

La source synchrotron est donc une source de lumière blanche stable en intensité, avec une fluctuation temporelle sur chaque pixel calculée entre 0,6 et 0,9%, en prenant en compte la ré-injection d'électrons dans l'anneau toutes les ~ 3 min dans nos mesures. Bien que la source OPO soit elle aussi stable spatialement, l'instabilité temporelle de l'ordre de 8 à 9% est 10 fois plus élevée que la source synchrotron, rendant son utilisation moins favorable à une analyse quantitative et reproductible.

3.2.3 Bilan photonique en excitation

Comme présenté au chapitre 1, l'intensité de photoluminescence dépend du flux incident et du rendement quantique de luminescence du matériau. Le flux de la source synchrotron en sortie du monochromateur d'excitation a été mesuré avec une photodiode (AXUV 100 ; IRD) reliée à un amplificateur (DLPCA-200 ; Laser Components, section 2.3.2, figure 2.8). Les mesures de flux ont montré que le flux intégré était inférieur à 10^{12} ph/s ($10 \mu\text{W}$) pour toute la gamme spectrale accessible. Ce flux est faible par rapport aux sources classiquement employées dans des dispositifs d'imagerie (entre le watt et la centaine de watt ; tableau 1.2, chapitre 1). Ceci est limitant pour détecter la luminescence de composés à faible rendement quantique. Le flux de la ligne DISCO peut être contrôlé en faisant varier la taille des fentes du monochromateur. Le flux d'excitation est mesuré à une longueur d'onde centrée à 275 nm en fonction de la taille des fentes (figure 3.10). Une augmentation des fentes

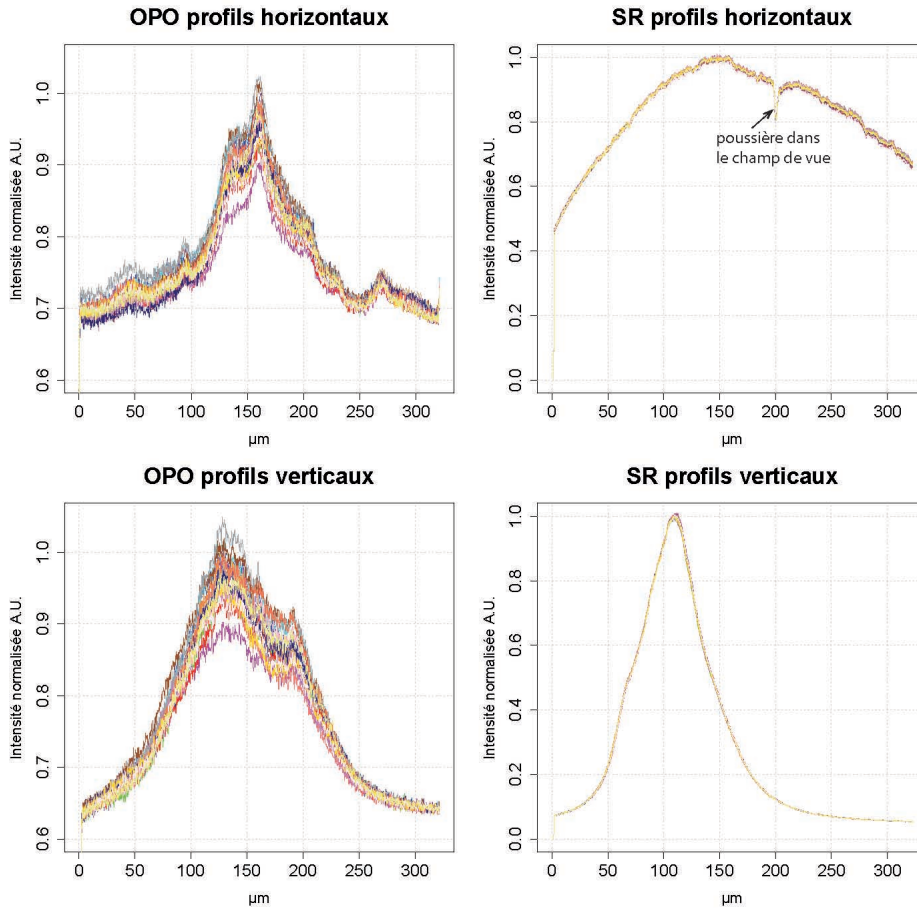


FIGURE 3.9 – Profils de la distribution spatiale d'intensité des faisceaux OPO et SR au cours du temps. 20 profils de l'intensité intégrée sur une zone de 5 pixels de large tracés en fonction du champs de vue de la caméra. Les profils sont tracés toutes les 1 s et sont normalisés par rapport au premier profil enregistré.

de 1 mm permet d'augmenter le flux d'environ 8.10^{11} ph/s ($6,1.10^{-8}$ W).

Une compensation du faible flux peut donc être réalisée en (i) ouvrant les fentes du monochromateur ; (ii) adaptant le temps d'intégration pour exploiter la dynamique de détection ; (iii) optimisant la sensibilité de détection de l'émission de luminescence. L'ouverture des fentes permet d'augmenter le flux d'excitation de manière linéaire. La résolution spectrale est également dégradée lorsque la taille des fentes augmente (section 2.3.2, la résolution spectrale augmente de 3 à 16 nm pour des fentes entre 0,1 et 0,5 mm). Pour les semi-conducteurs du corpus, la diminution de la résolution spectrale en excitation n'a pas d'influence notable sur les propriétés spectrales d'émission. Pour ces composés, il est donc envisageable d'ouvrir les fentes pour augmenter le flux incident.

Afin de diminuer les temps d'acquisition, une source plus intense serait un atout

3.2. Calibration radiométrique du dispositif expérimental initial

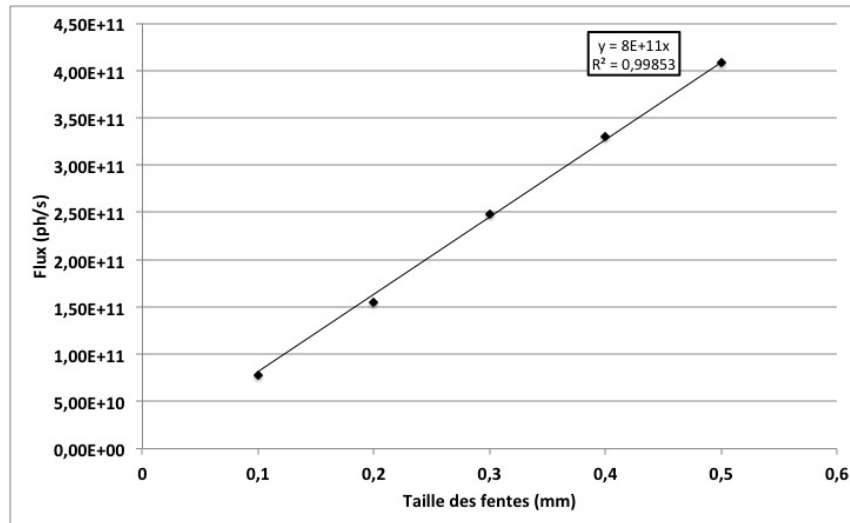


FIGURE 3.10 – Flux de la source synchrotron en fonction de la taille des fentes à l’excitation 275 nm mesuré en avril 2013. Le flux varie linéairement avec la largeur des fentes x comme $8 \cdot 10^{11} \times x$.

pour les matériaux qui ne photoblanchissent pas sous excitation UVC–UVB. Cependant, la dégradation de la photoluminescence par photoblanchiment peut se produire lors d’une exposition à une source intense. Ceci est notamment le cas pour de nombreux matériaux du patrimoine, composés par exemple de matière organique. Il faut donc un compromis entre le flux disponible et les dégâts d’irradiation provoqués par l’exposition aux UV à un flux supérieur au seuil de la dose limite provoquant une dégradation de l’échantillon (section 2.5.3).

3.2.4 Dynamique spatiale

Pour augmenter la dynamique spatiale des images collectées, nous avons augmenté la taille des champs de vue collectés avec une résolution spatiale limitée par la diffraction.

Choix des objectifs de microscopie

Sur le dispositif d’imagerie plein champ Télémós, deux objectifs sont utilisés. En comparant les images de pigments de ZnO prises avec les objectifs 100× et 40× (figure 3.11 a,b), il apparaît que :

1. la profondeur de champ avec l’objectif 40× est ~ 4 fois plus grande qu’avec le 100× (annexe D.1). La préparation des échantillons est impactée par la profondeur de champ. Le 40× sera privilégié pour des échantillons rugueux ayant des écarts de forme supérieurs à la profondeur de champ du 100× ;
2. la résolution spatiale selon le critère de Rayleigh est deux fois plus faible avec le 40×, d’ouverture numérique deux fois plus petite, et ce quelque soit la longueur d’onde. Nous observons sur les figures 3.11 c et d des grains moins

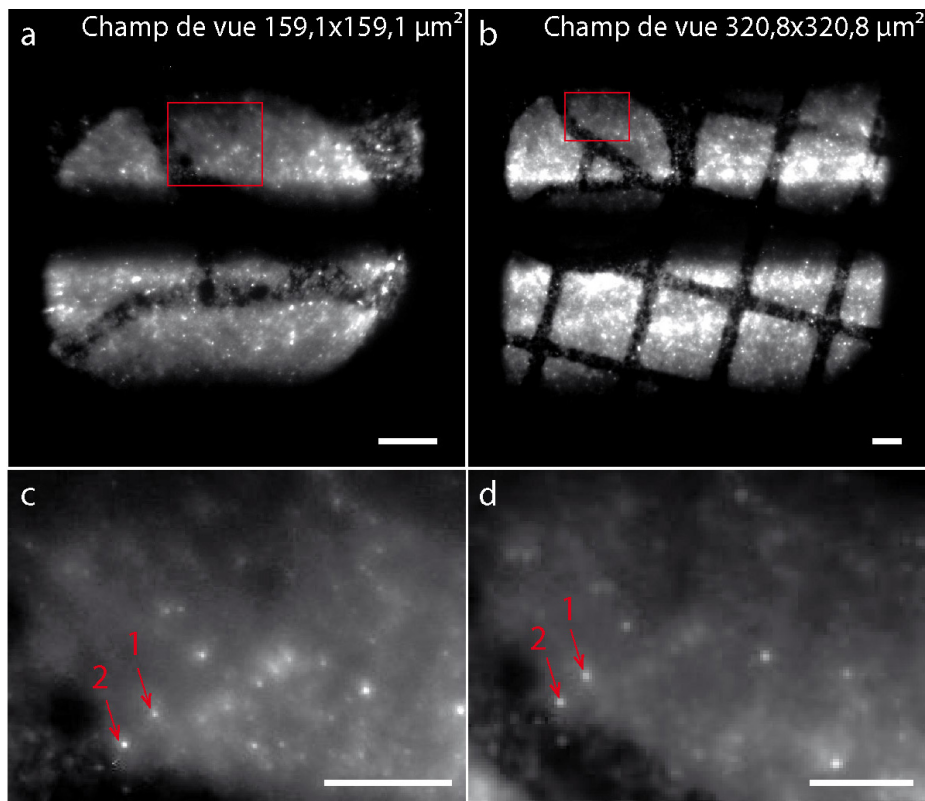


FIGURE 3.11 – Images de pigments semi-conducteur de ZnO sous excitation 275 nm et émission 380–420 nm avec un objectif 100× et un objectif 40×. Comparaison des champs de vue, résolutions et intensités collectées des objectifs Ultrafluar 40× et 100×. **a**, Objectif 100×. Barre d'échelle : 20 μm. **b**, Objectif 40×. Barre d'échelle : 20 μm. Sur les images a et b, la zone centrale des images a une intensité faible, résultant de la géométrie du faisceau présenté section 2.3. **c**, Objectif 100×, image agrandie de grains de pigments encadrée en rouge sur a. Barre d'échelle : 10 μm. **d**, Objectif 40×, image agrandie de grains de pigments encadrée en rouge sur b. Barre d'échelle : 10 μm. Les points 1 et 2 correspondent aux mêmes grains.

3.2. Calibration radiométrique du dispositif expérimental initial

bien définis au 40× (points 1 et 2). Un profil d'intensité du grain de pigment 1 a une largeur à mi-hauteur de 0,77 μm avec le 100×, et 1,25 μm avec le 40× ;

3. l'objectif 100× a un champ de vue de 159×159 μm^2 avec une taille de pixel projeté de 155 nm et l'objectif 40× a un champ de vue de 321×321 μm^2 avec une taille de pixel projeté de 313 nm. La dynamique spatiale telle que nous l'avons définie section 2.5.2 est de $\log_{10}\left(\sqrt{\frac{\Delta x \Delta y}{\delta x \delta y}}\right) = 3$ pour les deux objectifs, lorsque le champ de vue maximal de l'objectif peut être exploité. Comme nous l'avons présenté dans la section 2.3, le faisceau n'est pas homogène en intensité et il ne remplit pas la pupille de l'objectif. Ainsi, le champ de vue d'une image plein champ dans le plan focal de l'objectif est limité par la taille du faisceau SR et non par le champ du détecteur ;

Le champ de vue supérieur avec l'objectif 40× facilite la localisation des zones d'intérêt. Cet objectif sera donc privilégié pour étudier des échantillons pour lesquels cette localisation est complexe. L'objectif 100× sera privilégié pour étudier des échantillons pour lesquels la résolution spatiale doit être de l'ordre d'une centaine de nanomètre (section 2.5.1).

Mesure de la réponse percussionnelle du microscope.

La résolution spatiale effective a été mesurée sur le microscope Télémos avec l'objectif 100× à partir de la méthode du point lumineux³. Des billes de polystyrène de diamètre 175 nm (ThermoFisher Scientific), luminescentes à 440 nm sous excitation à 360 nm, forment un point source dont l'image par le microscope peut être approximée par une figure d'Airy. La PSF du système est mesurée pour estimer les résolutions spatiales latérale et axiale expérimentales, prenant en compte la diffraction et les aberrations géométriques (section 1.3.2.1).

Dans le plan focal de l'objectif, la distance entre le maximum de la PSF dans le plan xy et son premier minimum est égale à 282 nm, proche de la résolution théorique calculée selon le critère de Rayleigh (214,7 nm à une longueur d'onde de 440 nm, figure 3.12). La différence entre la valeur expérimentale et la valeur théorique est de l'ordre de 20%, ce qui peut s'expliquer par le choix de points source de diamètre équivalent à l'ordre de grandeur de la PSF théorique du système optique. En pratique, pour un système proche de la limite de diffraction, le diamètre des objets ponctuels doit être typiquement inférieur à 1/4 du diamètre de la tache d'Airy pour caractériser la PSF (ici, de l'ordre de 50 nm). Les images de PSF collectées successivement dans plusieurs plans z sont symétriques par rapport au plan focal. Cela indique l'absence d'aberrations sphériques significatives. La taille des pixels projetés avec l'objectif 40× (313 nm) est grande devant la dimension des billes, ce qui ne permet pas de réaliser une mesure de PSF.

Les images de photoluminescence collectées peuvent ainsi être corrigées de la fonction d'étalement du point théorique, proche de la valeur expérimentale, par déconvolution du signal $I_{\text{Image}}(x, y) = I_{\text{Objet}}(x, y) \otimes \text{PSF}(x, y)$. C'est ce que nous

3. Mesures expérimentales réalisées par F. Jamme, ligne DISCO.

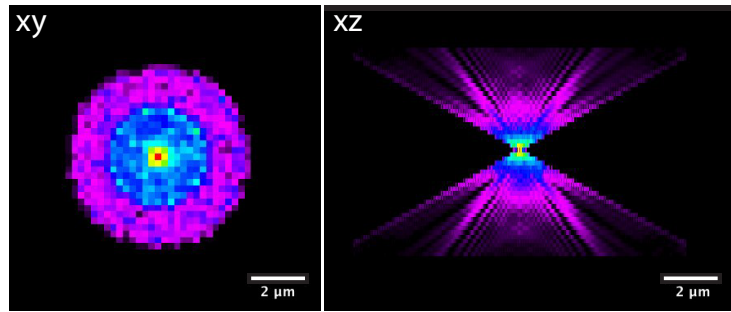


FIGURE 3.12 – PSF mesurée avec l'objectif 100× du microscope Télémós dans les plans xy et xz. Barres d'échelle : 2 µm.

ferons dans la suite pour corriger les images collectées sur le microscope Télémós avec l'objectif 100×.

Elargissement du champ de vue accessible.

Pour augmenter la dynamique spatiale du système telle que définie section 2.5.2, la platine XY du microscope Télémós (ASI, Eugene, OR, USA) a été motorisée⁴. Des champs de vue de taille millimétrique peuvent ainsi être atteints en collectant une mosaïque d'images plein champ (section 1.3, modalité d'acquisition (3)). Pour chaque position x et y de la platine, une image plein champ appelée *tuile* est collectée. Les tuiles qui constituent la mosaïque se superposent partiellement en chaque position. La dynamique spatiale accessible est augmentée d'un ordre de grandeur ($\log_{10}(\sqrt{\frac{\Delta x \Delta y}{\delta x \delta y}}) \approx 4$ avec le 100×) conduisant à des images megapixels.

Les mosaïques de tuiles sont collectées successivement pour chaque filtre, et en chaque point du champ : *collection spectrale* et *collection du champ* (section 3.2.2). Les tuiles qui constituent la mosaïque se superposent partiellement pour faciliter la reconstruction. Les tuiles collectées doivent être corrigées des aberrations de distorsion dans le champ pour superposer les tuiles adjacentes. Pour évaluer la distorsion, nous utilisons une lame en verre sodocalcique sur laquelle est gravée une grille dont les cellules ont une dimension de 50 µm (Thorlabs, ref R1L3S3P, Multi-frequency grid distortion target). La mesure de la distorsion optique n'a pas besoin d'être faite à chaque expérience synchrotron puisque la distorsion dépend de l'optique du système. La caractérisation est donc valable tant que la géométrie du système ne change pas. La mesure de la distorsion a été réalisée dans la configuration initiale du microscope Télémós, mais a été ré-actualisée suite aux nouveaux développements optiques qui seront détaillés dans la suite de ce chapitre.

La grille étudiée en réflexion dans le visible donne un repère de points, de pas connu, répartis uniformément sur le champ de vue. Pour évaluer la distorsion, une grille de points théoriques espacés de 50 µm, simulant l'image de la grille dans le cas d'un système dépourvu de distorsion, est créée et superposée à l'image expérimentale de la grille (Camera calibration toolbox, MATLAB®, figure 3.13). La grille

4. Motorisation de la platine réalisée par F. Jamme et M. Réfrégiers, ligne DISCO.

3.2. Calibration radiométrique du dispositif expérimental initial

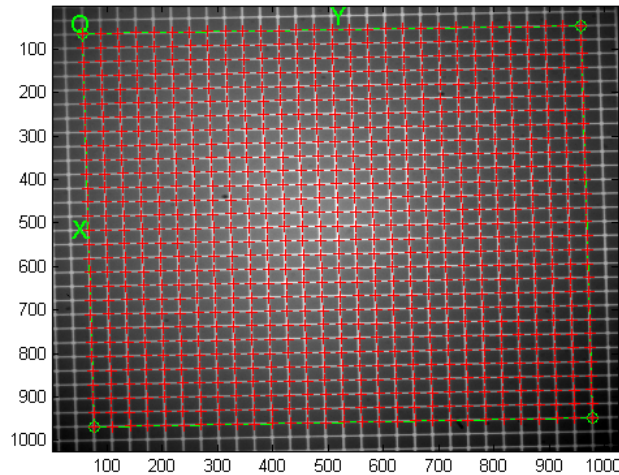


FIGURE 3.13 – Image d’une grille pour évaluer la distorsion optique du microscope Télémós. Image obtenue à l’objectif 40× et au filtre 571/72 nm sur laquelle une grille de pas 50 μm est superposée. Les images collectées avec les autres filtres ne sont pas présentées mais elles sont équivalentes à l’image présentée en exemple dans cette figure.

théorique se superpose aux intersections de la grille expérimentale collectée avec l’objectif 40× quelque soit la gamme spectrale de détection utilisée. Avec l’objectif 100×, il n’y a pas non plus de distorsion significative observée. Les filtres interférentiels n’induisent donc pas de distorsion de champ significative dans l’image plein champ finale.

3.2.5 Linéarité de détection

Nous présentons dans ce paragraphe l’étalonnage des paramètres définis dans la section 1.3.3 pour le détecteur PIXIS :1024BUV (Princeton Instrument), utilisé sur le microscope Télémós. Le fournisseur donne les spécifications suivantes :

- définition : 1024×1024 pixels de taille 13 μm .
- taux de remplissage : 100%.
- capacité des puits de potentiel : typ. 100 ke^- par pixel.
- dynamique : 16 bits (65536 niveaux).
- QE : courbe présentée en section 2.3.2.1.

Pour pouvoir comparer des images, il est nécessaire de les corriger de leurs temps d’intégration respectifs. Ceci est possible si l’intensité d’émission détectée augmente proportionnellement avec le temps d’intégration de la caméra (détection linéaire). Nous caractériserons ci-dessous la linéarité du détecteur pour obtenir une imagerie quantitative.

Chapitre 3. Optimiser la micro-imagerie de la ligne DISCO pour l'étude des matériaux anciens

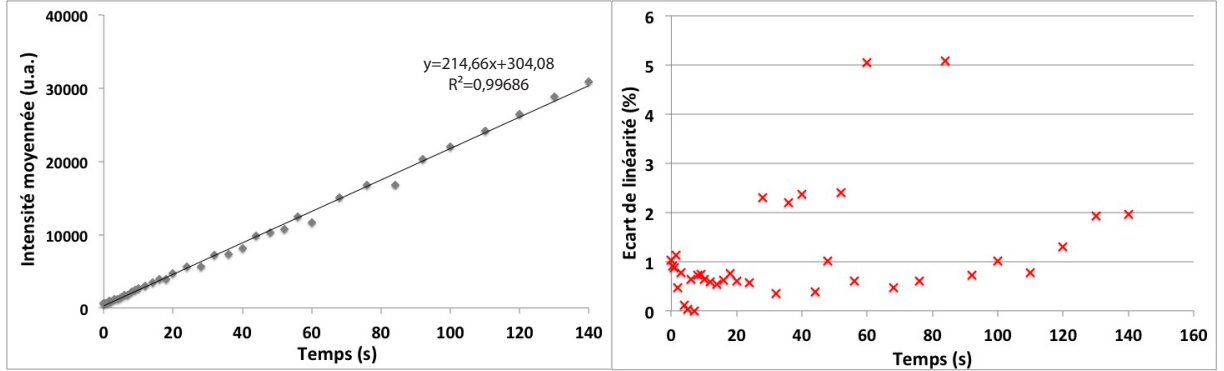


FIGURE 3.14 – Linéarité de la caméra PIXIS à la vitesse de lecture 2 MHz. a, Courbe de linéarité de la caméra mesurée. L'évolution de l'intensité moyennée sur une zone de l'image en fonction du temps d'intégration est estimée par la méthode des moindres carrés par une droite de coefficient de détermination $R^2=0,997$. b, Ecart de linéarité E_i tracé en fonction du temps i . Calcul effectué à partir de la formule exprimée équation 3.1.

Nous avons mis en place un protocole de mesure pour calculer la linéarité du détecteur à la vitesse de lecture de 2 MHz utilisée lors de nos expériences. Pour la mesure, nous avons utilisé le cristal de ZnO fabriqué au laboratoire GEMaC de luminescence homogène à une excitation UVC centrée à 275 nm, en collectant l'émission entre 600 et 650 nm (émission associée aux niveaux de défauts). Des images de temps d'intégration de 0 à 140 s sont enregistrées. L'intensité moyenne d'une zone de 132×79 pixels ($41,3 \times 24,7 \mu\text{m}^2$) est mesurée pour des images prises à différents temps d'intégration. Les images ne sont pas corrigées des bruits de détection. En traçant l'évolution de l'intensité moyenne de chaque image en fonction du temps d'intégration, nous observons une tendance linéaire (figure 3.14). Les écarts de linéarité peuvent être définis par la différence entre la grandeur mesurée et la droite de linéarité idéale. Les écarts entre les valeurs mesurées et les valeurs théoriques sont définis par $e_i = |y_{i,mesure} - y_{i,theorique}|$, avec y_i les valeurs d'intensité mesurées et calculées au temps i . L'écart de linéarité est défini par l'équation [Xie 2015] :

$$E_i = \left(\frac{e_i}{y_{mesure, max} - y_{mesure, min}} \right) \quad (3.1)$$

L'écart de linéarité de la caméra PIXIS peut être estimé par la valeur moyenne des écarts de linéarité en fonction du temps $E_{i,moy}$, avec une incertitude estimée par l'écart type σ_i du calcul des écarts de linéarité. Nous estimons pour la caméra : $E_{i,moy} \pm \sigma_i = 1,15 \pm 1,14\%$ à une vitesse de lecture de 2 MHz. Les caméras hautes performances ont des linéarités généralement inférieures à 1%. Plusieurs facteurs peuvent expliquer un écart de linéarité supérieur à 1% : une méthode de calcul de la linéarité du détecteur différente, un défaut de linéarité du cristal de ZnO, un défaut de sensibilité des pixels de la caméra, un défaut électronique ou mécanique

3.3. Optimisation de la chaîne optique du microscope

de l'obturateur du détecteur et un défaut de linéarité de la caméra. Un défaut de rendement quantique du ZnO est cependant peu probable puisque l'oxyde de zinc est un matériau stable qui ne photoblanchit pas sous excitation UVC. Des mesures approfondies devront être menées par le groupe *Détecteurs* au synchrotron SOLEIL pour évaluer les performances de la caméra et déterminer l'origine de l'écart de linéarité (incertitudes de mesure ou performances de la caméra).

3.2.6 Bilan

Cette étape de calibration nous a permis d'évaluer les performances du dispositif expérimental TélémOS. La stabilité temporelle de la source synchrotron a été estimée environ 10 fois plus stable qu'une source OPO accordable de l'UVC à l'IR lointain. Cette stabilité permet de collecter des cubes d'images multi-spectrales intercomparables (comparaison spectrale). Le flux disponible à partir de la source synchrotron est limité. L'intensité émise étant dépendante de l'intensité absorbée, la transmission de la chaîne de détection doit être augmentée dans le but de compenser le flux faible en excitation et de détecter la faible intensité des signaux émis. De plus, pour optimiser la comparaison de champ, la distribution en intensité du faisceau synchrotron doit être homogénéisée.

3.3 Optimisation de la chaîne optique du microscope

3.3.1 Homogénéisation du faisceau exciteur

Pour obtenir un rayonnement synchrotron UV/visible sur la ligne synchrotron DISCO, les hautes énergies du rayonnement synchrotron (gamme des rayons X), concentrées dans la partie centrale verticale du faisceau synchrotron doivent être filtrées. Un système de doigt froid [*cold finger*] de largeur 7,5 mm a été utilisé pour absorber un angle vertical de 1,5 mrad de la partie centrale du faisceau et ne conserver que le rayonnement de l'UVC au visible [Giuliani 2009]. L'utilisation de cet élément physique pour réaliser une sélection spectrale modifie la géométrie du faisceau. Celui-ci se compose alors de deux bandes symétriques de part et d'autre d'une zone de plus faible intensité (figure 3.15). Le faisceau en entrée n'est donc pas homogène en intensité et la distribution d'intensité dans le champ varie en fonction de la longueur d'onde d'excitation. Cette inhomogénéité en intensité est problématique pour l'intercomparaison quantitative d'images. Afin de corriger ce biais, plusieurs stratégies ont été développées.

3.3.1.1 Traitement d'image post-expériences

Le premier traitement que nous avons mis en place est une correction des images post-expériences. Une correction classique consiste à corriger la variation du flux d'excitation en collectant une image de l'illumination [*bright field*] pour chaque image de photoluminescence. L'intensité de chaque pixel de l'image de photoluminescence (I_{PL}) est divisée par l'intensité de chaque pixel de l'image de l'illumination (I_{BF}) à

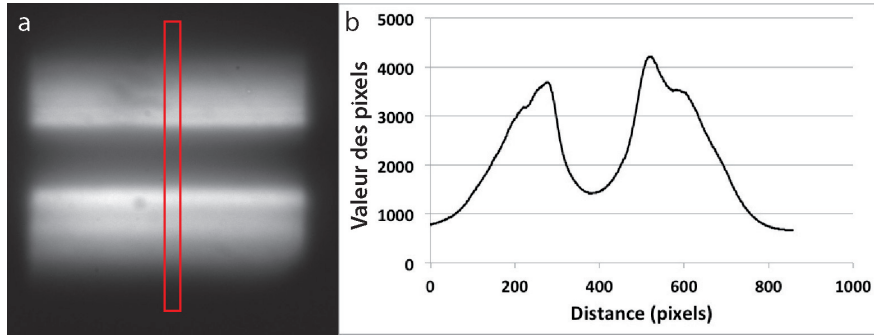


FIGURE 3.15 – Image du faisceau collectée en photoluminescence à partir d’une lame d’émission homogène d’acétate d’uranyle. **a**, Image avec l’objectif $\times 40$ à l’excitation 280 nm et à l’émission 525/20 nm d’une lame homogène d’acétate d’uranyle qui permet d’enregistrer la distribution spatiale d’intensité du faisceau. **b**, Profil vertical d’intensité moyennée sur 50 pixels horizontalement, au centre de l’image a (rectangle rouge). Entre la valeur des pixels de la bande centrale et celle du pixel d’intensité maximum il y a $\Delta I \approx 2700$ (dynamique équivalente de 11 bits).

la même excitation mais à un temps d’intégration différent t' adapté au rendement de photoluminescence du standard utilisé pour collecter I_{BF} . Une image de photoluminescence corrigée des fluctuations de la distribution de l’intensité incidente et des défauts d’homogénéité de la sensibilité des pixels de la caméra est obtenue.

$$I_{corr}(x, y, \lambda_{exc}, \lambda_{em}, \Delta t) = \frac{I_{PL}(x, y, \lambda_{exc}, \lambda_{em}, \Delta t)}{I_{BF}(x, y, \lambda_{exc}, \lambda_{em}, \Delta t')}$$

Dans notre cas, nous utiliserons la lame de référence d’acétate d’uranyle. Les filtres d’émission doivent être identiques entre les images de photoluminescence et d’illumination : (i) translation latérale du champ image (Δx) identique entre image de photoluminescence et image de l’illumination ; (ii) défauts de surface (rayures, poussières) corrigés et (iii) aberrations éventuelles introduites par le filtre modifiant la géométrie du champ identiques entre les deux images. Pour illustrer la correction de l’illumination, l’image d’un échantillon de pigments de blanc de zinc dans une grille de TEM (excitation 275 nm, émission 525/20 nm) est divisée par l’image de l’illumination du standard d’acétate d’uranyle (excitation 275 nm, émission 535/20 nm, figure 3.16). Sur l’image d’intensité I_{corr} , la partie centrale de l’image de photoluminescence pour laquelle l’intensité est proche du niveau du bruit a pu être partiellement récupérée. Cependant, dans cette zone centrale, le niveau de bruit est également augmenté par la correction de l’image d’illumination et le RSB de cette zone centrale est très dégradé par rapport à celui du reste de l’image.

Cette méthode de correction des images est donc d’une efficacité relative pour corriger les fluctuations de l’illumination. Elle est également très coûteuse en temps. Pour chaque image de photoluminescence collectée dans une gamme spectrale d’excitation et d’émission, une image d’illumination doit être collectée sur un échantillon

3.3. Optimisation de la chaîne optique du microscope

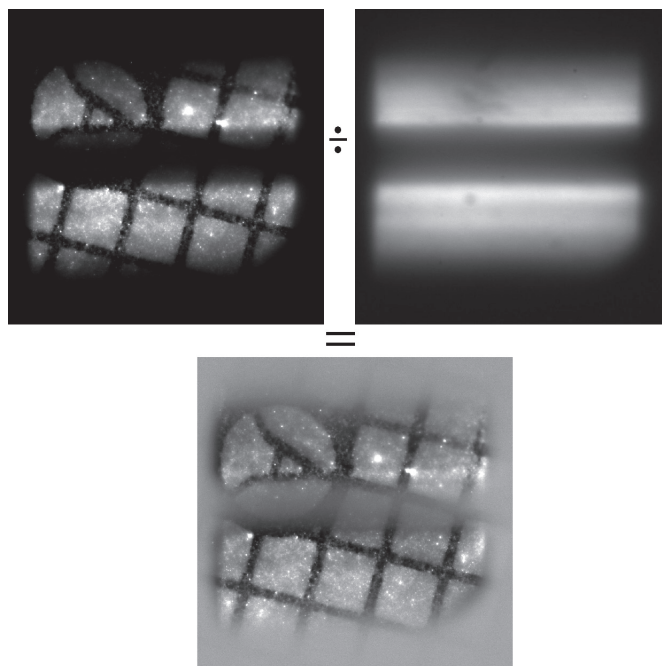


FIGURE 3.16 – Correction de l’illumination à partir de l’intensité incidente sur un standard. L’image de photoluminescence de pigments de blanc de zinc sous excitation à 275 nm et à l’émission 525/20 nm est divisée par l’image d’illumination collectée à la même excitation et à la même émission sur un standard plan d’acétate d’uranyle.

de référence, dans les mêmes gammes d’excitation et d’émission. Cela peut impliquer de devoir changer l’échantillon de référence pour corriger l’image de photoluminescence dans toute la gamme d’émission. Le temps disponible sur la ligne synchrotron étant limité il est préférable de mettre en place d’autres stratégies pour corriger les images de la distribution en intensité du faisceau synchrotron.

Pour s’abstenir de collecter l’image d’illumination, une correction par une modélisation numérique de profils d’intensité du faisceau synchrotron est testée. La distribution de l’intensité de la source synchrotron a des fluctuations dominantes selon une direction verticale. Nous allons modéliser un profil vertical du faisceau :

1. une image de photoluminescence d’un échantillon est collectée ;
2. un profil représentant les fluctuations d’intensité du faisceau synchrotron dans la direction verticale est formé à partir des médianes d’intensité de chaque ligne de l’image ;
3. les images de photoluminescence sont corrigées par ce profil médian (figure 3.17).

Le profil vertical réel du faisceau synchrotron est moyenné sur une largeur de 100 pixels et comparé au profil modélisé (figure 3.18). Le profil modélisé à partir de l’intensité de photoluminescence est proche du profil du faisceau expérimental. Les différences d’intensité sont au maximum de l’ordre de 20%. En comparant les

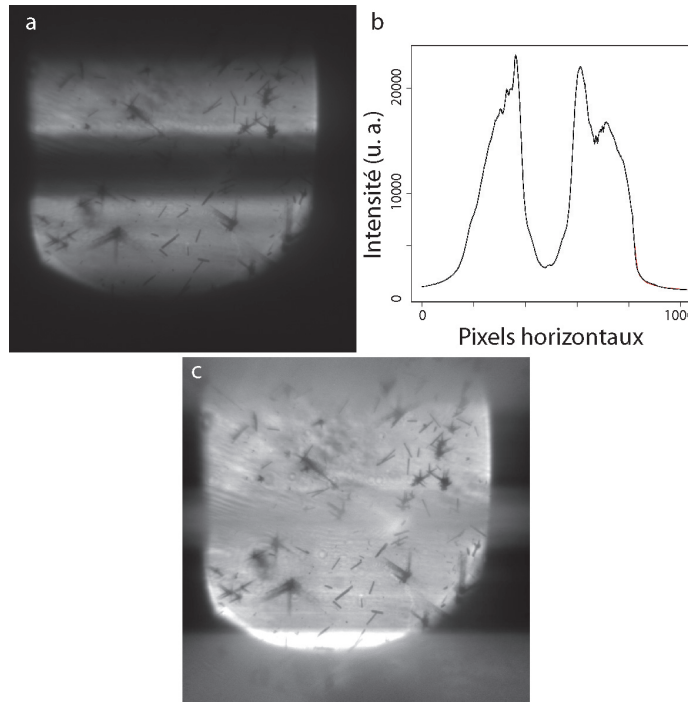


FIGURE 3.17 – Correction de l'illumination par modélisation numérique du profil d'intensité d'illumination. **a**, Image de nanofils de ZnO recouvert de GaAs et déposés sur un cristal de ZnO (excitation 275 nm, émission 500/20 nm). **b**, Profil constitué des médianes d'intensité de chaque ligne. **c**, Image corrigée par le profil b.

deux profils, nous montrons que la correction à partir d'un profil théorique permet une bonne estimation de la correction à partir d'un profil expérimental selon une direction verticale. Par cette correction, nous supposons que le profil horizontal est homogène. Cette approximation induit un biais dans la correction de l'intensité de photoluminescence.

Pour pouvoir calculer un profil théorique à partir des médianes de chaque ligne, l'échantillon doit présenter une luminescence continue sur l'ensemble du champ de vue de l'objectif. Ainsi, un échantillon composé de structures ponctuelles micrométriques ne permet pas d'extraire un profil. En pratique, cette méthode de correction sera peu employée et réservée à la correction d'image *a posteriori* des expériences lorsque l'image de l'illumination n'a pas pu être enregistrée.

3.3.1.2 Sélection d'une région d'intérêt

L'installation d'une platine motorisée (ASI, Eugene, OR, USA) sur le microscope Télémos a permis d'atteindre des zones d'analyse entre 10 et 100 fois plus importantes. Nous avons mis en place une méthodologie expérimentale simple pour s'affranchir de l'hétérogénéité de la distribution de l'intensité du faisceau s'appuyant sur la mise en place de la platine motorisée. De l'image plein champ de l'illumination,

3.3. Optimisation de la chaîne optique du microscope

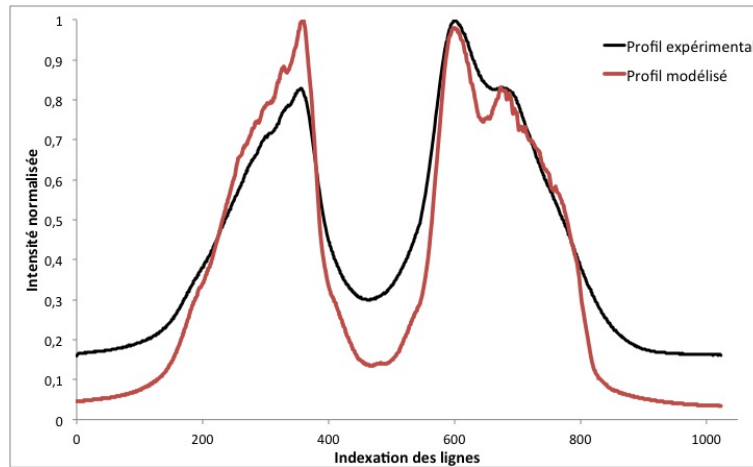


FIGURE 3.18 – Comparaison du profil réel expérimental du faisceau d'excitation, d'intensité moyennée sur 100 pixels, et du profil médian déduit à partir des images de photoluminescence.

nous définissons une région d'intérêt (ROI) estimée approximativement homogène en intensité. Cette ROI délimite la dimension des tuiles des mosaïques collectées.

Avec cette méthode, il faut trouver un compromis entre la taille de la ROI qui minimise le biais sur l'approximation d'homogénéité de l'intensité du faisceau, et le temps d'acquisition d'une image de champ de vue de quelques centaines de micromètres. Dans nos mesures, les régions d'intérêt ont été choisies avec une fluctuation de l'intensité de $\pm 20\%$ par rapport à une fluctuation de $\pm 65\%$ sur le champ d'illumination total. Cette ROI choisie correspond à un temps d'acquisition multiplié au minimum par 3,5 par rapport à une image plein champ.

3.3.1.3 Homogénéisation optique du faisceau synchrotron

Pour limiter les erreurs liées à la correction de l'image de l'illumination et pour diminuer le temps d'acquisition d'une mosaïque de grand champ de vue, un développement instrumental a été réalisé pour homogénéiser le faisceau. Ceci permettra également de réduire significativement la durée du traitement des données. Le travail de conception optique a été mis en place au cours de la troisième année de thèse. Dans ce travail, nous avons utilisé une matrice de micro-lentilles périodiques, pour homogénéiser la distribution d'intensité exciteuse dans le champ de vue analysé. [Voelkel 2008].

La première phase a été de positionner le microscope sur une table optique permettant un réglage fin du positionnement du statif du microscope par rapport au trajet optique. Le faisceau synchrotron est considéré collimaté en première approximation. Une cage optique est installée, colinéaire à l'axe optique et en amont du microscope. L'homogénéisation du faisceau est testée à partir d'une image de référence du standard d'acétate d'uranyle (figure 3.19). Toutes les mesures et tous les développements réalisés dans cette partie ont été faits en employant l'objectif

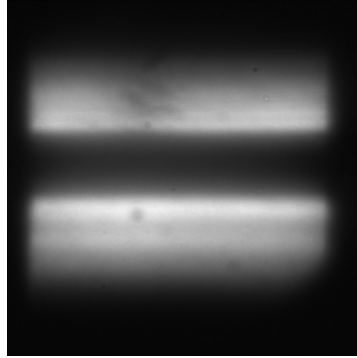


FIGURE 3.19 – Faisceau synchrotron avant homogénéisation optique à l'objectif 40× sous excitation à 275 nm.

Ultrafluar 40×, corrigé à l'infini. Afin de bénéficier du système d'homogénéisation du faisceau avec l'objectif 100×, il sera nécessaire d'introduire une lentille de tube ce qui permettra de considérer l'objectif conjugué à l'infini. Ce dernier point n'a pas été réalisé au cours de la thèse. La longueur d'onde d'excitation a été fixée à 275 nm, correspondant à la longueur d'onde de flux maximal du faisceau synchrotron. L'homogénéisation est cependant efficace quelque soit la longueur d'onde d'excitation choisie.

En entrée du microscope commercial, un bloc optique appelé épi-illuminateur est utilisé pour mettre en forme le faisceau d'excitation. Il est initialement composé de deux lentilles convergentes qui réduisent la taille du faisceau et assure sa collimation en amont du miroir dichroïque (figure 3.20) :

- La première lentille identifiée "coll" sur le schéma figure 3.20 collimate le faisceau incident.
- La lentille L2 est utilisée pour obtenir une taille de faisceau adaptée à la taille de la pupille de l'objectif (4,9 mm) et à la taille du champ objet de l'objectif (0,625 mm).

Un doublet L1 réalise ensuite la conjugaison du plan focal image de L2 avec le plan focal image de l'objectif.

L'épi-illuminateur a été modifié pour réaliser l'homogénéisation du faisceau. La lentille "coll" n'est pas utile dans notre cas car le faisceau synchrotron est considéré collimaté en première approximation à l'entrée du microscope. Cette lentille est donc retirée de l'épi-illuminateur du microscope. La lentille L2 sera remplacée par une lentille plano-convexe de focale 150 mm (lentille de Fourier désignée par FL dans la suite). Celle-ci sera placée en amont du statif du microscope. La position de FL est ajustée pour que le plan focal objet de L1 (point F, figure 3.20) coïncide avec le plan focal image de FL. Seul le doublet L1 est donc conservé.

Pour homogénéiser le faisceau, nous avons utilisé deux éléments optiques principaux :

- un élément optique matriciel composé de deux matrices de micro-lentilles identiques faisant office de sous-pupilles. Il est utilisé pour séparer le faisceau

3.3. Optimisation de la chaîne optique du microscope

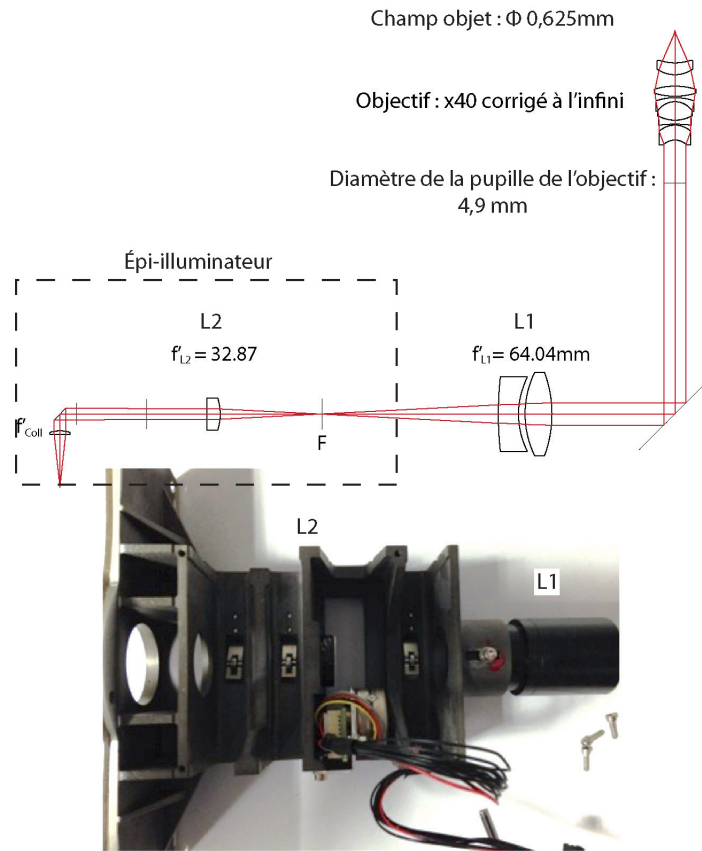


FIGURE 3.20 – Schéma optique du microscope Télémós avant homogénéisation et photographie de l'épi-illuminateur.

incident en plusieurs sources secondaires [*beamlets*]. Les matrices carrées de micro-lentilles sont composées de lentilles plano-convexes asphériques (SUSS MicroOptics, Suisse, tableau 3.2) ;

- un élément optique focalisant utilisé pour superposer la projection de chaque source secondaire dans le plan image.

Rayon de courbure	Focale	Pas des micro-lentilles	Dimension des matrices
2,2 mm	4,49 mm à 280 nm	300 μm	10×10 mm

TABLEAU 3.2 – Caractéristiques des matrices de micro-lentilles SUSS MicroOptics.

La combinaison de deux matrices de micro-lentilles est équivalente à une matrice de micro-lentilles de distance focale du système total donnée par la formule de

Chapitre 3. Optimiser la micro-imagerie de la ligne DISCO pour l'étude des matériaux anciens

Gullstrand dans l'air :

$$\frac{1}{f_{\mu lens}} = \frac{1}{f_{LA1}} + \frac{1}{f_{LA2}} - \frac{a_{12}}{f_{LA1} \cdot f_{LA2}} \quad (3.2)$$

où a_{12} est la distance entre les deux matrices de lentilles, f_{LA1} et f_{LA2} les distances focales des micro-lentilles 1 et 2, et $f_{\mu lens}$ la distance focale du système composé des micro-lentilles 1 et 2. Dans notre configuration optique, les deux matrices de micro-lentilles sont identiques, donc $f'_{LA1} = f'_{LA2} = f'_{LA} = 4,49$ mm. La deuxième matrice de micro-lentille agit comme une lentille de champ (figure 3.21).

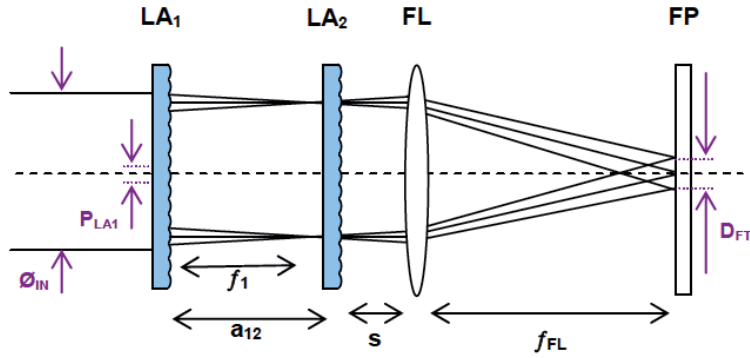


FIGURE 3.21 – Exemple du schéma optique d'un homogénéiseur. Dans notre système optique nous allons faire coïncider le plan FP avec le point F de la figure précédente. Schéma extrait de Voelkel *et al.* [Voelkel 2008].

Le faisceau synchrotron incident est un faisceau collimaté. Chaque micro-lentille de la première matrice focalise donc le faisceau au point focal des micro-lentilles. La taille du champ image D_{FT} dans le plan de Fourier (FP) dépend de la focale $f_{\mu lens}$ des micro-lentilles et de la focale de la lentille de Fourier selon l'équation 3.3 :

$$D_{FT} = P_{LA} \cdot \frac{f_{LF}}{f_{\mu lens}} \quad (3.3)$$

avec P_{LA} la dimension d'une micro-lentille (le pas de la matrice). L'équation est définie à partir des formules de grandissement. En utilisant l'équation 3.2, la dimension du champ homogène au point F est donnée par l'équation 3.4 :

$$D_{FT} = P_{LA} \frac{f'_{LF}}{(f'_{LA})^2} (2f_{LA} - a_{12}) \quad (3.4)$$

La taille du champ dépend directement de l'espacement (a_{12}) entre les deux matrices, compris entre f'_{LA} et $2f'_{LA}$. L'utilisation de deux matrices de micro-lentilles au lieu d'une seule permet de modifier la taille du champ D_{FT} en modifiant l'espacement entre les deux matrices de micro-lentilles. La taille du champ pourra ainsi être adaptée à l'utilisation d'objectifs de grandissement variable.

3.3. Optimisation de la chaîne optique du microscope

f_{LF}	a_{12}	D_{FT}
150 mm	$4,5 \pm 0,5$ mm	$9,2 \pm 1,9$ mm

TABLEAU 3.3 – Récapitulatif des grandeurs calculées dans le dispositif d’homogénéiseur.

Les points images formés par la première matrice de micro-lentille appelée M_A seront des objets à une distance inférieure à f'_{LA} du sommet des micro-lentilles de la deuxième matrice appelée M_B . Les images par M_B des points sources secondaires créés par M_A sont virtuelles. Le faisceau en sortie de chaque micro-lentille de M_B est donc divergent. L’ensemble des faisceaux images de M_B forme un faisceau collimaté pour la lentille FL, de champ égal à la dimension des micro-lentilles éclairées. La lentille FL focalise les images des sources secondaires formées par M_B dans le plan focal image FP. La superposition des images des sources secondaires aboutit à l’homogénéisation du faisceau.

Dans la réalisation du montage optique de l’homogénéiseur, nous choisissons $a_{12} = f'_{LA} \sim 4,5$ mm. Cet espacement a été choisi pour réduire la dimension des sources secondaires générés par M_A au niveau de M_B . Les sources secondaires doivent être de dimension inférieure au pas des lentilles de M_B (300 μm). Si cette condition n’est pas respectée, un débordement du signal sur les micro-lentilles adjacentes est à l’origine d’une perte de flux. Ce débordement se visualise par l’apparition d’images multiples dans le plan de Fourier. En choisissant $a_{12} = f'_{LA}$, le plan focal image des premières micro-lentilles est localisé sur la deuxième matrice, plan où la dimension des faisceaux est minimale. Dans le cas de la source synchrotron de flux faible, la focalisation directe du faisceau sur M_B ne sera pas à l’origine d’une dégradation des micro-lentilles due à un faisceau intense.

La lentille de Fourier est une lentille sphérique de distance focale 150 mm (distance focale arrière 147,82 mm). Une distance de 81 mm sépare le point F, de l’entrée du statif de microscope (figure 3.20). Entre le sommet de la lentille de Fourier placée en amont du statif de microscope, la distance doit être de ~ 67 mm. Le rail mécanique gradué de la cage optique nous permettra de positionner les éléments optiques avec une précision de 1 mm. M_B est placée la plus proche possible de la lentille de Fourier pour limiter la divergence du faisceau en sortie des micro-lentilles et donc limiter la taille du faisceau en amont de la lentille de Fourier. Avec ces paramètres, le champ D_{FT} est calculé égal à **9,2 mm** au point F, point conjugué du plan focal image de l’objectif (équation 3.4). L’incertitude sur l’espacement entre les deux matrices de micro-lentilles a_{12} est grande à cause des montures qui ne permettent pas actuellement une translation axiale des micro-lentilles de l’ordre du centième de millimètre. Nous estimons l’incertitude sur la valeur expérimentale de a_{12} à $\pm 0,5$ mm, définie par le rail mécanique de la cage optique gradué à 0,5 mm et utilisé pour positionner les montures l’une par rapport à l’autre. L’incertitude sur la taille du champ D_{FT} est donc de $\pm 1,9$ mm (tableau 3.3).

Le facteur de grandissement entre le plan focal de l’objectif et le point F est donné par le fournisseur Zeiss égal à $0,39 \times M_{\text{obj}}$, avec M_{obj} le grandissement de

Chapitre 3. Optimiser la micro-imagerie de la ligne DISCO pour l'étude des matériaux anciens

l'objectif. La dimension du champ illuminé avec l'objectif 40× dans le plan focal image de l'objectif est calculée égale à $\frac{D_{FT}}{0,39 \times 40} = 0,59 \text{ mm} \pm 0,12$. Le champ de vue de l'objectif 40× donné par le fournisseur est égal à 0,625 mm dans le plan focal image, équivalent à une taille du champ en F de 9,75 mm maximum. Dans notre montage, nous avons calculé un champ de vue de $9,2 \pm 1,9$ mm. L'intervalle comprend la valeur théorique limite, néanmoins l'incertitude doit être réduite pour respecter la taille du champ de vue de l'objectif. Pour cela, des montures mécaniques adaptées à un positionnement précis des matrices de micro-lentilles au centième de millimètre devront être fabriquées.

La configuration de M_A et M_B couplées à la lentille de Fourier décrite ci-dessus, mène à la suppression de la géométrie du faisceau synchrotron sous forme de deux bandes disjointes. Cependant, une structure périodique dans le plan focal image de l'objectif est observée (figure 3.22). En effet, le faisceau synchrotron étant une source

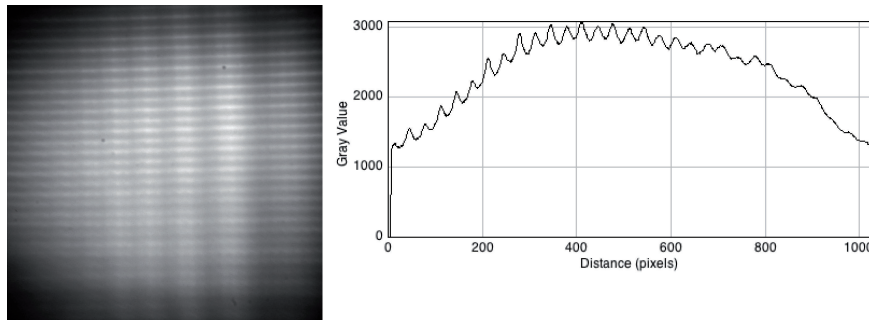


FIGURE 3.22 – Image du faisceau synchrotron avec l'utilisation de micro-lentilles. Image plein champ du faisceau et profil d'intensité moyen sur une largeur de 30 pixels.

cohérente, les sources secondaires créées par le réseau de micro-lentilles peuvent interférer pour former une figure d'interférence dans le plan de Fourier. Une méthode pour supprimer le motif d'interférence est l'utilisation d'un diffuseur rotatif placé en amont de l'homogénéiseur. Ce diffuseur rotatif, composé d'une lame de verre dont la surface présente une distribution de rugosité disposé aléatoirement sur la surface (figure 3.23), supprime la cohérence spatiale de la source. L'utilisation du diffuseur rotatif impose l'ajout d'un système de télescope pour réduire la taille du faisceau synchrotron rectangulaire, de dimension diagonale 11 mm. Le flux est ainsi transmis sans perte à travers la monture du diffuseur de diamètre 6 mm (figure 3.23). De plus, en sortie du télescope, la dimension du faisceau doit être inférieure à la taille de la matrice de micro-lentilles de 10×10 mm pour illuminer le maximum de micro-lentilles sans perdre de flux. Pour améliorer l'homogénéisation, il faut maximiser le nombre de micro-lentilles éclairées, et donc le nombre de sources secondaires superposées dans le plan d'homogénéisation. Le télescope choisi est donc composé de deux lentilles plano-convexes de focale 35,1 mm et 30,1 mm. Il permet d'obtenir une taille de faisceau de $\frac{30,1}{35,1} \times 11 = 9,4 \text{ mm}$, adapté à la taille de la matrice de micro-lentilles. Le diffuseur rotatif induit une divergence du faisceau de 1° (0,02 rad), faible

3.3. Optimisation de la chaîne optique du microscope

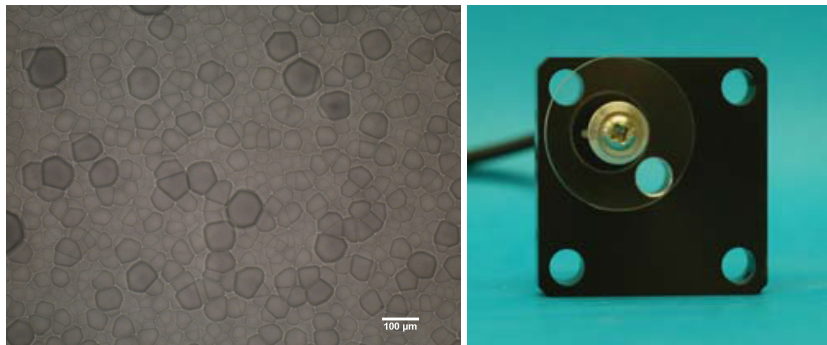


FIGURE 3.23 – Image de microscopie optique visible du diffuseur rotatif à l’objectif 10× et photographie du diffuseur. Barre d’échelle : 100μm.

devant l’ouverture numérique effective de l’illumination dans le système de télescope (demi-angle de divergence de 0,157 rad). La divergence induite par le diffuseur peut donc être négligée dans les calculs.

Le montage final de l’homogénéiseur est donc composé d’un système de télescope avec un diffuseur rotatif et de deux matrices de micro-lentilles couplées à une lentille de Fourier en amont du microscope (figure 3.24). En optimisant le positionnement de chaque élément présenté sur la figure 3.24, le champ d’illumination obtenu est homogène en intensité. Le champ de vue n’est cependant pas complètement illuminé (figure 3.25).

Le flux intégré sur la surface illuminée correspond à une perte de 34% par rapport au flux intégré avant homogénéisation. La perte de flux peut s’expliquer par la présence d’images multiples au niveau du plan de Fourier dans notre montage. Ces images multiples peuvent avoir pour origine un décalage latéral volontaire des matrices pour corriger un défaut d’alignement du faisceau synchrotron par rapport à l’axe optique. Une partie de ces images multiples est probablement ensuite coupée par la pupille du système.

3.3.2 Optimisation de la détection

3.3.2.1 Optimisation du flux détecté par modification de la détection multi-spectrale

Le RSB est défini par le rapport entre le signal utile et la variance du bruit de détection. Pour améliorer le RSB d’une image, le flux de photons détecté doit donc être maximal avec un bruit minimal. Comme nous le décrivons dans ce chapitre, le flux de la source synchrotron est faible par rapport aux sources usuelles (section 1.3.1). Pour maximiser le flux de photons détecté, il faut donc optimiser la sensibilité de détection. L’optimisation de la détection de faibles signaux émis dans des bandes spectrales distinctes peut être réalisée par le choix d’une détection multi-spectrale. Comme évoqué dans le chapitre 1, la différence entre détection multi-spectrale et hyper-spectrale est liée à la segmentation réalisée sur la gamme spectrale d’analyse

Chapitre 3. Optimiser la micro-imagerie de la ligne DISCO pour l'étude des matériaux anciens

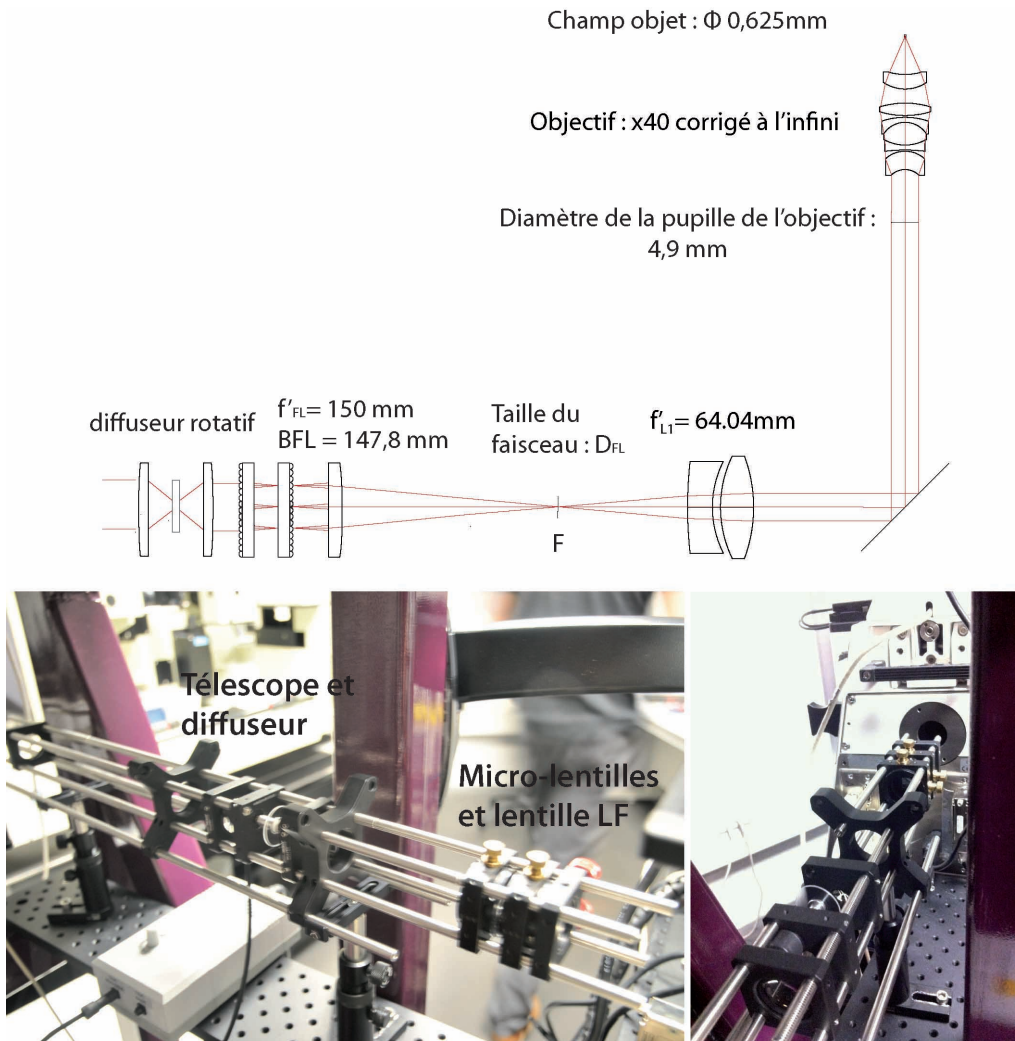


FIGURE 3.24 – Schéma du tracé de rayons et photographie du microscope Télémos avec l'homogénéisation. BFL : *Back Focal Length*, distance focale arrière.

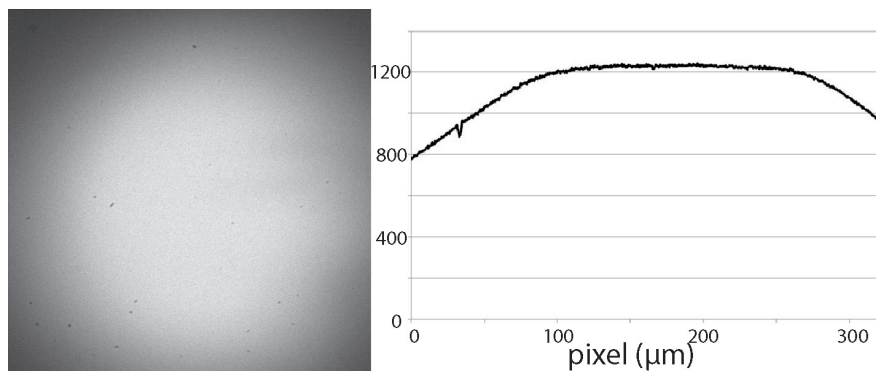


FIGURE 3.25 – Image du profil du faisceau synchrotron après homogénéisation.

3.3. Optimisation de la chaîne optique du microscope

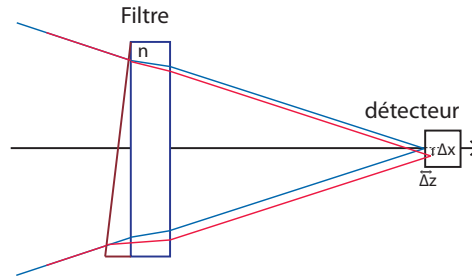


FIGURE 3.26 – Représentation schématique du décalage en x et z lié au non parallélisme des faces du filtre. Le non parallélisme des faces provoque une déviation du faisceau incident. La déviation dépend de l'angle d'incidence, de l'indice de réfraction du filtre, de l'épaisseur du filtre et de l'angle entre les faces du filtre.

(une dizaine de bandes dans le cas d'une analyse multi-spectrale, de l'ordre de la centaine de bandes dans le cas d'une analyse hyper-spectrale, section 1.3.2.2). Le choix entre une analyse multi- et hyper-spectrale est gouverné par un compromis entre la résolution spectrale de détection, et le flux détecté par bande spectrale. Nous avons favorisé une détection multi-spectrale avec l'utilisation de filtres interférentiels de largeur spectrale pouvant atteindre plusieurs dizaines de nanomètres.

La configuration opto-mécanique initiale de Télémios possédait 28 filtres interférentiels couvrant une gamme spectrale de 298 à 940 nm (Omega Filters). La transmission des filtres était au maximum égale à 60% dans toute la gamme visible et à 80% dans le proche IR. Un défaut de parallélisme de ces filtres provoquait une déflexion des faisceaux d'émission dans les différentes bandes spectrales à l'origine d'un décalage latéral Δx de la focalisation (figure 3.26). Nous avons par conséquent observé un décalage en pixel entre les différentes images prises avec différents filtres. Pour minimiser ce décalage, il est nécessaire de *mettre en registre*, c'est-à-dire aligner spatialement les images dans plusieurs bandes spectrales. Dans le cas d'échantillons hétérogènes spectralement et spatialement tels que ceux qui composent notre corpus d'étude, il est compliqué d'estimer le décalage en pixels des images pour les mettre efficacement en registre. L'insertion d'un filtre à face parallèle sur le trajet du faisceau provoque également un décalage axial $\Delta z = e \frac{n-1}{n}$ dans l'approximation paraxiale, fonction de l'épaisseur e du filtre et de l'indice de réfraction n .

Nous avons sélectionné 12 filtres interférentiels (BrightLine, Semrock) optimisés pour garantir une transmission supérieure à 90% sur toute gamme spectrale de transmission. Les filtres choisis couvrent une gamme spectrale entre 370 et 1020 nm de sorte que toute la gamme UV/visible soit couverte continûment. La transmission de ces filtres a été mesurée avec un spectromètre en transmission sous incidence normale (figure 3.27). Le changement de filtres a permis un gain de l'intensité de détection d'environ 30%. Par la suite, nous travaillerons à partir des transmissions réelles mesurées. De plus, le procédé de fabrication des nouveaux filtres par pulvérisation ionique de couches minces permet d'assurer le parallélisme des faces du

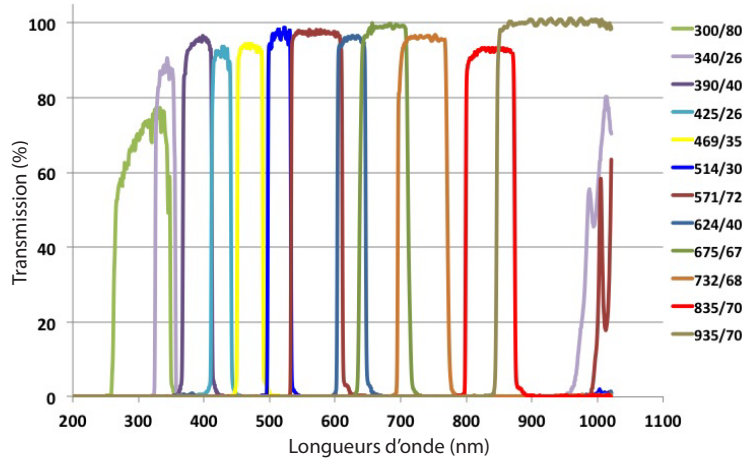


FIGURE 3.27 – Transmission des filtres Semrock BrightLine.

filtre. Grâce au choix des nouveaux filtres, nous améliorons l'exploitation des images multi-spectrales collectées par l'alignement au pixel près des images collectées dans plusieurs bandes spectrales (figure 3.28).

3.3.2.2 Optimisation du flux détecté par modification de la chaîne optique

La transmission des optiques doit également être optimisée pour détecter efficacement le signal de photoluminescence dans une gamme spectrale la plus étendue possible. Il faut en outre noter que la sensibilité du détecteur est un paramètre fixé qui influence également l'efficacité de détection.

Les lentilles du trajet optique de l'excitation avaient été remplacées par des optiques en quartz lors de l'achat du microscope pour améliorer la transmission du flux synchrotron jusque dans l'UVC. Les lentilles de l'homogénéiseur sont également des optiques en quartz. En revanche sur le trajet de la détection, un cube défecteur en verre est utilisé après la lentille de transfert pour défléchir le faisceau à 90° vers la caméra. Nous avons remplacé ce cube défecteur par un miroir à revêtement aluminium à 45° pour réduire l'absorption dans l'UV (réflexion supérieure à 80% jusqu'à 250 nm, figure 3.29). Ce cube utilisé pour défléchir le faisceau sera désigné par MZ et le miroir Thorlabs à 45° par MD par la suite. Pour tester l'impact du changement de réflecteur, un échantillon biologique composé de tryptophane, composé organique luminescent dans l'UVA sous une excitation UVC, est imagé en utilisant successivement le cube en verre et le miroir. L'excitation est fixée à 280 nm et l'émission est filtrée par un filtre interférentiel 340/26 nm. Le temps d'intégration est fixé à 2 s. Pour l'illumination, le système d'homogénéisation est utilisé avec le diffuseur rotatif, mais sans le télescope qui n'était pas encore réalisé (figure 3.30).

Entre la mesure réalisée avec MZ et celle avec MD, nous calculons un gain de 1,9% seulement en intensité intégrée sur l'image. Ce faible gain nous a permis

3.3. Optimisation de la chaîne optique du microscope

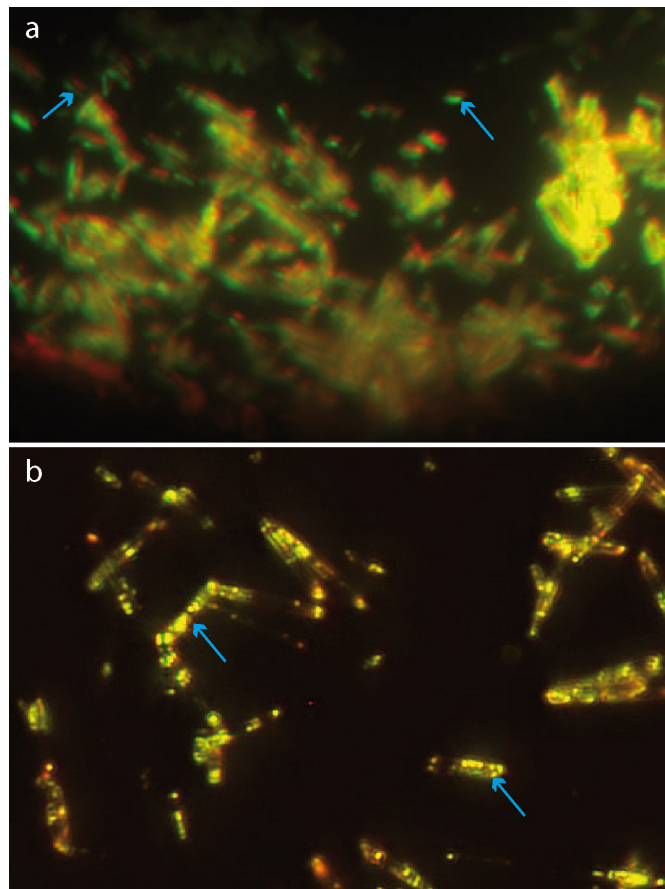


FIGURE 3.28 – Décalage x et y d’une image fausse couleur. Images fausse couleur de nanofils de ZnO **a**, filtres Omega Filters définis par la longueur d’onde centrale et la largeur spectrale : 900/40nm (rouge) et 770/20nm (vert). Les flèches montrent les décalages latéraux Δx entre les deux images. **b**, filtres Semrock à 935/170nm et 732/68nm. Les flèches montrent l’absence de décalage latéral Δx entre les deux images.

de constater que la lentille de transfert focalisant le faisceau issu de l’objectif sur le détecteur était un triplet achromatique avec une transmission inférieure à 50% pour des longueurs d’onde inférieures à 340 nm (figure 3.31). Pour augmenter le flux collecté, la lentille de transfert est remplacée par une lentille plan-convexe en quartz (Eksma, $f'=400$ mm) qui n’est pas corrigée des aberrations chromatiques dans un premier temps en raison des coûts des optiques achromatiques sur une gamme UVB/visible. Le remplacement de la lentille d’origine permet de collecter des images dans l’UV avec un flux significativement amélioré. La transmission à 340 nm est 1,9 fois plus importante avec la lentille en quartz (figure 3.31). Le triplet achromatique sera désigné par LZ et la lentille en quartz par LD dans la suite.

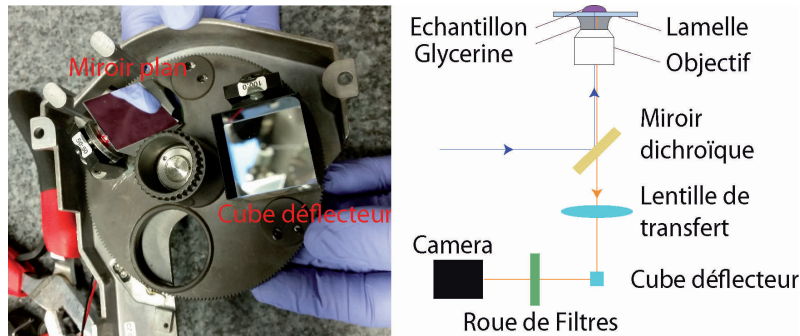


FIGURE 3.29 – Photographie de la tourelle de réflecteurs en détection et schéma du microscope Télémós.

3.3.2.3 Optimisation de la résolution spatiale : critère de Shannon–Nyquist

Pour respecter le critère de Shannon–Nyquist (section 1.3.2.1), la taille maximale des pixels projetés doit être inférieure ou égale à la moitié de la résolution optique du système. Sur le microscope optique Télémós avec l'objectif 40× (ON=0,6) cela signifie que la taille des pixels projetés doit être inférieure à 203 nm à $\lambda=400$ nm. Avec l'objectif 40× et la caméra PIXIS :1024BUV de taille de pixels 13 μm , la taille de pixel projeté est de 282 nm. Le critère de Shannon–Nyquist est presque atteint. La taille des pixels de la caméra étant fixée, pour respecter exactement le critère, il faut diminuer la taille de pixels projetés en modifiant le facteur de grandissement. Pour cela, en augmentant la valeur de la focale de la lentille par un facteur 2, la taille de pixel projeté sera divisée par 2. La lentille LD est donc choisie avec une distance focale deux fois plus grande que LZ.

Pour évaluer le gain obtenu sur la résolution spatiale en remplaçant la lentille de transfert, deux images ont été collectées dans des conditions expérimentales identiques où seule la lentille de transfert a été remplacée (objectif 40×, temps d'intégration 4 s, miroir MD, figure 3.32). Pour l'image enregistrée avec la lentille LZ, la taille de pixel projeté est 282 nm. En changeant la lentille pour utiliser LD de focale 400 mm, la taille de pixel projeté diminue et est égale à 134 nm, respectant ainsi le critère de Shannon–Nyquist. Pour compenser l'augmentation de la focale de la lentille de transfert, la conjugaison de l'objectif a dû être modifiée. L'image avec la lentille LD n'a ainsi pas été collectée dans les conditions optimales de correction des aberrations sphériques de l'objectif. Dans la suite, il faudra modifier le dispositif pour intégrer une monture mécanique de la caméra permettant de positionner facilement la caméra deux fois plus loin de la sortie du microscope.

L'objectif 40× est corrigé à l'infini et de focale 4,11 mm. La taille théorique d'un pixel projeté dans une configuration infini-foyer est définie avec LZ par $\frac{f'_{obj}}{f'_{LT}} \times \text{taille pixel} = \frac{4,11}{200} \times 0,013 = 267$ nm avec f'_{LT} la focale de la lentille de transfert et f'_{obj} celle de l'objectif. La valeur expérimentale mesurée est différente de la valeur théorique de 15 nm, soit une différence de 5,6% par rapport à la valeur théorique. La

3.3. Optimisation de la chaîne optique du microscope

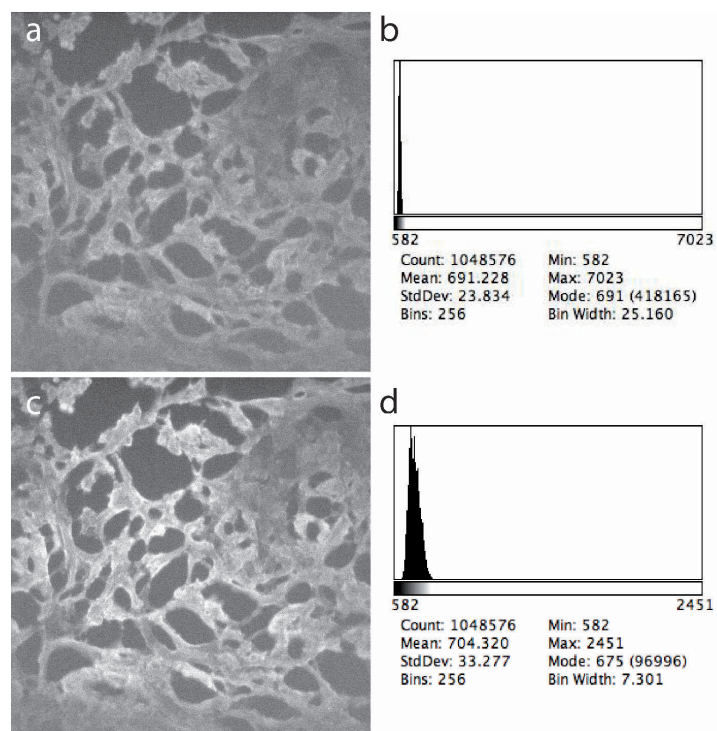


FIGURE 3.30 – Gain d'intensité en remplaçant le cube défecteur en verre par un miroir plan. **a**, Image obtenue avec le cube défecteur en verre (MZ). **b**, Histogramme de l'image **a**. **c**, Miroir plan (MD). **d**, Histogramme de l'image **c**. Les valeurs de seuil sont identiques pour les deux images.

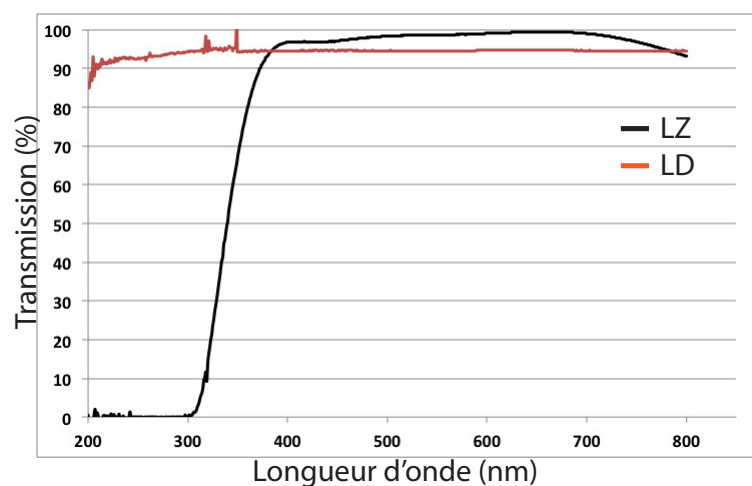


FIGURE 3.31 – Optimisation du flux détecté dans l'UVA en remplaçant le triplet en verre par la lentille en quartz. LZ : triplet en verre du microscope Zeiss d'origine. LD : lentille en quartz plan-convexe.

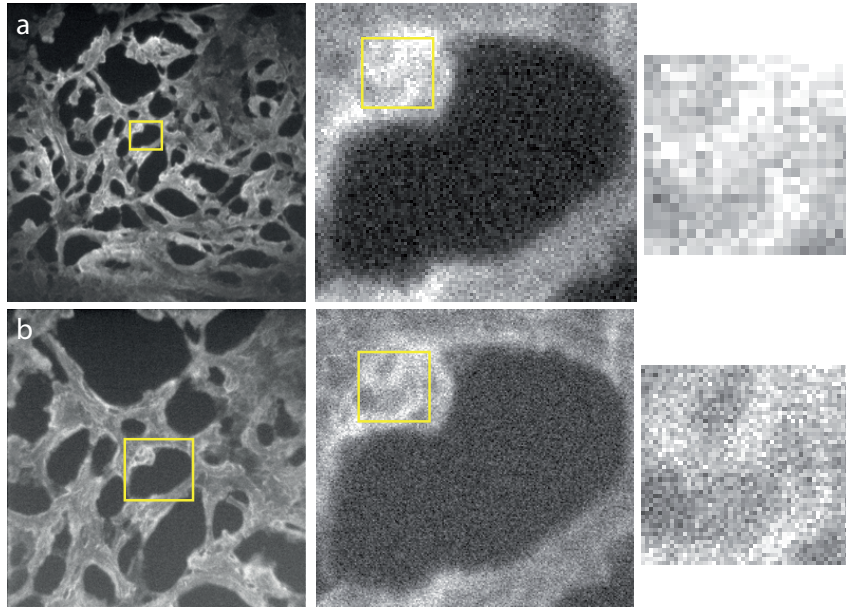


FIGURE 3.32 – Optimisation de la résolution spatiale en remplaçant la lentille de transfert. **a**, LZ : triplet en verre du microscope Zeiss d'origine. **b**, LD : lentille en quartz plan-convexe. La focale de LD étant deux fois plus grande, la taille de pixel projeté est diminuée et donc la taille du champ de vue de l'échantillon est également diminuée.

différence est liée à l'encombrement de la roue de filtres en amont de la caméra qui impose de déporter le plan du capteur de la CCD par rapport à la position optimale pour respecter la conjugaison de l'objectif $40\times$ (figure 3.33).

La nouvelle lentille LD n'a finalement pas été utilisée dans nos applications car :

- les aberrations chromatiques de la lentille LD ne permettent pas de mettre en registre les images collectées dans différentes bandes spectrales. L'utilisation d'une lentille plan-convexe plutôt qu'un doublet ou triplet achromatique n'est pas adaptée à l'imagerie multi-spectrale de l'UV au visible ;
- le système mécanique de détection doit être optimisé pour pouvoir facilement déplacer la caméra lors du changement de LZ en LD et adapter la distance entre le capteur de la CCD et le plan principal image de la lentille de transfert.

L'utilisation de LZ plutôt que LD pour notre corpus n'est pas limitante car nous ne caractériserons pas de composés luminescents dans l'UVA. La lentille LZ a donc une transmission spectrale supérieure à 80% à 360 nm, en cohérence avec l'émission de nos matériaux (figure 3.31). Cependant, pour d'autres applications patrimoniales, il sera intéressant de pouvoir détecter des signaux jusque dans l'UVC à 300 (composés protéïques) [Echard 2015].

3.4. Traitement des images



FIGURE 3.33 – Positionnement de la caméra PIXIS en sortie du microscope. La roue de filtres interférentiels empêche de positionner la caméra directement en sortie du microscope.

3.4 Traitement des images

Un traitement numérique est appliqué aux images pour corriger les images des bruits, des biais et de la transmission de la chaîne optique. Le traitement des images a principalement été réalisé sous le logiciel ImageJ qui a l'avantage d'être un logiciel public au code ouvert. Le logiciel a également une communauté active permettant la mise à jour régulière de plugins.

3.4.1 Correction radiométrique

Bruit de détection

Afin de détecter des faibles signaux de photoluminescence, les bruits et les biais doivent être minimaux et corrigés. Ils peuvent être classés en plusieurs contributions (section 1.3.3). Pour corriger les images, une image sans faisceau (image de champ sombre [*Darkfield*]) est enregistrée dans les mêmes conditions que l'image de photoluminescence (temps d'intégration, sources de lumière parasite, détecteur). L'intensité de chaque pixel de l'image de champ sombre est ensuite soustraite à l'intensité des pixels de l'image de photoluminescence pour la corriger :

$$I_{corr}(x, y, \lambda_{exc}, \lambda_{em}, \Delta t) = I_{PL}(x, y, \lambda_{exc}, \lambda_{em}, \Delta t) - I_{bruit}(x, y, \Delta t)$$

Ce calcul corrige du biais de sources parasites, de l'inhomogénéité de réponse des pixels et du bruit de lecture. Le bruit thermique est par définition un bruit aléatoire

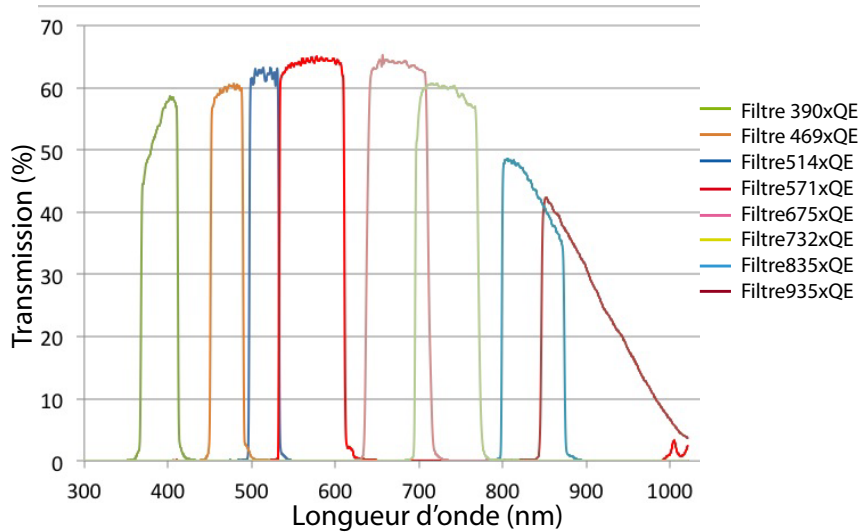


FIGURE 3.34 – Courbes représentatives du facteur de correction pour chaque filtre interférentiel. Ce facteur correctif correspond à une correction de la transmission des filtres utilisés, de la largeur spectrale du filtre et du coefficient d'efficacité quantique de la caméra sur l'intervalle de transmission du filtre.

qui suit une statistique de Poisson et n'est pas corrigé par la soustraction d'une image de champ sombre.

Image multi-spectrale

Pour calibrer les intensités des images de photoluminescence multi-spectrales, elles doivent être corrigées de :

- la sensibilité spectrale en détection ;
- la transmission des filtres interférentiels ;
- du temps d'intégration.

Toutes les images présentées dans ce travail ont été collectées avec le miroir dichroïque de fréquence de coupure à 300 nm. La transmission de celui-ci ne sera donc pas corrigée pour les images. La caméra a un rendement quantique $QE(\lambda)$ qui dépend de la longueur d'onde (section 2.3.2.1, figure 2.13). Chaque image multi-spectrale est collectée dans une bande spectrale limitée par la transmission des filtres interférentiels. Ces deux paramètres, $QE(\lambda)$ et transmission du filtre ne sont pas constants sur la gamme UV/visible. Les images sont divisées par un facteur correctif qui est approximé par l'intégrale de la courbe $QE(\lambda) \times T(\lambda)$ pour chaque filtre, avec $T(\lambda)$ le facteur de transmission du filtre (figure 3.34). Enfin, l'intensité d'émission dépend aussi du temps d'intégration qui est adapté pour chaque filtre. Nous avons caractérisé la linéarité de la caméra et considéré l'erreur $<2,5\%$ en prenant en compte les incertitudes, suffisamment faible pour réaliser une correction linéaire avec le temps d'intégration (section 3.2.5).

3.4. Traitement des images

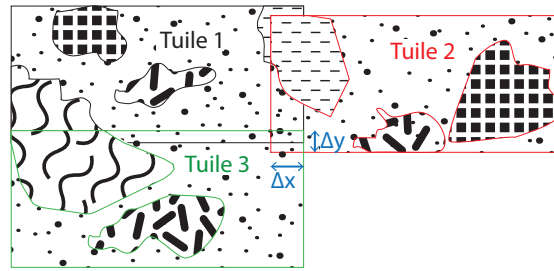


FIGURE 3.35 – Schéma de principe de la reconstruction des tuiles d'images.

La procédure de correction par un facteur de correction radiométrique permet d'obtenir des images dont chaque pixel a une valeur d'intensité calibrée. Des images collectées dans différentes bandes spectrales peuvent ainsi être comparées quantitativement en calculant les rapports d'intensité d'émission dans chaque bande.

3.4.2 Construction d'images à partir de mosaïques

La platine XY motorisée permet d'atteindre des champs de vue reconstruit de taille millimétrique en collectant une mosaïque d'images plein champ. La taille du champ de vue reconstruit est limitée par le débattement de la platine dans les directions x et y (de l'ordre de 100 mm dans les deux directions) et par le diamètre du porte échantillon accessible par l'objectif sans collision avec le porte échantillon (~ 24 mm). Le balayage en x et y de la surface de l'échantillon est ainsi borné par les limites mécaniques du porte-échantillon et de la platine. La résolution de déplacement de la platine dans les directions x et y est $\sim 0,09$ μm . La répétabilité RMS de la platine est inférieure à 0,7 μm . Cela représente l'erreur de répétabilité attendue lors de nombreux déplacements de la platine à la même position. Lors de l'acquisition d'images à l'objectif $100\times$, la taille des pixels projetés est 150 nm. Cette erreur de répétabilité de l'ordre de 700 nm peut ainsi être visible lors de la reconstruction des mosaïques d'images et certaines mosaïques ont été reconstruites manuellement.

La reconstruction des images est réalisée grâce au plugin *Stitching* développé dans ImageJ [Preibisch 2009]. Le plugin reconstruit la mosaïque par translations simples des tuiles. Les translations sont paramétrées par la dimension de la matrice de tuile XY, l'incrément des tuiles et la dimension du recouvrement des tuiles Δx et Δy . Le recouvrement des tuiles peut être défini avec une précision maximale de 1% pour la reconstruction en utilisant ce plugin (figure 3.35). La mosaïque forme, après reconstruction, une image finale de champ de vue supérieur à une image plein champ et proportionnel au nombre de tuiles collectées. Pour les reconstructions des mosaïques du corpus, l'optimisation de la translation des tuiles par le calcul de corrélation de phase (calcul de la densité spectrale de puissance) du plugin n'est pas utilisée. En effet, le calcul de corrélation a pour objectif d'optimiser le positionnement de deux tuiles l'une par rapport à l'autre à partir des corrélations d'intensité entre les images. Pour des échantillons tels que les pigments de ZnO, l'intensité des

grains est similaire sur plusieurs zones de la tuile et le calcul de corrélation conduit à des ajustements erronés.

L'intensité des pixels des zones de recouvrement entre les tuiles est estimée à partir d'un lissage linéaire [*linear blending*] des intensités des deux images. La valeur de l'intensité du pixel est estimée à partir d'une combinaison linéaire de l'intensité des deux images superposées. Les facteurs de la combinaison linéaire sont définis par un calcul barycentrique par rapport au centre des tuiles. L'intensité des pixels les plus proches du centre de la tuile ont un facteur de plus grand poids.

3.5 Conclusion

Les développements instrumentaux et méthodologiques que nous avons mis en place, ont permis d'optimiser la collecte d'images de photoluminescence :

- les images possèdent une dynamique spatiale supérieure à 3 ordres de grandeurs grâce à l'acquisition de mosaïques de tuiles ayant un champ d'illumination homogène ;
- les images possèdent une grande dynamique de sensibilité de détection de l'UVC jusqu'au proche IR grâce à l'utilisation de filtres interférentiels sélectionnés sur la base de leur performance ;
- les images sont intercomparables et indépendantes des spécificités de la chaîne de détection en les corrigeant par un facteur de correction radiométrique.

Ces développements instrumentaux ont été réalisés sur la base des concepts relatifs aux matériaux anciens proposés au chapitre 2, section 2.5.1. Nous avons ainsi homogénéisé optiquement le faisceau synchrotron afin d'améliorer la dynamique spatiale d'un ordre de grandeur au minimum. De plus, nous avons optimisé la chaîne de détection multi-spectrale dans le but de détecter les faibles contrastes de photoluminescence.

La poursuite des développements instrumentaux permettant d'approfondir ce travail est programmée. Le premier développement porte sur l'extension de l'accordabilité spectrale en excitation. Dans le monochromateur, un miroir plan de dimension équivalente aux réseaux de diffraction a été inséré. L'objectif est de pouvoir positionner une roue de filtres en sortie du monochromateur, pour élargir la largeur spectrale de l'excitation, lorsque le flux synchrotron est faible devant le rendement quantique du matériau. La photoluminescence est ainsi détectée pour un temps d'intégration réduit. Dans le cas de l'étude de semi-conducteurs, la monochromaticité à 0,1 nm n'est souvent pas indispensable, et diminuer la monochromaticité n'a pas d'influence sur les gammes spectrales d'émission détectées (par exemple, pour les pigments de ZnO). La finalisation de ce développement repose sur l'alignement du miroir avec les fentes du monochromateur, et sur l'installation et la programmation d'une nouvelle roue de filtres sur le trajet optique. L'élargissement de la gamme d'excitation sera utilisé pour les deux dispositifs de microscopie Télémios et Polyphème.

3.5. Conclusion

Le microscope Télémós sera complété par un microscope développé en interne par F. Jamme (DISCO). En effet, les développements optiques du microscope Télémós (Zeiss), et particulièrement l'homogénéisation du faisceau, sont limités par la structure mécanique figée du microscope : le cadre métallique du microscope empêche la visualisation du trajet du faisceau. Les modifications du trajet optique ne peuvent donc être réalisées qu'à partir de lentilles compatibles avec la structure mécanique du microscope (encombrement, emplacement), ce qui limite les possibilités de développement. De plus, l'utilisation de lentilles dioptriques compatibles avec le microscope rend difficile l'obtention d'une transmission efficace de l'UVA au proche infrarouge, corrigée des aberrations chromatiques sur toute la gamme. Plutôt que l'utilisation de lentilles, des miroirs concaves pourraient facilement remplacer les lentilles dans le nouveau microscope, ce qui améliorera la gamme spectrale accessible en limitant les aberrations chromatiques. L'avantage considérable de travailler sans optique dioptrique est de s'abstraire des sources principales d'aberration chromatique sur toute la gamme spectrale. Dans un tel système, l'objectif de microscope peut être limitant. Un objectif réflectif (type Cassegrain) a une ouverture numérique limitée par rapport aux objectifs dioptriques ($<0,6$ pour un objectif Cassegrain commercial, inférieure aux ouvertures des Ultrafluor). Un système entièrement réflectif serait certes réalisé mais ce serait au détriment de la résolution spatiale. Avec la mise en place d'un nouveau microscope flexible, d'autres approches méthodologiques peuvent être développées. Par exemple, l'ajout d'une illumination structurée permettrait de réaliser de la microscopie super-résolue avec un gain de facteur deux en terme de résolution spatiale (annexe C), tout en gardant le même procédé de préparation d'échantillons (pas de marquage, section polie) et le même dispositif d'imagerie. La mise en œuvre serait donc simple et rapide à élaborer.

Le microscope de microspectroscopie Polyphème a été peu développé. Cependant, comme nous l'avons fait pour Télémós, les futurs développements de la station Polyphème pourraient résider dans la calibration de la chaîne d'excitation et de détection. La calibration doit être conduite sur toute la gamme d'émission accessible, de l'UVC au proche infrarouge. Enfin, la localisation des zones d'intérêt sur des échantillons mésoscopiques hétérogènes devra être réalisée pour bénéficier de la synergie entre les données d'imagerie collectées sur Télémós, et les spectres collectés sur Polyphème. Le couplage des deux analyses permettra alors d'obtenir une information à haute résolution spatiale et spectrale sur une même zone d'analyse.

**Chapitre 3. Optimiser la micro-imagerie de la ligne DISCO pour
l'étude des matériaux anciens**

	Réalisé et en cours de réalisation	À mettre en place
Homogénéisation optique	X	
Optimisation de la chaîne de détection	X	
Optimisation de la gamme spectrale d'excitation	X	
Calibration du microscope Polyphème		X
Développement d'un nouveau microscope		X
Recherche de standards	X	

TABLEAU 3.4 – Bilan des développements instrumentaux menés dans ce travail concernant la station Télémós de la ligne synchrotron DISCO du synchrotron SOLEIL.

Coupler haute résolution spatiale et détection multi-spectrale : pigments de blanc de zinc

Sommaire

4.1	Introduction	121
4.2	Approche expérimentale	122
4.3	Différenciation de blancs de zinc historiques	124
4.3.1	Imagerie à l'échelle du grain individuel	124
4.3.2	Vers une définition de l'échelle d'hétérogénéité	129
4.3.3	Généralisation à d'autres pigments semi-conducteurs	132
4.4	Identification de blanc de zinc dans un micro-prélèvement de peinture	136
4.5	Conclusion	137

Dans ce chapitre, je détaillerai les mesures réalisées sur des pigments de blanc de zinc historiques à partir des développements et optimisations du dispositif de microscopie sur synchrotron que j'ai présentés dans le chapitre 3. Ces travaux ont débuté avant ma thèse. Dans l'introduction, je poserai la problématique d'étude de ces pigments, avant d'aborder le protocole d'analyse et la préparation d'échantillon. Je présenterai ensuite les résultats obtenus sur des pigments historiques et des pigments modernes en imagerie multi-spectrale plein champ couplée à de la spectroscopie. J'évaluerai la capacité du dispositif à imager les échantillons à l'échelle d'un grain unique. Les échantillons de pigments sont comparés et discriminés sur la base des propriétés de photoluminescence. Enfin je terminerai par une étude préliminaire d'échantillons réels de pigments, en contact avec un liant oléagineux dans un micro-prélèvement de peinture.

4.1 Introduction

L'analyse des matériaux composant une œuvre picturale répond à des questionnements variés :

- reconstituer la palette d'artiste (identification de la nature des pigments blancs de peintures de Picasso, musée Picasso, Antibes [Casadio 2013]; caractérisation de pigments et colorants de référence [Casini 2003]);

Chapitre 4. Coupler haute résolution spatiale et détection multi-spectrale : pigments de blanc de zinc

- collecter des informations sur les techniques picturales employées par les artistes (caractérisation de la texture formée par les pinceaux [Arslanoglu 2013]) ;
- caractériser les processus d'altération (identification de la présence de savons métalliques [Casadio 2013, Ebert 2011]).

Deux approches principales peuvent être mises en œuvre : (i) caractérisations *in situ*, ou (ii) analyses à partir de micro-prélèvements. Les analyses utilisant la photoluminescence sont principalement menées à macro-échelle. L'imagerie multi-spectrale de photoluminescence à micro-échelle a été utilisée pour caractériser l'hétérogénéité de grains de pigment de blanc de zinc [Thoury 2011b] ou de lithopone [Bellei 2015]. Les pigments composant le corpus d'étude de ce travail ont été étudiés en photoluminescence multi-spectrale sur la ligne synchrotron DISCO. Ces travaux font partie d'une étude débutée en 2011 à IPANEMA qui portait sur la caractérisation de l'hétérogénéité de pigments d'artiste [Thoury 2011b, Bertrand 2013a]. Ces premiers résultats seront présentés dans la première partie de ce chapitre. Les travaux se sont poursuivis dans le cadre de ma thèse sur des échantillons de pigments actuels de blanc de zinc et d'autres pigments de différentes natures.

4.2 Approche expérimentale

Le corpus d'échantillons de pigments de blanc de zinc historiques et commerciaux actuels, de pigments semi-conducteurs commerciaux actuels et l'échantillon réel de prélèvement de peinture a été décrit section 2.4.1.1. Pour tous les pigments étudiés, les grains de pigments ont été dispersés puis pressés sur une feuille d'indium. L'indium est ensuite fixé sur un plot de microscopie en aluminium ou en carbone. L'utilisation d'une résine d'enrobage est ainsi évitée (annexe D, figure 2.16).

Trois instruments ont été utilisés : les microscopes Télémios et Polyphème et un spectrofluorimètre Fluorolog 3 (Horiba Jobin-Yvon, Longjumeau, Fr.).

- Pour les images sur le microscope Télémios, la longueur d'onde d'excitation a été fixée à 280 nm. Un miroir dichroïque de longueur d'onde de coupure à 300 nm (Omega Optical, USA) a été utilisé. Les objectifs Ultrafluar 100× (ON=1,25) et 40× (ON=0,6) ont été utilisés. Les images ont été collectées dans 9 bandes spectrales entre 372 et 920 nm. Les images présentées figure 4.2 et figure 4.5 ont été collectées avec la caméra EM-CCD Hamamatsu, et toutes les autres images ont été collectées avec la caméra CCD Princeton Instrument (section 2.3.2.1).
- Pour les spectres d'émission sur le microscope Polyphème, la longueur d'onde d'excitation a été fixée à 300 nm. Un miroir dichroïque UVB (Horiba Jobin-Yvon, Longjumeau, Fr.) de transmission $\sim 45\%$ à 300 nm a été utilisé. La gamme spectrale d'émission est comprise entre 360 et 630 nm, ce qui correspond à la gamme spectrale couverte par les filtres sur Télémios. Pour les spectres d'excitation, la longueur d'onde d'émission a été fixée à 384, 430 et 502 nm.

4.2. Approche expérimentale

- Pour les spectres d'émission sur le spectrofluorimètre Fluorolog 3, la longueur d'onde d'excitation a été fixée à 300 nm. Les spectres sont collectés à macro-échelle sur des zones millimétriques. Le spectrofluorimètre est équipé d'une lampe à décharge xénon et d'un photomultiplicateur R928 (Hamamatsu, Japon). Comme pour les spectres d'excitation obtenus sur Polyphème, les spectres d'excitation à macro-échelle sont collectés en fixant la longueur d'émission à 384, 430 et 502 nm.

Imagerie multi-spectrale

Les images de photoluminescence collectées sur le microscope Télémios ont été traitées en utilisant le logiciel ENVI (Exelis VIS, Boulder, Co, USA) et le logiciel ImageJ [Abràmoff 2004]. Les images fausses couleurs RGB des pigments historiques ont été construites en utilisant les filtres suivants (désignés par : longueur d'onde centrale/largeur du filtre) : 380/15 nm (bleu), 425/30 nm (vert) et 500/20 nm (rouge). Le bruit de lecture et le biais de fond parasite ont été soustraits de chaque image en utilisant la valeur moyenne d'une image de champ sombre (section 3.4.1). La plus petite valeur du 2e centile et la plus grande valeur du 98e centile de la distribution d'intensité des trois images collectées dans les trois filtres ont été utilisées comme valeurs de seuil unique en intensité. Le seuillage est donc le même pour chaque bande spectrale, ce qui permet l'intercomparaison des images.

Nous avons choisi de représenter les images de photoluminescence sous forme d'images fausses couleurs. L'hétérogénéité entre les trois bandes sélectionnées est ainsi observée. Les images fausses couleurs RGB des pigments actuels ont été construites en utilisant les filtres suivants : *blanc de titane*, 770/20 nm (bleu), 865/70 nm (vert) et 900/40 nm (rouge), de temps d'intégration 600 s ; *lithopone*, 400/20 nm (bleu), 625/50 nm (vert) et 865/70 nm (rouge) de temps d'intégration 600 s ; *jaune citron de cadmium*, 770/20 nm (bleu), 865/70 nm (vert) et 900/40 nm (rouge) de temps d'intégration 180 s ; *ZnO Aldrich*, 380/15 nm (bleu), 425/30 nm (vert) et 525/20 nm (rouge) de temps d'intégration 80 s ; *pigment Kremer*, 380/15 nm (bleu), 425/30 nm (vert) et 525/20 nm (rouge) de temps d'intégration 60, 40 et 30 s respectivement. Les images sont corrigées à partir d'images de champ sombre (section 3.4.1). La plus petite valeur du 2e centile et la plus haute valeur du 98e centile de la distribution d'intensité de chaque image prise dans un filtre ont été utilisées comme valeurs de seuil en intensité. Ce seuillage ne peut pas être commun aux 5 pigments puisque les bandes d'émission choisies varient d'un pigment à l'autre.

Pour toutes les images multi-spectrales, une mise en registre des images entre chaque bande spectrale a été réalisée pour aligner les centres luminescents.

Micro-spectroscopie

Les spectres collectés sur la station Polyphème ont été corrigés en utilisant des procédures écrites sous l'environnement de calcul statistique R et le package SpectroMicro (Serge Cohen, IPANEMA). Cette correction a consisté en la suppression

Chapitre 4. Coupler haute résolution spatiale et détection multi-spectrale : pigments de blanc de zinc

des *rayons cosmiques*, conduisant à des pics d'intensité aléatoires se superposant au spectre au cours de la mesure. Ils sont ensuite corrigés de la chaîne optique de détection à partir de la mesure du spectre d'une source calibrée sur le microscope Polyphème (QTH 45W, Microcontrole, Fr), en calculant le rapport entre le signal détecté sur le microscope et l'émittance connue de la source calibrée. La correction des spectres mène à l'obtention de données radiométriquement calibrées.

4.3 Différenciation de blancs de zinc historiques

Dans cette section, une partie des données de microspectroscopie et de micro-imagerie a été collectée et corrigée par M. Thoury et L. Bertrand (IPANEMA) [Bertrand 2013a].

4.3.1 Imagerie à l'échelle du grain individuel

Des pigments historiques sous forme de poudre ont été caractérisés, et représentent un système sans interaction avec un liant ou d'autres pigments et avec des signatures spectrales caractéristiques de ZnO. Avec l'objectif 100×, la résolution théorique calculée à partir du critère de Rayleigh est de 185 nm à la longueur d'onde d'émission de 380 nm et la taille de pixel projeté est égale à 155 nm. La résolution spatiale permet de résoudre spatialement l'émission de grains de ZnO uniques d'un diamètre de l'ordre de 600 nm (figure 4.1). Deux grains distants de 460 nm peuvent être discriminés sur un profil d'intensité de l'image à l'émission 380 nm (figure 4.1 b). Avec une telle configuration, la résolution spatiale permet d'accéder aux propriétés de photoluminescence à l'échelle de grain unique. L'émission de photoluminescence de chaque grain est segmentée spectralement par l'utilisation de filtres interférentiels. L'hétérogénéité spatiale de l'émission des grains est ainsi mise en évidence (figure 4.1 b).

Comme attendu, les images des échantillons historiques obtenues en microscopie optique rendent compte de leur homogénéité (figure 2.16). La figure 4.2 présente les images fausses couleurs RGB d'émission de photoluminescence dans trois bandes spectrales, et les spectres de photoluminescence associés, pour les trois échantillons de pigments historiques. La comparaison des intensités spectrales entre les trois échantillons est possible ici grâce à la stabilité du flux en excitation de la source synchrotron (caractérisée section 3.2.2).

Les spectres de photoluminescence du ZnO présentent une bande d'émission intense avec un maximum centré à 380 nm et une autre plus large avec un maximum centré entre 500 et 600 nm, provenant de niveaux d'énergie localisés dans la bande de gap (section 2.4.1.2). Les images multi-spectrales synchrotron sont cohérentes avec les bandes d'émission des spectres moyens obtenus en micro-spectroscopie à balayage (spectres moyennés) et à macro-échelle. La teinte rouge de l'image figure 4.2 c de l'échantillon ABK8 indique une contribution plus forte de l'émission dans la gamme spectrale entre 490 et 590 nm. Le spectre de photoluminescence est effectivement constitué d'une bande d'émission entre 450 et 550 nm intense par rapport à l'émission

4.3. Différenciation de blancs de zinc historiques

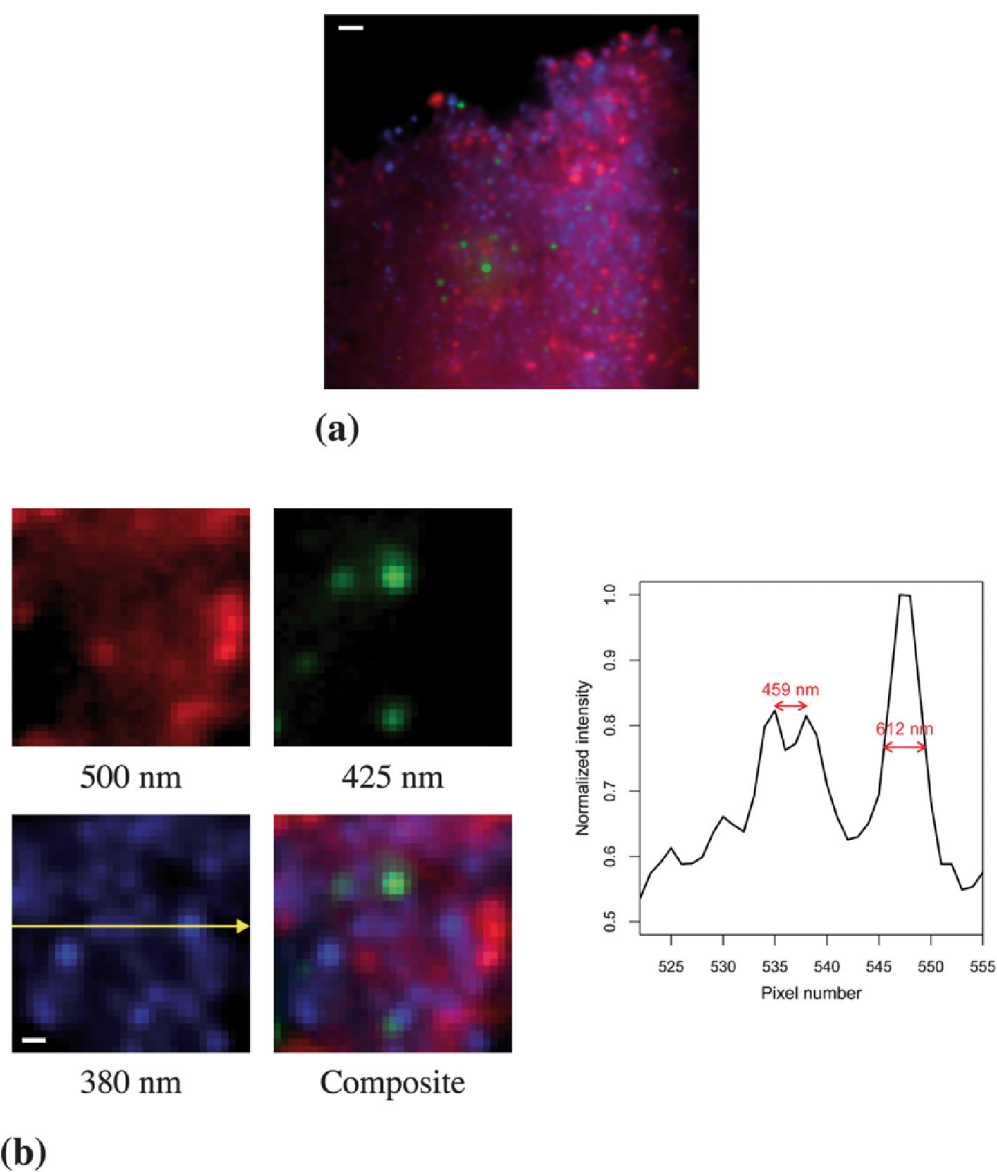


FIGURE 4.1 – Image de photoluminescence sous excitation 280 nm du pigment 1.06.529. a, Zone de 190×190 pixels d’une image fausse couleur RGB de 1024×1024 pixels, à l’émission 500/20 (R), 425/30 (G) et 380/15 nm (B) et à une excitation centrée à 280 nm, collectée avec l’objectif $100\times$. Barre d’échelle : $2 \mu\text{m}$. **b,** Agrandissement des images de photoluminescence montrant la variabilité d’émission de grains de ZnO à l’échelle submicrométrique. Barre d’échelle : 500 nm. Un profil d’intensité le long de la ligne jaune montre que des grains de quelques centaines de nanomètres peuvent être discriminés.

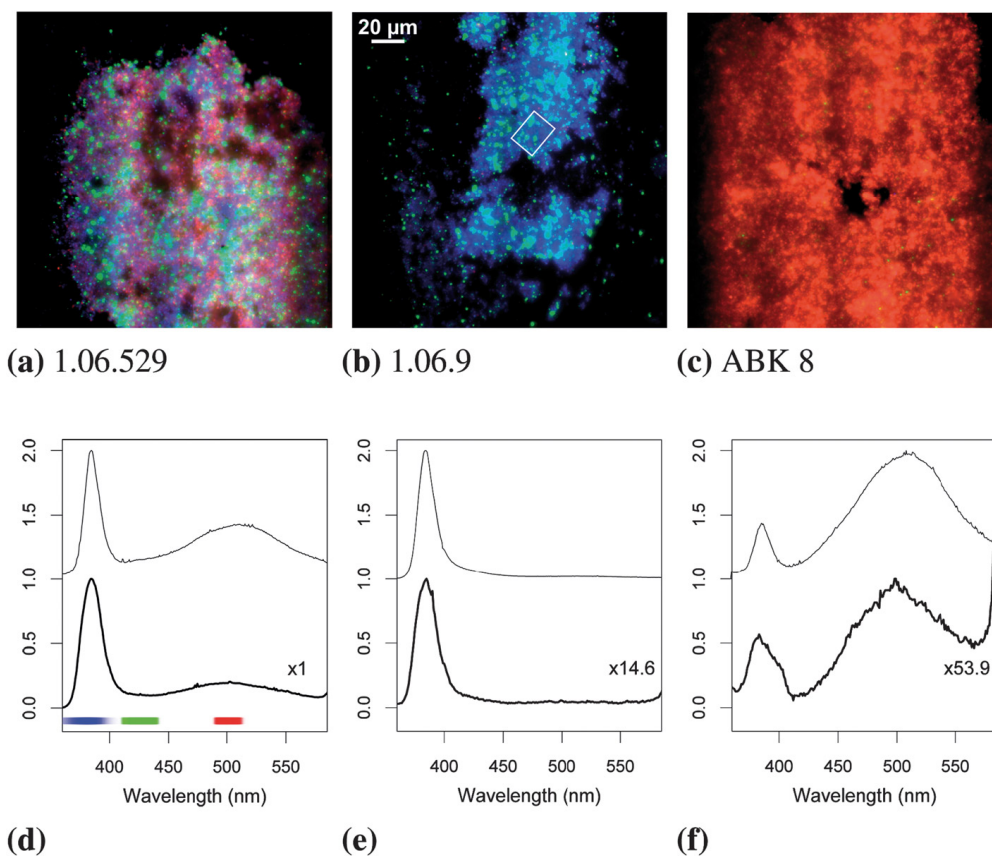


FIGURE 4.2 – Intercomparaison des images plein champ multi-spectrales de photoluminescence sur la même échelle d'intensité. a–c, Images fausses couleurs RGB à l'émission 500/20 (R), 425/30 (G) et 380/15 nm (B) nm et à une excitation centrée à 280 nm, collectée avec l'objectif 40×. Le rectangle blanc de l'image b indique les zones imagées dans la figure 4.5. d–f, Spectres moyens obtenus sur une zone de 20×20 pixels avec des pixels de taille 1 μm, normalisés et corrigés calculés à partir des mesures à balayage sur le microscope Polyphème (traits fins). Spectres à macro-échelle normalisés et corrigés, collectés sur le spectrofluorimètre de laboratoire (traits épais). La variation relative d'intensité à macro-échelle est indiquée par le facteur d'échelle. Les bandes spectrales associées aux couleurs des images fausses couleurs a–c sont illustrées sur le spectre d par des bandes de couleur.

4.3. Différenciation de blancs de zinc historiques

de bords de bandes centrée à 380 nm. La teinte bleue de l'image figure 4.2 b de l'échantillon 1.06.9 indique une émission dominante proche de l'émission de bords de bandes centrée à 380 nm, en cohérence avec le spectre. Nous observons cependant quelques grains de pigments d'émission majoritaire entre 410 et 440 nm, d'intensité trop faible pour être identifiée dans les spectres à macro-échelle.

La comparaison du rapport d'intensité entre la bande d'émission de bords de bandes et la bande d'émission liée aux défauts montre des différences notables à macro-échelle entre les trois échantillons. A micro-échelle, une hétérogénéité intrinsèque des pigments est également identifiée pour la première fois, avec une diversité de la distribution entre les trois échantillons si on compare leurs propriétés d'émission.

Pour comparer la photoluminescence à micro-échelle entre plusieurs échantillons et plusieurs gammes spectrales, il faut une source temporellement stable en intensité, un dispositif expérimental stable et une modalité de représentation des données qui soit normalisée. Le rapport d'intensité entre l'émission de bords de bandes et celle issue de niveaux de défauts du ZnO varie avec la puissance de la source d'excitation utilisée [Schmidt 1992]. Pour toutes les recombinaisons radiatives dans l'oxyde de zinc, l'intensité de photoluminescence I_{PL} peut être liée à la puissance d'excitation du laser L par une loi de type $I_{PL} \propto L^k$, où k dépend du type de recombinaison. Pour les recombinaisons impliquant les excitons libres (~ 380 nm), $k \approx 1,5$, tandis que pour les recombinaisons associées aux défauts de type donneur ou accepteur, $k < 1$. Au cours de ce travail de thèse, nous avons vérifié la non-linéarité de l'intensité des bandes d'émission en fonction de la puissance de l'excitation sur l'échantillon 1.06.9. Afin de faire varier le flux du faisceau d'excitation, nous avons augmenté la taille des fentes de sortie du monochromateur par pas de 0,1 mm. L'ouverture des fentes du monochromateur de 1 mm permet une variation du flux incident en sortie du monochromateur de $6,1 \cdot 10^{-8}$ W (figure 4.3 et section 3.2.3) Les rapports entre l'intensité de photoluminescence à la longueur d'onde centrale de l'émission de bords de bandes (380 nm) et celles aux longueurs d'onde centrales des émissions associées aux défauts (420 et 500 nm) ont été calculés pour chaque ouverture de fentes (tableau 4.1).

Nous observons que le rapport entre l'intensité de la longueur d'onde centrale de l'émission de bords de bandes (à 380 nm) et celles des longueurs d'onde centrales des émissions associées aux défauts (à 420 et 500 nm) n'est pas constant avec l'augmentation du flux incident. Ceci confirme la non-linéarité du rapport d'intensité des différentes bandes spectrales avec l'augmentation du flux. Ceci démontre la nécessité de comparer les émissions de photoluminescence à flux d'excitation constant pour comparer les pigments (figure 4.4). Une instabilité de la puissance de la source influencerait le rapport entre l'intensité intégrée dans chaque bande spectrale. L'étude de la stabilité de la source synchrotron (section 3.2.2) montre que la puissance du faisceau synchrotron est stable entre $\pm 0,5\%$ et $\pm 0,9\%$. Ceci provoque une fluctuation de I_{PL} du ZnO entre $\pm 0,005^k$ et $\pm 0,009^k$. Cette fluctuation peut être considérée comme négligeable et l'intensité des images multi-spectrales collectées successive-

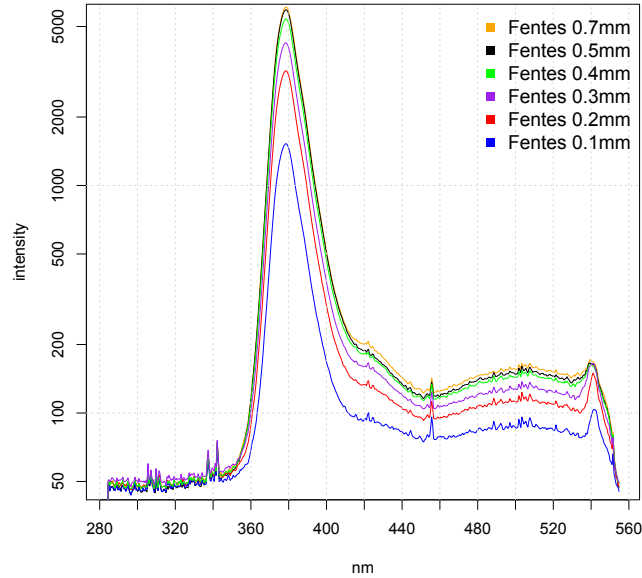


FIGURE 4.3 – Variation du spectre de photoluminescence de pigment de blanc de zinc historique 1.06.9 en fonction du flux en excitation. Spectres moyens d’une zone de 12×12 pixels de largeur 1 μ m. Échelle logarithmique. L’ouverture des fentes de sortie varie de 0,7 à 0,1 mm. L’excitation est fixée à 275 nm.

Ouverture des fentes (mm)	Flux synchrotron (W)	Rapport entre l’intensité aux longueurs d’onde 380 nm et à 420 nm	Rapport entre l’intensité aux longueurs d’onde 380 nm et à 500 nm
0,1	$5,6 \cdot 10^{-8}$	15,7	17,2
0,2	$1,1 \cdot 10^{-7}$	23,1	27,6
0,3	$1,8 \cdot 10^{-7}$	25,4	32,0
0,4	$2,4 \cdot 10^{-7}$	28,4	36,2
0,5	$2,9 \cdot 10^{-7}$	30,5	38,8
0,7	$3,5 \cdot 10^{-7}$	29,2	37,9

TABLEAU 4.1 – Rapport entre les intensités de l’émission de bords de bandes à la longueur d’onde centrale et des émissions associées aux défauts à la longueur d’onde centrale en fonction de l’ouverture des fentes.

4.3. Différenciation de blancs de zinc historiques

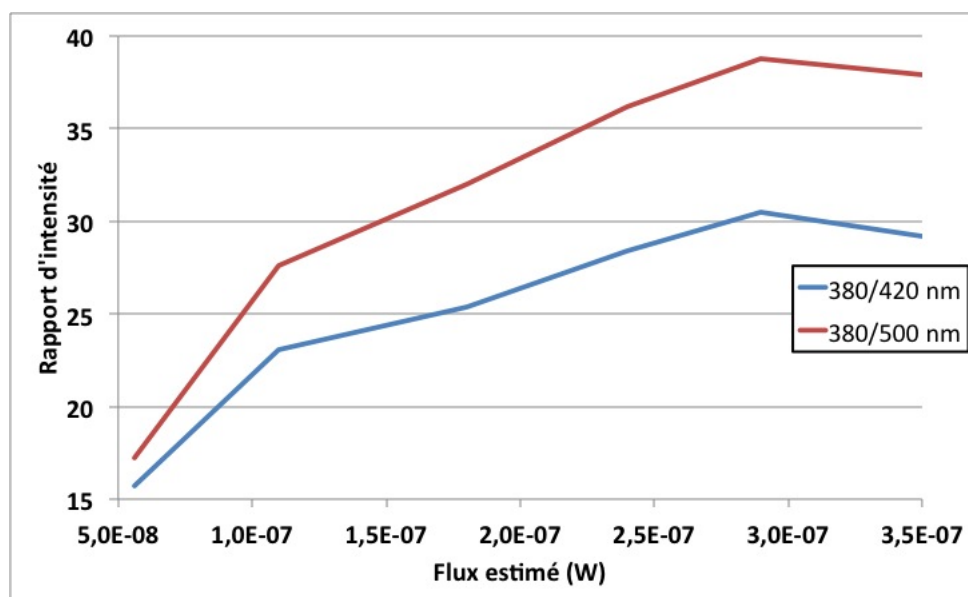
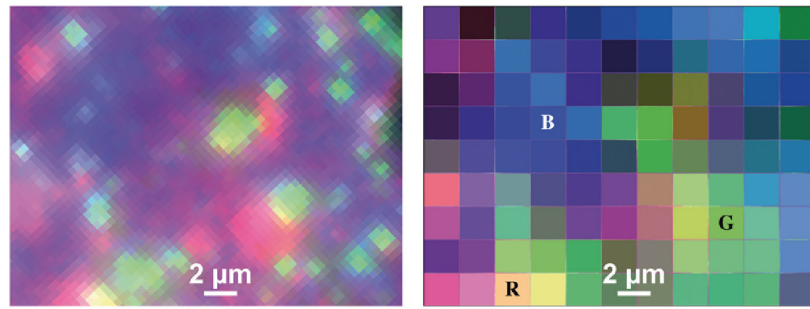


FIGURE 4.4 – Rapport de l'intensité de l'émission à 380 nm et des émissions à 420 et 500 nm en fonction du flux.

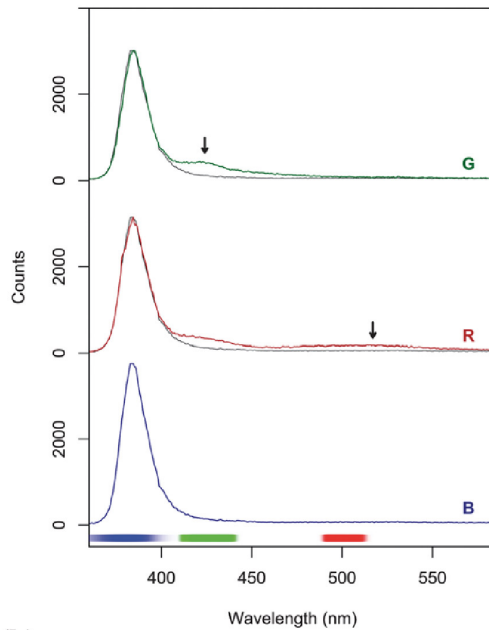
ment peut être comparée de façon fiable. Le rapport d'intensité entre les bandes d'émission ne dépend ainsi que du matériau.

4.3.2 Vers une définition de l'échelle d'hétérogénéité

A micro-échelle, une analyse en micro-spectroscopie à balayage, avec une résolution spatiale de $2\ \mu\text{m}$ permet de montrer l'hétérogénéité des grains de pigments, en cohérence avec l'hétérogénéité imagée en micro-imagerie à haute résolution spatiale (taille de pixel projeté de $313\ \text{nm}$, figure 4.5 a). La comparaison entre l'imagerie plein champ à haute résolution spatiale et l'imagerie de balayage est réalisée en calculant une image à partir des spectres, pour laquelle chaque pixel de l'image correspond à l'intensité de photoluminescence intégrée dans la gamme de transmission des filtres utilisés pour générer l'image fausse couleur (figure 4.5 a). La distribution spatiale des émissions peut être utilisée pour (i) caractériser l'hétérogénéité d'émission des grains individuels et (ii) caractériser les échelles spatiales en deçà desquelles le spectre de photoluminescence moyenné montre des bandes d'émission localisées à micro-échelle. Par exemple, les intensités relatives de la bande d'émission de bords de bandes et des bandes d'émission associées aux défauts sont très différentes en comparant les trois échantillons à macro- et à submicro-échelle (figure 4.2 a–c). Les spectres moyennés sur une zone inférieure à $20\ \mu\text{m}$ montrent une fluctuation des propriétés d'émission, par rapport aux spectres obtenus à macro-échelle (figure 4.5 b). Nous pouvons donc définir l'*échelle d'hétérogénéité* comme l'échelle caractéristique d'analyse en deçà de laquelle une déviation par rapport au comportement moyen est observé. Les similitudes entre les spectres à macro-échelle et les spectres moyen-



(a)



(b)

FIGURE 4.5 – Comparaison entre imagerie plein champ multi-spectrale et microspectroscopie de photoluminescence. **a, gauche,** Agrandissement de la zone de la poudre 1.06.9 repérée par un rectangle blanc sur la figure 4.2 **b. a, droite,** Carte de spectres fausses couleurs, générée sur la même zone en multipliant pour chaque longueur d'onde l'intensité intégrée de photoluminescence enregistrée par microspectroscopie et la transmittance du filtre utilisé dans le dispositif d'imagerie plein champ. **b,** Spectres non normalisés obtenus aux points notés **R**, **G** et **B** dans **a**, correspondant aux maxima d'intensité dans chaque gamme spectrale. Le spectre du pixel **B**, correspondant à une émission majoritaire de bords de bandes, est représenté sur les spectres des pixels **R** et **G** en noir pour comparer la variation d'intensité. Les transmittances des filtres de l'image **a, droite** sont schématisées sous le spectre du pixel **B**. Les spectres sont corrigés comme indiqués section 4.2.

4.3. Différenciation de blancs de zinc historiques

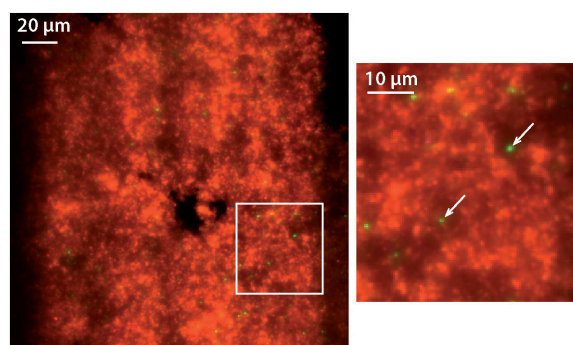


FIGURE 4.6 – Identification de l'émission à 410–440 nm de grains d'oxyde de zinc dispersés dans l'agrégat de pigments ABK8.

nés sur une zone de $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ révèlent que l'échelle d'hétérogénéité du signal de photoluminescence de ces poudres est inférieure à $20 \mu\text{m}$ (figure 4.2 d–f).

Les images des poudres de ZnO à micro-échelle permettent une visualisation directe de la distribution spatiale hétérogène de l'émission de photoluminescence des grains. Les poudres 1.06.529 et 1.06.9 contiennent un nombre important de grains individuels qui émettent à 425 nm, distribués sur l'ensemble de l'échantillon. Pour l'échantillon 1.06.529, les grains de diamètre légèrement supérieur ou équivalent à la taille d'un pixel contribuent significativement à l'émission dans la gamme 490–510 nm (figure 4.2 a). Cependant, la bande n'est pas détectée dans les spectres à macro-échelle, ou moyennés sur une zone supérieure ce que nous avons défini comme étant l'échelle d'hétérogénéité (figure 4.2 d). Cette bande d'émission est cependant détectée sur les spectres collectés à une échelle inférieure à l'échelle d'hétérogénéité (figure 4.5 b, spectre G). La photoluminescence de grains de l'échantillon ABK8 dans la gamme 410–440 nm n'est pas détectée à macro-échelle. L'intensité intégrée sur une zone moyennée entre 410 et 440 nm est faible devant celle de l'émission centrée à 500 nm. En imagerie, l'émission de grain unique est détectée du fait de la résolution spatiale qui permet d'isoler spatialement des grains luminescents entre 410 et 440 nm (figure 4.2 c, f, figure 4.6). L'information spatiale à l'échelle des grains permet la caractérisation complète de l'émission des pigments.

L'étude de l'échantillon 1.06.9 démontre l'importance d'une analyse conjointe portant sur les caractérisations spatiale et spectrale à haute résolution. Pour cet échantillon, l'émission de bords de bandes est la seule émission significative du spectre de photoluminescence observée à macro- et à micro-échelle moyennée sur une zone de $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ (figure 4.2 e). Les images collectées grâce au microscope plein champ montrent une contribution de l'émission centrée à 425 nm. La zone étudiée à la fois en imagerie et en spectroscopie, définie par un rectangle blanc sur la figure 4.2 b, est sélectionnée (figure 4.5 a). Tous les spectres de la carte ont une contribution significative centrée à 380 nm (figure 4.5 b). Ceci confirme l'omniprésence de ZnO, certains grains ayant une émission de photoluminescence supplémentaire dans le visible liée à la présence de niveaux de défauts.

Chapitre 4. Coupler haute résolution spatiale et détection multi-spectrale : pigments de blanc de zinc

Pour la poudre 1.06.529, des spectres d'excitation ont été collectés en un point de l'échantillon aux émissions centrées à 384, 430 et 502 nm (figure 4.7). Les spectres d'excitation ont été normalisés à 1 pour les valeurs $(\lambda_{exc}, \lambda_{em})=(315 \text{ nm}, 384 \text{ nm})$. L'augmentation du profil d'excitation à 260 nm est probablement un artéfact pour les spectres de Polyphème et du Fluorolog. En effet, les spectres d'excitation sont corrigés de la variation en intensité en fonction de la longueur d'onde de la source excitatrice. Or, la source synchrotron a une intensité qui diminue fortement à partir de 265 nm (figure 2.8, section 2.3.2), et l'intensité de la source xénon diminue fortement à partir de 250 nm. Si on exclut le comportement aux longueurs d'onde inférieures à 260 nm, les intensités d'émission sont constantes sur la gamme 280–340 nm puis augmentent aux longueurs d'onde d'excitation proche du gap. Les profils mesurés sont cohérents avec ceux reportés dans la littérature [Liu 2012]. Les profils d'excitation des trois bandes d'émission principales sont similaires à micro- et à macro-échelle. Ceci confirme que les bandes d'émission dans le visible peuvent être attribuées à des niveaux de défauts du ZnO plutôt qu'à la présence de composés extrinsèques traces. Cela suggère également que les trois bandes d'émission sont issues du même état excité. Les faibles variations localisées sont attribuées à des différences locales de propriétés électroniques et optiques du matériau qui pourraient être plus approfondies par la suite.

4.3.3 Généralisation à d'autres pigments semi-conducteurs

Pigments de blanc de zinc commerciaux actuels

Nous avons également étudié les propriétés de photoluminescence d'un pigment actuel de blanc de zinc de pureté 99,8% (Kremer, n° 46 300, acquis en 2013) sous excitation synchrotron UVC dans les conditions décrites à la section 4.2. Une hétérogénéité d'émission est observée dans ce pigment commercial actuel composé de ZnO : elle est proche de celle qui a été identifiée pour le pigment historique 1.06.529 (figure 4.8). L'hétérogénéité identifiée pour les trois pigments historiques est donc attribuée aux méthodes de fabrication du pigment. La stabilité de la source et du dispositif expérimental permet de comparer les propriétés d'émission des pigments actuels et historiques. Cette comparaison peut ouvrir la possibilité d'étudier les anciennes recettes de fabrication des pigments.

Pour compléter cette comparaison, une poudre de ZnO de haute pureté chimique (99,999%) est caractérisée en photoluminescence (figure 4.9 d). L'hétérogénéité de la poudre de ZnO de haute pureté chimique émet dans trois bandes spectrales, avec des grains non résolus spatialement qui apparaissent de couleur bleue et magenta (équivalent à une émission dans les filtres 525/20 et 380/15 nm) avec des grains luminescents jaune (équivalent à une émission dans les filtres 525/20 et 425/30 nm) et vert (équivalent à une émission dans le filtre 425/30 nm). Ce comportement d'émission est similaire à celui qui a été observé dans les pigments historique 1.06.529 et Kremer n° 46 300. La quasi-absence d'impuretés métalliques extrinsèques de la poudre de ZnO montre donc que l'hypothèse de la présence d'impuretés incorporées

4.3. Différenciation de blancs de zinc historiques

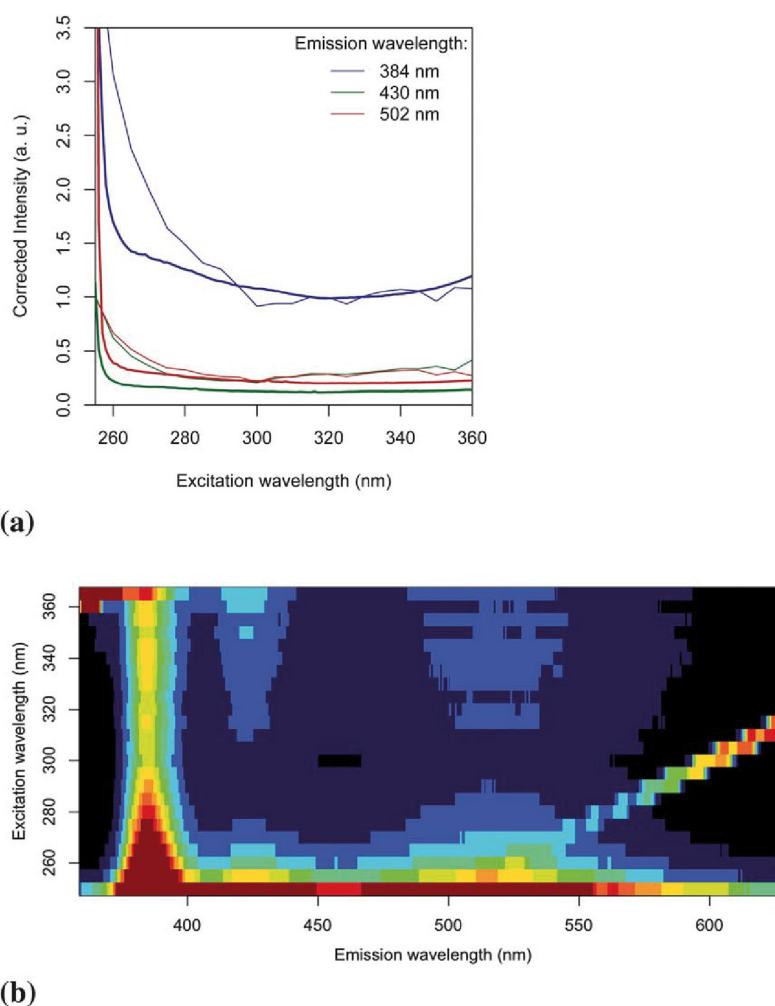


FIGURE 4.7 – Spectres d’excitation collectés sur une zone correspondant à un pixel de la cartographie de l’échantillon 1.06.529. **a**, Spectres d’excitation collectés en un point à l’échelle microscopique sur le microscope Polyphème (20 s par point, trait fin) comparés aux spectres correspondant à ceux collectés sur une zone de taille millimétrique (Fluorolog, 1 s par point, largeur de bandes de 5 nm, trait épais), pour les trois émissions principales à 384, 430 et 502 nm. **b**, Carte d’excitation–émission collectée au même point de mesure. Toutes les données sont corrigées de la distribution en intensité de la source, de la réflectance et de la transmittance du miroir dichroïque pour l’excitation et l’émission. Pour lisser le signal collecté sur le microscope Polyphème, une médiane glissante est appliquée (fenêtre : 5.8 nm) avant intégration sur une largeur spectrale de 5 nm.

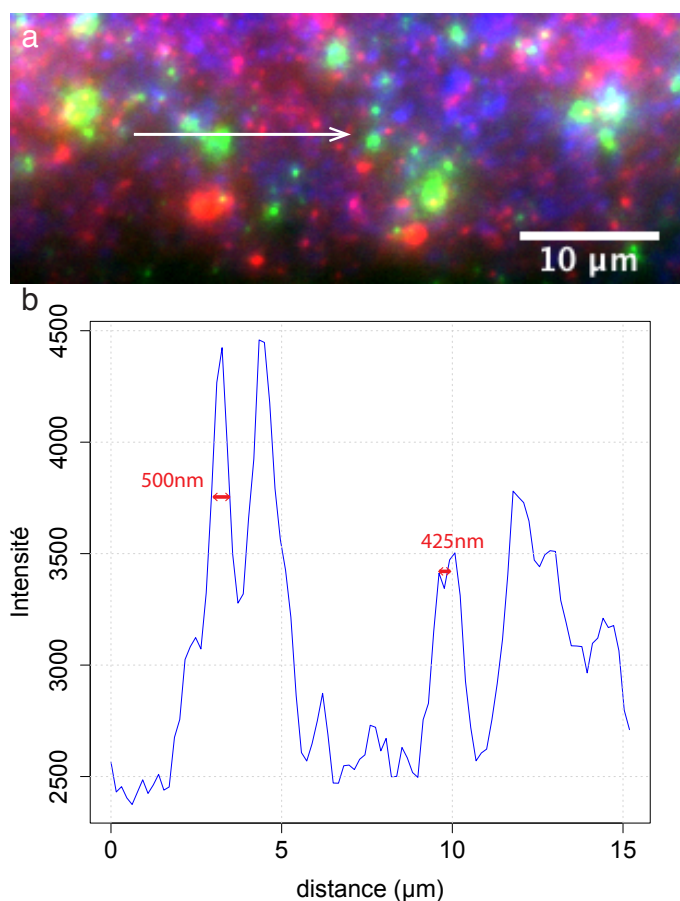


FIGURE 4.8 – Image de l’hétérogénéité de photoluminescence d’un pigment semi-conducteur actuel, comparable au pigment historique 1.06.529 avec une émission dans les mêmes bandes d’émission. **a**, Images fausses couleurs RGB de 341×124 pixels extraite d’une image 1024×1024 pixels, aux émissions 525/20 (R), 425/30 (G) et 380/15 nm (B) et à une excitation centrée à 275 nm avec l’objectif $100\times$. L’image dans chaque bande spectrale a été seuillée entre le 2e et le 98e centile et corrigée par une image de champ sombre. **b**, Profil d’intensité le long de la flèche blanche sur une largeur d’un pixel (filtre 380/15 nm). Le profil permet de caractériser des grains individuels d’environ 500 nm de diamètre.

4.3. Différenciation de blancs de zinc historiques

au cours du procédé de fabrication des pigments n'est pas l'hypothèse la plus probable. Des défauts de stœchiométrie de zinc ou d'oxygène à l'échelle des grains sont à privilégier dans l'attribution de l'origine des émissions associées aux défauts.

Autres pigments semi-conducteurs commerciaux actuels

Ce protocole de caractérisation peut également être étendu à d'autres pigments semi-conducteurs commerciaux. Nous avons étudié l'émission de photoluminescence de pigments de jaune de cadmium, de lithopone et de blanc de titane (figure 4.9). Comme pour les pigments historiques de blanc de zinc, des hétérogénéités spectrales

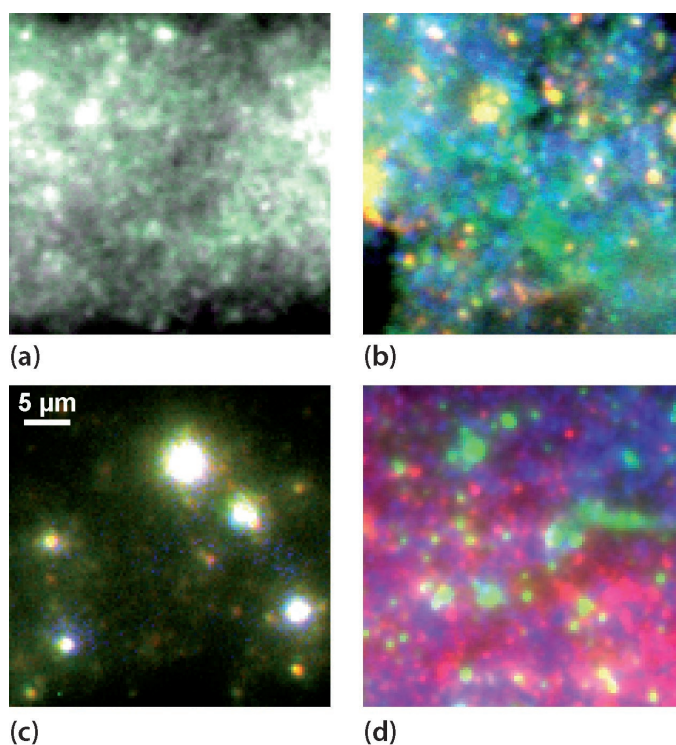


FIGURE 4.9 – Image de l'hétérogénéité de photoluminescence de pigments semi-conducteurs actuels. a, Jaune citron de cadmium. Émissions à 770/20 (B), 865/70 (G) et 900/40 nm (R). **b,** Lithopone. Émissions à 400/20 (B), 625/50 (G) et 865/70 nm (R). **c,** Blanc de titane. Émissions à 770/20 (B), 865/70 (G) et 900/40 nm (R). **d,** Poudre de haute pureté chimique de ZnO. Émissions à 380/15 (B), 425/30 (G) et 525/20 nm (R). L'objectif utilisé est le 40×.

et en intensité entre les grains individuels des pigments sont mises en évidence grâce à la résolution spatiale inférieure à la taille des grains. Le potentiel de caractérisation des pigments par leurs propriétés de photoluminescence qui a été montré sur des pigments composés de ZnO est donc applicable à l'ensemble des pigments semi-conducteurs qui émettent un signal sous excitation de l'UVC au visible.

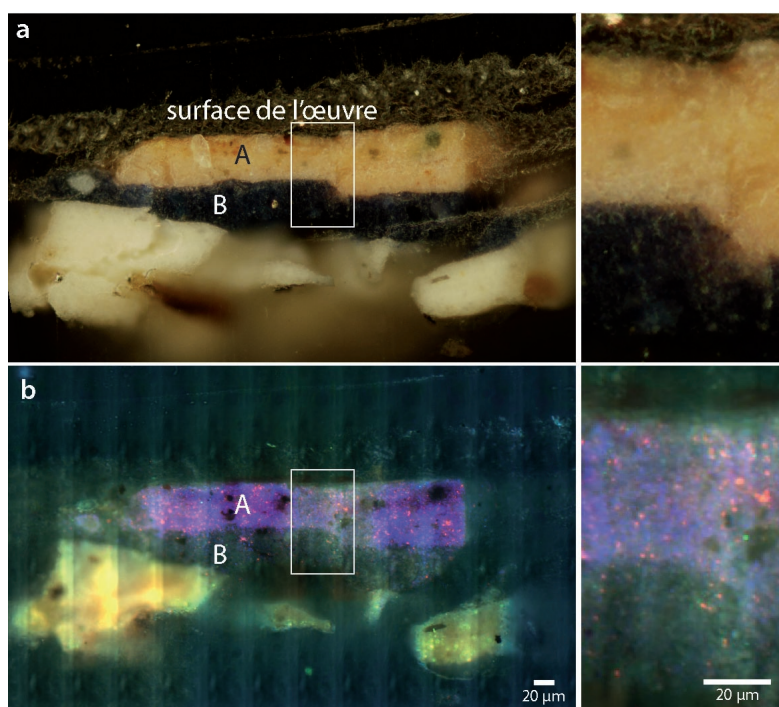


FIGURE 4.10 – Image de photoluminescence de la couche d’oxyde de zinc d’un micro-prélèvement R1164 de peinture. **a**, Image de microscopie optique en champ clair de l’échantillon R1164. **b**, Images fausses couleurs RGB à l’émission 499–529 (R), 412–438 (G) et 370–410 nm (B) et à une excitation centrée à UVC 275 nm de la même zone que **a**. Les images à droite sont des agrandissements des zones identifiées par un rectangle. Barres d’échelle : 20 µm.

4.4 Identification de blanc de zinc dans un micro-prélèvement de peinture

Le protocole expérimental ayant été validé sur des pigments sous forme de poudre, nous évaluons donc le potentiel de cette approche dans le cadre de système réel, comme celui de couche picturale. L’échantillon référencé *R1164* est présenté dans la section 2.4.1.1.

Des analyses de composition réalisées à la National Gallery of Art de Washington D.C. par Barbara Berrie ont révélé la présence de plusieurs couches de mélanges de pigments, dans lesquelles de l’oxyde de zinc est identifié (figure 4.10-a, A : blanc de zinc, jaune de chrome, vert émeraude, rouge organique ; B : blanc de zinc, jaune de chrome, vert émeraude, ultramarine ; figure 4.10).

De l’oxyde de zinc a été suggéré dans les deux couches A et B. Sous excitation dans l’UVC, la contribution du liant organique est minimale. Ceci facilite la caractérisation des pigments dans le mélange complexe formé par les couches de peinture. À cette excitation, les gammes spectrales d’émission des couches A et B sont similaires

4.5. Conclusion

à celles des pigments composés de ZnO sous forme de poudre. Nous observons une hétérogénéité d'émission des grains. La couche de pigment est spatialement et spectralement hétérogène, avec des émissions majoritaires dans les gammes 390/40 nm et 514/30 nm (figure 4.10 b). Des grains d'oxyde de zinc de dimension de quelques pixels qui luminescent dans les gammes 390/40 nm et 514/30 nm, ont également été identifiés. L'intensité de luminescence de la couche B est néanmoins inférieure à l'intensité de la couche A en moyenne (d'un facteur entre 2 et 3 fois plus intense dans la gamme 390/40 nm). Différentes hypothèses peuvent expliquer cette intensité plus faible. Le mélange avec d'autres pigments pourrait influencer le rendement de photoluminescence du pigment de blanc de zinc. Ceci peut être lié à une absorption accrue du rayonnement UVC incident par un autre composé affleurant en surface ou à une réabsorption du signal émis. Une étude statistique grain à grain devra être menée pour comparer la photoluminescence des deux couches à micro-échelle. Une autre hypothèse pourrait être une différence de concentration en ZnO entre les deux couches qui explique la différence d'intensité de photoluminescence observée.

Avec ces premières images de photoluminescence de stratigraphie de peinture historique, nous montrons la possibilité d'identifier la présence de pigments spécifiques au sein d'une couche hétérogène en composition par imagerie multi-spectrale en émission. L'approche développée a donc un fort potentiel pour l'identification de pigments et l'étude des processus de dégradation des peintures.

4.5 Conclusion

Cette nouvelle approche qui repose sur les dispositifs expérimentaux Télémos (imagerie) et Polyphème (microspectroscopie) de la ligne DISCO, met en évidence la possibilité de discriminer l'émission de grains de pigments d'un agrégat à partir de leurs signatures spectrales. Pour les pigments composés de ZnO, nous atteignons l'échelle du grain individuel. Nous avons aussi identifié la signature intrinsèque des bandes d'émission associées aux défauts à l'échelle des grains uniques, sur un champ de vue de 150 μm . Ces résultats reposent sur :

1. La résolution spatiale à la limite de diffraction et la dynamique spatiale atteignable en imagerie pour détecter les grains émettant dans la bande associée aux défauts. La dynamique spatiale atteint ici 3 ordres de grandeur (de 0,15 à 150 μm).
2. La dynamique spectrale en excitation. L'accordabilité continue de la source synchrotron permet une sélectivité des longueurs d'onde d'excitation qui sont adaptées au matériau étudié, et une caractérisation du comportement en excitation. L'accordabilité en excitation a permis de montrer qu'à travers l'acquisition de spectres d'excitation de pigments composés de ZnO, les émissions avaient un niveau d'état excité commun. En outre, l'utilisation d'une excitation dans l'UVC a permis de minimiser la luminescence du liant d'une coupe stratigraphique.
3. La grande stabilité de la source synchrotron (section 3.2.2) et du dispositif

Chapitre 4. Coupler haute résolution spatiale et détection multi-spectrale : pigments de blanc de zinc

expérimental pour une comparaison entre les images successives des différents pigments. L'intercomparaison des images multi-spectrales est donc fiable. Les références de pigments actuels et de poudre chimiquement pure peuvent être comparées au pigment historique. Nous avons ainsi émis l'hypothèse que l'hétérogénéité intrinsèque des pigments provenait de défauts de stœchiométrie de zinc ou d'oxygène. Cette hypothèse doit être vérifiée en poursuivant l'étude sur d'autres pigments.

4. La polyvalence et la facilité d'utilisation des dispositifs de photoluminescence. Les échantillons fixés dans l'indium sont simplement déposés à l'air libre sur une lamelle de quartz. Les mesures sont réalisées à température ambiante, ce qui facilite leur mise en œuvre (section 1.2.2).
5. La dynamique de détection, ici 16 bits, et l'utilisation de filtres interférentiels larges permettent de détecter des signaux de large dynamique en intensité.

Un aspect critique associé à l'analyse de l'hétérogénéité des pigments semi-conducteurs est la mise en registre fine des images prises dans différentes bandes spectrales. Dans le cas de l'analyse de pigments, la mise en registre est complexe, du fait de l'hétérogénéité d'émission des grains de pigments qui exclut la possibilité d'un motif constant sur lequel fonder la mise en registre des images multi-spectrales. Avec l'utilisation des nouveaux filtres (Semrock, section 3.3.2.1), le degré de certitude de la mise en registre est amélioré.

L'étude sur les pigments a montré que les microscopes optimisés de DISCO permettent de caractériser les pigments semi-conducteurs à travers leurs propriétés de photoluminescence. Bien que les pigments d'oxyde de zinc apparaissent homogènes à macro-échelle, ils sont fortement hétérogènes à micro- et submicro-échelle : les rapports d'intensité entre la bande d'émission de bords de bandes et celle qui est liée aux défauts varient fortement entre les grains de pigments. Cette nouvelle approche d'imagerie rend compte d'une hétérogénéité au sein de l'échantillon, possiblement porteuse d'informations sur la fabrication du pigment. Enfin, nous avons démontré que cette nouvelle méthodologie, appliquée à des poudres de pigments semi-conducteurs, pouvait être utilisée pour analyser les pigments composant des coupes picturales dans des échantillons micro-stratigraphiques.

Compléter par la dynamique spatiale : standards d'oxyde de zinc

Sommaire

5.1	Introduction	139
5.2	Approche expérimentale	141
5.3	Caractérisation de l'hétérogénéité de nanofils de ZnO	142
5.3.1	Au sein d'un nanofil individuel	142
5.3.2	Entre nanofils d'un même lot de fabrication	147
5.3.3	Identification d'une bande d'émission dans le proche infrarouge	148
5.4	Tests sur d'autres nanosystèmes semi-conducteurs	150
5.5	Conclusion	151

Dans ce chapitre, je décrirai la méthodologie employée pour calibrer le dispositif d'imagerie. Afin de caractériser les décalages de mise en registre des images collectées dans différentes gammes spectrales et de mesurer expérimentalement la résolution spatiale, nous avons identifié des standards de photoluminescence de propriétés d'émission supposées connues dans la gamme UV/visible. Nous avons sélectionné des nanofils d'oxyde de zinc afin que ces corrections soit établies dans les mêmes gammes d'excitation/émission que celles utilisées au chapitre 4. Une introduction permettra de mettre en perspective l'intérêt de la dynamique spatiale accessible par notre approche au regard d'autres méthodologies. Je présenterai l'hétérogénéité spatiale et spectrale au sein de nanofils individuels considérés a priori homogène sous excitation UVC et entre des nanofils d'un même lot de fabrication. Je présenterai également les avantages d'une détection multi-spectrale plein champ pour détecter de faibles signaux, permettant pour la première fois d'identifier une bande d'émission dans le proche infrarouge. Un exemple d'application de cette approche sera ensuite exposée pour l'étude d'autres nanofils à base de semi-conducteurs.

5.1 Introduction

Les nanofils (NFs) de ZnO dont le mode de fabrication est décrit section 2.4.3 ont été sélectionnés pour être utilisés en tant que standards de calibration optique des

dispositifs de microscopie de la ligne DISCO. L'oxyde de zinc est adapté à la fabrication de nanostructures, généralement utilisées comme nanodispositifs photoniques et électroniques, comme les DEL (Diode ElectroLuminescente [*Light Emitted Diode, LED*]) et les nano-lasers dans le domaine UV-bleu, les transistors et les appareils photovoltaïques [Heo 2004, Gargas 2009, Huang 2001, Fortunato 2005, Law 2005]. La taille caractéristique des NFs de quelques centaines de nanomètres de diamètre (0,5–1 μm) leur confère un intérêt pour : (i) mesurer des décalages transversaux des images (section 3.2.1) collectées dans les gammes spectrales de l'UVC au proche IR et (ii) mesurer expérimentalement la résolution spatiale du microscope Polyphème par la méthode dite de *step-edge*¹.

Des défauts de la structure cristalline peuvent affecter le rendement de luminescence des NFs en favorisant l'existence de recombinaisons radiatives concurrentielles à l'émission de bords de bandes. Lorsque l'intensité de photoluminescence de bords de bandes dans l'UVA est grande devant celle de la bande d'émission associée aux défauts dans le visible, le ZnO est considéré chimiquement pur et de bonne qualité cristalline [Djurisić 2006]. Le rapport d'intensité entre ces bandes d'émission a donc été proposé comme indicateur de la pureté et de la cristallinité du ZnO [Gomi 2003]. Ce rapport est un indicateur efficace des performances optiques de dispositifs d'émission dans l'UVA [Vanmaekelbergh 2011], ou des performances des techniques employées pour la fabrication des nanostructures [Li 2004, Kashiwaba 2002].

D'autres techniques d'imagerie que celle utilisée sur le microscope Télémós peuvent offrir une meilleure résolution spatiale avec des compromis sur la simplicité de mise en œuvre, la sensibilité spectrale de détection ou encore le flux. Une plus grande résolution spatiale en utilisant une excitation photonique de l'ordre de 50–100 nm est atteinte avec un microscope optique à balayage en champ proche (NSOM, [*near-field scanning optical microscope*], annexe C) [Johnson 2003, Matsuda 2002]. Ces techniques en champ proche nécessitent un certain nombre de précautions lors de la préparation de l'échantillon. La surface d'analyse doit ainsi être plane pour détecter le signal avec une nano-sonde à une distance petite devant la longueur d'onde, nécessitant un contrôle précis de la distance entre la surface et la sonde. De plus, l'intensité détectée est limitée par l'ouverture de la sonde, ce qui dégrade le RSB de l'image collectée pour un temps d'intégration donné. Enfin, des grands champs de vue ne pourront être atteints qu'en utilisant une technique en champ lointain. Les performances de dispositifs de micro-spectroscopie confocale de photoluminescence en champ lointain mènent à des résolutions spatiales typiques de 0,5 μm [Rühle 2008]. Ainsi, la micro-spectroscopie de photoluminescence a été utilisée pour caractériser l'émission de quelques NFs individuels seulement [Falyouni 2009]. Par spectroscopie de balayage, la collection de données sur de grands champs de vue est limitée par des temps d'acquisition qui augmentent proportionnellement au carré de l'aire à étudier. Les temps morts dus aux mouvements des moteurs et à la lecture du signal augmentent significativement ce temps de collection. L'acquisition par balayage

1. Les faces du nanofil conduisent à un saut d'intensité brutal qui permet d'évaluer la capacité du système optique à détecter le bord de l'objet.

5.2. Approche expérimentale

n'est pas adaptée à la comparaison d'un grand nombre de nano-objets répartis sur un champ de vue de plusieurs centaines de micromètres. Certaines LEDs sont fabriquées à partir de multiples nano-structures en GaN et évaluer la qualité de toutes les nanostructures peut s'avérer difficile dans ces conditions de mesure [Consonni 2014]. L'imagerie plein champ permet d'atteindre la dynamique spatiale nécessaire à cette évaluation qualitative.

Une alternative possible aux techniques de microscopie de photoluminescence est la cathodoluminescence, fondée sur une excitation par un faisceau d'électrons. La cathodoluminescence conventionnelle dans un microscope électronique à balayage (MEB) permet d'atteindre des résolutions spatiales de l'ordre de 50 nm [Schirra 2007, Vesseur 2007, Oh 2007]. Cependant, les champs de vue sont limités à quelques dizaines de micromètres seulement (*communication personnelle*, M. Kociak). Des résolutions spatiales de 20 nm [Lim 2009] peuvent être atteintes en utilisant des microscopes électroniques à balayage par transmission (STEM [*scanning transmission electron microscopy*]). Récemment, des résolutions spatiales de quelques nanomètres ont été obtenues en utilisant un dispositif optimisé de nanocathodoluminescence couplé à un STEM [Tizei 2013, Zagonel 2010]. Bien que la résolution soit élevée, des champs de vue de quelques micromètres au maximum peuvent être enregistrés. La cathodoluminescence pratiquée en balayage requiert l'enregistrement de spectres en chaque point d'analyse ce qui est coûteux en temps d'acquisition [Gucsik 2009, Phillips 2004]. L'excitation électronique provoque des dégâts d'irradiation et implique la nécessité de travailler sous vide.

Le dispositif d'imagerie multi-spectral plein champ que nous utilisons est donc une alternative à la cathodoluminescence et à la micro-spectroscopie pour analyser des nanostructures sur des champs de vue de centaines de micromètres tout en conservant une résolution spatiale submicrométrique.

5.2 Approche expérimentale

La longueur d'onde d'excitation a été fixée à 275 nm. Les fentes d'entrée et de sortie du monochromateur d'excitation ont été ouvertes à 0,3 mm. Des mosaïques de tuiles (section 3.4.2) ont été collectées pour reconstituer des champs de vue de centaines de micromètres. 48 tuiles chevauchantes de $69 \times 24 \mu\text{m}^2$ (446×153 pixels) permettent de reconstruire une image finale de $262 \times 231 \mu\text{m}^2$ (1685×1484 pixels). Toutes les tuiles ont été collectées en utilisant un miroir dichroïque à 300 nm orienté à 45° (Omega Optical, USA) et en utilisant l'objectif Ultrafluor 100 \times (section 2.4.3). Ces mesures ont été réalisées dans 8 bandes spectrales entre 370 et 1020 nm : 390/40, 469/35, 514/30, 571/72, 675/67, 732/68, 835/70 et 935/170 nm. La taille de pixel projeté de 155 nm est proche de la limite de diffraction de 190 nm à une longueur d'onde de 390 nm et est adaptée pour résoudre spatialement l'émission de photoluminescence des NFs. Les temps d'intégration s'échelonnent de 0,4 à 200 s par tuile en fonction des filtres utilisées en détection ; ce temps ayant été défini par un compromis entre la dynamique de la caméra utilisée et le temps de mesure dans les

différentes gammes spectrales.

Nous avons opté pour des images fausses couleurs comme représentation simplifiée de la diversité des comportements de photoluminescence des NFs. Les images fausses couleurs RGB des NFs de ZnO ont alors été construites en utilisant les filtres suivants : 390/40 nm (bleu) de temps d'intégration 0,4 s, 514/30 nm (vert) de temps d'intégration 100 s et 935/170 nm (rouge) de temps d'intégration 200 s. Pour chaque canal de l'image RGB, la plus haute valeur du 99,65e et la plus basse valeur du 0,35e centile de la distribution en intensité ont été utilisées comme extrema du seuillage en intensité². Chaque image est corrigée du temps d'intégration, de la QE de la caméra, de la transmission des filtres d'émission et de la PSF théorique de l'objectif (section 3.4.1 et section 3.2.4). Les mosaïques sont reconstruites à partir de translations simples (logiciel *ImageJ*, module *Stitching*, section 3.4.2) [Abràmoff 2004, Preibisch 2009]. Les mesures de corrélation des pixels d'intensité dans différentes bandes spectrales sont effectuées avec le logiciel *MATLAB*.

Les images de photoluminescence sont comparées à des images de cathodoluminescence à une longueur d'onde d'émission fixée à 380 nm à 300 K sur les mêmes échantillons³.

5.3 Caractérisation de l'hétérogénéité de nanofils de ZnO

Les images de photoluminescence de NFs individuels à une excitation à 275 nm révèlent un signal hétérogène spatialement dans ces systèmes considérés de haute pureté cristalline.

Je présenterai deux échelles d'hétérogénéité du signal de photoluminescence des NFs de ZnO observés à partir du dispositif d'imagerie Télémos : (i) une hétérogénéité spatiale dépendant de la gamme spectrale, observable à l'échelle d'un NF ("intra-NF"); (ii) une hétérogénéité spatiale dépendant de la gamme spectrale des NFs individuels d'un même lot de fabrication ("inter-NF").

5.3.1 Au sein d'un nanofil individuel

L'optimisation de l'illumination homogène à l'échelle de la tuile (section 3.3.1.2), la détection apochromatique (section 3.3.2.1) et la stabilité de la source synchrotron (section 3.2.2) permettent l'obtention de données autorisant la comparaison rigoureuse de profils d'intensité de photoluminescence le long de NFs dans 8 bandes spectrales de l'UVA au proche IR. Nous avons optimisé la collection des images et le traitement des données pour permettre la détection quantitative des signaux de photoluminescence, avec des rapports d'intensité entre des bandes d'émission distinctes pouvant atteindre des facteurs entre 1 et 6000. Les images de photoluminescence forment un cube d'images radiométriquement calibrées (section 3.4.1).

Trois comportements majoritaires ont été observés :

2. Ceci revient à forcer la valeur à 0 ou 65536 de 10 kpixels sur les 2,54 Mpixels de l'image.

3. Mesures réalisées par Pierre Galtier et Julien Barjon, Groupe d'Etude de la Matière Condensée, Versailles.

5.3. Caractérisation de l'hétérogénéité de nanofils de ZnO

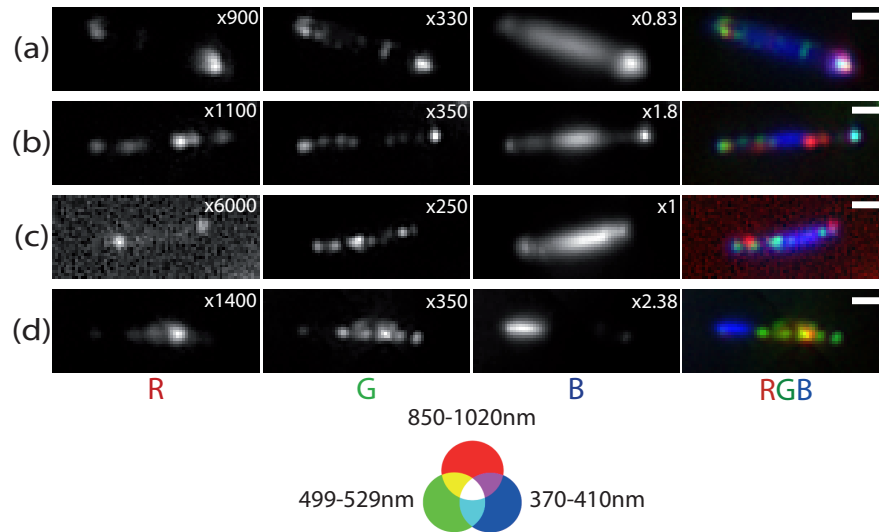


FIGURE 5.1 – Images de photoluminescence de NFs de ZnO isolés (excitation UV : 275 nm, 4.50 eV). Pour chaque NF (a à d), les images correspondant aux émissions dans les bandes 370–410 nm (bleu), 499–529 nm (vert) et 850–1020 nm (rouge), et l’image composite RGB sont représentées. Les images de photoluminescence sont corrigées pour chaque canal du temps d’intégration, de la QE de la caméra, de la transmission des filtres d’émission et de la PSF théorique. Les intensités corrigées dans les bandes 370–410, 499–529 et 850–1020 nm sont normalisées en les multipliant par un facteur (a) : 0,83 ; 330 et 900, (b) : 1,8 ; 350 et 1100, (c) : 1 ; 250 et 6000, et (d) : 2,38 ; 350 and 1 400, respectivement dans les bandes R, G et B. Barre d’échelle : 2 μm .

1. une émission structurée spatialement dans le proche IR, représentée par la teinte rouge (figure 5.1, R) ;
2. une émission structurée spatialement dans le visible, représentée par la teinte verte, attribuée à une émission des niveaux de défauts (section 1.2.2 et section 2.4.1.2) (figure 5.1, G) ;
3. une émission intense dans l’UVA, représentée par la teinte bleue, attribuée à l’émission de bords de bandes (section 2.4.1.2) (figure 5.1, B).

L’hétérogénéité « intra-NF » permet ainsi de visualiser la distribution de l’hétérogénéité de nature de défauts le long des nanostructures.

L’émission de photoluminescence est structurée le long de tous les NFs pour les 8 bandes spectrales. Le nombre et/ou le rapport des maxima locaux d’émission varient avec la bande d’émission. Nous identifions une hétérogénéité spatiale qui peut être classée selon trois tendances de l’émission de photoluminescence :

1. dans toutes les bandes spectrales, la photoluminescence est intense aux extrémités des NFs (figure 5.2, flèches noires).
2. la distribution d’intensité de la bande d’émission de bords de bandes à environ

390 nm (3.17 eV) est distribuée dans une large zone au centre du NF ($\sim 30\text{--}75\%$ de la longueur du NF), similaire au motif décrit dans [Piccione 2010] (figure 5.2, filtre 390/40 nm).

3. en dehors de l'extrémité des fils, la luminescence émise dans le visible et dans le proche IR montre un motif de luminescence nettement différent de celui de l'émission de bords de bandes. Le motif d'émission est composé de maxima d'intensité. Les abscisses des maxima d'intensité locaux le long du NF des 3 filtres de 469/35 nm à 571/72 nm sont identiques. Par exemple, les maxima localisés à 2,6, 3,3 et 6 μm du NF (b) sont rigoureusement à la même abscisse, tandis qu'ils ne sont plus observables pour les filtres au delà de 571/72 nm (figure 5.2, flèches vertes). De même, les maxima d'intensité dans les filtres de 675/67 nm à 935/170 nm sont à la même abscisse.

Plusieurs processus optiques peuvent être à l'origine de telles observations. Pour expliquer le comportement (1) observé à l'extrémité des fils, un comportement de type résonateur de Fabry-Pérot peut être exclu. Un tel résonateur implique un effet laser aux extrémités des NFs, similaire au motif d'émission que nous observons [Rühle 2008, Vesseur 2007, Johnson 2003, Liu 2013]. Cependant, les modes laser ne peuvent se propager dans la cavité formée par le NF que si l'émission stimulée domine l'émission spontanée. Ceci nécessiterait une densité de puissance d'excitation supérieure au seuil, qui est de l'ordre de quelques centaines de $\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$ pour les NFs de ZnO [Huang 2001, Vanmaekelbergh 2011, Van Vugt 2006, Zimmler 2008]. La densité de puissance de la source synchrotron au niveau de l'échantillon est de l'ordre de $\sim 10\text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, soit 10^4 fois plus faible que le seuil requis. De plus, les NFs ont été retirés de leur substrat de saphir en utilisant une lame. Cette opération est susceptible de dégrader l'extrémité du nanofil (miroirs de la cavité), et donc d'affecter considérablement la qualité et l'efficacité du résonateur. Dans ces conditions, l'effet laser est très peu probable [Johnson 2001]. L'hypothèse privilégiée est la différence d'indice de réfraction entre le ZnO (2,45) et le quartz de la lamelle (1,45) pouvant mener à un confinement optique de l'émission dans le NF. Celui-ci agit alors comme un guide d'onde lumineux de l'émission.

Pour expliquer les oscillations spatiales d'intensité de photoluminescence le long des nanofils (3), certaines hypothèses ne peuvent être retenues. L'émission localisée principalement dans le visible, associée aux niveaux électroniques de défauts, et dans le proche IR ne peut résulter d'une émission de type cavité Fabry-Pérot. En effet, les émissions de photoluminescence observées ne dépendent pas de la longueur d'onde. Pour des interférences constructives, l'espacement des franges d'interférences varie comme $\frac{\lambda}{2n}$. L'espacement entre chaque point est typiquement de 1,5 μm pour les NFs, lorsque la valeur attendue dans le cas de franges d'interférence à l'émission 514 nm est plutôt d'un ordre de grandeur plus faible à typiquement 105 nm (figure 5.2). Cependant, d'autres analyses devront être réalisées sur les conséquences d'une courbure des NFs sur ce motif d'interférence. Dans des domaines de haute courbure, des recombinaisons non-radiatives efficaces peuvent également se produire [Corfdir 2011]. Nous attribuons donc l'oscillation d'intensité le long des NFs à une incorporation

5.3. Caractérisation de l'hétérogénéité de nanofils de ZnO

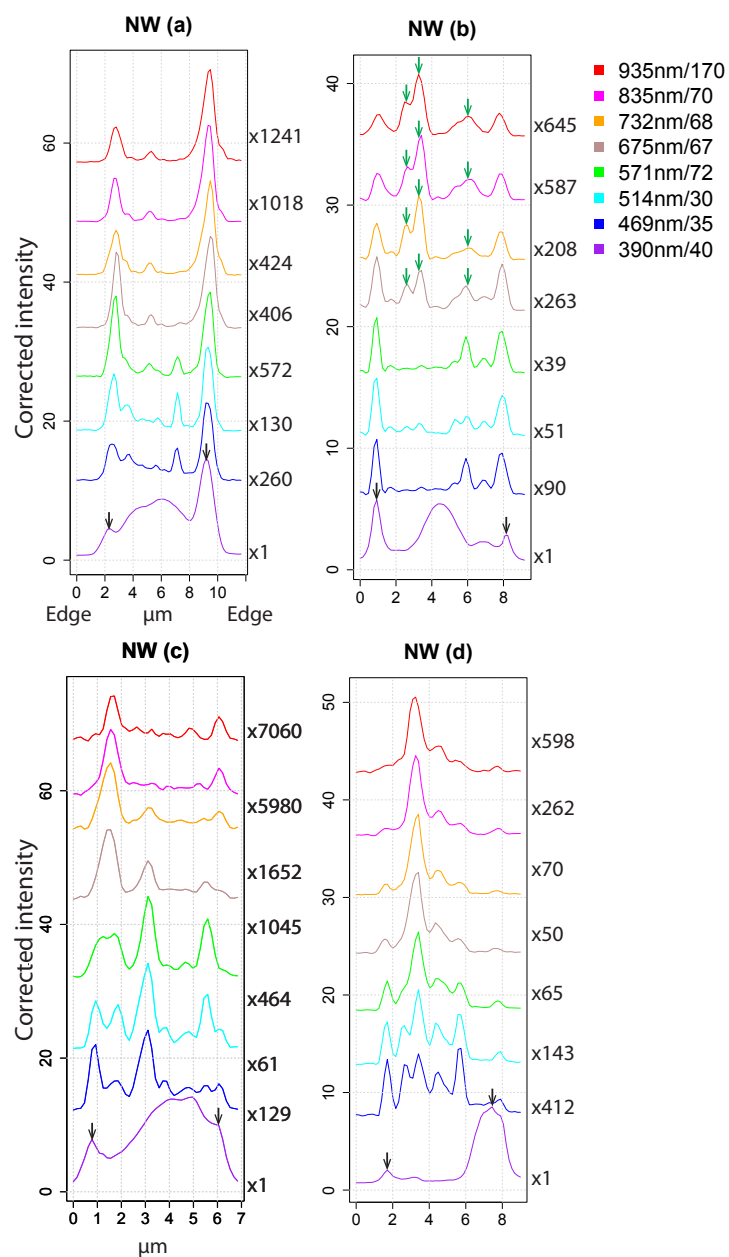


FIGURE 5.2 – Profils d’intensité le long des NFs (a), (b), (c) et (d) dans 8 bandes d’émission de 390 à 935 nm. Chaque profil d’intensité est corrigé du temps d’intégration, de la QE de la caméra, de la transmission des filtres et de la PSF théorique de l’objectif. Pour chaque NF, des facteurs de normalisation sont calculés à partir des valeurs d’intensité maximales dans chaque filtre et sont reportés à droite de chaque profil.

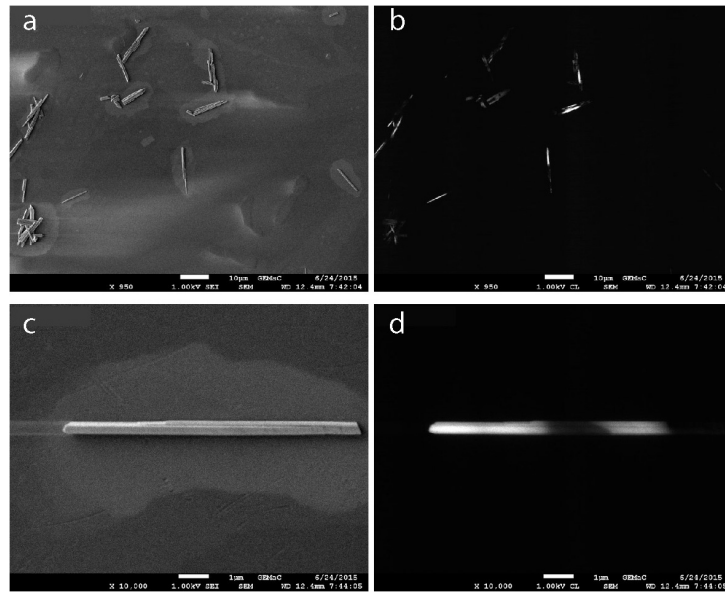


FIGURE 5.3 – Images de cathodoluminescence des NFs à une émission à 380 nm. **a** et **c**, Image MEB en électron secondaire. **b** et **d**, même zone que **a** et **c** en imagerie de cathodoluminescence à l'émission 380 nm. Grandissement $\times 950$. Excitation 1 kV. Barres d'échelle : 1 μm . Mesures réalisées par J. Barjon et P. Galtier (GEMaC).

inhomogène de défauts dans chaque NF générant des émissions structurées. La différence entre le motif de photoluminescence de la bande visible et celui de la bande dans le proche IR indique un changement de concentration et de nature de défauts. Les mécanismes de croissance et les contraintes mécaniques lors de la préparation des échantillons peuvent générer des défauts localisés pouvant être à l'origine d'une structuration spatiale de l'émission. À cause de la manipulation des NFs lors de la préparation, certains fils ont ainsi pu être endommagés et des dislocations ont pu se former si le fil a été courbé au delà de sa limite d'élasticité.

Les mesures de cathodoluminescence collectées à 380 nm montrent une localisation spatiale de l'émission similaire à celle observée sur les images de photoluminescence sous illumination UVC. L'émission intense aux extrémités des fils n'est cependant pas observée. Ceci est probablement dû au fait que l'excitation est localisée et la détection se fait par balayage (figure 5.3). Ces différences de modes d'excitation et de détection par rapport à l'imagerie plein champ provoquent l'absence du guidage de l'émission dans le NF.

Bien que la résolution spectrale soit limitée par le nombre de bandes spectrales sélectionnées et la largeur des filtres interférentiels utilisés, la résolution spatiale et la dynamique de sensibilité de détection ont permis de visualiser et d'analyser les comportements de l'émission de photoluminescence. La présence d'au moins trois bandes distinctes a ainsi pu être inférée à partir de l'étude détaillée de quatre NFs.

5.3. Caractérisation de l'hétérogénéité de nanofils de ZnO

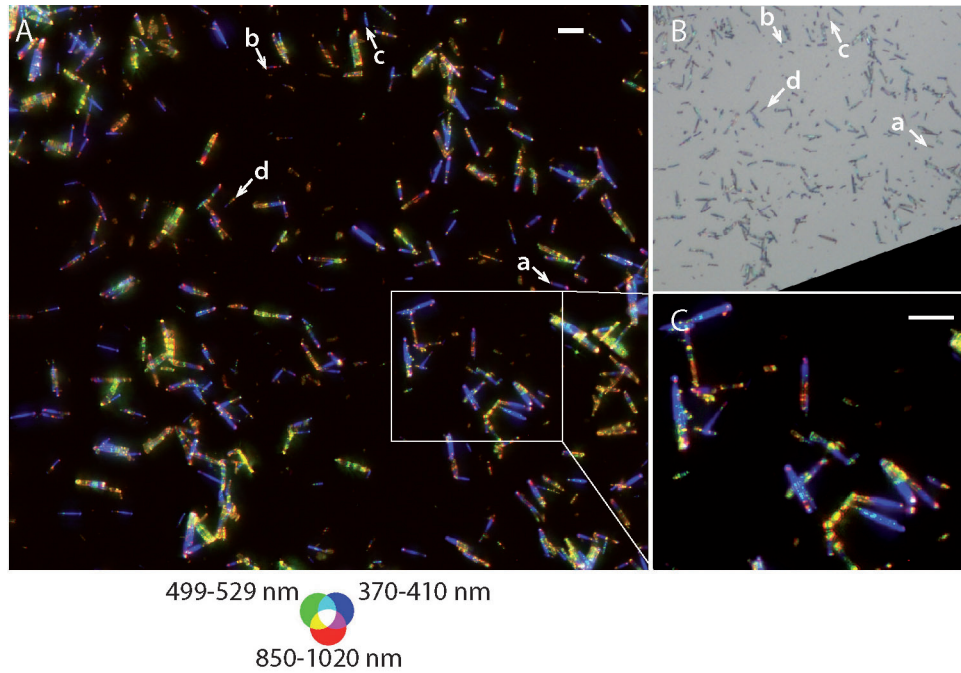


FIGURE 5.4 – Image plein champ de photoluminescence d'un lot de NFs de ZnO (excitation UV : 275 nm, 4,50 eV ; 2.5-megapixels). **A**, Image fausse couleur RGB de photoluminescence collectées dans les bandes 850–1020 nm (R), 499–529 (G) et 370–410 (B) nm. Les images de photoluminescence sont corrigées pour chaque canal des temps d'intégration, de la QE de la caméra, de la transmission des filtres et de la PSF théorique de l'objectif. Les intensités corrigées dans les bandes 499–529 nm et 850–1020 nm sont multipliées par des facteurs de normalisation égaux à 236 et 1765 respectivement. Barre d'échelle : 10 μm . Les flèches a, b, c et d montrent les NFs discutés en détail figure 5.1. **B**, Image de microscopie optique en réflectance de la zone A. **C**, Image agrandie de la zone repérée par un rectangle blanc sur l'image A. Barre d'échelle : 10 μm .

5.3.2 Entre nanofils d'un même lot de fabrication

Nous avons réalisé une analyse bien plus statistiquement représentative de l'émission de photoluminescence en collectant des images sur un grand champ de vue. Dans le champ de vue correspondant à l'image A de la figure 5.4 ($262 \times 231 \mu\text{m}^2$), plus de 250 NFs de ZnO ont pu être imagés. L'observation à méso-échelle des images fausses couleurs révèle l'hétérogénéité spatiale inter-NF des NFs dans les trois gammes spectrales. La dynamique spatiale (section 2.5.2) de $\log_{10} \sqrt{\frac{\Delta x \Delta y}{\delta x \delta y}} = 3$ ordres de grandeur, entre un champ de vue de $260 \times 230 \mu\text{m}^2$ et une taille de pixel projeté de 155 nm, permet de confirmer qu'au sein d'un lot, il existe plusieurs comportements de photoluminescence des NFs. Les images ont une dynamique spectrale (section 2.5.2) faible de l'ordre de $\log_{10} \frac{\Delta \lambda}{\delta \lambda} \sim 1$, entre une image détectée de 370 à 1020 nm et une

résolution spectrale entre 30 et 170 nm. Le compromis fait sur la résolution spectrale permet de détecter les signaux de faible intensité dans le visible et le proche IR.

Ces différentes hétérogénéités sont en accord avec une incorporation inhomogène des défauts au cours du processus de fabrication pour tous les NFs.

5.3.3 Identification d'une bande d'émission dans le proche infra-rouge

Les corrélations des intensités pour chaque pixel de l'image 5.4 ont été calculées entre différentes gammes d'émission. Pour chaque pixel de l'image corrigée et mise en registre, l'intensité des pixels collectée d'une bande spectrale est représentée en fonction de celle collectée dans une bande distincte (figure 5.5). La corrélation entre deux bandes spectrales est estimée en calculant la linéarité de la distribution des intensités des pixels. Cette linéarité est estimée par le coefficient de détermination (r^2). L'exactitude de la mise en registre des images multi-spectrales est critique pour estimer l'hétérogénéité spatiale par une mesure de corrélation entre les intensités des pixels. Une erreur de mise en registre apporte des incertitudes sur la position des points et donc sur r^2 . Nous définissons un seuil du coefficient de détermination à 80% pour conclure sur la corrélation des émissions. Ce seuil bas vise à prendre en compte l'incertitude sur la mise en registre des images. Différents résultats ressortent de cette analyse :

- le coefficient de détermination confirme l'absence de corrélation entre la bande à 390/40 nm et toutes les autres bandes (r^2 entre 0,325 et 0,148) ;
- une corrélation entre la bande 935/170 nm et les bandes 835/70, 732/68 et 675/72 nm est montrée ($r^2 > 0,85$, figure 5.5) ;
- la corrélation devient plus faible avec les bandes 571/72, 514/30 et 469/35 nm ($r^2 < 0,77$).

À travers ces calculs, nous pouvons émettre l'hypothèse de l'existence d'une bande d'émission de défaut au moins comprise entre 670 et 1020 nm. L'absence de corrélation de la distribution spatiale des centres luminescents dans le proche IR (gammes spectrales 675/72, 732/68, 835/70 et 935/170) nm avec les centres luminescents dans le visible (gammes spectrales 469/35, 514/30 et 571/72 nm) montre que l'émission de proche IR ne correspond pas au pied de la bande d'émission visible. À ma connaissance, l'existence d'une bande d'émission dans cette gamme de longueur d'onde n'a jamais été reportée dans la littérature. Le fait que cette bande d'émission n'a jamais été décrite peut s'expliquer par les méthodologies employées usuellement. En effet, l'intensité maximale de l'émission intégrée à 380 nm (3,17 eV) des NFs (a) à (d) est entre 51 à 143 fois plus intense que l'intensité maximale intégrée à 514 nm (2,41 eV), et est entre 598 et 7060 fois plus intense que l'intensité maximale intégrée à 935 nm (1,32 eV). Avec une analyse en micro-spectroscopie sur le microscope Polyphème (détecteur 16 bits) plutôt que l'imagerie multi-spectrale sur le microscope Télémós, la saturation d'intensité est atteinte à $2^{16}=65536$ coups par canal. En utilisant un temps d'intégration adapté pour optimiser la détection de

5.3. Caractérisation de l'hétérogénéité de nanofils de ZnO

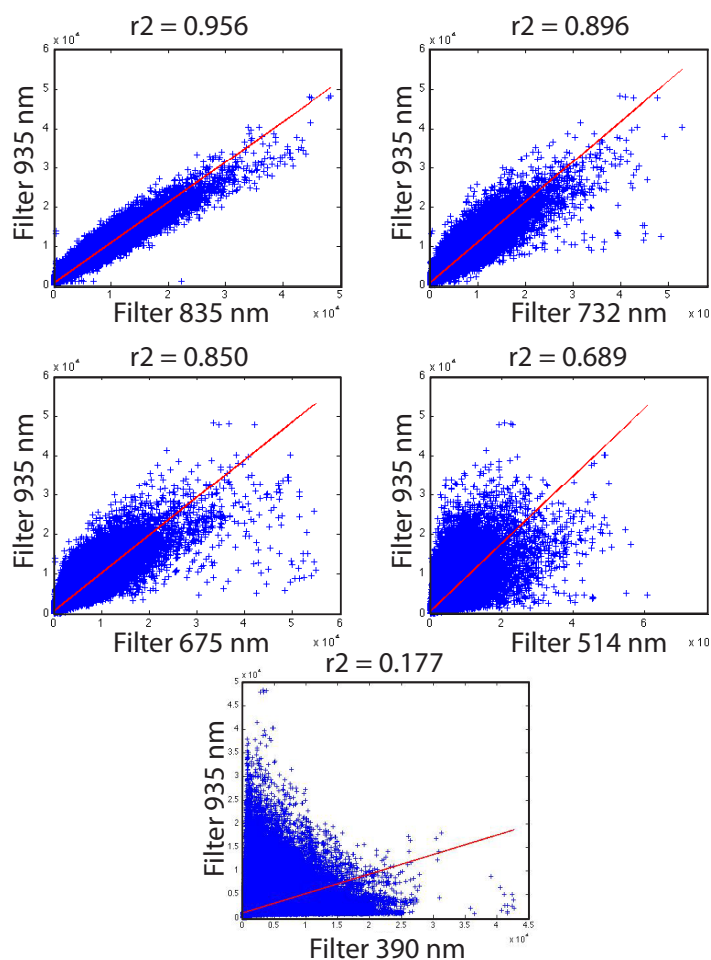


FIGURE 5.5 – Corrélation de l'émission entre les images de photoluminescence plein champ à 935/170 nm et 5 autres filtres entre 390 et 835 nm. Chaque graphique représente l'intensité de chaque pixel de l'image de photoluminescence dans la gamme spectrale 850–1020 nm en fonction de celle collectée dans une autre gamme spectrale (croix bleues). Le meilleur ajustement au sens des moindres carrés est estimé par une droite (droite rouge). Le coefficient de détermination (r^2) est calculé, et est caractéristique de la dispersion en intensité des pixels pris dans deux bandes spectrales différentes.

l'émission majoritaire à 388 nm (émission de bords de bandes à 380 nm), l'émission dans le proche IR correspond à un nombre de coups entre 9 et 109 (3–7 bits de dynamique) par canal pour les NFs de (a) à (d). En considérant un niveau de bruit estimé à environ 50 coups (~ 6 bits de dynamique) à partir de nos mesures, l'émission dans le proche IR ne serait pas détectée pour les NFs (a) et (c) et l'intensité émise correspondrait au niveau d'intensité du bruit et du biais de détection pour les NFs (b) et (d). La caractérisation de l'émission dans le proche IR est possible ici grâce à l'optimisation du temps d'intégration pour chaque filtre d'émission de haute transmission, tout en conservant des mesures radiométriques (section 3.3.2.1). La résolution spectrale n'est pas le paramètre indispensable à la détection de la bande d'émission dans le proche IR. Ici, la méthode efficace pour détecter la présence de l'émission dans le proche IR des nanofils est l'imagerie multi-spectrale.

5.4 Tests sur d'autres nanosystèmes semi-conducteurs

J'ai testé cette approche à d'autres nanostructures semi-conductrices décrites section 2.4.3. Des analyses en photoluminescence sur l'échantillons de NFs de ZnO,GaAs déposés sur un monocristal de ZnO ont montré que la dynamique spectrale permet de localiser le dépôt de GaAs (gap à 886 nm) sur le ZnO (gap à 380 nm). Les fils de longueurs entre 3 et 9 μm émettent majoritaire dans la gamme spectrale 800–850 nm (au gap de GaAs). Les fils de longueur plus petite ($< 3 \mu\text{m}$) émettent principalement à 390/40 nm (au gap de ZnO). Cette émission dominante indique que le GaAs recouvre les NFs de ZnO les plus longs (figure 5.6). L'accordabilité spec-

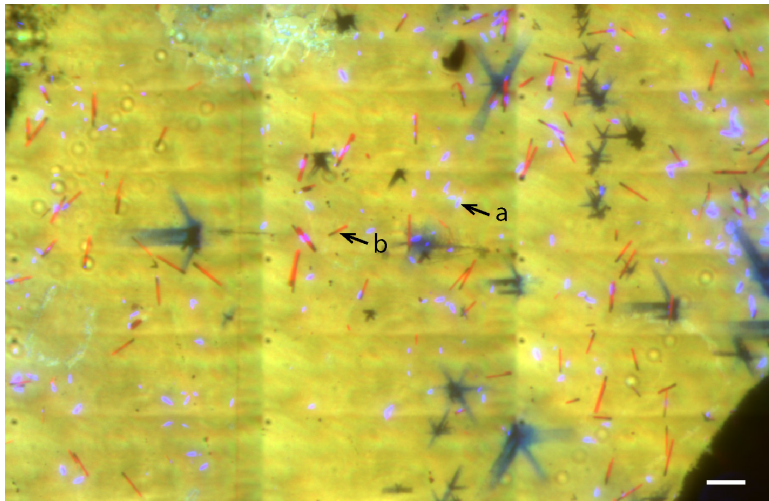


FIGURE 5.6 – Image plein champ de photoluminescence de nanofils de ZnO,GaAs (excitation UV : 275 nm, 4,50 eV). Image fausse couleur RGB dans les bandes 800–850 nm (R), 499–529 (G) et 370–410 (B) nm. Les petits fils luminescent au gap du ZnO (filtre 370–390 nm ; a) tandis que les grands fils luminescent au gap du GaAs (filtre 800–850 nm ; b). Barre d'échelle : 10 μm .

5.5. Conclusion

trale de détection est fondamentale pour caractériser les deux composés présents dans l'échantillon (section 3.3.2.1). La grande dynamique spatiale de l'approche permet de résoudre spatialement les nanofils de quelques micromètres de longueur, et d'analyser statistiquement le dépôt du GaAs sur les nanofils détectés dans le champ de vue de dimension $\sim 190 \times 125 \mu\text{m}$ (section 3.2.4). Les dynamiques spectrale et spatiale sont donc très prometteuses pour l'intercomparaison de nanostructures semi-conductrices.

5.5 Conclusion

Les NFs ont été intégrés au corpus d'étude dans l'objectif d'être utilisés comme standards de calibration des microscopes Télémos et Polyphème. Le choix de fabriquer des NFs de ZnO a été motivé par la possibilité d'exploiter les gammes d'excitation-émission compatibles avec le flux d'excitation de la ligne synchrotron et les gammes de sensibilité de détection en émission. Leur diamètre de quelques centaines de nanomètres leur confère une morphologie compatible avec une calibration de la mise en registre des images collectées sur le microscope Télémos et une mesure de la résolution spatiale du microscope Polyphème. Néanmoins, l'hétérogénéité de l'émission de photoluminescence à micro-échelle ne nous a pas permis de les exploiter à cette fin. Cette hétérogénéité confère aux NFs une structure spatiale de l'émission, ce qui ne permet pas de les utiliser comme standards de microscopie. Les résultats obtenus posent cependant des questions sur la manière de caractériser les défauts cristallins au sein de ces nanostructures. À partir de la méthodologie optimisée pour les matériaux anciens, l'étude des NFs ouvre de nouvelles perspectives dans l'étude de nanostructures semi-conductrices. En complément de la nanocathodoluminescence et de la microspectroscopie de photoluminescence, l'imagerie de photoluminescence de dynamique spatiale sur 3 ordres de grandeur fournit une approche simple et efficace pour accéder à une étude statistique de l'émission de photoluminescence des lots de NFs semi-conducteurs. La variabilité observée des maxima d'intensité en fonction de la longueur d'onde d'émission a pu être imagée grâce au microscope Télémos qui permet de collecter des images de photoluminescence avec une résolution spatiale de 190 nm à 390 nm et un champ de vue de quelques centaines de micromètres.

J'ai présenté dans ce chapitre une méthodologie qui pose les bases d'une approche systématique permettant de caractériser la distribution de défauts cristallins de NFs de ZnO, du NF individuel jusqu'au comportement moyen de plusieurs centaines de NFs. J'ai montré qu'il était possible d'imager directement les hétérogénéités d'émission de photoluminescence au sein d'un NF. La stabilité temporelle de la source synchrotron est ici d'un grand intérêt puisqu'elle permet une comparaison quantitative de la qualité optique de NFs au sein d'un même lot de fabrication (comparaisons spectrale et spatiale), dans différentes bandes spectrales, de l'UVA au proche IR. Notre optimisation du microscope Télémos a permis de :

1. détecter l'hétérogénéité spatiale de l'intensité émise au sein d'un NF individuel,

avec l'observation d'une émission structurée ;

2. détecter l'hétérogénéité spectrale de l'émission de photoluminescence au sein d'un NF individuel, avec la détection d'au moins 3 bandes d'émission distinctes de l'UVA au proche IR ;
3. étudier la statistique d'hétérogénéités spatiale et spectrale des NFs appartenant à un même lot de fabrication ;
4. détecter les faibles signaux de photoluminescence, marqueurs de défauts cristallins, et particulièrement les signaux dans le proche IR, révélant l'existence d'une nouvelle bande d'émission distincte de celle dans le visible entre 450 et 600 nm.

Cette capacité à caractériser l'hétérogénéité à l'échelle sub-micrométrique peut être appliquée à une large gamme de matériaux semi-conducteurs luminescents sous excitation UV/visible, tels que GaN, Cu₂O ou TiO₂. Nous avons proposé ici une méthodologie radiométriquement calibrée et simple à mettre en œuvre. Elle permet l'évaluation quantitative de la contribution de l'émission de défauts dans le visible et le proche IR. L'imagerie de photoluminescence plein champ est donc une méthodologie adaptée au diagnostic de la qualité des NFs.

Appréhender le matériau archéologique : échantillons de Bibracte et de Mehrgarh (MR2, secteur X) à base cuivre

Sommaire

6.1	Introduction	154
6.2	Approche expérimentale	154
6.3	Fragment MR.81.2X.106.01 de Mehrgarh en alliage cuivre– plomb	155
6.3.1	Étude préliminaire	155
6.3.2	Test de la méthodologie mise en place sur la structure biphasée altérée	158
6.3.3	Bilan	165
6.4	Résidu n° 317 de Bibracte en bronze	165
6.4.1	Étude préliminaire	165
6.4.2	Validation de la méthodologie mise en place sur la structure eutectique	168
6.4.3	Bilan	181
6.5	Conclusion	182

Dans les chapitres précédents, nous avons identifié et optimisé les paramètres d'analyse d'un dispositif d'imagerie multi-spectrale de photoluminescence sur source synchrotron. Nous avons montré l'existence d'hétérogénéités spatiale et spectrale des signaux de photoluminescence provenant de phases semi-conductrices à submicro-échelle et la capacité du dispositif à détecter les émissions de défaut peu intenses en présence de la recombinaison de bords de bandes. J'étudierai dans ce chapitre le potentiel de l'imagerie multi-spectrale de photoluminescence pour l'étude de l'oxyde cuivreux identifié dans les matériaux archéologiques issus de chaînes opératoires métallurgiques. Deux échantillons archéologiques à base cuivre et de taille centimétrique seront étudiés dans ce chapitre. Ils seront étudiés comme échantillons métallurgiques modèles de l'hétérogénéité de composition chimique, de l'hétérogénéité de topologie et du degré d'altération. La photoluminescence est une approche qui n'a jamais été utilisée dans le cadre de la caractérisation de composés présents dans les artefacts

Chapitre 6. Appréhender le matériau archéologique : échantillons de Bibracte et de Mehrgarh (MR2, secteur X) à base cuivre

archéologiques. L'analyse poussée de deux artefacts nous permettra de tester la possibilité d'interpréter les signaux de photoluminescence pour interpréter les variations spatiales des natures et des densités de défauts cristallins.

6.1 Introduction

Les deux échantillons étudiés dans ce chapitre ont été présentés dans la section 2.4.2. Dans le cadre de ce travail, les deux échantillons ont été pré-caractérisés au moyen de techniques usuellement employées (microscopie optique, MEB-EDS) pour l'étude d'échantillons archéométriques. Ces premières analyses, dont les résultats ont été interprétés par L. Robbiola et B. Mille, ont permis de caractériser leur état de conservation respectif. Le fragment MR.81.2X.106.01 qui sera désigné dans ce chapitre par MR81 est composé d'un alliage Cu-Pb qui a été fortement corrodé après enfouissement. Le résidu n° 317 est un résidu archéométrique qui est pour partie composé de cuivre métallique, attestant ainsi de son bon état de conservation.

Dans le cadre des développements de l'approche en micro-imagerie exposés dans ce travail, nous avons pris le parti d'utiliser ces deux échantillons comme des systèmes réels de référence, tout en considérant leur fort intérêt archéologique. Nous avons donc poursuivi l'optimisation de nos approches en considérant les spécificités des signaux de photoluminescence des composés de corrosion et issus de procédés métallurgiques à haute température présents au sein des échantillons. Une attention particulière a été portée à l'étude de la photoluminescence de l'oxyde cuivreux présent dans les deux échantillons.

Une caractérisation complète des composés par micro-imagerie vise à obtenir une nouvelle typologie d'informations fondée sur les hétérogénéités de distribution de défauts cristallins au sein des phases de corrosion et métallurgiques, afin de mieux caractériser les processus d'altération du cuivre dans les alliages anciens. Cette étape est cruciale dans le processus analytique visant à inférer, à partir de l'état actuel d'artefacts archéologiques, des informations sur la composition du métal ou de l'alliage d'origine et les différentes étapes mises en œuvre lors de leur fabrication.

6.2 Approche expérimentale

La caractérisation des deux échantillons a consisté en une analyse élémentaire (MEB-EDS) et une analyse morphologique (MEB en électrons rétrodiffusés, microscopie optique) des plans de coupes transversaux des deux échantillons. La photoluminescence appliquée aux objets archéologiques corrodés étant une nouvelle approche, l'interprétation du signal doit s'appuyer sur des connaissances physico-chimiques et archéologiques des échantillons *a priori* en corrélant composition, morphologie et réponse de photoluminescence.

Les échantillons ont tout d'abord été observés par microscopie optique au laboratoire IPANEMA sur des zones représentatives de l'hétérogénéité morphologique de

6.3. Fragment MR.81.2X.106.01 de Mehrgarh en alliage cuivre–plomb

l'échelle du micromètre jusqu'au centimètre. Ces observations ont été complétées par des analyses en microscopie électronique à balayage (électrons rétrodiffusés 15 kV) couplées à une analyse EDS¹. Ces premières analyses en microscopie, détaillées dans la suite, révèlent la composition et la morphologie des phases de la surface d'analyse qui correspond à une coupe transversale du résidu.

Les données multi-spectrales obtenues en micro-imagerie plein champ sur le microscope Télémos ont été collectées à trois longueurs d'onde d'excitations : 275 nm (synchrotron), 420–480 et 600–650 nm (source halogène filtrée) en utilisant un miroir dichroïque à 300 nm orienté à 45° (Omega Optical, USA). Les fentes d'entrée et de sortie du monochromateur d'excitation sont fixées à 0,3 mm.

- échantillon MR81 : les images de photoluminescence sont collectées avec l'objectif 40× dans 6 bandes spectrales entre 451 et 870 nm : 469/35, 514/30, 571/72, 675/67, 732/68 et 835/70 nm. Le faisceau synchrotron n'est pas homogénéisé et nous sélectionnons une région d'intérêt de 0,224×0,079 mm² (718×252 pixels). Des mosaïques de 5 tuiles de régions d'intérêt du faisceau ont été collectées pour reconstituer des champs de vue de 0,224×0,353 mm² (section 3.3.1.2).
- échantillon n° 317 : les images de photoluminescence sont collectées avec l'objectif 100× dans 5 bandes spectrales entre 451 et 1020 nm : 469/35, 675/67, 732/68, 835/70 et 935/170 nm. Le faisceau synchrotron est homogénéisé tel que décrit section 3.3.1, pour collecter une mosaïque de 25 tuiles et obtenir un champ de vue total de 0,636×0,637 mm² (4577×4582 pixels).

6.3 Fragment MR.81.2X.106.01 de Mehrgarh en alliage cuivre–plomb

6.3.1 Étude préliminaire

L'étude métallographique d'une surface correspondant à une coupe transversale du fragment MR81, réalisée en collaboration avec B. Mille, montre une structure biphasée caractéristique d'un alliage Cu–Pb puisque la solubilité du plomb dans le cuivre est quasiment nulle (figure 6.1). L'analyse élémentaire révèle la présence de cuivre métallique et de composés de corrosion du plomb et du cuivre, ce qui montre que le fragment MR81 a été partiellement corrodé (figure 6.2). La corrosion de l'alliage a été amorcée par une oxydation du plomb, puis le cuivre métallique a été partiellement oxydé en oxyde de cuivre. La composition Cu à 89wt% et O à 10wt% (figure 6.2, points 8 à 10) atteste de la présence d'oxyde cuivreux (Cu₂O) plutôt que d'oxyde cuivrique (CuO, Cu à 80wt% et O à 20wt%). Au sein de l'oxyde cuivreux, des inclusions de plomb oxydé sont identifiées (figure 6.2, point 11). La corrosion s'est arrêtée lorsque le système a atteint un équilibre thermodynamique. Il ne reste plus de plomb métallique dans l'échantillon. En revanche, des îlots de cuivre

1. Mesures réalisées au C2RMF avec l'aide de Patrice Lehuede pour MR81 et par Luc Robbiola à IPANEMA pour le résidu n° 317.

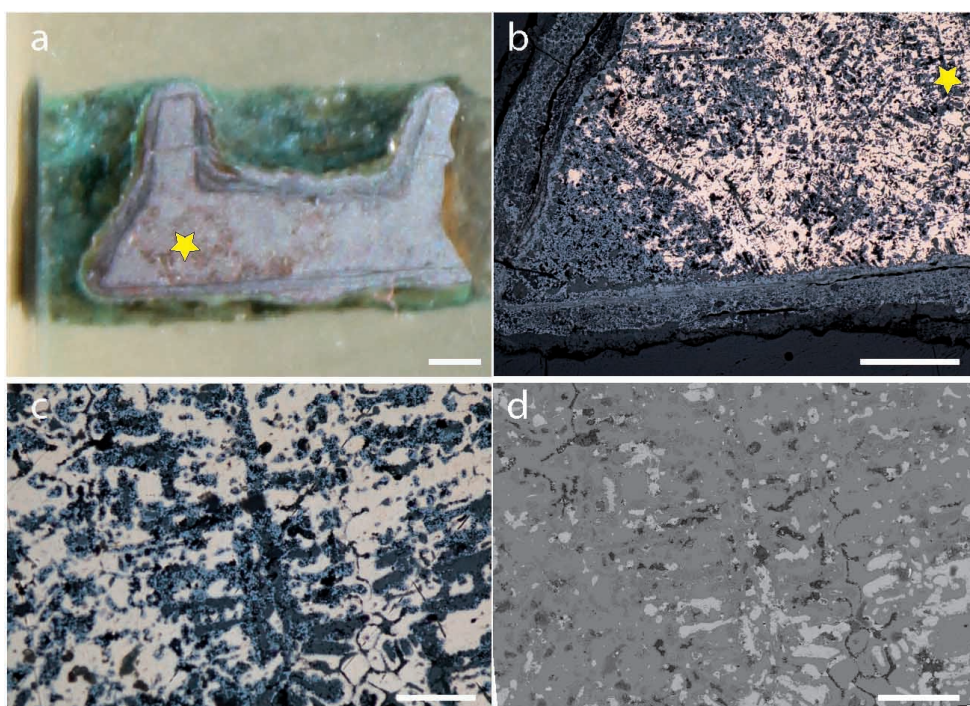


FIGURE 6.1 – Mise en évidence d'une structure biphasée sur une section du fragment MR81. **a**, Photographie de la section transversale du fragment MR81. Barre d'échelle : 1 mm. **b**, Image de microscopie optique en champ clair du coin gauche du fragment. Barre d'échelle : 500 μm . **c**, Agrandissement de l'image de microscopie optique en champ clair correspondant à la zone identifiée par une étoile sur a et b. Barre d'échelle : 100 μm . **d**, Image MEB en électrons rétrodiffusés (15 kV) de la zone c. Barre d'échelle : 100 μm .

6.3. Fragment MR.81.2X.106.01 de Mehrgarh en alliage cuivre–plomb

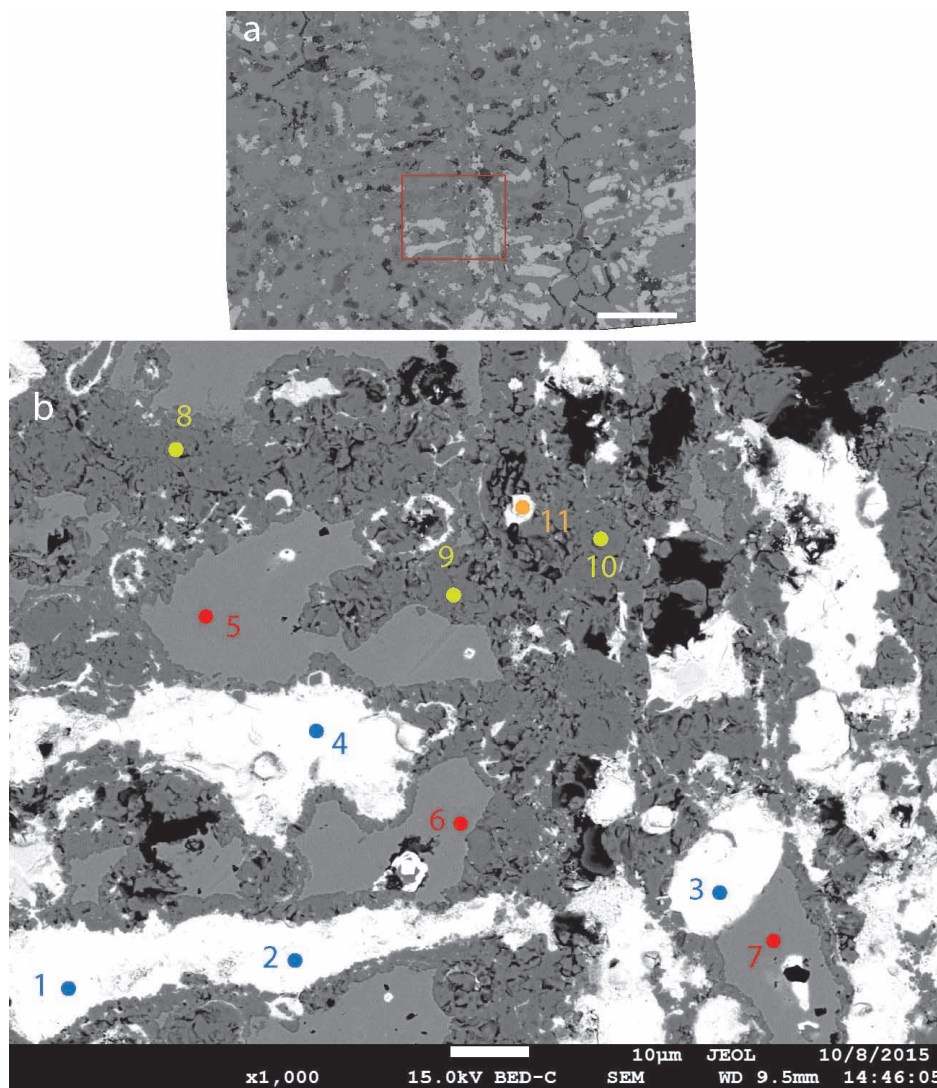


FIGURE 6.2 – Analyse élémentaire ponctuelle du fragment MR81 corrodé. a, Image MEB en électrons rétrodiffusés (15 kV) de la même zone que la figure 6.1. b, Image MEB en électrons rétrodiffusés de la zone identifiée par un rectangle dans a. Les points d'analyse correspondent à une analyse EDS. (1-4) Pb(67wt%)–Cu(13wt%)–Cl(15wt%)–O(4wt%) (+ As <1wt%). (5-7) Cu(97wt%)–As(2wt%) (+ Pb et O <1wt%). (8-10) Cu(89wt%)–O(10wt%) (+ As, Cl et Pb < 1wt%). (11) Pb(61wt%)–O(6wt%)–Cu(12wt%)–Cl(12wt%)–As(9wt%). Barre d'échelle : 10 μ m.

Chapitre 6. Appréhender le matériau archéologique : échantillons de Bibracte et de Mehrgarh (MR2, secteur X) à base cuivre

métallique, contenant de l'arsenic en faible teneur (<3% en masse) sont encore identifiés. La présence d'arsenic dans le cuivre indique que les métallurgistes de Mehrgarh ont employé un minerai de cuivre arsenié plutôt qu'un cuivre natif. L'étude de la morphologie et de la composition du fragment dans son état actuel permet de remonter au processus de solidification. En effet, le cuivre pur se solidifie le premier lorsque la température atteint 1085°C. Puis, le liquide composé de plomb se solidifie à son tour vers 327,5°C (Pb > 99.993wt% (99.98at%), annexe F). Dans son état originel, l'objet était donc constitué d'une structure biphasée de cuivre et de plomb (figure 6.1). La teneur initiale en plomb a été estimée par analyse d'image à 30–40wt% par une estimation du rapport surfacique des phases de plomb par rapport aux phases de cuivre (*communication personnelle*, B. Mille).

En microscopie optique en champ clair, nous observons des variations des propriétés de réflectance au sein des phases de corrosion pouvant être corrélées à leur composition élémentaire analysée par MEB-EDS (figure 6.1 et figure 6.2). Les références colorimétriques sont associées aux contrastes observés en microscopie optique.

1. les phases bleu-gris sont identifiées comme étant de l'oxyde cuivreux (figure 6.2).
2. les phases grises sont associées au plomb oxydé. Deux types de composition sont identifiés pour ces phases : (i) des phases correspondant à des zones de grandes aires (figure 6.2, points 1 à 4) qui ont une composition homogène et (ii) des inclusions dans l'oxyde cuivreux (figure 6.2, point 11) dont la teneur en arsenic est supérieure à la phase (i) (~9wt%).
3. les phases gris foncé sont peu nombreuses et d'aires réduites par rapport au champ de vue. Nous n'avons pas de mesures de composition élémentaire sur ces phases permettant de les identifier.
4. les phases blanches sont attribuées à du cuivre métallique Cu^0 qui n'a pas été oxydé.
5. les phases noires sont associées à des micro-cavités.

6.3.2 Test de la méthodologie mise en place sur la structure biphasée altérée

La zone correspondant aux images des figure 6.1 c–d a été imagée en photoluminescence plein champ pour caractériser dans les mêmes conditions expérimentales tous les composés identifiés précédemment en MEB-EDS, et plus particulièrement l'oxyde cuivreux (figure 6.3). Le protocole d'analyse est décrit à la section 6.2.

Photoluminescence des phases de corrosion à une excitation à 275 nm

La comparaison des images de photoluminescence avec les données collectées en microscopie optique et en MEB-EDS permettent d'établir les observations suivantes (figure 6.3) :

1. l'oxyde cuivreux luminesce dans le proche IR, principalement dans la gamme 800–870 nm.

6.3. Fragment MR.81.2X.106.01 de Mehrgarh en alliage cuivre–plomb

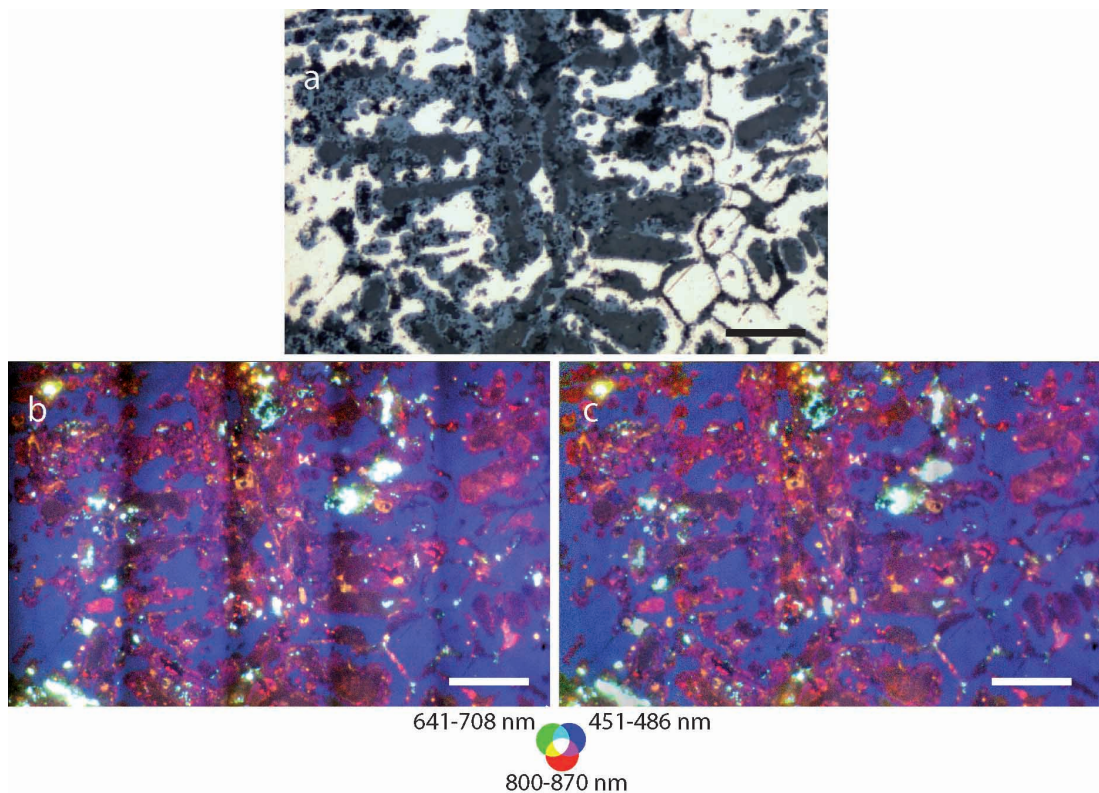


FIGURE 6.3 – Images de photoluminescence de la microstructure du fragment MR81. **a**, Image de microscopie optique en champ clair d'une zone de l'échantillon. **b**, Image fausse couleur RGB de l'émission de photoluminescence de la même zone sous excitation à 275 nm. Emissions 800–870 nm (R), 641–708 nm (G) et 451–486 nm (B). Image corrigée du bruit de détection, des temps d'intégration, de la QE de détection et de la transmission des filtres. Pour mieux visualiser les contrastes, les intensités sont représentées en échelle logarithmique et chaque canal est seuillé sur les 2–98e centiles. Objectif 40×, ON=0,6. **c**, Image b corrigée des artefacts de reconstruction par suppression de composantes de basse fréquence spatiale de la transformée de Fourier (ImageJ). Barres d'échelle : 50 μm .

Chapitre 6. Appréhender le matériau archéologique : échantillons de Bibracte et de Mehrgarh (MR2, secteur X) à base cuivre

2. les deux phases de plomb oxydé peuvent être associées à deux réponses de photoluminescence distinctes. (i) Sous excitation UVC, des variations d'intensité de luminescence apparaissent au sein des zones identifiées comme étant homogènes au MEB. Les points d'analyse 1 à 4 luminescent dans le proche IR (800–870 nm) mais une variation de l'intensité de photoluminescence est détectée dans cette gamme. Ces points d'analyse EDS ont une composition élémentaire identique. (ii) Les inclusions de plomb oxydé apparaissent de couleur jaune dans l'image de photoluminescence fausse couleur, associée à des émissions dans les gammes 641–708 et 800–870 nm. La teneur en arsenic est supérieure dans cette phase ($\sim 9\text{wt}\%$) à celle identifiée au point 1 à 4 ($< 1\text{wt}\%$).
3. les phases gris foncé, de composition non identifiée, sont intensément luminescentes dans les trois bandes spectrales imagées. Ces phases apparaissent blanches sur l'image fausse couleur de photoluminescence, indiquant une contribution de l'intensité de photoluminescence détectée du même ordre de grandeur dans les trois bandes spectrales.
4. Un signal détecté dans la bande visible 451–486 nm au sein du cuivre métallique n'est pas attribuable à un phénomène de photoluminescence. Ce signal provient d'une réflexion parasite sur le cuivre hautement réfléchissant (coefficient de réflexion environ égal à 50% dans cette gamme spectrale) [Bennett 1976]. La source du signal parasite réfléchi n'est pas identifiée. Il n'y a pas de signal détecté au niveau du cuivre métallique dans la gamme proche IR. Son coefficient de réflexion est supérieur à 90% dans cette gamme. Pour le Cu_2O , le facteur de réflexion reste inférieur à 50% sur toute la gamme UVA/visible/IR (de 300 à 1500 nm, [Mugwang'a 2012]). Si le signal détecté entre 800 et 870 nm dans les phases d'oxyde cuivreux était une réflexion parasite, ce signal serait également identifié dans le cuivre métallique et de façon plus intense (coefficient de réflexion supérieur) ce qui n'est pas le cas.

Les phases d'oxyde cuivreux et d'oxydes de plomb présentent une hétérogénéité spatiale de photoluminescence (figure 6.4). Particulièrement, des grains aux interfaces entre l'oxyde cuivreux et les composés issus du plomb émettent plus intensément dans le proche IR à 800–870 nm (figure 6.4 b, e, h et k). De plus, des variations d'intensité au sein des phases de plomb mettent en évidence des morphologies qui ne peuvent pas être reliées à une variation de composition élémentaire (figure 6.4 e, composition homogène des zones d'intensité de photoluminescence différentes). Le contraste d'intensité dans ces zones de composition homogène pourrait donc avoir comme origine une hétérogénéité de défauts de stoechiométrie (défauts intrinsèques). Des analyses de composition élémentaire avec une sensibilité de détection supérieure devraient permettre de vérifier l'absence de teneurs traces et confirmer cette hypothèse. De plus, des analyses en imagerie de photoluminescence avec l'objectif $\times 100$ permettrait d'augmenter la résolution spatiale pour affiner l'observation des hétérogénéités spatiales des contrastes d'émission de photoluminescence.

6.3. Fragment MR.81.2X.106.01 de Mehrgarh en alliage cuivre–plomb

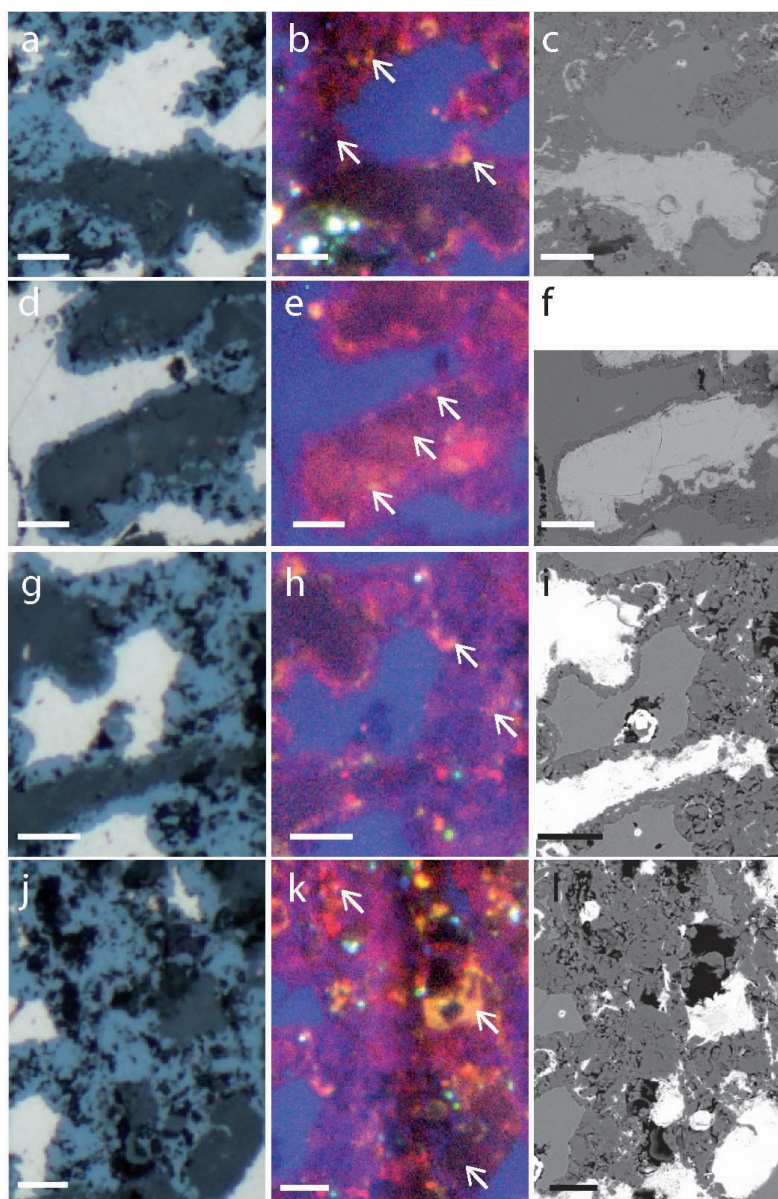


FIGURE 6.4 – Agrandissement des images de photoluminescence des phases de corrosion du fragment MR81. a,d,g,j, Images de microscopie optique en champ clair sur des zones de phases de corrosion. Objectif 50×. b,e,h,k, Images fausse couleur RGB de l'émission de photoluminescence des mêmes zones sous excitation à 275 nm. Emissions 800–870 nm (R), 641–708 nm (G) et 451–486 nm (B). Ces images sont des agrandissements de l'image 6.3-b. Objectif 40×, ON=0,6. c,f,i,l, Images en microscopie électronique en électrons rétrodiffusés des mêmes zones. Barres d'échelle : 10 µm.

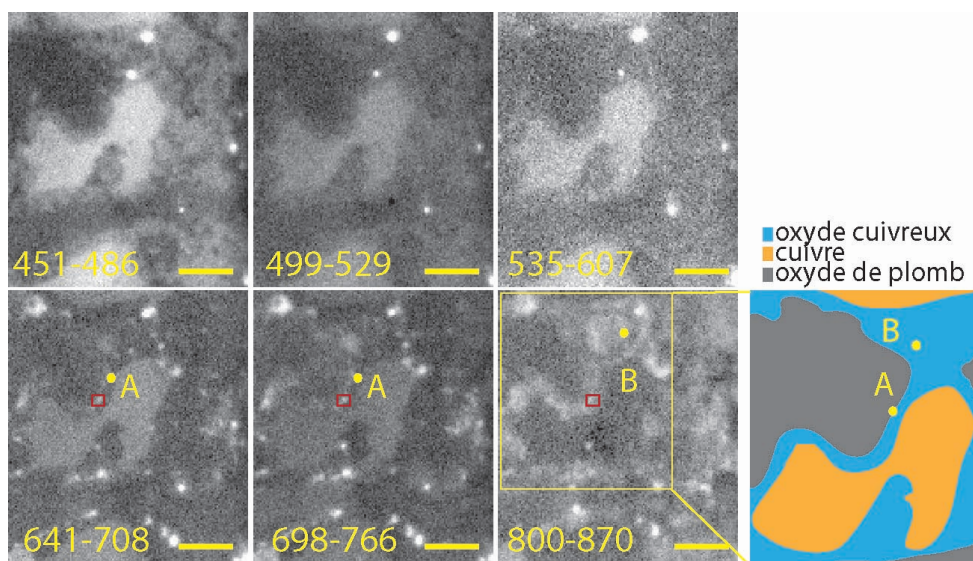


FIGURE 6.5 – Image de photoluminescence multi-spectrale entre les émissions 450 et 870 nm sous excitation UVC de MR81. Les intensités sont représentées sur une échelle logarithmique et chaque image est seuillée sur les 0,35–99,65e centiles. Les images sont corrigées du bruit de détection, de la QE de la caméra, du temps d'intégration et de la transmission des filtres. Objectif 40×, ON=0,6. Barres d'échelle : 10 μ m.

Photoluminescence de l'oxyde cuivreux

L'émission de photoluminescence de l'oxyde cuivreux a été caractérisée dans six bandes spectrales (figure 6.5). Malgré la faible résolution spectrale due à l'utilisation de filtres interférentiels de largeur entre 30 et 70 nm, l'imagerie multi-spectrale permet de détecter la gamme spectrale d'émission de l'oxyde cuivreux : 641–708, 698–766 et 800–870 nm (figure 6.5) :

- dans les gammes 641–708 et 698–766 nm, la luminescence est localisée aux interfaces entre l'oxyde cuivreux et les phases de plomb (figure 6.5, A) ;
- la luminescence de l'oxyde cuivreux à 800–870 nm est identifiée dans toute la phase avec la mise en évidence de morphologie indiscernable en microscopie optique par contraste d'intensité réfléchie (figure 6.5, B).
- l'intensité de photoluminescence à 800–870 nm est inférieure à la luminescence des centres luminescents (émission ponctuelle) dans les autres bandes spectrales (intensité multipliée par 4 dans la bande 641–708 et par 6 dans la bande 698–766 de la zone identifiée par un rectangle rouge, centré sur un point luminescent).

L'identification de deux comportements en photoluminescence met en évidence deux types d'oxyde cuivreux, probablement différenciés par la nature et la densité des défauts (lacunes d'oxygène ou de cuivre, présence d'impuretés traces).

Ces variations de densité de défauts correspondent à des variations de teneurs indétectables en analyse EDS. Les mesures EDS ponctuelles ne permettent donc pas

6.3. Fragment MR.81.2X.106.01 de Mehrgarh en alliage cuivre–plomb

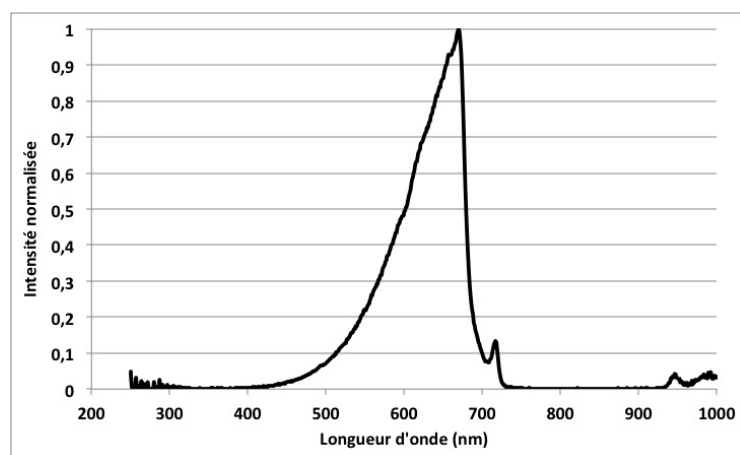


FIGURE 6.6 – Spectre d'émission de la source halogène HAL 100 équipée d'une optique de protection et utilisée pour une excitation visible.

d'identifier la présence d'impuretés extrinsèques dans le Cu_2O , ou une variation de la composition du Cu_2O au niveau des interfaces. Une hétérogénéité de composition chimique du Cu_2O n'est donc pas exclue, mais des cartographies spatiales de composition avec une haute résolution de sensibilité de détection devront être réalisées. Des cartes de microfluorescence X synchrotron ont été réalisées et sont en cours de traitement.

Photoluminescence en excitation de l'oxyde cuivreux

Bien que la distinction entre l'oxyde cuivreux et les phases composées de plomb soit possible grâce aux analyses EDS menées en amont, le signal de photoluminescence sous excitation UVC à 275 nm dans les 5 bandes spectrales ne permet pas de différencier l'oxyde cuivreux et les phases composées de plomb sans d'autres analyses menées en amont. Ces différents composés sont en effet luminescents dans les mêmes gammes spectrales. L'imagerie d'excitation peut être une approche permettant de séparer les émissions des phases identifiées. Le flux du faisceau synchrotron est trop faible dans la gamme visible pour collecter des images de photoluminescence avec une statistique de comptage exploitable pour un temps d'intégration compatible avec la durée de l'expérience. Afin de collecter des images de photoluminescence obtenues à une excitation centrée dans le visible, et évaluer l'intérêt de l'accordabilité en excitation, nous choisissons d'utiliser une source halogène commerciale (HAL 100, Zeiss). La totalité de la gamme spectrale d'émission de la lampe est utilisée. Une fenêtre optique multicouche coupe la transmission des rayons émis par la lampe entre 725 et 930 nm. Le spectre de la source utilisée est donné figure 6.6. L'émission de photoluminescence sous excitation visible large est détectée dans la bande 800–870 nm correspondant à la gamme spectrale filtrée par la fenêtre optique de la lampe afin d'éviter de détecter les réflexions de la source.

L'image obtenue sous excitation visible large (figure 6.7 a–c) met en évidence

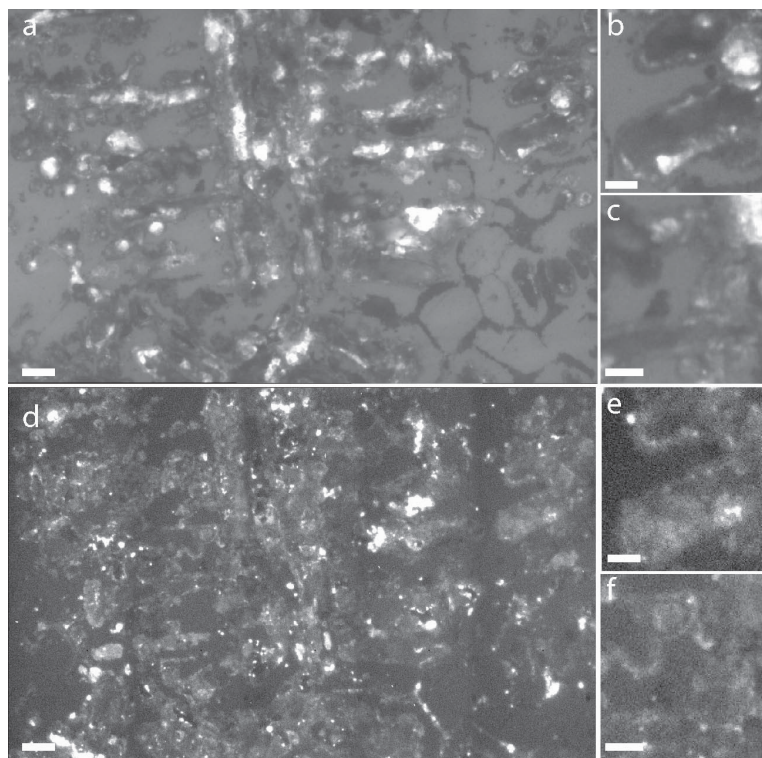


FIGURE 6.7 – Image de photoluminescence sous excitation visible du fragment MR81. a, Image plein champ de la même zone que figure 6.3 sous excitation visible. Barre d'échelle : 20 μm . **b–c**, Agrandissements des zones équivalentes à celles de la figure 6.4 e et g. Emission 800–870 nm. Barre d'échelle : 10 μm . L'intensité est représentée sur une échelle linéaire. Objectif 40 \times , ON=0,6. **d,e,f** Mêmes images que a, b et c à une excitation à 275 nm.

l'oxyde cuivreux formé lors de la corrosion de l'alliage grâce à l'émission de photoluminescence dans le proche IR. En changeant la longueur d'onde d'excitation par l'utilisation d'une source visible, la photoluminescence des phases de plomb oxydées devient négligeable devant celle de l'oxyde cuivreux. Le choix de l'excitation permet une sélectivité de la photoluminescence des phases. Le flux plus élevé de la lampe, probablement de deux ordres de grandeur supérieur au flux du faisceau synchrotron, permet d'obtenir également des images de meilleur RSB pour des temps d'intégration inférieurs, ce qui facilite l'observation des morphologies dans l'oxyde cuivreux. L'image 6.7 montre l'intérêt d'optimiser l'accordabilité spectrale de la source synchrotron. Le flux du faisceau synchrotron chute drastiquement dans le visible. Une approche permettant de conserver un flux de photon comparable à celui accessible en UVC consiste à filtrer le faisceau synchrotron avec une plus grande largeur spectrale. Pour cela, une roue de filtre sera utilisée en excitation (section 3.5). Ce développement instrumental n'a pas été réalisé au cours de la thèse. Dans ce travail,

6.4. Résidu n° 317 de Bibracte en bronze

l'accordabilité en excitation sera assurée par l'utilisation de filtres interférentiels placés devant la source halogène.

6.3.3 Bilan

Avec l'étude du fragment MR81, nous avons testé la méthodologie sur un échantillon corrodé réel, pour lequel les analyses métallographique et élémentaire ont révélé une structure biphasée altérée et une hétérogénéité de composition. Nous avons observé que le comportement de l'oxyde cuivreux issu de la corrosion n'était pas homogène en photoluminescence. Nos images mettent en évidence des morphologies particulières dans les phases de corrosion, à des résolutions inférieures au micromètre. Par ailleurs, les contrastes observés en photoluminescence peuvent apporter de nouvelles informations pour mieux comprendre les phénomènes d'altération en caractérisant plus complètement les phases d'altération de composés semi-conducteurs. Avec l'oxyde cuivreux, nous avons ainsi identifié des marqueurs de photoluminescence dans le proche IR. La photoluminescence peut donc être un outil puissant pour sonder les défauts cristallins et nous avons révélé un nouveau type d'hétérogénéité lié à la variation de la densité de défauts.

6.4 Résidu n° 317 de Bibracte en bronze

6.4.1 Étude préliminaire

Le résidu n° 317 est une coupe transversale de taille centimétrique préparée par tronçonnage et polissage. L'étude métallographique de la coupe réalisée en collaboration avec L. Robbiola montre une grande hétérogénéité de topologie sur l'ensemble de l'échantillon. Deux zones notées 1 et 2 sont analysées en détail. Elles ont été sélectionnées en se fondant sur leur représentativité des morphologies et composition de l'ensemble de l'échantillon.

Le résidu est composé d'oxydes métalliques, de silicates et de composés ferreux comprenant six éléments majeurs, Si, O, Cu, Sn, Fe et Al (figure 6.8). Les analyses de composition élémentaire permettent d'identifier des phases d'oxydes d'étain et des phases d'oxydes cuivreux. La composition chimique indique que ce résidu scorifié résulte de l'emploi de minerais de cuivre et d'étain. La présence d'impuretés de teneur <1 at% détectées dans les phases de Cu_2O (magnésium (Mg), aluminium (Al), silice (Si), calcium (Ca), fer (Fe)) et entre 1 et 3 at% dans les phases de SnO_2 (Cu, Fe, Si, Mg, Al) atteste de l'utilisation de minerais plutôt que de métaux natifs.

Plusieurs échelles de morphologies sont mises en évidence sur les deux zones analysées. En associant l'analyse élémentaire et l'observation morphologique, nous en déduisons que le résidu n° 317 est composé d'un mélange eutectique Cu– Cu_2O (voir section 2.5.1), entouré de grains de diamètres variables entre 2 et 20 μm , formant une matrice inhomogène (figure 6.9).

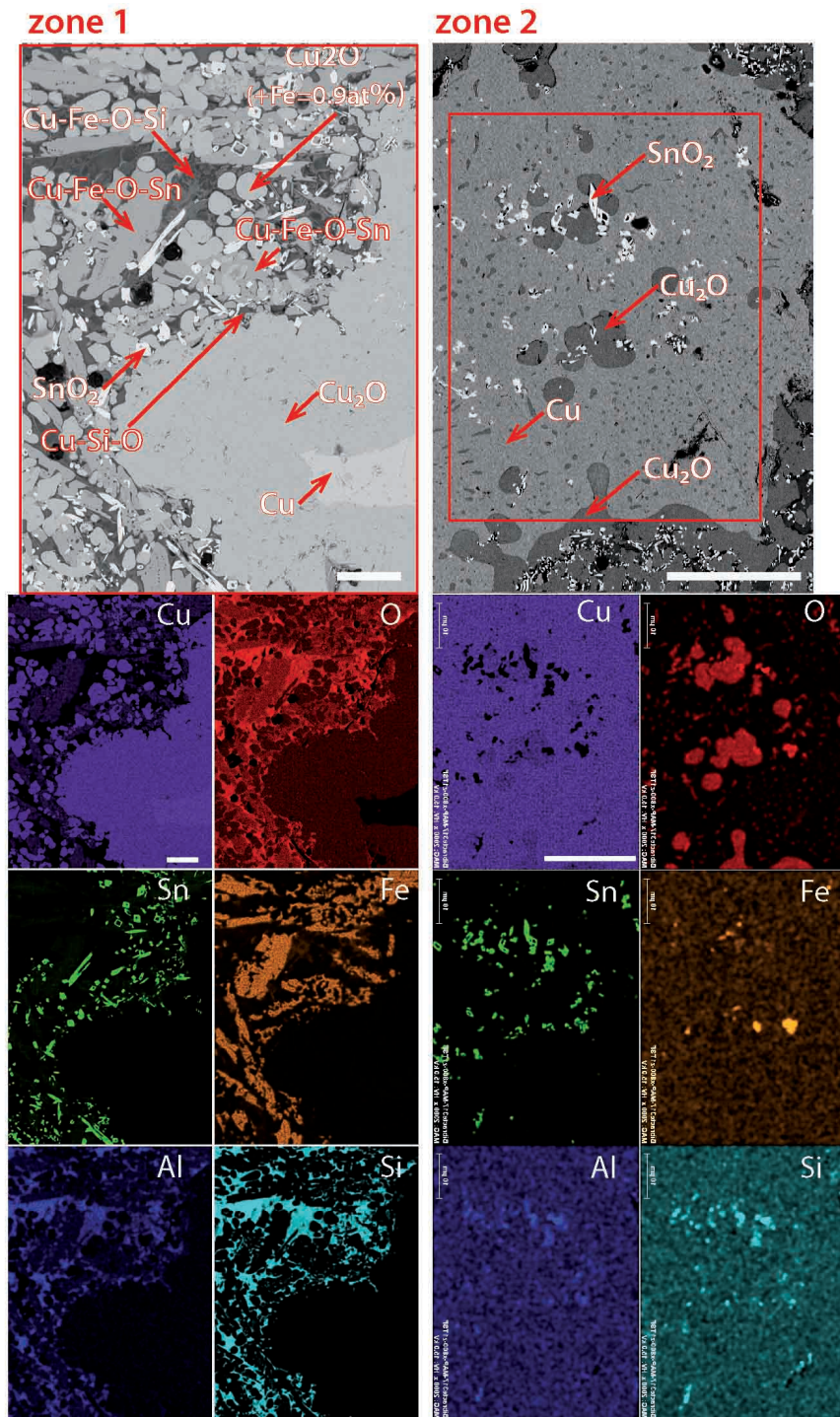


FIGURE 6.8 – Cartes de composition des zones 1 et 2 du résidu n° 317. Images MEB (15 kV, électrons rétrodiffusés) couplées à des cartographies EDS. Les zones étudiées par EDS sont identifiées par un rectangle rouge sur les images en électrons rétrodiffusés. Barres d'échelle : 20 μm .

6.4. Résidu n° 317 de Bibracte en bronze

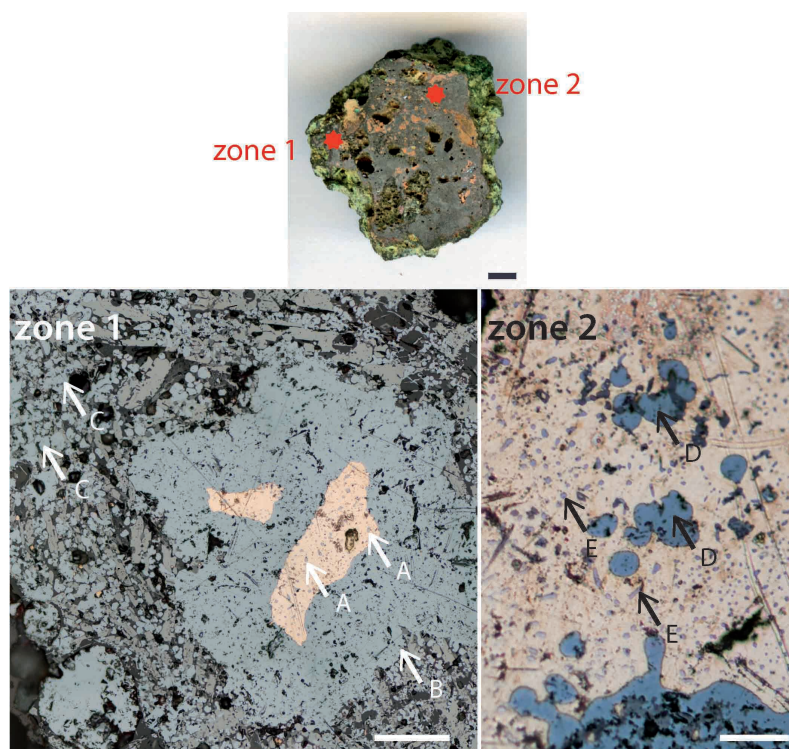


FIGURE 6.9 – Identification de zones eutectiques dans le résidu n° 317 par microscopie optique en champ clair. Photographie du résidu indiquant les 2 zones d’analyse. Barre d’échelle : 2 mm. Zone 1, Morphologie eutectique Cu–Cu₂O (A-B), grains (C) en aiguille ou globulaires et joints de grains. Microscopie optique en champ clair. Barre d’échelle : 100 μm. Zone 2, Morphologie eutectique Cu–Cu₂O (E) et nodules de Cu₂O primaire (D). Microscopie optique en champ clair. Barre d’échelle : 50 μm.

- Le centre de la zone 1 est un nodule d’oxyde cuivreux avec la présence d’un mélange eutectique Cu–Cu₂O au centre du nodule (figure 6.9, les flèches A pointent vers l’eutectique, et B le nodule). Une matrice scorifiée entoure le nodule (figure 6.9, les flèches C pointent vers des grains de Cu₂O). Le nodule dendritique et la matrice scorifiée se solidifient en premier à une température T_1 qui décroît au cours de la solidification. L’eutectique se solidifie ensuite à une température $T_2 < T_1$ constante (*communication personnelle*, L. Robbiola).
- La zone 2 met en lumière un mélange eutectique Cu–Cu₂O dans lequel des nodules de Cu₂O primaires se sont solidifiés à partir de germes cristallins avant la solidification du mélange eutectique (figure 6.9, les flèches E pointent l’eutectique, et D le nodule). La solidification des nodules de Cu₂O s’est produite à une température décroissante au cours du temps provoquant un gradient thermique de solidification des nodules.

Nous pouvons distinguer quatre types d’oxydes cuivreux sur la base de ces observations :

Chapitre 6. Appréhender le matériau archéologique : échantillons de Bibracte et de Mehrgarh (MR2, secteur X) à base cuivre

- a. un oxyde cuivreux dans le mélange eutectique Cu–Cu₂O non altéré (figure 6.9, A et E) ;
- b. un oxyde cuivreux sous forme de nodules qui s’est solidifié avant le mélange eutectique Cu–Cu₂O de la zone 1 et entourant le mélange (figure 6.9, B) ;
- c. un oxyde cuivreux sous forme de nodules qui se solidifie avant le mélange eutectique Cu–Cu₂O de la zone 2 et localisé au sein du mélange (figure 6.9, D) ;
- d. et un oxyde cuivreux au sein de la matrice scorifiée composée de silicates, d’oxydes et de composés ferreux silicatés (figure 6.9, C).

Les spectres EDS collectés dans le nodule de la zone 1 (type b) et dans les grains de la matrice scorifiée (type d) se distinguent par leur composition élémentaire. La présence de traces de fer inférieures à 1 at% dans le Cu₂O de la matrice scorifiée est la preuve de deux mécanismes de solidification distincts. Par l’étude de sa morphologie et de sa composition, L. Robbiola a proposé deux hypothèses sur le procédé métallurgique dont ce résidu est issu. Le résidu est soit (i) issu de la réduction d’un minerai, soit (ii) lié à une forte oxydation à haute température (>900°C), impliquant des éléments du four ou de creuset.

6.4.2 Validation de la méthodologie mise en place sur la structure eutectique

La photoluminescence de chaque type de Cu₂O a été étudiée. L’hétérogénéité de morphologie entre des globules de Cu₂O eutectique de taille entre 1 et 2 µm, des grains de taille entre 2 et 20 µm et des nodules de Cu₂O primaires entre 50 et 100 µm, a fait l’objet d’une analyse en photoluminescence sur plusieurs échelles spatiales, pour caractériser l’hétérogénéité d’un grain et la statistique des propriétés d’émission d’un ensemble de grains.

6.4.2.1 Caractérisation d’un eutectique Cu–Cu₂O et d’une matrice scorifiée

Nous allons tout d’abord nous limiter à l’étude de la zone 1 composée : d’un mélange eutectique Cu–Cu₂O dans un nodule d’oxyde cuivreux qui est entouré d’une matrice scorifiée. Cette zone est composée de 3 types de Cu₂O identifiés a, b et d. Les grains d’oxyde cuivreux de la zone 1 ont des tailles caractéristiques entre 1 et 20 µm. Afin de les résoudre spatialement, les zones sont caractérisées avec l’objectif 100× (ON=1,25, taille de pixel projeté de 155 nm, section 3.2.4).

Photoluminescence à macro-échelle

Nous avons collecté des spectres de photoluminescence à macro-échelle à la surface du résidu n° 317 ainsi que sur un échantillon de référence de Cu₂O. Les spectres ont été collectés avec un spectrofluorimètre Fluorolog 3 (Horiba Scientific). La taille du faisceau irradiant la surface d’analyse du résidu est égale à 6×5 mm². Les spectres

6.4. Résidu n° 317 de Bibracte en bronze

correspondent à l'intensité d'émission moyenne des différents luminophores identifiés à micro-échelle par EDS. Nous avons comparé les spectres d'émission du résidu n° 317 à ceux du standard de Cu_2O (pureté chimique : 99%, section 2.4.3, figure 6.10). Le spectre d'émission de photoluminescence du résidu n° 317 est constitué des mêmes bandes d'émission que celui du standard de Cu_2O . L'utilisation d'un standard de Cu_2O comme référence des propriétés d'émission de l'oxyde cuivreux permet d'inférer la contribution dominante de l'émission de l'oxyde cuivreux du résidu n° 317 sur une zone millimétrique. L'émission de bords de bandes n'est détectée dans aucune des zones étudiées dans les deux échantillons, et ce quelque soit la longueur d'onde d'excitation (figure 6.10 a–b). La bande d'émission de l'oxyde cuivreux du résidu n° 317 et de celle de la référence, est centrée à 950 nm indépendamment de la longueur d'onde d'excitation utilisée (figure 6.10 c–d). Les bandes étroites indiquées par un rectangle orange correspondent à des réflexions parasites du 1er et du 2e ordres de l'excitatrice. Les spectres sont constitués d'une bande émission dans le proche IR entre 850 et 1250 nm. L'émission dans cette gamme spectrale est attribuée à la présence de lacunes cationiques de cuivre [Duvvury 1975]. L'oxyde cuivreux identifié dans le résidu n° 317 est donc probablement du Cu_{2-x}O à défaut de stoechiométrie cationique. L'intensité d'émission à 945 nm est maximale lorsque la longueur d'onde d'excitation vaut 540 nm. Les mêmes longueurs d'onde d'excitation–émission maximales sont identifiées pour le standard de Cu_2O (figure 6.10 e–f). Une limite de l'exploitation des spectres à macro-échelle réside dans le fait que ces données correspondent à une moyenne du signal de photoluminescence des phases luminescentes. Les contributions de photoluminescence des quatre types de Cu_2O présentés précédemment ne pourront pas être décorréliées du fait de la résolution spatiale limitée.

Émission de photoluminescence de la zone 1

L'hétérogénéité spatiale de l'émission de photoluminescence est détectée grâce à la détection multi-spectrale. Dans la matrice scorifiée, nous observons des inclusions de diamètre $<1 \mu\text{m}$ (centre luminescent de diamètre $0,6 \mu\text{m}$ en moyenne, figure 6.11 c, flèche B). Ces inclusions sont localisées dans les phases de composition Cu-Fe-O . L'émission de photoluminescence de ces inclusions est identique à celle de la phase Cu-Si-O , indiquant probablement que ces inclusions micrométriques sont composées de Cu, Si et O. Les silicates de cuivre identifiés dans la matrice scorifiée peuvent dans certains cas émettre entre 410 et 550 nm à une excitation UVC centrée à 290 nm (par exemple, verres dopés en ions cuivre, [Fukumi 1999]).

Par ailleurs, l'oxyde d'étain est un semi-conducteur de gap direct à 3,6 eV, avec une émission entre 400 et 600 nm à une excitation UV [Gu 2003, Nehru 2012, Jeong 2006]. Contrairement à ce qui était attendu, la luminescence des phases d'oxyde d'étain composées de SnO_2 n'est pas détectée dans les gammes d'excitation UVC et émission visible étudiées. L'oxyde d'étain de la matrice scorifiée contient des teneurs en fer, aluminium, silicium et cuivre entre 0,5 et 4wt%, en plus de l'étain et de l'oxygène. La présence de ces impuretés élémentaires pourrait expliquer l'absence de signal dans ces gammes par la création de niveaux électroniques donneurs ou

Chapitre 6. Appréhender le matériau archéologique : échantillons de Bibracte et de Mehrgarh (MR2, secteur X) à base cuivre

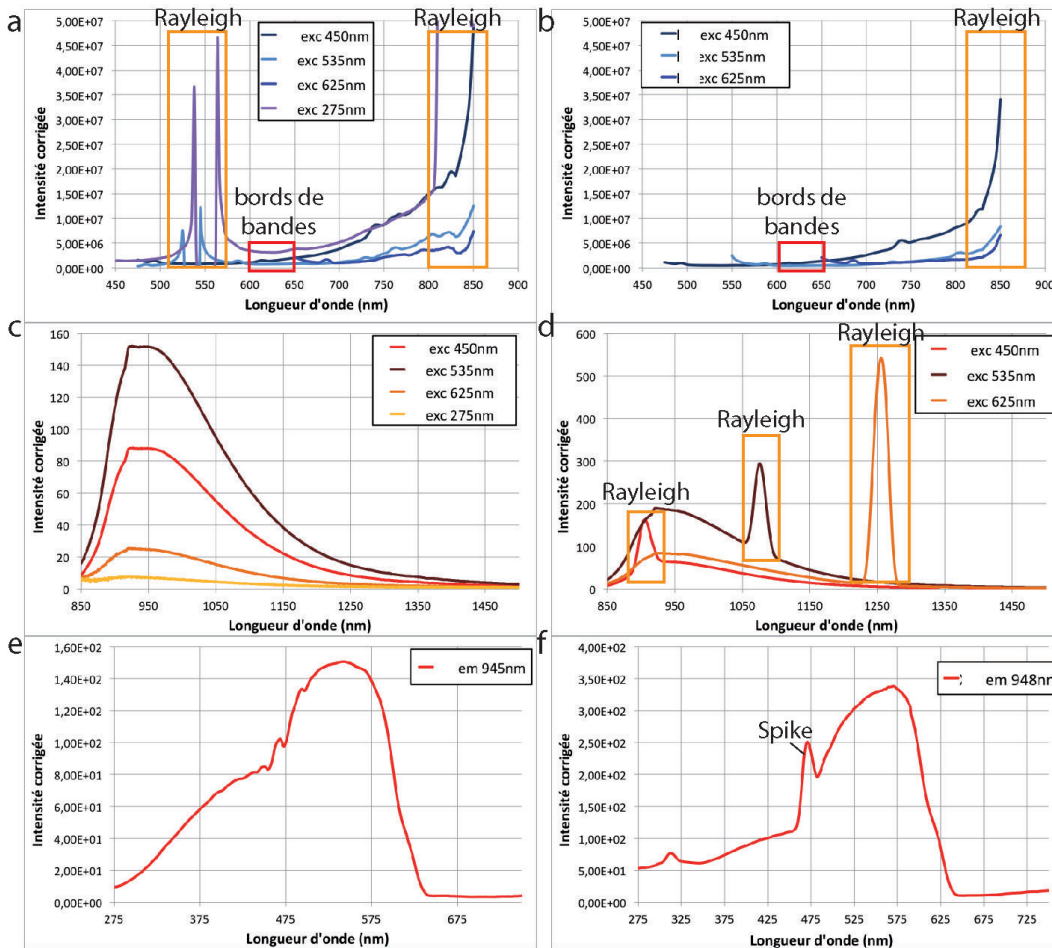


FIGURE 6.10 – Comparaison des spectres d’excitation et d’émission de photoluminescence à macro-échelle réalisés sur le résidu n° 317 et le standard de Cu_2O . **a**, Spectres d’émission dans le visible à 4 excitations. L’intervalle spectral de l’émission de bords de bandes est encadré en rouge. Les pics de réflexion Rayleigh du 1er, 2e et 3e ordres sont encadrés en orange. **b**, Même mesure que a, sur le standard de Cu_2O . **c**, Spectres d’émission dans le proche IR à 4 excitations. **d**, Même mesure que c, sur la pastille standard de Cu_2O . **e**, Spectres d’excitation du résidu n° 317 à l’émission 945 nm. **f**, Spectres d’excitation du standard de Cu_2O à l’émission 948 nm.

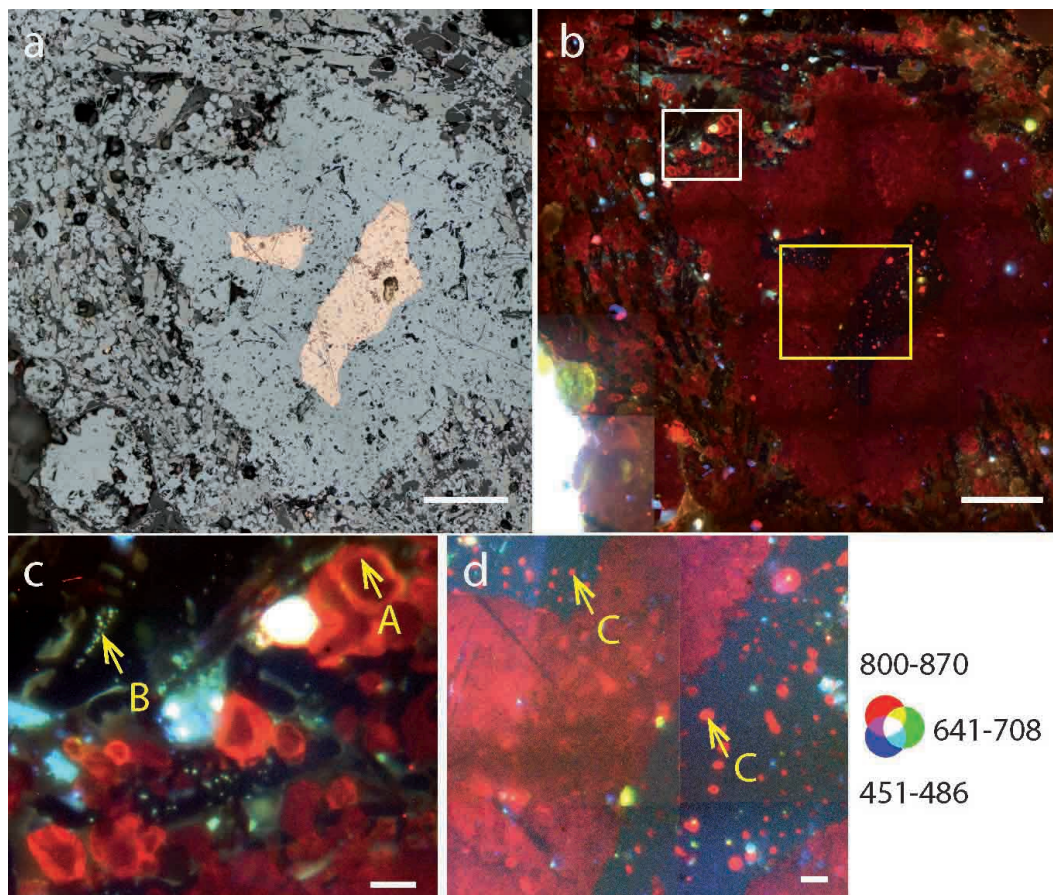


FIGURE 6.11 – Images de photoluminescence du résidu n° 317. **a**, Image de microscopie optique en champ clair. Barre d'échelle : 100 μm . **b**, Image fausse couleur RGB sous excitation synchrotron à 275 nm et émissions à 800–870 (R), 641–708 (G) et 451–486 (B) nm. Barre d'échelle : 100 μm . **c**, Agrandissement de la zone indiquée par un rectangle blanc dans l'image b. A : fluctuation de l'émission des grains de Cu_2O attribuée à une variation de la densité de défauts sur les bords du grain. B : inclusions lumineuses d'un composé de Cu–Si–O dans la phase de composés ferreux non luminescents. Barre d'échelle : 10 μm . **d**, Agrandissement d'une zone indiquée par un rectangle jaune dans l'image b. C : Cu_2O eutectique dans le cuivre. Barre d'échelle : 10 μm . Images corrigées des temps d'intégration, de la QE de détection et de la transmission des filtres. Pour mieux visualiser les contrastes, les intensités sont représentées en échelle logarithmique et chaque canal est seuillé sur les 2–98e centiles. Objectif 100 \times , ON=1,25.

Chapitre 6. Appréhender le matériau archéologique : échantillons de Bibracte et de Mehrgarh (MR2, secteur X) à base cuivre

accepteurs dans la bande de gap contribuant préférentiellement aux recombinaisons radiatives. Dans la suite du manuscrit, nous nous intéresserons aux propriétés du Cu_2O , une étude plus approfondie devant être dédiée à l'interprétation des signaux de photoluminescence collectés dans les phases de SnO_2 et silicates.

Nous nous focalisons maintenant sur l'oxyde cuivreux. La mosaïque de 25 tuiles (champ de vue reconstruit de 4577×4582 pixels, $0,636 \times 0,637$ mm²) permet de caractériser dans les mêmes conditions les trois types de Cu_2O de la zone 1 en photoluminescence (figure 6.11). Comme pour le fragment MR81, le cuivre métallique au centre de la zone 1 est utilisé comme référence pour contrôler la présence d'un signal parasite. Le cuivre métallique de l'image 6.11 b apparaît noir dans l'image en fausse couleur de photoluminescence. Il n'y a donc pas de réflexion parasite dans une des bandes spectrales étudiées (section 6.3.2).

Un signal de photoluminescence est détecté entre 800 et 870 nm dans les phases correspondant à l'oxyde cuivreux de types a, b et d à une excitation UVC centrée à 275 nm. L'émission dans le proche IR de l'oxyde cuivreux est attribuée à la présence de lacunes (cationiques Cu^+ ou anioniques O^-) dans la structure cristalline de Cu_2O (section 2.4.2.2). Au sein de la phase d'oxyde cuivreux de type d, composée de Cu_2O et 0,94 at% de fer, nous observons une fluctuation de l'intensité de photoluminescence à l'échelle du grain. Elle est attribuée à une variation de la densité de défauts entre les bords et le centre du grain de Cu_2O (figure 6.11 c, flèche A). La mesure EDS a été faite sur une zone au centre du grain (acquisition d'un spectre en un point).

Nous avons comparé une image collectée avec le microscope Télémios avec une image de photoluminescence collectée avec un microscope en épi-luminescence conventionnel (figure 6.12). Ce dernier est composé d'une lampe à vapeur de mercure couplée à un cube dichroïque composé d'un filtre passe-bande entre 330 et 380 nm en excitation et d'un filtre passe-haut de fréquence de coupure à 435 nm en émission. Les mesures avec le microscope conventionnel ont été faites dans l'obscurité avec les paramètres d'acquisition du détecteur à ses limites maximales en temps d'intégration et en gain.

Dans l'image collectée avec le microscope de laboratoire, le signal détecté dans les zones de cuivre métallique est attribuable à une réflexion parasite sur le cuivre métallique, ce dernier n'étant pas luminescent. L'hétérogénéité des phases, présentée dans cette partie, ne pourrait donc pas être détectée sur un dispositif d'imagerie non optimisé pour détecter des faibles signaux dans différentes gammes spectrales (dynamiques de sensibilité de détection et spectrale). L'optimisation du flux détecté (figure 3.3.2.1), des temps de collection pour chaque bande spectrale et de la dynamique spatiale permettent de collecter les faibles émissions sur la zone analysée. La dynamique spatiale qui s'étend sur trois ordres de grandeur permet notamment de détecter l'émission des grains de Cu_2O eutectique de taille de l'ordre du micromètre, et des variations d'intensité dans les grains de Cu_2O (figure 6.13).

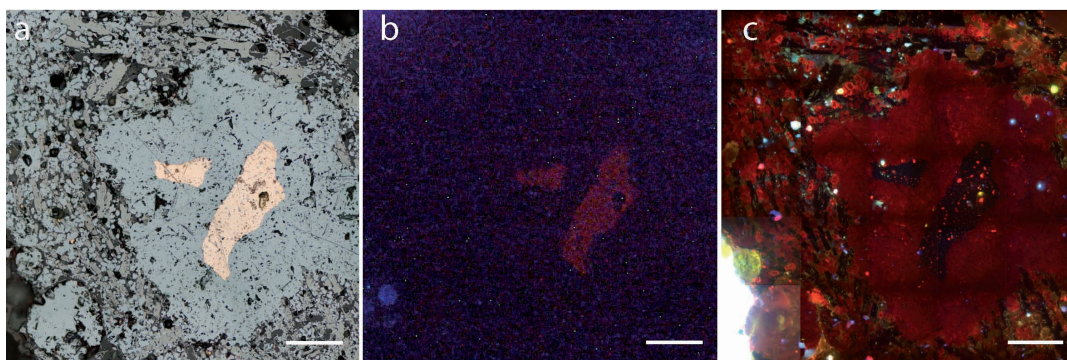


FIGURE 6.12 – Comparaison entre la microscopie en épiluminescence conventionnelle et la microscopie sur le dispositif Télémios. **a**, Image de microscopie optique en réflectance en lumière visible (source halogène). **b**, Image de microscopie en épiluminescence à une excitation d’une lampe à vapeur de mercure filtrée entre 330–380 nm et une émission collectée par un filtre passe-haut à 435 nm. Le temps d’intégration est de 60 s avec un gain 8, correspondant au maximum possible avec la caméra employée. Barres d’échelle : 100 μm . **c**, Image de photoluminescence de la figure 6.11 b à une excitation synchrotron centrée à 275 nm et une émission 800–870 (R), 641–708 (G) et 451–486 (B) nm, temps d’intégration : 600 s.

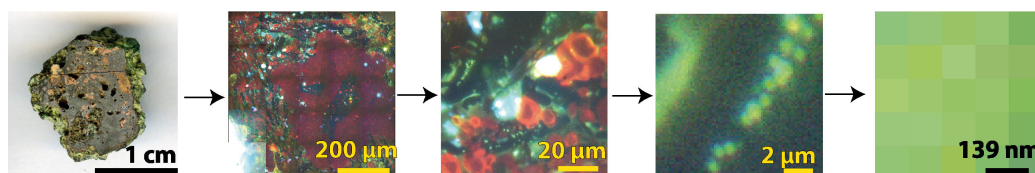


FIGURE 6.13 – Dynamique spatiale de détection de quelques centaines de μm à la centaine de nm illustrée par les morphologies observables sur le résidu n° 317.

Propriétés d’excitation de photoluminescence de la zone 1

Pour optimiser la détection des signaux de photoluminescence signature des défauts cristallins de l’oxyde cuivreux, et s’affranchir de la contribution de l’émission des phases silicates, la longueur d’onde d’excitation peut être optimisée (figure 6.14). La puissance disponible pour des longueurs d’onde supérieures à 300 nm avec le faisceau synchrotron étant inférieur à 5 μW , nous utiliserons une lampe halogène filtrée par des filtres interférentiels entre 420–480 ou 600–650 nm pour augmenter l’intensité de photoluminescence détectée. Nous fixons l’émission à 800–870 nm qui correspond à l’émission majoritaire du Cu_2O identifiée à la figure 6.11. Nous faisons alors varier la longueur d’onde d’excitation de l’UVC au visible. En utilisant des excitations dans le visible (420–480 nm ou 600–650 nm) plutôt que dans l’UVC (275 nm), les phases de composés ferreux silicatés ne luminescent plus entre les grains de Cu_2O de la matrice scorifiée. Une accordabilité de l’excitation permet donc de n’induire

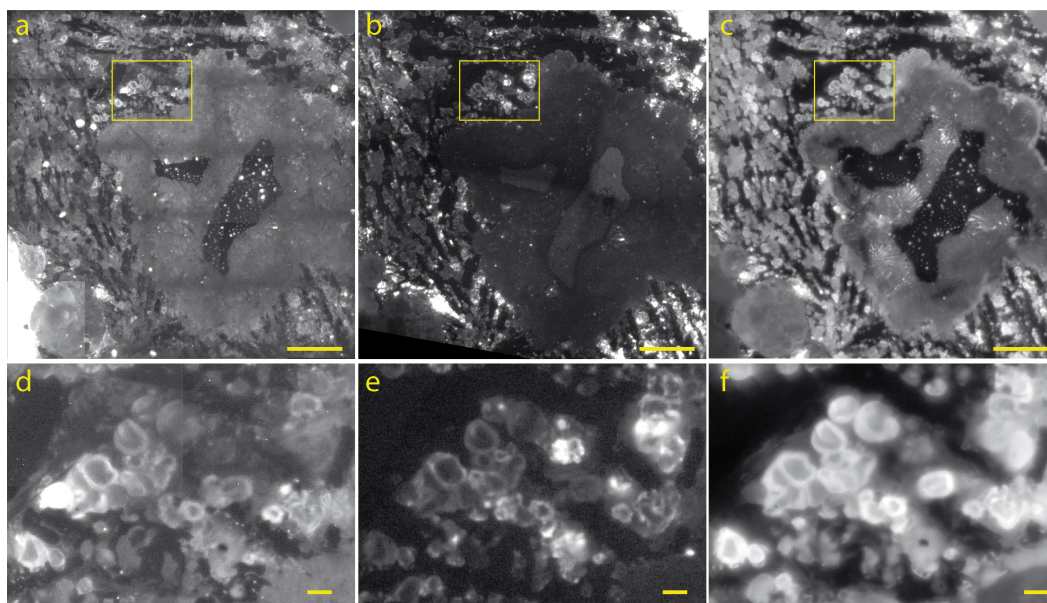


FIGURE 6.14 – Excitation multi-spectrale du résidu n° 317. a, Zone 1 sous excitation synchrotron 275 nm et émission 800–870 nm. Barre d'échelle : 100 μm . Objectif 100 \times . **b,** Zone 1 sous excitation visible d'une lampe halogène filtrée entre 420–480 nm et émission 800–870 nm. Barre d'échelle : 100 μm . Objectif 40 \times . **c,** Zone 1 sous excitation visible d'une lampe halogène filtrée entre 600–650 nm et émission 800–870 nm. Barre d'échelle : 100 μm . Objectif 100 \times . **d,** Image agrandie de la zone encadrée de a. Barre d'échelle : 10 μm . **e,** Image agrandie de la zone encadrée de b. Barre d'échelle : 10 μm . **f,** Image agrandie de la zone encadrée de c. Barre d'échelle : 10 μm . Pour mieux visualiser les contrastes, les intensités sont représentées en échelle logarithmique et chaque canal est seuillé sur les 0,35–99,65 centiles. Les domaines d'excitation–émission choisis permettent de visualiser l'oxyde cuivreux.

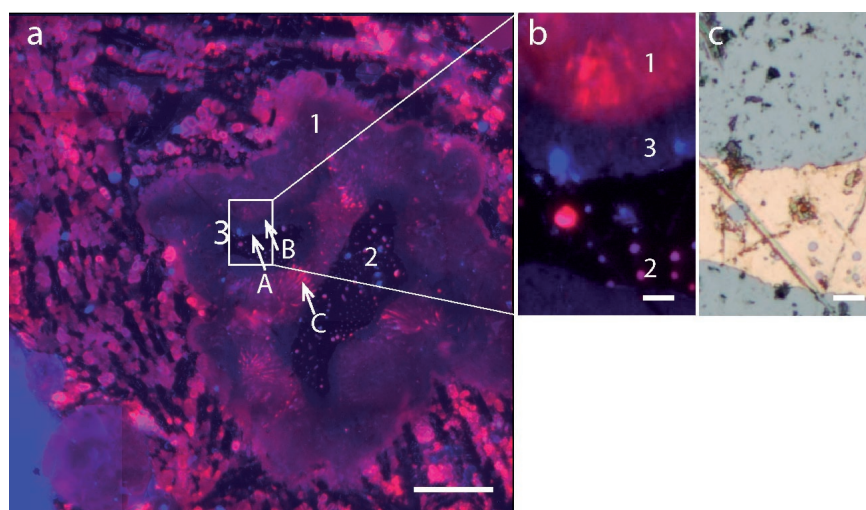


FIGURE 6.15 – Images de photoluminescence de l’oxyde cuivreux à 2 excitations. **a**, Image fausse couleur RB obtenue avec une lampe halogène filtrée à 600–650 nm (R) et obtenue avec le faisceau synchrotron (B) à l’émission 800–870 nm. Barre d’échelle : 100 μm . Les intensités sont affichées en échelle logarithmique. 1, 2 et 3 désignent trois domaines d’oxyde cuivreux. Les flèches A et B montrent le décalage du front de luminescence, la flèche C désigne l’apparition de bâtonnets dans le nodule de Cu_2O . **b**, Agrandissement de la zone identifiée par un rectangle blanc sur **a**. **c**, Image de microscopie optique en champ clair de la zone **b**. Barres d’échelle : 10 μm .

que la luminescence correspondant aux défauts cristallins de certains composés.

Par ailleurs, le Cu_2O du mélange eutectique $\text{Cu-Cu}_2\text{O}$ (figure 6.9, flèche A) luminesce faiblement à une excitation à 420–480 nm par rapport à l’intensité émise aux excitations 275 nm et 600–650 nm. L’eutectique ne peut pas être identifié sur la base de l’émission de photoluminescence à une excitation à 420–480 nm. À une excitation à 600–650 nm, la morphologie du mélange eutectique est différente de la morphologie observée en microscopie optique visible et en photoluminescence sous excitation UVC à 275 nm (figure 6.15).

Trois domaines de Cu_2O sont révélés dans la zone centrale :

1. le Cu_2O primaire solidifie autour du mélange eutectique à plus haute température (section 6.4.1, *communication personnelle*, L. Robbiola). Il luminesce lorsqu’il est excité par les longueurs d’onde à 275 et 600–650 nm (figure 6.15-(1)) ;
2. le Cu_2O du mélange eutectique se solidifie à plus basse température (1066°C) constante. Il luminesce également lorsqu’il est excité par les longueurs d’onde à 275 et 600–650 nm, formant des globules dans le cuivre (figure 6.15-(2)) ;
3. enfin, le Cu_2O primaire luminesce à une excitation à 275 nm mais pas à une excitation à 600–650 nm. La perte de luminescence à une excitation visible

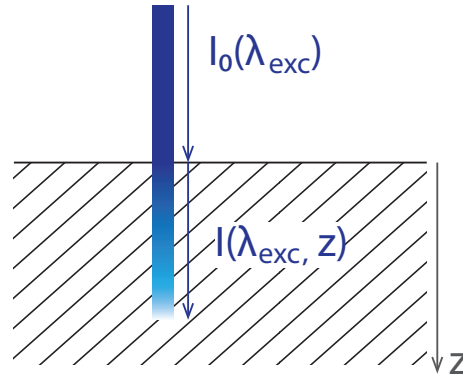


FIGURE 6.16 – Profondeur de pénétration de l'intensité du faisceau d'excitation dans le matériau.

de cette zone de l'oxyde cuivreux est probablement attribuée à une nature différente des défauts dans cette zone (figure 6.15-(3)).

Nous observons une structure en bâtonnet dans le Cu_2O (figure 6.15-(1), flèche C) à une excitation visible à 600–650 nm qui n'est pas détectée à 275 nm. La détection de ce signal peut être expliquée par la différence de pénétration du faisceau incident dans le matériau en fonction de la longueur d'onde d'excitation λ_{exc} (figure 6.4.2.1). En effet, le coefficient d'absorption théorique dans un composé est donné par :

$$\alpha = \frac{4 \cdot \pi \cdot \kappa}{\lambda}$$

où κ est le coefficient d'extinction et λ la longueur d'onde de l'intensité lumineuse. Les coefficients d'extinction du Cu_2O sont donnés dans la littérature en fonction de la longueur d'onde [Malerba 2011]. L'épaisseur optique infinitésimale $d\delta$ est calculée en fonction de la profondeur de composé traversé, selon :

$$d\delta(z) = \alpha \cdot dz$$

où z correspond à la profondeur à laquelle le calcul est effectué dans le composé. Nous en déduisons la transmission de l'intensité lumineuse de l'excitation en fonction de z :

$$\frac{I(\lambda_{exc}, z)}{I_0(\lambda_{exc})} = \exp(-\delta(z))$$

où I est l'intensité du rayonnement à la profondeur z et I_0 l'intensité incidente. À 275 nm, l'intensité du rayonnement synchrotron ne représente plus que 10% de l'intensité initiale à la profondeur z égale à 26,5 nm. Les photons de l'excitation à la longueur d'onde 275 nm ne pénètrent que de 26,5 nm et l'analyse est donc surfacique. À une excitation à 600 nm, le coefficient d'absorption est plus faible qu'à 275 nm d'un facteur 10^3 . L'intensité du rayonnement visible ne représente plus que 10% de l'intensité initiale à une profondeur z très supérieure à celle calculée à 275 nm, égale à 28,1 mm (différence d'un facteur 10^6). Le Cu_2O n'est pas absorbant

6.4. Résidu n° 317 de Bibracte en bronze

dans la gamme 800–870 nm et la luminescence émise ne sera que très faiblement absorbée lors de sa propagation jusqu'à la surface de l'échantillon. Dans l'oxyde cuivreux, à une longueur d'onde d'émission à 800–870 nm et avec l'objectif 100× (ON=1,25), la profondeur de champ de l'objectif vaut $\Delta z = \pm 698,9$ nm. L'image des microstructures luminescentes à une excitation à 600–650 nm, ne seront nettes que sur une profondeur de 1,4 μm .

À une excitation à 275 nm, l'eutectique est de morphologie globulaire dans le cuivre métallique. À une excitation à entre 600 et 650 nm, une structure en bâtonnets, caractéristique d'une structure eutectique, est observée dans l'oxyde cuivreux entourant l'eutectique Cu–Cu₂O. En utilisant l'excitation à 600–650 nm, la photoluminescence de bâtonnets situés à une profondeur de quelques millimètres sous la surface d'analyse du matériau peut être détectée (figure 6.15, flèche C). Une hypothèse expliquant l'apparition d'une structure eutectique dans le Cu₂O en faisant varier la longueur d'onde d'excitation est une oxydation du cuivre métallique du mélange eutectique après solidification qui aurait masqué le contraste chimique entre l'eutectique Cu–Cu₂O et le nodule de Cu₂O. Le résidu n° 317 pourrait donc résulter de la fabrication d'un objet de coulée qui aurait ensuite été chauffé. La température de recuit est restée strictement inférieure à 1066°C pour que le métal ne retourne pas à l'état liquide². Il est peu probable que cette oxydation du cuivre du mélange eutectique soit issue d'un processus de corrosion à température ambiante sur des temps longs. En effet, les autres phases de la zone ne sont pas altérées et il est peu probable qu'une altération sélective du cuivre de l'eutectique se soit produite.

6.4.2.2 Caractérisation de l'eutectique Cu–Cu₂O

Nous allons maintenant étudier la zone 2 composée d'un eutectique Cu–Cu₂O (figure 6.9, flèche E) dans lequel des nodules de Cu₂O primaires se sont solidifiés avant la solidification de l'eutectique. Cette zone est composée de deux types de Cu₂O identifiés a et c (section 6.4.1). La zone 2 est comparable au centre de la zone 1 (figure 6.17). Pour étudier cette deuxième zone, nous employons une lampe halogène filtrée dans trois gammes spectrales (600–650, 510–560 ou 420–480 nm).

Photoluminescence des nodules de Cu₂O primaire

À une excitation fixe à 600–650 nm, la photoluminescence permet de révéler une morphologie sous forme de grains juxtaposés au sein des nodules de Cu₂O (figure 6.17). Les contrastes d'intensité de l'émission dans les trois bandes mettent en évidence les interfaces entre les grains, pourtant invisibles en microscopie optique.

Des hypothèses peuvent être avancées pour apporter une explication physique à l'origine des hétérogénéités d'émission observées. Le gradient thermique présent dans les nodules d'oxyde cuivreux lors de la solidification peut mener à une variation de nature et de densité des défauts. Les nodules pourraient avoir crû à partir de germes cristallins indépendants qui se joignent lors de la croissance pour former les nodules. La croissance des germes forme des grains de diamètre 15–30 μm

2. Interprétation L. Robbiola

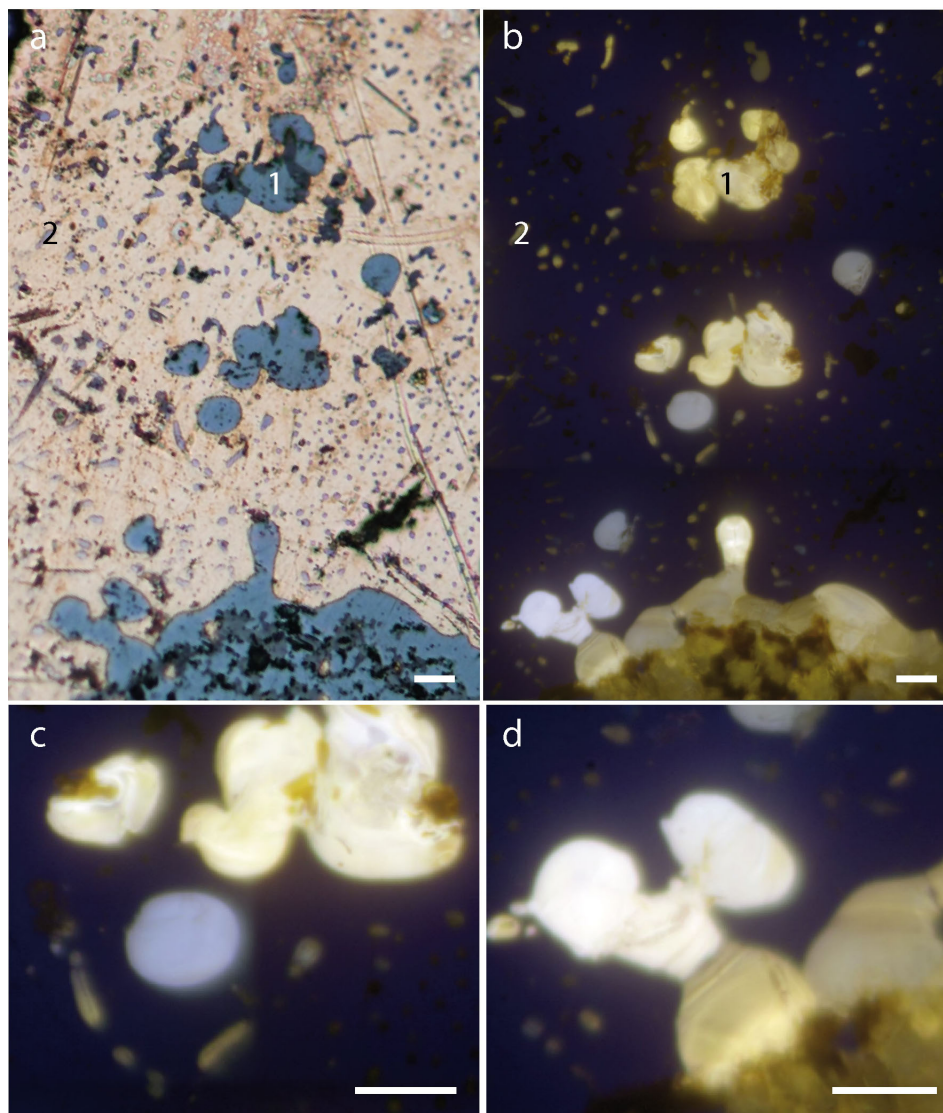


FIGURE 6.17 – Image de photoluminescence du Cu–Cu₂O et du Cu₂O primaire du résidu n° 317. **a**, Image de microscopie optique en champ clair. **b**, Image fausse couleur RGB de photoluminescence sous excitation à 600–650 nm d’une lampe halogène filtrée, et émissions à 850–1020 (R), 800–870 (G) et 698–766 (B) nm, de temps d’intégration 0.4 s, 2 s et 5 s respectivement. **c–d**, Agrandissements de l’image **b**. Les intensités des images **a–d** sont corrigées du temps d’intégration, de la QE de la caméra et de la transmission des filtres d’émission. Pour mieux visualiser les contrastes, les intensités sont représentées en échelle logarithmique et chaque canal est seuillé sur les 0,35–99,65 centiles. Objectif 100×, ON=1,25. Barres d’échelle : 20 µm. Le point numéroté 1 montre des nodules de Cu₂O formés à haute température, et 2, les globules de Cu₂O eutectique.

6.4. Résidu n° 317 de Bibracte en bronze

qui fusionnent pour former un nodule composé de Cu_2O (identifiée 1) de dimension totale 50–100 μm . Ensuite, les globules de Cu_2O de l'eutectique Cu – Cu_2O se forment à une température constante inférieure à celle de solidification des nodules (figure 6.17 b, 2). La luminescence semble être spectralement homogène pour tous les globules eutectiques à cette échelle spatiale d'analyse. Ici encore, le signal détecté correspond bien à un signal de photoluminescence puisqu'aucune réflexion parasite n'est détectée au niveau des zones de cuivre métallique.

Photoluminescence en excitation des nodules de Cu_2O primaire

Une analyse multi-spectrale à la fois en excitation et en émission révèle la morphologie des phases de Cu_2O primaire (figure 6.18). En comparant les images de photoluminescence à 3 excitations, et à trois émissions 850–1020 (R), 800–870 (G) et 698–766 (B) nm (figure 6.17 b, 1), les nodules d'oxyde cuivreux ont une morphologie variable avec les longueurs d'onde d'excitation–émission. Deux types d'hétérogénéité peuvent être isolés :

1. en fonction de la longueur d'onde d'excitation. Le rapport d'intensité entre les pixels des trois bandes spectrales d'émission varie avec la longueur d'onde d'excitation. Par exemple, à une excitation à 420–480 nm, le grain désigné par A est plus intense dans les bandes d'émission 800–870 et 850–1020 nm que le grain désigné par B. À une excitation à 600–650 nm, les intensités d'émission des deux grains sont comparables dans les bandes d'émission 800–870 et 850–1020 nm (figure 6.18 b et d). En outre, l'hétérogénéité spatiale en émission varie avec la longueur d'onde d'excitation (figure 6.18 b et c). Par exemple, l'image à une excitation à 420–480 nm montre une forte hétérogénéité d'émission au sein des nodules de Cu_2O , avec la mise en évidence de morphologies qui ne sont pas complètement détectées en utilisant les autres longueurs d'onde d'excitation (figure 6.18 e–f, désignée par des flèches) ;
2. en fonction de la longueur d'onde d'émission. Par rapport à l'image en microscopie optique en réflectance visible, la détection multi-spectrale de l'émission de photoluminescence permet de mettre en évidence des interfaces et les grains qui composent les nodules (figure 6.18 c, interfaces entre des grains désignées par des flèches), indiscernables en microscopie optique.

Une hypothèse est proposée pour apporter une explication aux hétérogénéités d'émission observées. Les différences de vitesses de refroidissement entre les grains peuvent mener à des tensions mécaniques internes dans les phases de Cu_2O , dont une morphologie caractéristique est observée grâce à l'émission de photoluminescence. Les gradients thermiques qui apparaissent avec les différences de vitesses de refroidissement aboutissent à une formation inhomogène des défauts cristallins en densité et en nature. En effet, la densité locale de défauts d'un matériau semi-conducteur est en partie liée à la température de fabrication et de solidification [Bera 2009, Nehru 2012, Li 2013].

Dans la littérature, il a été montré que le choix de la longueur d'onde d'excitation influence le rapport d'intensité entre les bandes d'émission centrée à ~ 725 , 850 et

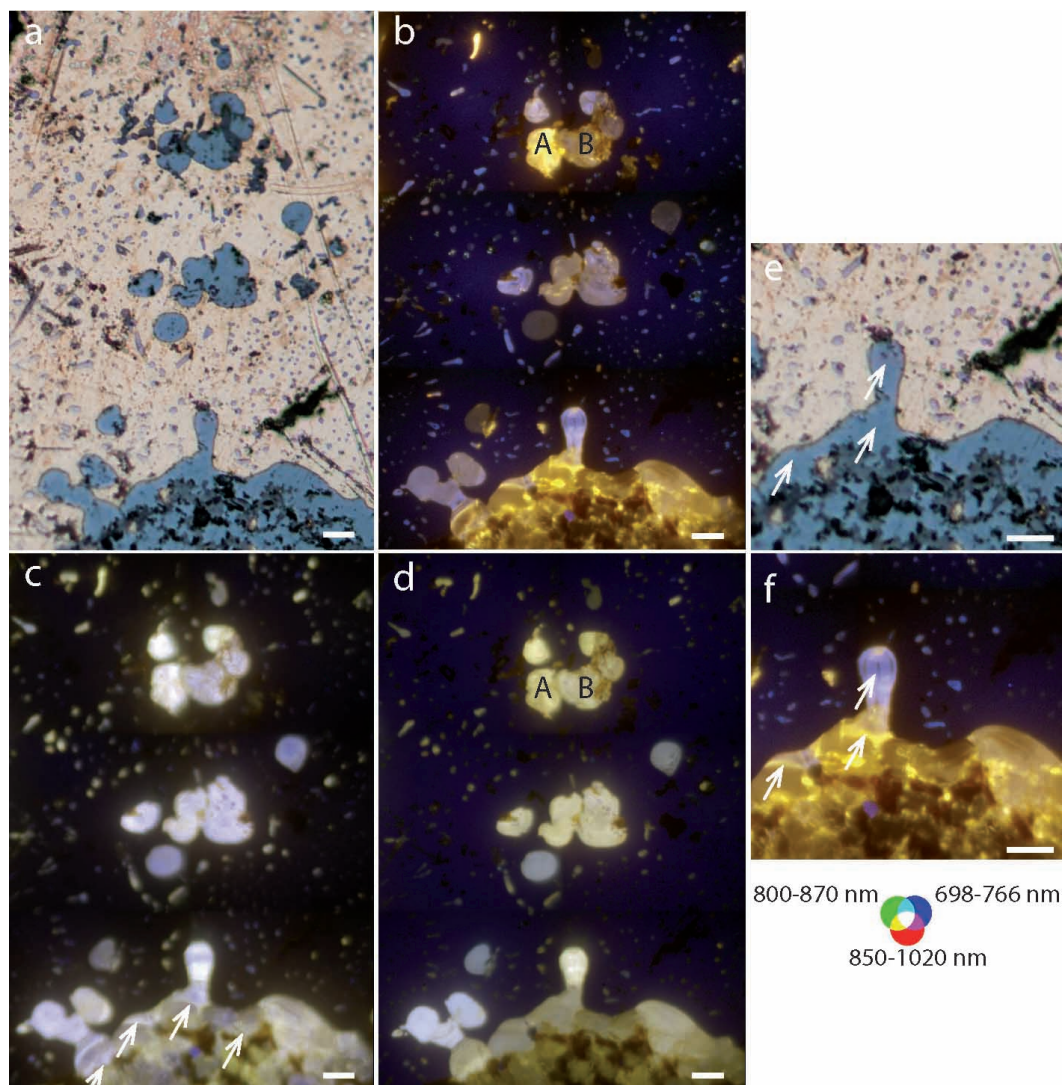


FIGURE 6.18 – Identification de l’hétérogénéité en excitation de l’oxyde cuivreux primaire formé à haute température. a, Image de microscopie optique en champ clair. **b–d**, Images fausse couleur RGB à l’émission 850–1020 (R), 800–870 (G) et 698–766 (B) nm et à une excitation à **b**, 420–480 nm **c**, 510–560 nm et **d**, 600–650 nm d’une lampe halogène filtrée. **e–f**, Agrandissements des images a et b. Les intensités sont corrigées du temps d’intégration, de la QE de la caméra et de la transmission des filtres d’émission. Pour mieux visualiser les contrastes, les intensités sont représentées en échelle logarithmique et chaque canal est seuillé sur les 0,35–99,65 centiles. Objectif 100×, ON=1,25. Barres d’échelle : 20 µm.

6.4. Résidu n° 317 de Bibracte en bronze

950 nm, associées aux lacunes d'oxygène ionisées deux ou une fois et aux lacunes de cuivre Cu^+ respectivement [Duvvury 1975, Ito 1997]. Une excitation à 530 nm induit une émission composée de deux bandes centrées à 725 et 950 nm, tandis qu'à une excitation à 635 nm, les bandes d'émission sont centrées à 725 et 850 nm. Ce comportement décrit dans la littérature se retrouve dans les images c et d de la figure 6.18 avec une émission moyenne de l'oxyde cuivreux dans les bandes spectrales 698–766 et 850–1020 nm (couleur violette) à une excitation à 510–560 nm, et 698–766 et 800–870 nm (couleur jaune) à une excitation à 600–650 nm. À une excitation à 600–650 nm (figure 6.18 d), le signal de photoluminescence des grains est en moyenne majoritaire dans les bandes spectrales 800–870 et 850–1020 nm, mais les intensités d'émission et le rapport d'intensité entre les filtres d'émission varient entre les grains. L'accordabilité de l'excitation permet donc de promouvoir sélectivement l'émission associée à une nature de défaut. La détection multi-spectrale en imagerie plein champ permet alors de localiser la présence des défauts de différentes natures. La conséquence de l'identification de l'hétérogénéité de défauts est la confirmation de la présence de plusieurs formes d'oxyde cuivreux formés dans des conditions différentes (notamment de température).

6.4.3 Bilan

À travers l'étude du résidu n° 317, nous avons validé la méthodologie mise en place pour la caractérisation des phases d'oxydes et plus particulièrement de l'oxyde cuivreux dans des échantillons métallurgiques archéologiques. Les analyses préliminaires métallographiques et élémentaires ont révélé la présence d'une structure eutectique $\text{Cu-Cu}_2\text{O}$. Nous avons pu identifier une émission majoritaire de l'oxyde cuivreux dans le proche IR sous excitation UVC, et de ~ 700 nm au proche IR sous excitation visible. L'oxyde cuivreux a un comportement homogène à macro-échelle avec une émission des différents types de Cu_2O dans le proche IR. Des fluctuations locales d'intensité ont cependant été identifiées. Cela révèle une hétérogénéité de photoluminescence qui met en évidence des familles de comportements d'oxyde cuivreux qui se différencient selon la nature et la densité des défauts cristallins. L'imagerie de photoluminescence du résidu n° 317 permet de cartographier des variétés de défauts cristallins et d'obtenir ainsi des informations complémentaires sur l'histoire thermique de l'échantillon. À partir de l'information spatiale de photoluminescence, nous pouvons en déduire la présence d'un gradient et d'une hétérogénéité de la densité de défauts, pour ensuite émettre des hypothèses sur les chronologies de solidification. Nous sommes ainsi mieux à même d'identifier le procédé de fabrication.

La photoluminescence d'excitation, de l'UVC au visible à 600 nm, révèle une structure en bâtonnet, caractéristique d'un eutectique dans du Cu_2O homogène en composition. Nous pouvons alors émettre l'hypothèse que l'échantillon n° 317 est le résultat d'un résidu de fonderie, recuit à haute température ayant provoqué une oxydation partielle du cuivre lors de l'étape de recuit.

Bien qu'il ne représente pas un objet finalisé mais qu'il correspond à un résidu

Chapitre 6. Appréhender le matériau archéologique : échantillons de Bibracte et de Mehrgarh (MR2, secteur X) à base cuivre

d'activité métallurgique, le résidu n° 317 découvert à Bibracte est un échantillon à fort intérêt archéologique pour l'étude des procédés de fabrication des alliages métalliques de la civilisation celte au 1er siècle av. J.C.

6.5 Conclusion

A travers ce chapitre, nous avons montré que l'information spatiale révèle la présence de comportements de photoluminescence discrets au sein de phase apparaissant comme homogènes du point de vue de leur composition élémentaire. La typologie de défauts cristallins observés en photoluminescence sont en nombre fini et se retrouvent sur toute la surface de l'échantillon. Nous pouvons alors émettre l'hypothèse qu'il existe des régularités dans la formation des défauts. Par exemple, dans le résidu n° 317, les bords des grains composés de Cu_2O sont luminescents de façon plus intense que le centre des grains dans le proche IR. Et le comportement de photoluminescence des grains, homogènes en composition élémentaire, est identique pour tous les grains de la zone millimétrique étudiée. Nous proposons d'introduire un terme pour définir cette observation : les zones pour lesquelles les hétérogénéités locales des défauts sont statistiquement homogènes à l'échelle de l'échantillon seront appelées *HDDZ*, *Homogeneous Density Defect Zone* (zone d'homogénéité locale de défaut).

Recouvrer une information archéologique : le plus ancien artefact fabriqué à la cire perdue

Sommaire

7.1	Introduction	183
7.2	Approche expérimentale	184
7.3	Étude préliminaire	186
7.4	Caractérisation multi-échelle de la microstructure eutectique	190
7.5	Proposition d'un mécanisme de corrosion	200
7.6	Proposition de chaîne opératoire	204
7.7	Conclusion	210

À partir de l'approche mise en place sur le fragment MR81 et validée sur le résidu n° 317, nous proposons dans ce dernier chapitre d'exploiter l'optimisation du dispositif expérimental Télémós pour étudier le plus ancien artefact découvert à ce jour fabriqué par un procédé de fonderie dit à la cire perdue. L'analyse en imagerie de photoluminescence de l'oxyde cuivreux nous permettra de conclure sur la capacité des nouvelles données d'alimenter l'interprétation métallurgique et archéologique de cet artefact.

7.1 Introduction

L'amulette découverte à Mehrgarh est datée de 4500–3600 av. J.C., ce qui en fait le plus ancien objet connu à ce jour fabriqué par la technique à la cire perdue (section 2.4.2). Une analyse technologique de l'artefact MR.85.03.00.01 désignée MR85 dans la suite du chapitre, réalisée par B. Mille (C2RMF), indique que l'amulette est composée de 6 bâtonnets qui reposent sur un anneau circulaire de diamètre 20 mm, aboutissant à une forme de *roue à rayons*. Les rayons et l'anneau circulaire de l'objet ont des sections de même diamètre. L'étude de la morphologie de cet objet indique qu'il n'existe pas de plan de coupe unique, parallèle aux plans équatoriaux de l'anneau de soutien et des rayons, permettant de définir les deux parties d'un moule permanent qui n'engendreraient pas de contre-dépouille¹. Ceci démontre que

1. Pente donnée à certaines parois d'un modèle qui empêche sa sortie du moule [TLFI].

Chapitre 7. Recouvrer une information archéologique : le plus ancien artefact fabriqué à la cire perdue

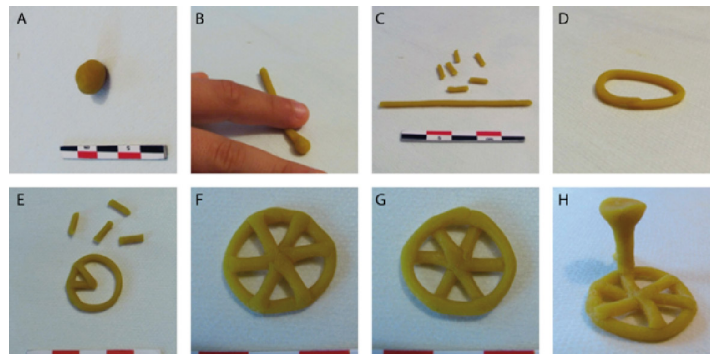


FIGURE 7.1 – Proposition de processus de fabrication du modèle en cire de l’amulette MR85. **A-C**, Fabrication de bâtonnets dans un matériau ductible fondant à basse température. **D**, Formation d’un anneau de soutien circulaire de 20 mm de diamètre. **E-G**, Assemblage des bâtonnets de cire en chauffant légèrement les extrémités pour créer une jonction et assemblage des rayons avec l’anneau de support. **H**, Ajout d’un entonnoir de coulée pour couler le métal et extraire la cire. Images extraites de Roux *et al.* [Roux 2013]

l’amulette n’a pas pu être retirée sans briser le moule et n’a donc pas été fabriquée en utilisant un moule permanent [Roux 2013]. Ceci confirme déjà l’emploi d’un procédé à la cire perdue et en fait le plus ancien objet fabriqué par cette technique. Une reconstitution du procédé de fabrication de l’amulette a été proposée par B. Mille (figure 7.1). Seul un matériau malléable et fusible à basse température, tel que la cire, a pu être utilisé pour fabriquer le modèle. Au centre de la roue, les rayons sont chauffés et pressés les uns sur les autres pour former une jonction par juxtaposition des rayons. La base de chaque rayon est attachée à l’anneau de soutien avec la même technique. Ce modèle a ensuite été utilisé pour créer le moule à l’origine de la fabrication de l’objet (figure 7.2).

Lors de premières études de l’artefact, effectuées au début des années 2000 par B. Mille au C2RMF, des examens radiographiques par rayons X ont montré que l’amulette était totalement corrodée, de la surface jusqu’au cœur. Une analyse métallographique a confirmé que l’artefact était une pièce de fonderie avec la présence d’une structure dendritique caractéristique, mais la corrosion de cet artefact a empêché la compréhension approfondie du procédé métallurgique employé et a conduit à l’arrêt des analyses.

Nous proposons dans ce chapitre d’utiliser les propriétés d’émission et d’excitation de photoluminescence pour sonder la composition de l’objet.

7.2 Approche expérimentale

L’échantillon MR85 a été analysé par un ensemble de méthodes de caractérisation de laboratoire. Une section transversale a été tout d’abord caractérisée par

7.2. Approche expérimentale

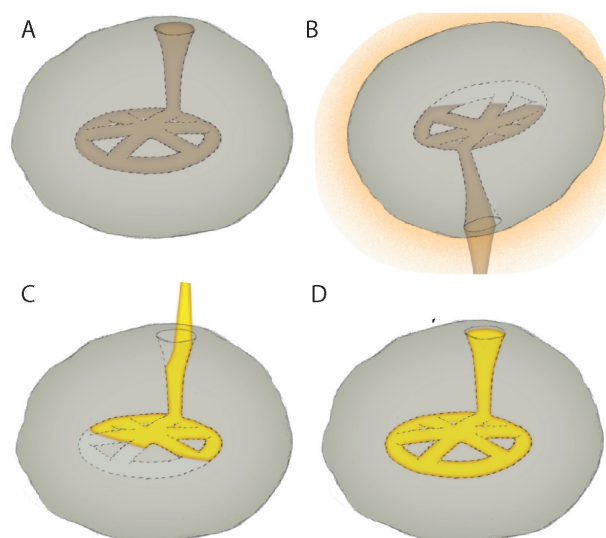


FIGURE 7.2 – Proposition de processus de fabrication de l’objet par la technique à la cire perdue. **a**, Un moule en argile est fabriqué autour du modèle en cire. **b**, Ce moule est chauffé pour que la cire fonde et puisse être extraite du moule. **c**, Le métal est coulé dans le moule, prenant la place de la cire. Lorsque le métal est solidifié, le moule est cassé pour extraire la pièce métallique. La finition consiste à supprimer le cône de coulée et les aspérités. Crédits images : Renaud Chabrier.

microscopie optique en réflectance visible². Des images en électrons rétrodiffusés à 10 kV couplées à des spectres de composition élémentaire EDS³ sont collectées. Des mesures en spectroscopie Raman⁴ ont été effectuées. Une cartographie en microfluorescence de rayons X sur source synchrotron à l’énergie d’excitation 18 keV identifie la présence de composition traces⁵. Une analyse en EBSD (Electron Beam Scattering Diffraction) à une échelle submicrométrique identifie les phases cristallines présentes dans l’échantillon⁶. Les cartes sont réalisées à 20 kV avec une résolution spatiale de 744 nm.

Les images de photoluminescence ont été collectées sur le microscope Télémios à la longueur d’onde d’excitation 275 nm (synchrotron), et 420–480, 510–560 et 600–650 nm (source halogène filtrée). Une lampe halogène est utilisée dans le visible pour améliorer le flux d’excitation par rapport au faible flux du synchrotron entre 400 et 600 nm (section 3.2.3). Un miroir dichroïque à 300 nm orienté à 45° (Omega Optical, USA) a été utilisé. Les fentes d’entrée et de sortie du monochromateur

2. Mesures réalisées au C2RMF avec la collaboration de B. Mille.

3. Mesures réalisées à IPANEMA par L. Robbiola.

4. Mesures réalisées par M. Thoury et L. Robbiola sur le spectromètre de la ligne SMIS du synchrotron SOLEIL.

5. Mesures réalisées par P. Gueriau et C. Mocuta sur la ligne DIFFABS du synchrotron SOLEIL et traitement des données réalisé par L. Bertrand.

6. Les mesures EBSD ont été réalisées au Centre de Microcaractérisation Raimond Castaing à Toulouse par Claudie Josse et Luc Robbiola.

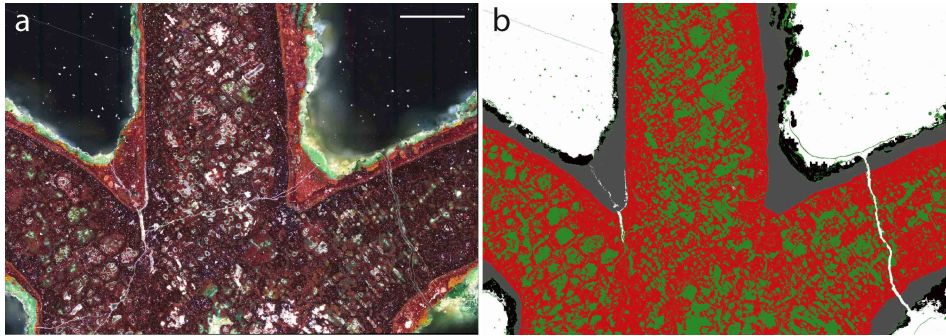


FIGURE 7.3 – Identification de la microstructure dendritique au sein de l’amulette MR85 par microscopie optique. a, Image de microscopie optique en champ sombre. Barre d’échelle : 1 mm. **b,** Segmentation de l’image entre les dendrites, les espaces interdendritique et les couches de corrosion en surface. En vert : dendrites, en rouge : espaces interdendritiques, en noir et gris : couches de corrosion externes.

d’excitation sont fixées à 0,3 mm. Les images de photoluminescence multi-spectrales sont collectées avec l’objectif 100× dans 5 bandes spectrales entre 535 et 1020 nm : 571/72, 650/60, 732/68, 835/70 et 935/170 nm. Une mosaïque de 414 tuiles permet d’obtenir un champ de vue total de 2,289×1,755 mm² (14769×11326 pixels).

7.3 Étude préliminaire

L’observation d’une section transversale de l’amulette permet d’identifier la présence d’une structure dendritique (section 2.5.1). Entre les dendrites, de larges espaces interdendritiques sont observés en microscopie optique et électronique (figures 7.3a et 7.4a). Une structure dendritique est fréquemment observée dans les alliages de cuivre anciens [Chase 1994]. Cette structure n’existe que dans le cas d’une solidification impliquant la présence de deux phases, typiquement celles associées à deux métaux (section 2.5.1). Les éléments d’alliage sont généralement le plomb (Pb), l’arsenic (As) ou l’étain (Sn) dans le cas d’alliages de cuivre anciens. L’imagerie élémentaire par MEB-EDS révèle une composition extrêmement homogène sur l’ensemble de l’échantillon avec l’identification de cuivre et d’oxygène dans les espaces interdendritiques [éléments majeurs détectés avec des traces d’argent et de fer (<0.2wt%)], avec du cuivre, du chlore et de l’oxygène dans les dendrites (figure 7.4b). Dans l’amulette MR85, il n’y a plus de trace de cuivre métallique (Cu⁰) après les 6000 ans d’enfouissement. Seuls des produits de corrosion, apparaissant verts dans les dendrites et rouges dans l’espace interdendritique en microscopie optique en champ sombre, pavent la coupe de l’échantillon (figure 7.3). La présence de bandes vibrationnelles caractéristiques à 632, 416 et 218 cm⁻¹ en spectroscopie Raman, confirme la nature des produits de corrosion observés : clinoatacamite (hydroxychlorure de cuivre de couleur verte, Cu₂(OH)₃Cl) dans les dendrites totalement corrodées, et oxyde cuivreux (Cu₂O de couleur rouge) dans les espaces interdendri-

7.3. Étude préliminaire

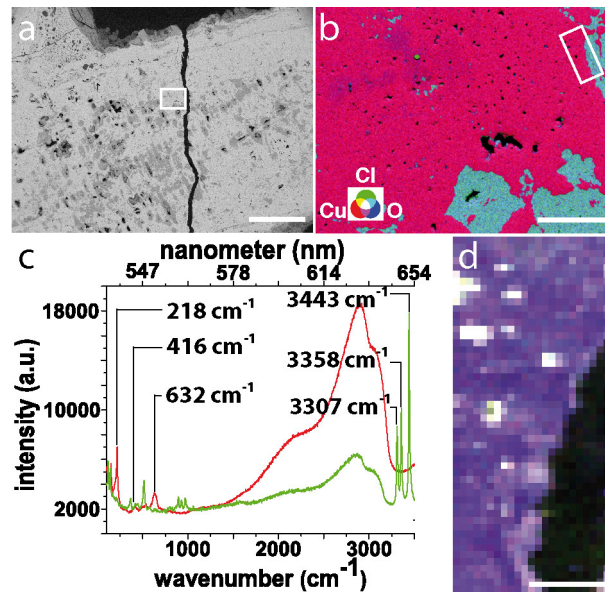


FIGURE 7.4 – Identification et caractérisation de l'espace interdendritique de l'amulette MR85. **a**, Image MEB des dendrites et de l'espace interdendritique d'un rayon de l'amulette (électrons rétrodiffusés, 10 kV). Barre d'échelle : 300 μm . **b**, Image EDS fausse couleur, Cu (rouge), O (bleu) et Cl (vert), de la zone encadrée sur l'image a. Barre d'échelle : 10 μm . **c-d**, Confirmation de la présence de Cu_2O (oxyde cuivreux) dans l'espace interdendritique et de clinoatacamite ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) dans les dendrites de la zone encadrée dans l'image b. **c**, Spectres Raman. Identification de Cu_2O (rouge) et de $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ (vert). Les spectres résultent d'une moyenne de 3 zones de 4 pixels. **d**, Image en fausses couleurs des bandes vibrationnelles Raman caractéristiques de Cu_2O : 632 (rouge), 416 (vert) et 218 cm^{-1} (bleu).

tiques (figure 7.4 c-d). Afin de détecter la présence de composés mineurs et traces, une zone d'un rayon de l'amulette a été analysée en microfluorescence de rayons X synchrotron. L'analyse ne révèle pas la présence significative d'élément d'alliage. Du cuivre est détecté dans la matrice, ainsi que des traces d'argent et de mercure. Du plomb, du calcium et du fer sont détectés uniquement dans la couche externe de corrosion (figure 7.5).

La composition chimique de l'artefact MR85 est donc atypique puisque l'oxyde cuivreux n'apparaît pas allié avec un autre métal. Des analyses en EBSD (Electron Beam Scattering Diffraction) à une échelle submicrométrique confirment la présence du seul oxyde cuivreux Cu_2O dans l'espace interdendritique (figure 7.6). Aucun autre élément d'alliage n'est donc identifié malgré la structure dendritique caractéristique. Le procédé de fabrication reste incompris à partir des caractérisations classiques d'objets métalliques. L'oxyde cuivreux est un semi-conducteur dont les propriétés optiques et électroniques sont fortement sensibles à la présence d'impuretés chimiques et aux défauts intrinsèques. Nous proposons d'utiliser les pro-

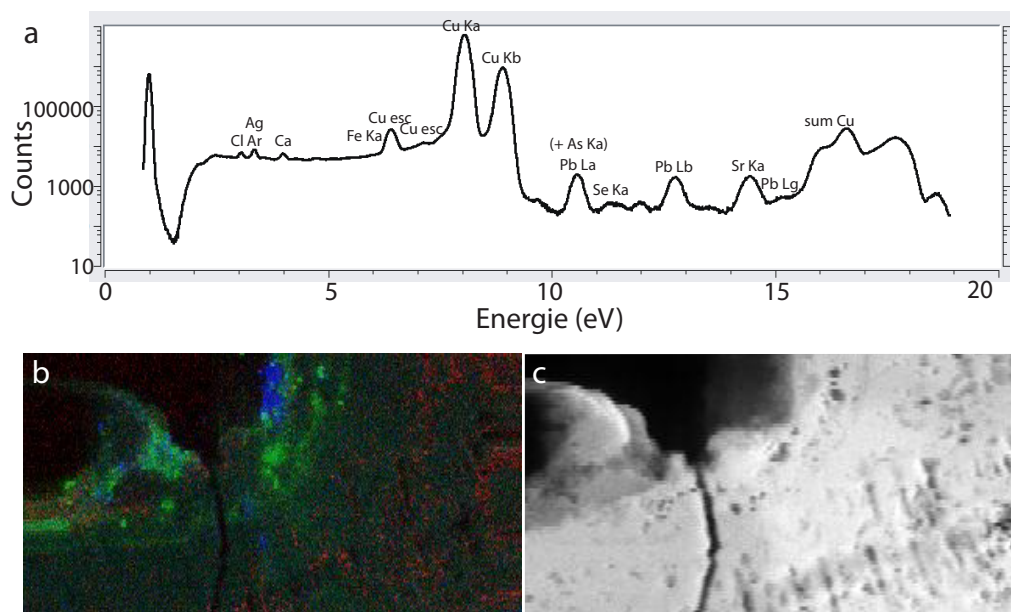


FIGURE 7.5 – Identification de traces à la périphérie de l’amulette MR85 et dans sa matrice par microfluorescence synchrotron de rayons X de l’amulette MR85. Carte de microfluorescence synchrotron de rayons X sur une zone d’un rayon de l’amulette à l’énergie d’excitation 18 keV et pixels de taille 10 μm . **a**, Spectre sommé sur une zone de 320 \times 138 pixels. **b**, Carte fausse couleur RGB de 320 \times 138 pixels par pas de 10 μm , Pb (rouge), Fe (vert) et Ca (bleu). **c**, Carte de 320 \times 138 pixels par pas de 10 μm du cuivre. Le fer et le calcium sont localisés dans les couches de corrosion externe. Le signal du plomb a un niveau équivalent à celui, très faible, observé dans la résine. Ce signal est attribué à une contribution de fond (blindage en plomb sur la ligne).

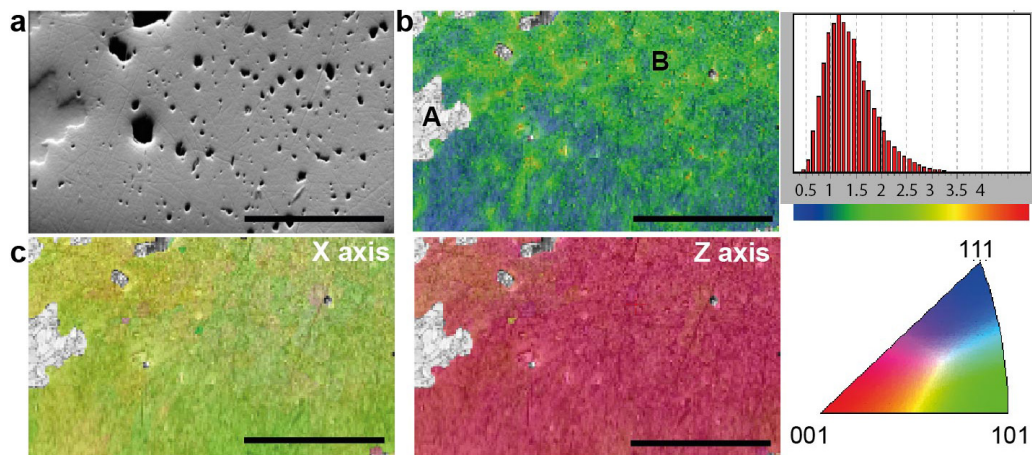


FIGURE 7.6 – Cartographie d’orientation cristalline de la phase Cu_2O de l’amulette MR85. **a**, Image topographique en électrons rétro-diffusés. **b**, Carte EBSD de désorientation d’angle et histogramme associé pour la phase Cu_2O , apparaissant de vert à bleu, B. Les mesures sont réalisées à 20 kV. La désorientation locale est calculée pour chaque pixel par la différence avec la valeur moyenne de 8 pixels voisins. Elle est très faible (inférieure à $3,5^\circ$). Pas d’un pixel : 744 nm. La clinoatacamite (en gris) est identifiée dans la dendrite (A) et Cu_2O dans l’espace interdendritique (B). **c**, Figure de pôles inverses (IFP) pour les axes X et Z (images de gauche et centre, resp.), révélant une distribution cristallographique très homogène du Cu_2O dans l’espace interdendritique. Pour toutes les images, barres d’échelle : 50 μm .

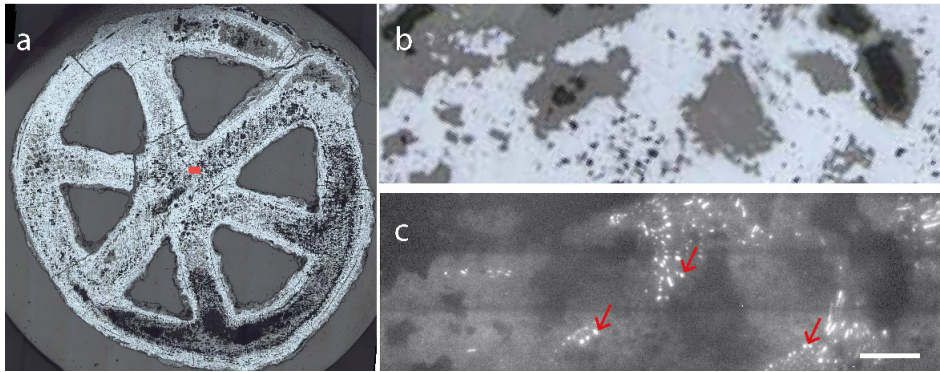


FIGURE 7.7 – Microstructure de l'espace interdendritique de l'amulette MR85 observée sous excitation UVC. a, Image de microscopie optique en champ clair de l'amulette entière. b, Agrandissement de la zone rouge au centre de l'image a. c, Même zone que l'image b sous excitation UVC (275 nm) et émission dans le proche IR (850-1020 nm). Objectif Ultrafluor 40 \times , ON = 0,6. Une microstructure fortement luminescente dans le proche IR est mise en évidence dans l'espace interdendritique (flèches rouges). Barre d'échelle : 50 μ m.

priétés d'émission et d'excitation de photoluminescence pour sonder la distribution des défauts cristallins et extraire les informations pouvant mener à une meilleure compréhension de la fabrication de l'objet.

7.4 Caractérisation multi-échelle de la microstructure eutectique

La section équatoriale de l'amulette a été caractérisée en photoluminescence sur le microscope Télémos. Rappelons que le spectre d'émission de photoluminescence de l'oxyde cuivreux est connu et composé de l'émission de bords de bandes entre 600 et 650 nm et de bandes d'émission associées aux défauts : une émission liée à des lacunes de cuivre (V_{Cu}) centrée à 910 nm et deux émissions liées à des lacunes d'oxygène (V_O) centrées à 720 et 820 nm, V_O^{2+} et V_O^+ respectivement [Ito 1997, Solache-Carranco 2009] (section 2.4.2.2).

Une microstructure eutectique continue sur toute la surface de la coupe

Sous excitation UVC à 275 nm, des microstructures en forme de globules sont visibles dans l'espace interdendritique, sur une petite zone composée de Cu_2O uniquement. Ces globules ont un diamètre entre 1 et 4 μ m. Les images obtenues sur le microscope Télémos équipé de l'objectif 40 \times ont une taille de pixel projeté de 313 nm permettant de résoudre ces globules sur plusieurs pixels. Cette microstructure a un haut rendement de luminescence dans la bande 850–1020 nm alors que la matrice de Cu_2O apparaît faiblement luminescente alentour (figure 7.7). Cette microstructure luminescente est invisible par toutes les autres techniques utilisées couramment

7.4. Caractérisation multi-échelle de la microstructure eutectique

en archéométaballurgie et présentées dans la section précédente (microscopie optique, MEB-EDS, spectroscopie Raman, EBSD).

Pour étudier l'émission de l'oxyde cuivreux dans le proche infrarouge, une excitation dans l'UVC n'est pas adaptée. Comme nous l'avons vérifié pour les échantillons MR81 et n° 317, l'intensité de luminescence des bandes d'émission associées aux défauts de l'oxyde cuivreux est majoritaire pour une excitation dans le visible [Duvvury 1975, Ito 1997]. Nous avons donc employé une lampe halogène filtrée par un filtre interférentiel 420–480 nm. À ces longueurs d'onde, la morphologie luminescente est sous forme de globules avec quelques bâtonnets. La mesure de photoluminescence est généralisée à trois rayons de l'amulette pour étudier la représentativité de la morphologie révélée dans le Cu_2O , à l'ensemble de l'échantillon. Un champ de vue de plusieurs millimètres (~ 7 mm de largeur) reconstitué à partir de 5 mosaïques d'images, montre que la morphologie en forme de globules observée sur le champ de vue $475 \times 150 \mu\text{m}^2$ est continue et homogène sur l'ensemble de l'échantillon (figure 7.7). Nos observations avec une grande dynamique spatiale confirment donc que l'artefact a été coulé en une seule pièce. Ces résultats confirment l'utilisation de la technique à la cire perdue (figure 7.8).

Luminescence des bâtonnets de Cu_2O de l'eutectique.

Le contraste de luminescence de l'oxyde cuivreux est observé dans le proche infrarouge (filtre d'émission 850–1020 nm). En comparant l'image de microscopie optique avec l'image en photoluminescence, nous observons que la microstructure en globules et bâtonnets n'est pas présente dans les couches de corrosion au niveau de la surface de l'artefact. Le contraste de luminescence créé par les bâtonnets luminescents dans l'espace interdendritique révèle en négatif la structure fantôme des dendrites qui n'étaient pas toutes visibles sur les images MEB (figure 7.9).

Comme pour l'échantillon n° 317, une analyse en spectroscopie de photoluminescence à macro-échelle sur le spectrofluorimètre Fluorolog 3 permet de caractériser les bandes spectrales d'émission des globules sur une zone de 6×3 mm (figure 7.10). Les spectres de photoluminescence en excitation et en émission du résidu n° 317, de l'amulette MR85 et de la pastille standard de Cu_2O montrent des maxima dans les mêmes gammes spectrales (figure 7.10 et 6.10). L'émission excitonique n'est pas détectée quelle que soit la longueur d'onde d'excitation (figure 7.10 a et b). La bande d'émission est maximale à 1000 nm à des excitations centrées à 450 et 535 nm. À une excitation à 635 nm, le maximum est décalé en longueur d'onde à 1100 nm (figure 7.10). Si l'excitation est centrée à 275 nm, il n'y a pas de bande détectée dans cette gamme de longueur d'onde. Enfin, l'intensité de photoluminescence à l'émission 1100 nm est maximale à une excitation à 588 nm. En comparaison, les spectres d'émission du standard présentent des bandes centrées à 948 nm à toutes les longueurs d'onde d'excitation, et l'intensité d'émission à 948 nm est maximale à une excitation à 575 nm (figure 7.10 c-d). L'émission à ces longueurs d'onde confirment la présence de l'oxyde cuivreux dans l'amulette MR85, avec une émission majoritaire associée aux lacunes cationiques de cuivre. La limitation de l'exploitation des

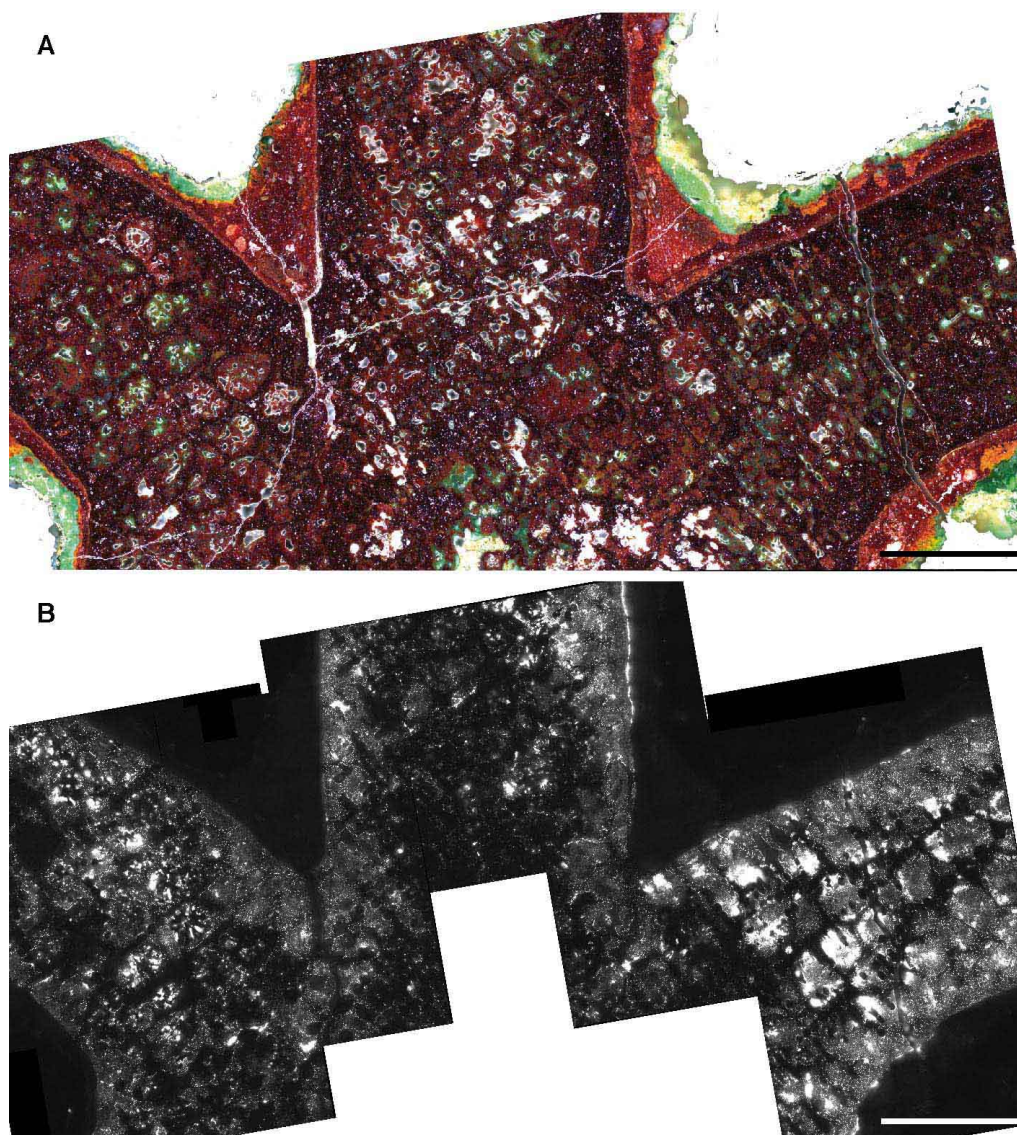


FIGURE 7.8 – Microstructure luminescente dans le proche IR apparaissant continue sur l'ensemble de l'amulette MR85. a, Image de microscopie optique en champ sombre de trois rayons de l'amulette. **b,** Même zone analysée en photoluminescence sous excitation à 420–480 nm et émission à 850–1020 nm. La microstructure en globules et bâtonnets est observée sur un champ de vue de plusieurs millimètres. Objectif 40×, ON=0,6. Barre d'échelle : 1 mm.

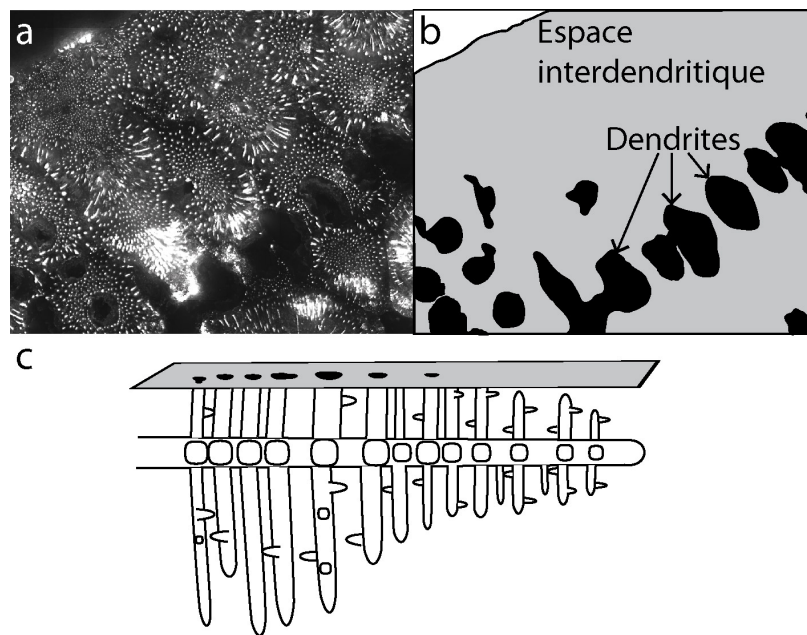


FIGURE 7.9 – Structure dendritique mise en évidence par contraste de photoluminescence entre l'espace interdendritique et les dendrites de l'amulette MR85. **a**, Image de photoluminescence sur une zone d'un rayon de l'amulette, objectif 100×, ON=1,25. **b**, Segmentation de l'image a entre les dendrites (noires) et l'espace interdendritique (gris). **c**, Schématisation du plan de coupe b interceptant une dendrite.

Chapitre 7. Recouvrer une information archéologique : le plus ancien artefact fabriqué à la cire perdue

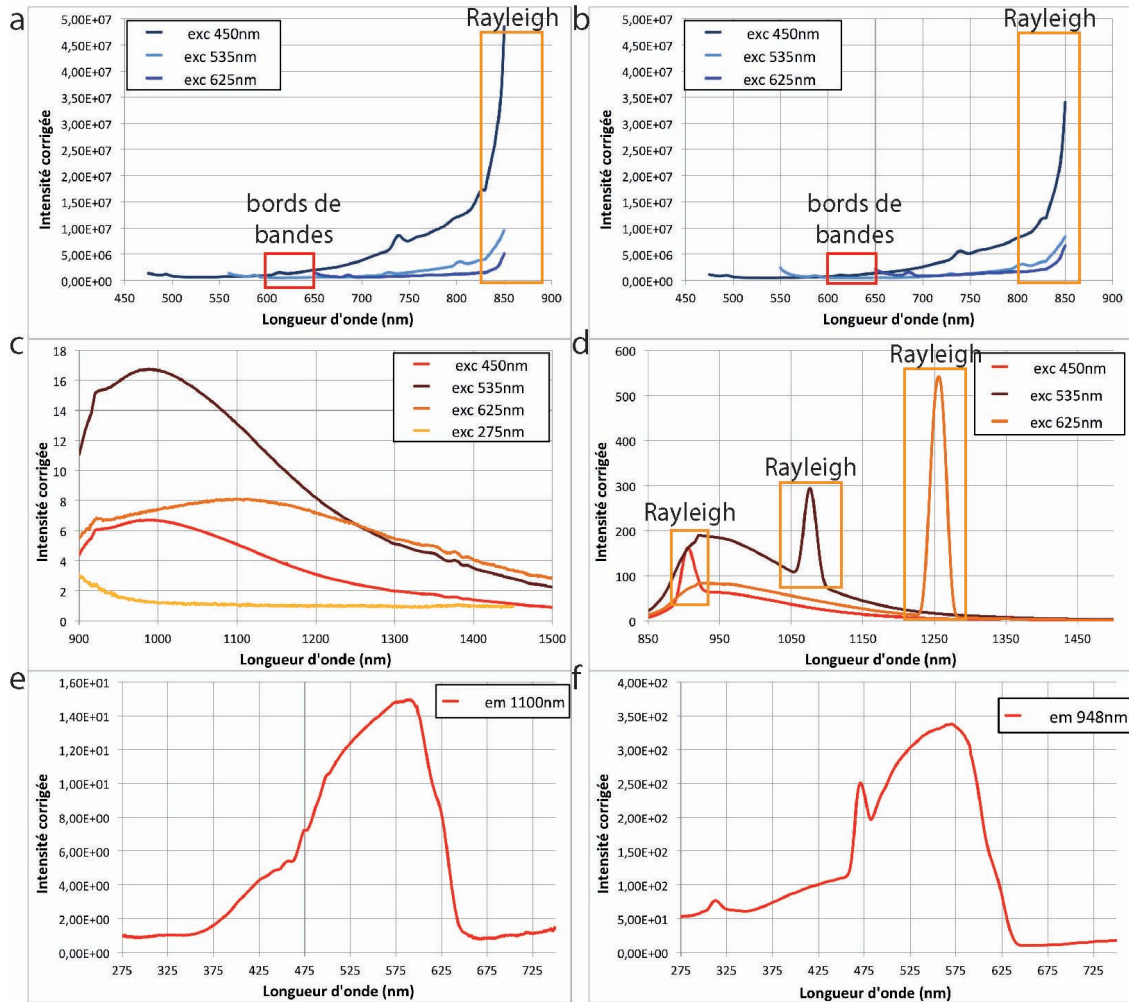


FIGURE 7.10 – Comparaison des spectres de photoluminescence à macro-échelle de l’amulette M85 et de la pastille standard de Cu_2O . **a**, Spectres d’émission dans le visible de l’amulette M85 à 4 excitations. Les pics encadrés en orange correspondent à des réflexions du 2e ordre de l’excitatrice. **b**, Même mesure que a sur la pastille standard. **c**, Spectres d’émission dans le proche IR de l’amulette M85 à 4 excitations. **d**, Même mesure que c sur la pastille standard. Les pics encadrés en orange correspondent à des réflexions du 2e ordre de l’excitatrice **e**, Spectres d’excitation de l’amulette M85 à l’émission 1100 nm. **f**, Spectres d’excitation de la pastille standard à l’émission 948 nm.

7.4. Caractérisation multi-échelle de la microstructure eutectique

données spectrales provenant de données collectées sur une zone de 6×3 mm sur un instrument de laboratoire, est l'incapacité à différencier les propriétés spectrales de l'oxyde cuivreux luminescent en bâtonnet de celles de l'oxyde cuivreux faiblement luminescent dans la matrice autour des bâtonnets. La dynamique spatiale du microscope Télémós, avec une résolution spatiale adaptée à la détection de globules de dimension micrométrique, est le paramètre déterminant pour observer cette morphologie en globules et en bâtonnets.

La structure en bâtonnet dans l'espace interdendritique est la signature directe de la solidification d'un mélange eutectique. Les lacunes de cuivre et d'oxygène ont été préservées lors de la corrosion de l'amulette MR85 et permettent d'imager les globules et bâtonnets en photoluminescence (figure 7.11) [Stefanescu 2004a]. L'hétérogénéité locale des défauts est statistiquement homogène sur l'ensemble de l'échantillon. La préservation des lacunes de cuivre à l'origine du signal de photoluminescence observé sur des temps longs identifie les globules et bâtonnets de eu-Cu₂O comme des HDDZ (section 6.5).

Un eutectique Cu⁰-Cu₂O

Aucun élément autre que Cu et O n'est détecté avec toutes les approches employées. Nous pouvons en déduire que la microstructure de l'amulette résulte de la solidification hypo-eutectique du système binaire initial Cu⁰-Cu₂O. Ceci permet de retracer le processus de solidification et le mécanisme d'altération ayant menés à l'amulette dans son état actuel.

1. des dendrites initialement en cuivre se sont d'abord formées (annexe F). Les dendrites de cuivre, à O < 0,03at% au cœur des dendrites, se solidifient entre 1085 et 1066°C. Un gradient de la concentration en oxygène dans la dendrite apparaît du cœur vers la périphérie ;
2. au fur et à mesure de la solidification, l'alliage s'enrichit en oxygène pour atteindre 0,03at% en périphérie de la dendrite ;
3. l'eutectique dans l'espace interdendritique se solidifie ensuite à 1066°C (réaction isotherme) en Cu⁰ à 0,03at% en oxygène et en Cu₂O ;
4. le cuivre du mélange eutectique initial s'oxyde ensuite en Cu₂O par des processus de corrosion à température ambiante tandis que l'oxyde cuivreux de la structure en bâtonnets de l'eutectique a été préservé.

Microstructure de l'eutectique en profondeur.

Dans la suite, les deux HDDZ d'oxyde cuivreux distinctes seront désignées comme **co-Cu₂O** (corrosion) et **eu-Cu₂O** (eutectique dans les bâtonnets) respectivement.

Sous excitation UVC, la structure eutectique apparaît formée de globules et de quelques bâtonnets. Il y a un fort intérêt à identifier la structure en 3-dimensions de ces globules. Les eutectiques de morphologie dite globulaire ou lamellaire ont des axes de croissance privilégiés qui peuvent renseigner sur les gradients thermiques de solidification. Etant donnée la valeur archéologique de cet objet, une analyse de la structure en 3-dimension doit être la moins invasive possible pour permettre d'autres

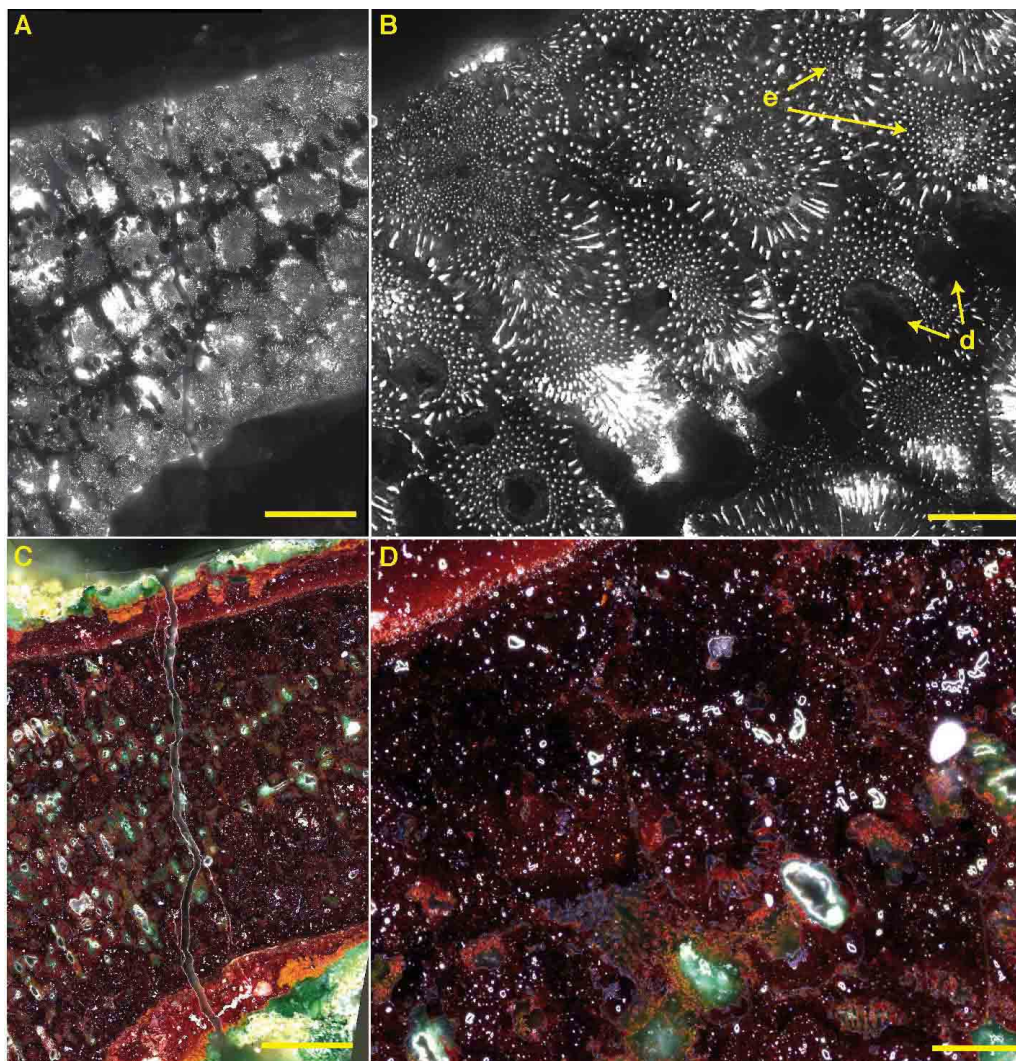


FIGURE 7.11 – dentification de la microstructure dans l'espace interdendritique (composé de Cu_2O) sous excitation 420–480 nm et émission 850–1020 nm. La structure en globules et en bâtonnets est observée sur plusieurs millimètres. **A**, Image de photoluminescence plein champ, objectif 40×, ON= 0,6. Barre d'échelle : 500 μm . **B**, Image à plus haute résolution, objectif 100×, ON=1,25. e : morphologie eutectique. d : dendrites. Barre d'échelle : 100 μm . **C**, Image de microscopie en champ sombre de la même zone que a. Barre d'échelle : 500 μm . **D**, Image de microscopie en champ sombre de la même zone que b. Barre d'échelle : 100 μm .

7.4. Caractérisation multi-échelle de la microstructure eutectique

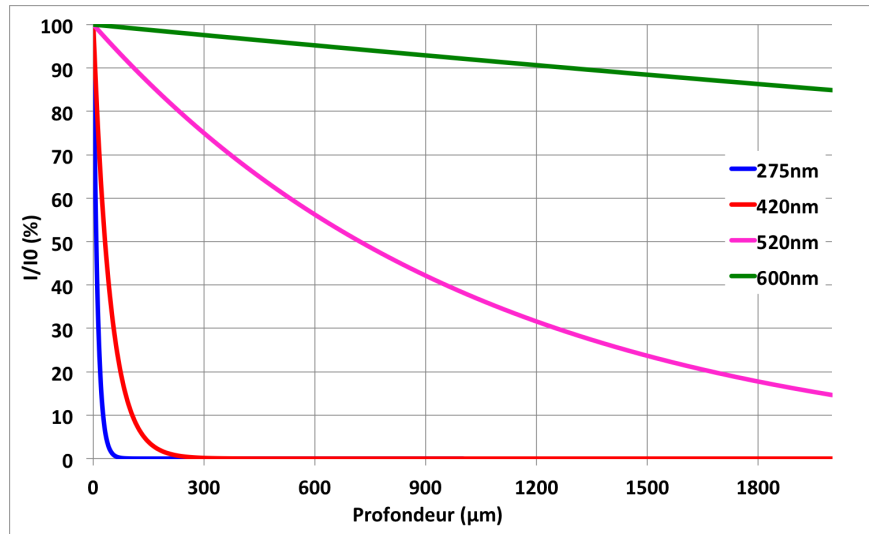


FIGURE 7.12 – Transmission du rayonnement incident à différentes longueurs d’onde en fonction de l’épaisseur d’oxyde cuivreux traversé. Les calculs théoriques pour tracer les courbes sont détaillés section 6.4.2.1, p 176. La courbe représente la transmission de l’intensité $I(\lambda, z)$ à la profondeur z pour 4 excitations de l’UVC au visible.

analyses ultérieures de l’objet. Comme cela a été calculé pour le résidu n° 317 (section 6.4.2.1), la profondeur de l’artefact peut être sondée en exploitant l’accordabilité en excitation. Le Cu_2O est un composé dont l’indice de réfraction complexe varie avec la longueur d’onde, ce qui implique des facteurs d’absorption qui varient avec la longueur d’onde. Nous pouvons alors évaluer comment varie la structure eutectique en profondeur sans couper l’objet. En utilisant une lampe halogène couplée à des filtres interférentiels passe-bandes à 420–480, 510–560 et 600–650 nm, nous pouvons tester l’influence de l’accordabilité spectrale de l’excitation. L’intensité du rayonnement dans le matériau $I(\lambda, z)$ atteint 10% de l’intensité du rayonnement incident $I_0(\lambda)$ à une profondeur z dans le matériau égale à 26,5 nm, 105 nm, $2,39 \cdot 10^6$ nm et $2,81 \cdot 10^7$ nm aux excitations 275, 420–480, 510–560 et 600–650 nm respectivement (figure 7.12). À une excitation à 420–480 nm, la morphologie observée est principalement composée de globules, et de quelques bâtonnets situés majoritairement autour des dendrites. À 510–560 nm quelques globules identifiés à 420–480 nm apparaissent sous forme de bâtonnets. À 600–650 nm, la morphologie observée de la structure eutectique est sous forme de bâtonnets, dans le prolongement des globules identifiés à 420–480 nm. À cette longueur d’onde d’excitation, une profondeur d’une dizaine de millimètres est caractérisée (section 6.4.2.1). La microstructure eutectique serait donc lamellaire dans l’amulette MR85. Pour une excitation à 600–650 nm, l’image semble cependant moins nette qu’à une excitation UVC. Ceci peut être expliqué par la profondeur de champ de l’objectif limitée à 1,4 µm. Les bâtonnets d’eutectique détectés dans des plans supérieurs à la profondeur de champ n’apparaissent donc pas parfaitement nets. Dans le proche IR (800–850 nm), le coefficient d’extinction κ

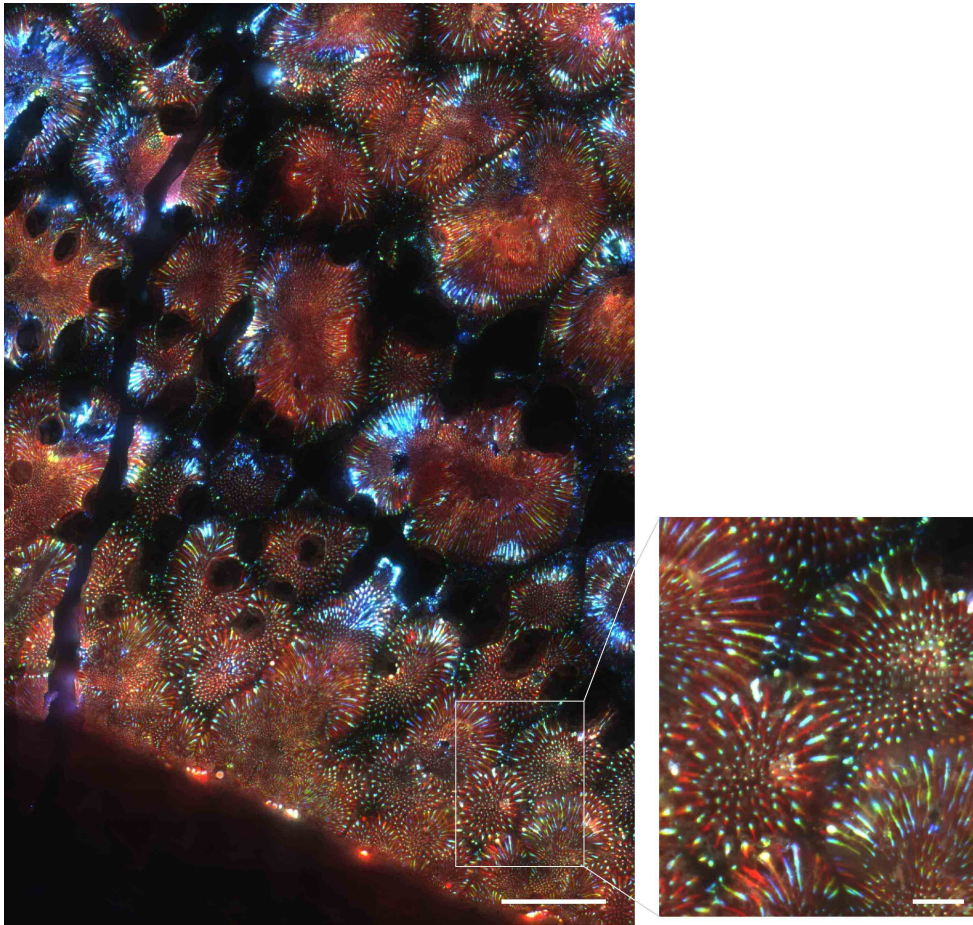


FIGURE 7.13 – Image de photoluminescence à 3 excitations de l’oxyde cuivreux eutectique de l’amulette MR85. Image fausse couleur RGB formée à partir de trois images collectées à l’émission 850–1020 nm et aux excitations 600–650 (R), 510–560 (G) et 420–480 nm (B). Barres d’échelle 200 μm (gauche) et 40 μm (droite).

du Cu_2O est nul [Malerba 2011]. L’oxyde cuivreux est donc transparent dans cette gamme spectrale et ne réabsorbe pas le signal émis. Le signal faiblement intense observé entre les bâtonnets pourrait résulter de la diffusion du signal de photoluminescence intense des bâtonnets dans l’oxyde cuivreux (figure 7.13). Des mesures complémentaires en microspectroscopie à haute résolution spatiale pourraient permettre de confirmer ou infirmer l’hypothèse de l’origine de ce signal.

Utiliser les propriétés d’absorption du matériau est donc une méthodologie appropriée à l’étude de la structure eutectique en 3-dimensions, sans détruire la section de l’échantillon. Un développement ultérieur de cette approche pourrait être la mise en place d’une reconstruction complète en 3-dimensions de la morphologie de la structure eutectique du eu- Cu_2O à partir des images dans le plan xy et collectées à différentes profondeurs z. La taille et l’orientation des bâtonnets eutectiques

7.4. Caractérisation multi-échelle de la microstructure eutectique

pourront ainsi être étudiées. L'apport de cette approche est remarquable car elle permettrait l'étude morphologique des structures eutectiques sans détruire l'échantillon par coupes successives. L'étude morphologique des structures eutectiques est réalisée par tomographie de rayons X ou par tomographie par sonde ionique focalisée [Tolnai 2012, Timpel 2010, Nagasekhar 2010]. Ces méthodes ne sont pas favorables pour être appliquées à l'amulette MR85 corrodée car : (1) la tomographie de rayons X nécessite un contraste chimique, et (2) la tomographie par sonde ionique focalisée détruit la surface de l'échantillon.

Identification de phases-traces à nano-échelle

En observant les interfaces entre les dendrites et le mélange eutectique sous excitation UVC à 275 nm, nous distinguons une phase luminescente sous forme de liseré de largeur comprise entre 0,4 et 1 μm (figure 7.14, flèches jaune). La caractérisation élémentaire n'a pas permis d'identifier la composition de cette phase luminescente. Deux possibilités sont envisagées :

- dans cette gamme spectrale d'émission, le signal peut être attribué à l'émission de bords de bandes du Cu_2O ;
- le signal peut être attribué à des espèces chlorurées de type CuCl . Le chlorure cuivreux est un semi-conducteur d'énergie de gap égal à environ 3,4 eV (365 nm) à température ambiante et dont le spectre de photoluminescence est composé de bandes d'émission centrées à 450, 490, 530 et 650 nm [Mitra 2007, Zakharova 2002].

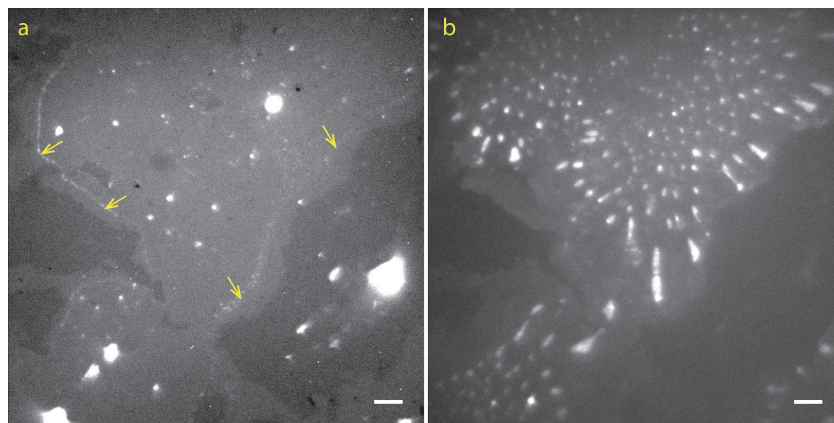


FIGURE 7.14 – Visualisation d'interfaces nanométriques entre les dendrites et l'espace interdendritique, sous excitation UVC. **a**, Excitation 275 nm et émission 535–607 nm. Temps d'intégration 1300 s. Les intensités sont affichées sur une échelle logarithmique et seuillées sur les 0,35–99,65e centile. Les interfaces luminescentes sont indiquées par des flèches. **b**, Excitation 275 nm et émission 698–766 nm. Temps d'intégration 200 s. Les intensités sont seuillées sur les 0,35–99,65e centile. Barres d'échelle : 10 μm .

Chapitre 7. Recouvrer une information archéologique : le plus ancien artefact fabriqué à la cire perdue

La phase détectée, et dont la composition doit être confirmée, a un rendement de luminescence faible par rapport à la morphologie globulaire de l'eutectique. Le temps d'intégration a été augmenté à 22 min pour pouvoir imager cette contribution. Grâce à l'optimisation des temps d'intégration et à la dynamique de détection, les faibles signaux peuvent donc être détectés. Pouvoir observer des domaines aussi fins (largeur inférieure à 1 μm) impose une détection avec une haute résolution spatiale.

7.5 Proposition d'un mécanisme de corrosion

La découverte de la structure eutectique révélée grâce à l'imagerie de photoluminescence dans un Cu_2O chimiquement homogène, est l'information-clé permettant de retracer l'histoire de l'amulette, de la fabrication jusqu'à l'altération.

Un processus de corrosion compatible avec d'une part la formation de l'oxyde cuivreux dans le mélange eutectique, et d'autre part la fossilisation exceptionnelle des structures internes de l'objet, est résumé à la figure 7.15. Cette interprétation est fondée sur les travaux de Billiau *et al.* [Billiau 1985]. Le mécanisme de corrosion est amorcée à partir de la surface par la formation d'un film d'oxyde cuivreux. Ce film résulte de l'oxydation du cuivre par le dioxygène en présence d'eau selon la réaction d'oxydo-réduction globale $2\text{Cu} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}$. La différence de potentiel électrochimique entre le cuivre de l'amulette MR85 et le sol crée un champ électrique au sein du film d'oxyde semi-conducteur de type p, provoquant la migration de cations Cu^+ vers la surface et d'anions O^{2-} vers l'intérieur. Le Cu_2O formé par la réaction entre les anions O^{2-} et les cations Cu^+ , est très stable avec un potentiel électrochimique plus élevé que celui du cuivre. Lorsqu'elle atteint une certaine épaisseur, la couche d'oxyde cuivreux en surface de l'objet joue le rôle de membrane électrochimique freinant la migration des ions Cu^+ à la surface, et la croissance est ralentie (figure 7.15 E). Le Cu_2O formé permet un enrichissement sélectif en anions chlorures dans les zones de corrosion active, à l'interface corrosion/métal, dont le mécanisme a été détaillé par Lucey *et al.* [Lucey 1972].

Dans le cas de l'amulette MR85, composée d'un système biphasé, deux cinétiques de corrosion se dégagent ensuite : la cinétique des dendrites composées de cuivre pur Cu^0 , et celle du mélange eutectique composé de $\text{Cu-Cu}_2\text{O}$. En effet, du fait de la différence de composition entre les dendrites et le mélange eutectique, un couplage galvanique⁷ est amorcé entre ces deux éléments. En milieu aqueux à pH constant, le potentiel électrochimique de Cu^0 est plus faible que celui du couple $\text{Cu}^0\text{-Cu}_2\text{O}$ de l'eutectique, par la présence du eu- Cu_2O , plus noble et dispersé dans l'eutectique. Nous avons $E(\text{Cu}) < E(\text{Cu-Cu}_2\text{O}) < E(\text{eu-Cu}_2\text{O})$ où E est le potentiel électrochimique (annexe F). Le cuivre dendritique est donc plus réactif que le mélange eutectique. Ceci se traduit par une oxydation plus importante au niveau des dendrites. La concentration en cations Cu^+ croît, et l'apport d'anions (ici, Cl^-) en

7. Contact entre deux métaux ou alliage dans un environnement corrosif. Ce contact crée une pile électrochimique qui permet dans certain cas d'empêcher ou ralentir la réaction de corrosion à la cathode.

7.5. Proposition d'un mécanisme de corrosion

plus grande quantité est nécessaire, pour respecter l'électronégativité du système corrodé localement. Les anions O^{2-} et Cl^- issus de l'environnement corrosif diffusent jusqu'au cuivre dendritique principalement par les courts-circuit de diffusion rapide (micro-retassures, porosités, joints de grains, interfaces dendrite/eutectique). Les dendrites de cuivre se transforment à l'état solide par réaction d'oxydo-réduction en un mélange de Cu_2O et de composés chlorurés de type $CuCl$ (figure 7.15 F). Du fait de la formation de ces composés de corrosion, le potentiel électrochimique des dendrites augmente progressivement. La différence de potentiel entre dendrite et eutectique diminuant, le cuivre de l'espace eutectique se corrode progressivement à son tour en formant de l'oxyde cuivreux (figure 7.15 G). À ce stade de la réaction, l'oxydation interne de l'amulette affecte le cuivre de l'eutectique et la différence de potentiel entre les dendrites et l'eutectique s'estompe. La vitesse de corrosion globale du système ralentit alors. Le potentiel du système se rapproche de celui du Cu_2O . Cependant, les dendrites, initialement plus réactives, subissent une augmentation locale du potentiel électrochimique par la création de Cu_2O , et une diminution du pH par la forte concentration en cations Cu^+ et en composés chlorurés [Pourbaix 1973, Lucey 1972, Scott 2002]. À potentiel élevé en présence de chlorures et pH acide, les espèces les plus stables ne sont plus Cu_2O et $CuCl$, et la clinocatacamite $Cu_2(OH)_3Cl$ se forme seulement dans les dendrites (figure 7.15 H).

Le système atteint progressivement un état quasi-stationnaire avec l'environnement lorsque tout le cuivre a été oxydé. Le eu- Cu_2O n'est donc pas affecté par le processus de corrosion. À l'état final, il y a une « fossilisation » de la structure interne de l'amulette, avec des dendrites composées de $Cu_2(OH)_3Cl$ et un espace interdendritique formé par un mélange de deux types de Cu_2O : un oxyde formé initialement à haute température suite à la fusion du cuivre métallique et un oxyde issu de la corrosion du cuivre (figure 7.15 I). Il est à noter qu'une partie des cations Cu^+ a continué à migrer en surface durant l'ensemble du processus de corrosion interne. Cette migration conduit à la formation de la couche externe, emprisonnant les composés du sol (figure 7.16). Elle a également contribué à ralentir la cinétique d'oxydation, et *in fine*, à protéger la forme et la surface originelle mais aussi la structure métallurgique « fossilisée » de cet objet.

Au regard des données sur les vitesses de corrosion du cuivre dans des environnements naturels, nous pouvons en déduire que la fossilisation de la structure métallographique a pris plusieurs siècles dans un environnement peu agressif, menant à une corrosion uniforme du cuivre dans l'eutectique. En effet, les vitesses de corrosion du cuivre aboutissent à la formation de couches externes de corrosion dont la croissance est typiquement de quelques micromètres par an [Shreir 1976, Robbiola 2006]. Des éléments chimiques caractéristiques d'un sol sont identifiés dans les couches de corrosion externes (présence de Si, Al et Fe, figure 7.16). L'émission de photoluminescence dans le proche infrarouge délimite la surface originelle par la préservation du mélange eutectique formé avant la corrosion. Cette préservation de la surface originelle et de la structure dendritique est caractéristique d'une corrosion lente et progressive (*communication personnelle*, L. Robbiola). L'environnement d'abandon de l'amulette était donc peu agressif, oxydé et peu corrosifs. Ce contexte d'abandon

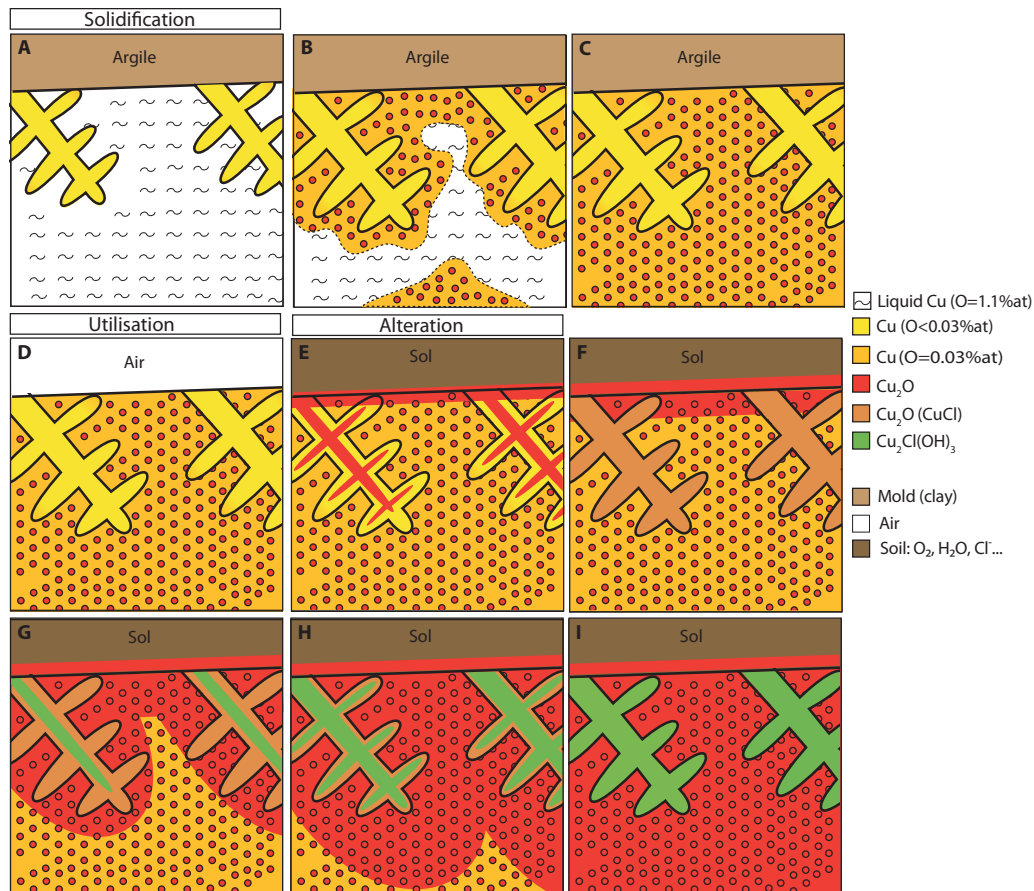


FIGURE 7.15 – Représentation schématique de la solidification, puis du processus de corrosion de l’amulette MR85. a-c, **Solidification.** Cette étape est rapide et se produit pendant la fabrication de l’objet. **a**, $1066^{\circ}\text{C} < T < 1085^{\circ}\text{C}$. Croissance des dendrites de cuivre pur ($0,015\text{at}\% < O < 0,03\text{at}\%$). **b**, L’eutectique Cu–Cu₂O se solidifie à 1066°C en Cu⁰ (contenant 0.03at% d’O) avec une structure globulaire de eu-Cu₂O. **c**, Etat final métallurgique. **d**, **Utilisation de l’objet à l’air.** **e-i**, **Altération.** **e**, Oxydation de Cu⁰ en Cu₂O à la surface de l’artefact en contact avec le sol et au cœur des dendrites. La différence de potentiel entre les dendrites et les zones eutectiques avec les éléments du sol est la force motrice de migration des ions et des porteurs de charge impliqués dans l’oxydation du métal. **f**, Migration sélective des anions chlorures qui engendre un enrichissement en Cl⁻ localisé dans les dendrites pour former un mélange de Cu₂O et de CuCl. **g**, Oxydation du Cu⁰ du mélange eutectique en Cu₂O. **h**, Formation progressive de clinoatacamite dans les dendrites. **i**, Etat actuel de l’amulette, totalement corrodée par une transformation pseudomorphe de la structure métallurgique en c.

7.5. Proposition d'un mécanisme de corrosion

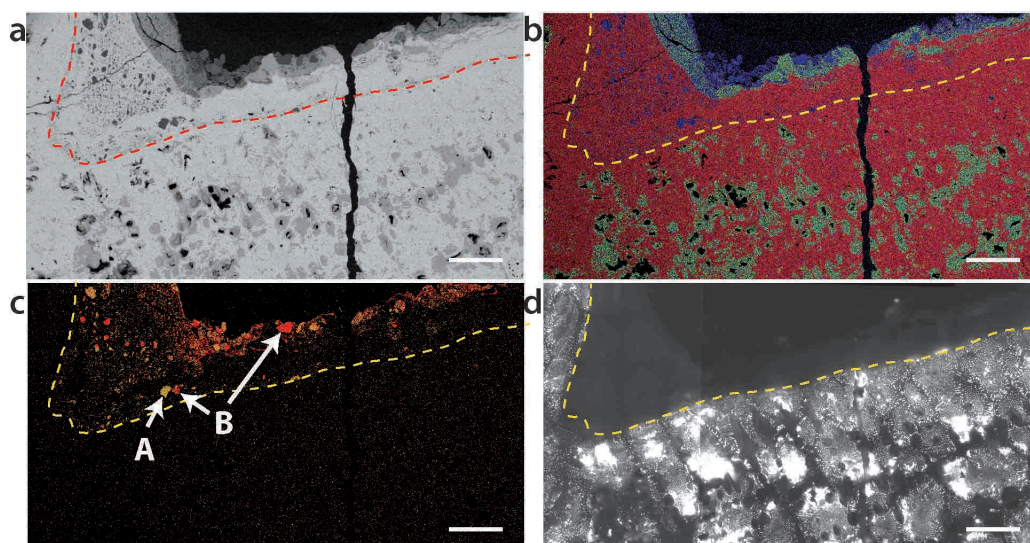


FIGURE 7.16 – Identification des éléments caractéristiques du sol dans les couches externes de corrosion. **a**, Structure dendritique et espace interdendritique homogène en MEB en électrons rétrodiffusés à 10 kV. La courbe en pointillée indique la limite de la surface originelle. La surface originelle délimite la forme de la surface initiale de l'artefact. En noir : résine, en gris foncé : espèces du sol, en gris : chlorures de cuivre et en gris clair : oxyde de cuivre. **b**, Image fausse couleur RGB avec Cu (rouge), Cl (vert) et O (bleu) à partir de cartes EDS. **c**, Image fausse couleur RG avec Si (rouge) et Al (vert) à partir de cartes EDS, révélant la présence d'éléments typiques du sol. A : composés Si–Al–O (argile), B : Si–O (SiO_2). **d**, Image de photoluminescence, excitation 420–480 nm et émission 850–1020 nm. La microstructure luminescente fait apparaître la surface originelle de l'artefact. Barres d'échelle : 300 μm .

Chapitre 7. Recouvrer une information archéologique : le plus ancien artefact fabriqué à la cire perdue

est typique d'un sol d'enfouissement aéré, homogène et peu humide, avec des teneurs faibles en composé chlorure. Cette corrosion lente est la clé d'une transformation pseudomorphe sous contrôle épitaxial fort : les HDDZ de Cu_2O , co- et eu- Cu_2O ont une orientation cristallographique uniforme dans tout le mélange eutectique (figure 7.6). co- Cu_2O se forme par épitaxie avec eu- Cu_2O . Bien que l'altération a supprimé les contrastes chimique et cristallographique d'origine entre eu- Cu_2O et Cu^0 , la différence de nature des défauts cristallins entre eu- Cu_2O et co- Cu_2O permet aujourd'hui une visualisation directe de la microstructure hypo-eutectique d'origine.

Une fossilisation de la non-stoechiométrie ?

La formation de eu- Cu_2O à haute température (1066°C) a probablement mené à la création d'une plus grande densité de lacunes cationiques V_{Cu} comparée à la formation de co- Cu_2O à température ambiante dans un environnement peu agressif. La variation de densité de lacunes peut expliquer le contraste de photoluminescence observé. La photoluminescence révèle la préservation de la morphologie eutectique, en mettant en évidence une préservation probable des lacunes de cuivre du eu- Cu_2O . Dans la structure cristalline de eu- Cu_2O et co- Cu_2O en épitaxie, les lacunes n'ont probablement pas migré pendant les 6000 ans d'enfouissement, et la mobilité des porteurs de charges n'a pas annihilé le contraste de photoluminescence. Une autre explication pourrait être que la mobilité des porteurs dans le Cu_2O a abouti à une migration des lacunes de cuivre pendant et après le processus de corrosion, se concentrant principalement dans le eu- Cu_2O après 6000 ans [Biccari 2009]. La première hypothèse est confortée par la similitude de l'émission de photoluminescence de l'eutectique du résidu n° 317 faiblement altéré et l'eutectique de l'amulette MR85 (section 6.4). L'émission des globules et des bâtonnets dans l'eutectique est détectée dans le proche IR. eu- Cu_2O est à lacunes cationiques, responsable des bandes d'émission dans le proche IR sous excitation UVC et visible pour les deux échantillons.

Soulignons l'homogénéité de luminescence de chacune des HDDZ eu- Cu_2O et co- Cu_2O prise individuellement. Pour mieux comprendre la préservation des lacunes cationiques du eu- Cu_2O pendant 6000 ans, il conviendrait de caractériser plus en détails à micro-échelle les HDDZ de eu- Cu_2O (section 6.5). Cette caractérisation des HDDZ est une des perspectives de la poursuite de l'étude du processus d'altération de cette amulette en cuivre. Une étude en nanoSIMS (Secondary Ions Mass Spectroscopy) pourrait permettre de caractériser les faibles quantités de dopants ou d'impuretés entre eu- Cu_2O et co- Cu_2O , avec une résolution spatiale de quelques dizaines de nanomètres.

7.6 Proposition de chaîne opératoire

Composition de l'alliage originel.

À partir des images de photoluminescence, il est possible de remonter à la composition de l'alliage originel, en calculant le pourcentage atomique d'oxygène incorporé

Chapitre 7. Recouvrer une information archéologique : le plus ancien artefact fabriqué à la cire perdue

Le rapport massique R_{wt} est lié au rapport volumique R_v entre les dendrites et l'eutectique par :

$$R_{wt} = R_v \times \frac{\rho_{eutectique}}{\rho_{Cu}} \approx R_v \quad (7.3)$$

avec $\rho_{eutectique}=8,95 \text{ g.cm}^{-3}$ et $\rho_{Cu}=8,79 \text{ g.cm}^{-3}$, les valeurs de densité volumique du cuivre et du mélange eutectique.

L'observation de toute la surface de la section de l'amulette montre que la distribution des phases est uniforme. Nous pouvons supposer une distribution des phases homogène en volume puisque dans un système cubique isotrope, le rapport surfacique R_s est estimé égal au rapport volumique R_v . On note $R_v \approx R_s$. Pour vérifier cette approximation, le rapport volumique théorique R_v est comparé au rapport surfacique expérimental $R_{s_{exp}}$ dans le mélange eutectique Cu-Cu₂O. Le rapport volumique théorique est évalué par :

$$\begin{aligned} R_v(eutectique) &= \frac{V(eu - Cu_2O)}{V(eu - Cu)} = \frac{W(eu - Cu_2O)}{W(eu - Cu)} \times \frac{\rho_{Cu}}{\rho_{Cu_2O}} \\ &= \frac{E - A}{B - E} \times \frac{\rho_{Cu}}{\rho_{Cu_2O}} = \frac{0,434 - 0,0076}{11,18 - 0,434} \times \frac{8,95}{6,11} = 0,058 \end{aligned}$$

Ici, le rapport surfacique expérimental a été déterminé par analyse d'images de photoluminescence, seuillées pour segmenter les micro-structures de eu-Cu₂O de la matrice de co-Cu₂O (figure 7.18). Il est alors possible de faire le rapport entre les pixels aux deux valeurs extrêmes à partir des histogrammes des images. Ce rapport

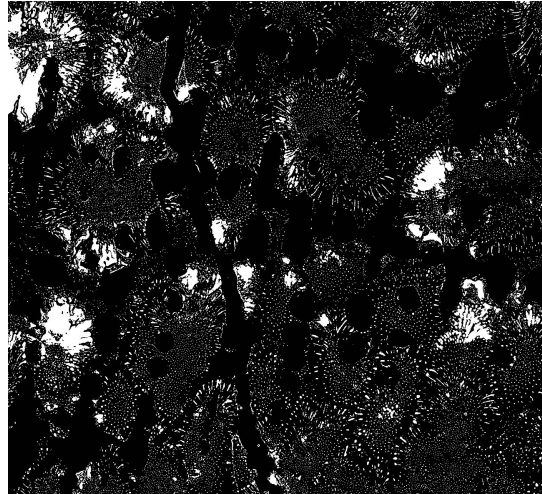


FIGURE 7.18 – Estimation du rapport surfacique entre eu-Cu₂O et co-Cu₂O. Image seuillée de photoluminescence sous excitation 420–480 nm et émission 850–1020 nm. Seuillage réalisé sur ImageJ (Auto Local Treshold, méthode Bernsen, Rad 15, parameter 30).

est calculé pour 6 zones de l'image sans dendrite. En moyenne sur ces 6 zones de taille entre 0,01 et 0,05 mm² et de taille de globules homogène, le rapport moyen est

7.6. Proposition de chaîne opératoire

de 6,9% avec un écart type de 1,9%. Le rapport expérimental R_s est cohérent avec le rapport théorique R_v en prenant en compte l'incertitude de la mesure : $6,9 \pm 1,9\%$ comparé à 5,8%.

La même procédure a été employée pour estimer le rapport surfacique entre les dendrite et l'espace interdendritique. Les images de photoluminescence conduisent à un rapport surfacique de l'espace interdendritique de 76%, et les images MEB à un rapport de 56%. Le rapport surfacique entre les dendrites et l'espace interdendritique a été calculé à partir de la moyenne de ces deux valeurs mesurées expérimentalement, soit $66\% \pm 10\%$ de la surface totale de la section de l'échantillon analysée (figure 7.19). Nous en déduisons le rapport surfacique :

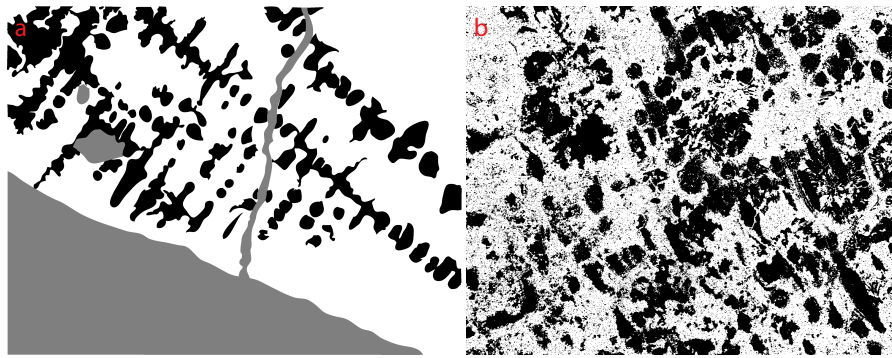


FIGURE 7.19 – Estimation du rapport surfacique entre l'espace interdendritique et les dendrites. **a**, Image seuillée de photoluminescence sous excitation 420–480 nm et émission 850–1020 nm. Seuillage réalisé sur Illustrator avec en noir les dendrites, en blanc les espaces interdendritiques et en gris les fractures remplies de résine. **b**, Image MEB en électrons rétrodiffusés seuillée. Seuillage réalisé avec le logiciel ImageJ (Treshold, seuil 0–175).

$$R_v \approx R_s = \frac{34}{66} = 0,55 \pm 0,23 \quad (7.4)$$

À partir des équations 7.4 et 7.3, l'équation 7.2 donne :

$$X = \frac{0,434 + 0,52 \times 0,0076}{1 + 0,52} = 0,29 \pm 0,04 \text{wt}\% \quad (7.5)$$

Ainsi, pendant la fonte, le métal fondu a absorbé $0,29 \pm 0,04 \text{ wt}\%$ ($1,1 \pm 0,1 \text{ at}\%$) d'atomes d'oxygène. Ce résultat est cohérent avec la composition d'une structure hypo-eutectique Cu–Cu₂O, pour laquelle $X < 0,43 \text{wt}\%$ ($1,7 \text{at}\%$).

À partir de la composition initiale du mélange, le diagramme de phases permet de retrouver la température de début de solidification du cuivre liquide. Lorsque la température de l'alliage liquide atteint la courbe de liquidus (point a, figure 7.17), le cuivre, pour un mélange à 1,1at% d'oxygène, commence à se solidifier à $T_1 = 1072 \pm 2^\circ\text{C}$. À ce moment, le cuivre solide formé au coeur des dendrites contient 0,015at% d'oxy-

Chapitre 7. Recouvrer une information archéologique : le plus ancien artefact fabriqué à la cire perdue

gène. De 1072 à 1066°C, la teneur en oxygène du cuivre solide augmente progressivement pour finalement atteindre 0,03at% (solubilité maximum de l'oxygène dans le cuivre solide). Puis, à 1066°C, le liquide restant se solidifie, formant l'eutectique.

Ébauche d'interprétation archéologique

Les processus de fabrication et d'altération de l'amulette MR85 à l'échelle de l'objet, ainsi qu'à micro-échelle, sont schématisés sur la figure 7.20. La découverte de l'amulette MR85 à Mehrgarh est un témoin exceptionnel des premiers essais de fabrication de fonderie de précision par le procédé à la cire perdue. Nous pouvons, à la lumière des résultats obtenus, proposer une ébauche d'interprétation archéologique.

Cette innovation n'a pas remplacé la fonderie en moules permanents mais engendra un nouveau lignage d'objets de géométries uniquement réalisables par cette méthode [Roux 2013]. Les métallurgistes de Mehrgarh n'ont pas seulement inventé une nouvelle technique de métallurgie, mais aussi un moyen de contrôler la composition du métal. L'absence d'élément métallique d'alliage ou d'impureté significative montre l'utilisation d'un cuivre très pur, probablement d'origine native qui a été fondu à l'air au dessus de 1085°C. Le cuivre à l'arsenic était normalement le métal choisi à cette période pour la fabrication d'outils et d'armes [Thornton 2002]. En présence d'arsenic, le cuivre est protégé de l'oxydation lors de la fonte par la plus grande affinité de l'oxygène pour l'arsenic. Un mélange $\text{Cu}^0\text{-Cu}_2\text{O}$ ne peut donc pas se former [Azakami 1976]. En choisissant un cuivre très pur plutôt que le cuivre à l'arsenic usuel, ils ont fait le choix d'un métal dont l'origine était probablement considérée comme de meilleures valeur et qualité pour fabriquer des objets de haute valeur symbolique religieuse ou politique. Cependant, le cuivre très pur n'améliore pas les propriétés de fonte et de coulage du cuivre. Au contraire, il causa des problèmes aux fondeurs : la température de fonte n'est pas diminuée, mais la coulabilité du métal l'est fortement [Stefanescu 2004a].

Alors que le procédé à la cire perdue s'est avéré être une invention sans précédent en métallurgie puisqu'il est encore utilisé aujourd'hui dans les techniques de métallurgie de pointe, la sélection d'un cuivre très pur pour la coulée n'a pas été retenue comme innovation. Les métallurgistes de Mehrgarh découvriront plus tard que l'addition de plomb au cuivre, entre 10 et 30wt%, améliore la fluidité de l'alliage coulé. Du début du 4e mill. av. J.C. à la fin du 3e mill. av. J.C., ce nouvel alliage a été largement utilisé et dédié à la technique à la cire perdue [Mille 2001]. Le fragment MR81, présenté section 6.3 et découvert à la même période que l'amulette MR85, est fabriqué à partir d'un alliage Cu-Pb démontrant encore l'importance du site de Mehrgarh dans cette nouvelle phase d'innovation technologique au Chalcolithique ancien. Pendant cette période, la technique à la cire perdue a été utilisée pour fabriquer des artefacts de grande symbolique et significations religieuse et politique. Dès le début du 3e mill. av. J.C., de nouveaux développements de la technique ont permis d'utiliser le métal comme un nouveau matériau pour la représentation complexe de figures religieuses et politiques. Cela conduisit à une nouvelle industrie de statuaire

7.6. Proposition de chaîne opératoire

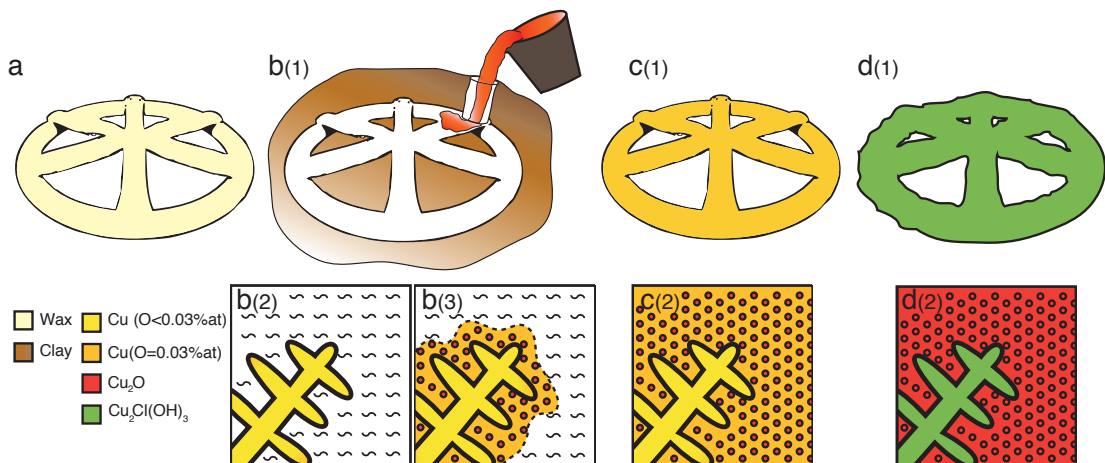


FIGURE 7.20 – Reconstruction de la chaîne opératoire de fabrication et des processus d’altération de l’amulette MR85 à macro-échelle et à micro-échelle. **a**, Le modèle est fabriqué dans un matériau ductible qui fond à basse température tel que de la cire. **b(1)**, Le modèle en cire est moulé dans de l’argile. Le moule d’argile est chauffé pour évacuer la cire, il est ensuite cuit à haute température pour le durcir et chasser toute trace d’humidité. Le cuivre est enfin versé dans le moule pour prendre la place de la cire. **c(1)**, L’artefact final en cuivre est extrait du moule après refroidissement du métal. **d(1)**, L’artefact est totalement corrodé après 6000 ans d’enfouissement. Représentation schématique du processus de solidification et son évolution à micro-échelle : **b(2)**, $1066^{\circ}\text{C} < T < 1085^{\circ}\text{C}$. Croissance dendritique du cuivre métallique (gradient d’oxygène, depuis 0,015at% au coeur jusqu’à 0,03at% en périphérie). **b(3)**, Formation du mélange eutectique à 1066°C . La phase liquide solidifie en Cu^0 (0,03at%) et en eu- Cu_2O . **c(2)**, Structure métallographique finale d’une dendrite en cuivre ($0,015\text{at}\% < \text{O} < 0,03\text{at}\%$) entourée d’un mélange homogène composé de Cu^0 ($\text{Cu}_{0,97}\text{O}_{0,03}$) et de Cu_2O . **d(2)**, État actuel de l’artefact avec la formation de phase de $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ dans le coeur de la dendrite, phase ultime de corrosion, et oxydation totale du Cu^0 du mélange eutectique en co- Cu_2O .

Chapitre 7. Recouvrer une information archéologique : le plus ancien artefact fabriqué à la cire perdue

zoomorphique et anthropomorphique en métal [Moorey 1985]. L'utilisation de l'alliage Cu-Pb n'a été contestée qu'au début du 2e mill. av. J.C. avec l'apparition du bronze (Cu-Sn) et de ses meilleures propriétés métallurgiques (température de fusion, coulabilité, résistance).

La technique à la cire perdue, testée et développée pour la première fois à Mehrgarh avec l'amulette MR85 est toujours la technique de pointe utilisée pour la fonderie d'art et dans la fabrication de pièces industrielles de haute précision dans les domaines de l'aéronautique, de l'aérospatial et du biomédical [Backman 1992, Goren 2008]. Aujourd'hui, les techniques de prototypage rapide telles que l'utilisation d'imprimantes 3D offrent des possibilités révolutionnaires pour fabriquer les modèles en cire, en plastique ou en polymère qui seront ensuite utilisés pour la fonte à la cire perdue [Cheah 2005, Ryan 2008]. Les nouvelles approches de fabrication de modèles de nano-structures semiconductrices sont parmi les preuves les plus récentes du caractère fondamentale du concept de la cire perdue [Goldberger 2006, Lou 2008].

7.7 Conclusion

Nous avons montré que l'image en photoluminescence de grande dynamique spatiale est une approche majeure pour étudier l'hétérogénéité des artefacts composés d'oxyde cuivreux. Dans le cas de l'amulette MR85, nos travaux ont permis de révéler la fossilisation de la structure eutectique. Grâce à l'imagerie des propriétés de photoluminescence à haute dynamique spatiale, nous avons identifié des HDDZ, des zones d'homogénéité locale de défaut. Ce sont des zones qui présentent une densité locale de défauts homogènes sur tout l'échantillon. L'image de HDDZ pour l'amulette MR85 permet une interprétation quasi-complète de la chaîne opératoire malgré l'altération totale de l'artefact. L'interprétation archéométallurgique repose sur la mise en évidence de nouvelles morphologies qui constituent des signatures directes de la chaîne opératoire. La composition originelle, restée longtemps un mystère, constitue également une information-clé pour comprendre le mécanisme d'altération pendant les 6000 ans d'enfouissement. L'approche par photoluminescence ouvre ainsi de nouvelles perspectives d'analyses en archéologie.

La photoluminescence a permis de révéler la structure eutectique qui reste invisible avec d'autres méthodes d'analyse, qu'ils s'agissent de méthodes analysant la composition chimique (EDS, Raman, microfluorescence X), la morphologie à travers les propriétés d'absorption (microscopie optique) ou encore l'orientation cristalline (EBSD). Nous avons mis en évidence l'existence de plusieurs oxydes cuivreux, qu'une approche purement chimique n'aurait pas permis de distinguer. Dans l'amulette de Mehrgarh, les oxydes cuivreux se différencient selon la nature et la densité des défauts. L'approche par imagerie à haute dynamique spatiale des propriétés physiques semi-conductrices nous a ainsi permis d'imager des contrastes résolus spatialement qui constituent les signatures de procédés de métallurgie anciens. Le champ de vue millimétrique accessible a montré que la préservation des lacunes de cuivre, incorporées dans l'oxyde cuivreux lors de la solidification du mélange eutectique, était

7.7. Conclusion

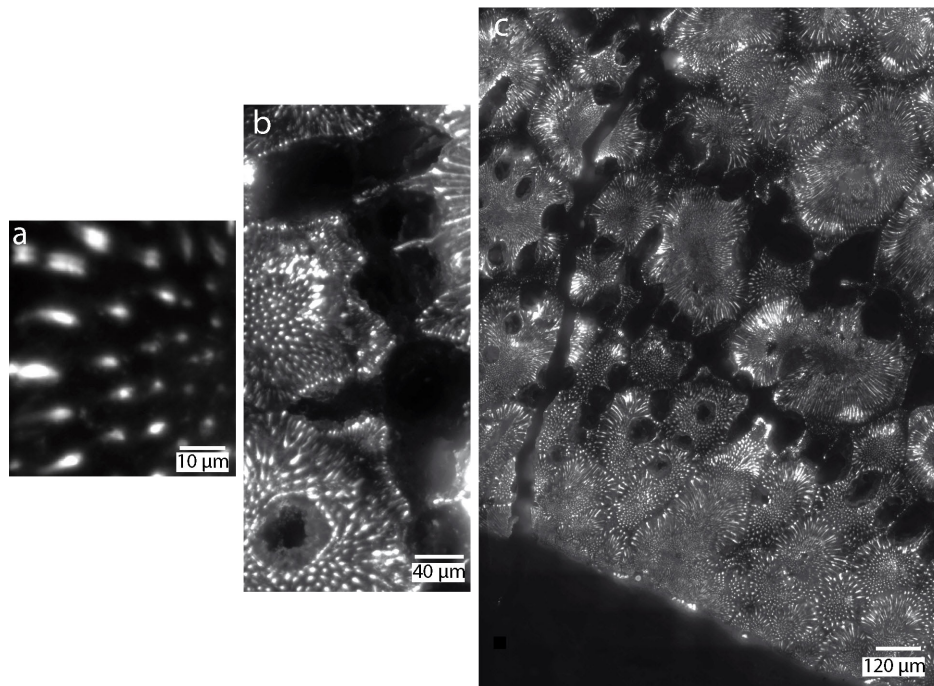


FIGURE 7.21 – Apport de l’approche multi-échelle pour l’étude de la morphologie eutectique. **a**, Microstructures eutectiques identifiées dans l’espace interdendrique. Les bâtonnets ont une section de diamètre moyenne de $2\ \mu\text{m}$. **b**, Structure dendritique avec les sections de branche de dimension variable entre 50 et $200\ \mu\text{m}$ sur l’image. **c**, Structure eutectique dans les espaces interdendritiques sur une grande zone de l’échantillon. Les rayons de l’amulette ont un diamètre de $\sim 2\ \text{mm}$.

homogène sur l’ensemble de l’échantillon. De plus, imager le contraste de photoluminescence sur un large champ de vue permet de visualiser la structure fantôme des dendrites. La résolution spatiale à la limite de diffraction permet de résoudre les globules de eu-Cu₂O de dimension micrométrique. La compréhension de la chaîne opératoire a donc bénéficié de la grande dynamique spatiale, optimisée sur le microscope Télémios, avec des morphologies à caractériser qui s’échelonnent du micromètre au millimètre (figure 7.21).

Enfin, grâce à un dispositif multi-spectral en excitation, nous avons montré la possibilité de sonder les propriétés de photoluminescence dans la profondeur de l’échantillon, en utilisant l’accordabilité spectrale de l’excitation et en exploitant les propriétés d’absorption de l’oxyde cuivreux. L’intérêt de développer une approche d’imagerie multi-spectrale en excitation est important. Elle permettra de réaliser une imagerie en 3-dimensions, à partir d’une sélection des longueurs d’onde d’excitation choisies en fonction du coefficient d’absorption du matériau.

Conclusion générale et perspectives

Le travail présenté ici a consisté à mettre en place et à consolider une méthodologie d'analyse en imagerie de photoluminescence pour les matériaux anciens, plus précisément pour différents matériaux du patrimoine culturel et archéologique. La spécificité de ces matériaux est leur hétérogénéité sur plusieurs échelles spatiales successives du centimètre au nanomètre. Cette hétérogénéité est la conséquence de processus de formation et d'altération complexe. Pour l'étudier et répondre aux questions archéologiques de ces matériaux, nous avons développé une méthodologie appuyée sur le microscope Télémos de la ligne DISCO du synchrotron SOLEIL.

Afin d'appréhender l'hétérogénéité de ces matériaux, nous avons défini les développements instrumentaux et méthodologiques cruciaux à optimiser, en adéquation avec les spécificités des matériaux du corpus qui a été choisi (matériaux principalement composés d'oxydes semi-conducteurs). L'objectif a été d'obtenir des données quantitatives reproductibles pouvant mener jusqu'à une interprétation archéologique. Les dynamiques spectrale et de sensibilité de détection ont été adaptées pour segmenter des familles de comportement en photoluminescence, en lien avec l'hétérogénéité des matériaux. Nous avons optimisé la détection multi-spectrale en modifiant la chaîne de transfert optique du microscope et le choix des filtres interférentiels. La transmission est ainsi maximisée jusque dans l'UVC. Afin d'apprécier les morphologies complexes sur plusieurs ordres de grandeur, une dynamique spatiale élevée a été utilisée pour résoudre les variations locales des propriétés de photoluminescence à une résolution spatiale limitée par la diffraction, et caractériser la représentation statistique de ces variations à l'échelle de l'échantillon. Nous avons montré que les grains de pigments de blanc de zinc de quelques micromètres au sein d'un agrégat ont une hétérogénéité d'émission locale, qui se reproduit statistiquement sur le champ de vue de plusieurs centaines de micromètres. Pour optimiser la dynamique spatiale, nous avons réalisé l'homogénéisation optique du faisceau synchrotron et une platine xy a été installée pour élargir le champ de vue de l'image finale. Le champ de vue reconstruit peut alors atteindre quelques millimètres, avec une résolution spatiale des images de l'ordre de la centaine de nanomètres. Cette dynamique spatiale sur 3 ordres de grandeur a permis d'imager une morphologie eutectique sur l'amulette MR85, indiscernable par d'autres approches. Cette approche fondamentale permet de comprendre totalement la fabrication de l'artefact il y a 6000 ans et le processus d'altération du cuivre métallique originel. La calibration du microscope a permis de collecter des images intercomparables, dans les différentes bandes spectrales et dans le champ de vue de l'image reconstruite. Cette calibration s'est appuyée sur la recherche et la fabrication d'échantillons standards, adaptés à la caractérisation expérimentale des performances.

À travers la caractérisation de l'amulette MR85 de Mehrgarh, le plus ancien artefact fabriqué à la cire perdue, nous avons montré qu'une approche par imagerie de photoluminescence multi-spectrale constituait une méthodologie innovante et prometteuse pour l'archéologie. Les propriétés de photoluminescence mesurées ont permis de recouvrer à la fois une information archéologique sur la chaîne opératoire et le mécanisme de corrosion.

L'approche par imagerie plein champ a prouvé la présence de comportements de photoluminescence discrets. Ceci a été observé particulièrement sur les pigments, le résidu n° 317 et la rouelle MR85. La morphologie eutectique de la rouelle MR85 est préservée sur un grand champ de vue, avec une régularité à macro-échelle de l'intensité et de la forme micro-structures. La micro-structure eutectique est révélée par l'émission de photoluminescence associée aux niveaux de défauts de l'oxyde cuivreux. La typologie de défauts se retrouve sur toute la surface de l'échantillon, révélant des lois de comportement sur la formation des défauts qui ne sont pas, à notre connaissance, décrites à ce jour. La compréhension des lois de comportement à micro-échelle constitue une piste de recherche tout à fait prometteuse. En effet, une homogénéité par zone a été observée sur tous les matériaux étudiés, mais la physique sous-jacente reste à relier aux comportements décrits sur les matériaux nettement moins hétérogènes étudiés en physique du solide. L'introduction d'une nouvelle notion décrivant la stabilité sur le temps long de zones présentant une densité et typologie de défauts homogènes, que nous avons appelé *HDDZ*, *Homogeneous Density Defect Zone* (zone d'homogénéité locale de défaut), constitue une première étape. La compréhension de la préservation des HDDZ et la caractérisation des éventuelles variations à micro-échelle au sein des HDDZ pourront être menées. Ce travail devra être mené en prenant en compte les questionnements associés à chaque échantillon du corpus.

Ce travail ouvre plusieurs perspectives. Conjointement à la poursuite de l'étude de ces matériaux, les développements instrumentaux de Télémos mériteraient d'être poursuivis. L'étude de la rouelle MR85 a montré que l'accordabilité en excitation permettait de caractériser la morphologie en 3 dimensions des micro-structures eutectiques. Pour exploiter cette possibilité d'analyse, il faut élargir la gamme spectrale en excitation, ce qui permettra de maximiser le flux disponible. En outre, pour améliorer la dynamique spatiale, nous devons travailler sur la qualité optique du faisceau et des images : la mise en place d'un nouveau microscope sans lentilles, afin de supprimer les aberrations chromatiques, devrait permettre d'optimiser la chaîne de transfert. Les pièces mécaniques ont déjà été commandées, et l'étude optique va être menée prochainement par les scientifiques de la ligne DISCO. Enfin, dans le but de développer une analyse quantitative des signaux de photoluminescence, il serait intéressant de mettre en place un dispositif de diagnostic des performances en temps réel (flux et stabilité).

Abréviations

- AOTF** Accousto-Optical Tunable Filter [Filtre accordable accousto-optique]
BC Bande de conduction
BV Bande de valence
CAO Conception Assistée par Ordinateur
CCD Charge Coupled Device
CMOS Complementary Metal-Oxyde Semiconductor
DEL Diode Electroluminescente
DISCO Dichroism, Imaging Spectroscopy and Chemistry for biOlogy
EDS Energy Dispersive Spectroscopy [Analyse dispersive en énergie]
FLIM Fluorescence Lifetime Imaging Microscopy [Microscopie des temps de vie de fluorescence]
FOV Champ de vue
HDDZ Homogeneous Density Defect Zone
HOMO Highest Occupied Molecular Orbital [Plus haute orbitale moléculaire occupée]
IR Infrarouge
LCTF Liquid Crystal Tunable Filter [Filtre accordable à cristal liquide]
LUMO Lowest Unoccupied Molecular Orbital [Plus basse orbitale moléculaire inoccupée]
MEB Microscopie électronique à balayage
MOCVD Metal-Organic Chemical Vapor Deposition [Épitaxie en phase vapeur d'organométalliques]
NF Nanofils
NSOM Near-Field Optical Microscopy [Microscopie optique en champ proche]
ON Ouverture Numérique
OPO Optical Parametric Oscillator [Oscillateur paramétrique optique]
PALM Photo-Activated Localization Microscopy [Microscopie par localisation photo-activable]
PSF Point Spread Function [Fonction d'étalement du point]
QE Efficacité Quantique
ROI Region of Interest [Région d'intérêt]
RSB Rapport Signal-sur-Bruit
SIM Structured Illumination Microscopy [Microscopie par illumination structurée]
SR Rayonnement synchrotron
STED Stimulated Emission Depletion [Déplétion de l'émission stimulée]
STORM Stochastic Optical Reconstruction Microscopy [Microscopie par reconstruction stochastique]
TIRF Total Internal Reflection Fluorescence [Fluorescence par réflexion totale interne]
UV Ultraviolet

Table des figures

1.1	Émission de luminescence lors de l'absorption d'un ou de deux photons. Adapté de www.cptp.inserm.fr	8
1.2	Diagramme de Perrin–Jablonski	9
1.3	Diagrammes de bandes d'énergie de semi-conducteurs à gap direct et indirect.	13
1.4	Nature des défauts d'une structure cristalline. Les atomes appelés A dans le texte sont représentés en bleu, l'atome appelé C est représenté en rouge et l'atome D est représenté en vert.	13
1.5	Modes de recombinaison radiative de porteurs de charge dans un semi-conducteur	14
1.6	Spectres d'excitation et d'émission de photoluminescence d'un semi-conducteur cristallin SiO ₂	17
1.7	Images de luminescence de cellules de lymphome identifiant la présence d'antigènes spécifiques.	19
1.8	Spectre d'émission de photoluminescence à température ambiante de nanofils de ZnO.	20
1.9	Modalités de détection du signal par capteur ponctuel ou matriciel	22
1.10	Architecture de base d'un microscope de photoluminescence.	22
1.11	Représentation du logarithme de l'intensité de la figure d'Airy dans le cas d'un système optique sans aberration.	24
1.12	Schéma typique d'un microscope de photoluminescence en épi-illumination.	26
1.13	Schéma d'un cube dichroïque de microscope de photoluminescence dans lequel se trouvent un filtre d'excitation, un miroir dichroïque et un filtre d'émission.	27
1.14	Schéma du trajet optique dans un microscope Axio Observer Zeiss (gauche) et BX51 Olympus (droite).	28
1.15	Transmission spectrale d'un filtre LCTF	29
1.16	Schéma du trajet optique dans un microscope de luminescence Leica TCS SP8.	29
1.17	Efficacité quantique de CCD et photodiodes courantes en silicium	31
1.18	Schéma des sources de bruit intervenant dans la formation des images par un détecteur.	32
2.1	Photographie UV employée pour l'authentification d'une œuvre.	38
2.2	Photographie UV utilisée pour examiner le dévernissage du tableau de <i>Rubens, Paysages avec les ruines du Palatin</i> , Musée du Louvre.	39

2.3	Identification de pigments d'artiste par spectroscopie de luminescence UV	40
2.4	Luminescence de pigments rouges sous excitation laser	41
2.5	Evolution des techniques de photoluminescence appliquées aux matériaux du patrimoine culturel.	44
2.6	Représentation schématique de la source synchrotron.	45
2.7	Schéma du monochromateur Czerny-Turner de la ligne DISCO. Schéma : DISCO.	48
2.8	Distribution spectrale du flux de photons en entrée de la station d'imagerie en fonction de la longueur d'onde.	49
2.9	Photographie de la station d'imagerie de la ligne DISCO du synchrotron SOLEIL.	49
2.10	Schéma du trajet optique du faisceau synchrotron monochromatisé, du monochromateur au microscope d'imagerie plein champ. Le faisceau est schématisé en violet. Schéma : DISCO.	50
2.11	Schéma du microscope d'imagerie plein champ ou à balayage.	51
2.12	Représentation schématique d'un objectif à immersion.	51
2.13	Efficacité quantique de détection des caméras CCD en % en fonction de la longueur d'onde	52
2.14	Schéma de principe du triple monochromateur en mode subtractif.	53
2.15	Schéma de principe de détection spectrale par la caméra CCD Andor. Image extraite du site www.horiba.com	54
2.16	Échantillons de pigments de blanc de zinc historiques déposés sur un plot de microscopie, et images en microscopie optique en champ clair.	56
2.17	Micro-prélèvement de peinture R1164 du tableau <i>Self-Portrait</i> de Vincent van Gogh.	56
2.18	Structure cristalline hexagonale de type wurtzite de l'oxyde de zinc.	57
2.19	Comparaison des spectres de photoluminescence de ZnO à température ambiante de 6 types de nanostructures	58
2.20	Site de Mehrgarh au Pakistan actuel.	60
2.21	Fragment MR.81.2X.106.01 de l'artefact en alliage cuivre-plomb découvert sur le site de Mehrgarh.	61
2.22	Artefact MR.85.03.00.01 en forme de rouelle découvert sur le site de Mehrgarh.	61
2.23	Diagramme du procédé de fabrication par la technique à la cire perdue d'un pendentif en or en forme de chacal provenant du site de Suse (3300–3100 av. J.C.).	62
2.24	Site de Bibracte (Morvan, France).	63
2.25	Représentation schématique de la chaîne opératoire de métallurgie d'un artefact métallique, de la fabrication jusqu'à son état conservé.	64

Table des figures

2.26	Scorie ou résidu de bronze n° 317 découvert sur le site de Bibracte et datant du Ier siècle av. J.-C.	64
2.27	Structure cubique de l'oxyde cuivreux.	65
2.28	Spectres de photoluminescence de l'oxyde cuivreux	66
2.29	Schéma récapitulatif des facteurs d'hétérogénéité des matériaux anciens du corpus.	67
2.30	Caractérisation élémentaire du résidu n° 317 découvert sur le site de Bibracte et datant du Ier siècle av. J.-C.	68
2.31	Echelles spatiales de solidification	70
2.32	Morphologies observables à méso-échelle dans un objet métallique.	71
2.33	Hétérogénéité spatiale observée dans le résidu n° 317 en bronze découvert sur le site de Bibracte (France) et datant de 80–50 avant J.-C.	72
2.34	Représentation graphique du lien entre les spécificités des matériaux anciens et les caractéristiques principales de la technique d'analyse.	73
2.35	Représentation schématique de la dynamique spatiale pour l'étude d'un matériau hétérogène.	74
2.36	Schéma représentant l'accordabilité spectrale en émission pour l'étude d'un matériau hétérogène.	75
2.37	Tableau résumant les liens entre les dynamiques d'analyse et les paramètres instrumentaux.	76
3.1	Microscope d'imagerie plein champ Télémios de la ligne synchrotron DISCO.	80
3.2	Spectre de luminescence d'une lame d'acétate d'uranyle sous excitation synchrotron UVC.	82
3.3	Vieillessement de la pastille de polystyrène.	83
3.4	Spectre de photoluminescence du standard SRM613 sous excitation à 260 nm.	84
3.5	Image de photoluminescence du standard SRM613 sous excitation à 275 nm.	84
3.6	Photographie du laser OPO couplé au microscope	86
3.7	Représentation schématique de l'acquisition des images de stabilité.	87
3.8	Fluctuation de l'intensité moyenne des images de photoluminescence mesurée sur la lame d'acétate d'uranyle au cours du temps.	88
3.9	Profils de la distribution spatiale d'intensité des faisceaux OPO et SR au cours du temps.	90
3.10	Flux de la source synchrotron en fonction de la taille des fentes à l'excitation 275 nm mesuré en avril 2013.	91

3.11	Images de pigments semi-conducteur de ZnO sous excitation 275 nm et émission 380–420 nm avec un objectif 100× et un objectif 40×.	92
3.12	PSF mesurée avec l’objectif 100× du microscope Télémós dans le plan xy et xz.	94
3.13	Image d’une grille pour évaluer la distorsion optique du microscope Télémós.	95
3.14	Linéarité de la caméra PIXIS à la vitesse de lecture 2 MHz.	96
3.15	Image du faisceau collectée en photoluminescence à partir d’une lame d’émission homogène d’acétate d’uranyle.	98
3.16	Correction de l’illumination à partir de l’intensité incidente sur un standard.	99
3.17	Correction de l’illumination par modélisation numérique du profil d’intensité d’illumination.	100
3.18	Comparaison du profil réel expérimental du faisceau d’excitation, d’intensité moyennée sur 100 pixels, et du profil médian déduit à partir des images de photoluminescence.	101
3.19	Faisceau synchrotron avant homogénéisation optique à l’objectif 40×.	102
3.20	Schéma optique du microscope Télémós avant homogénéisation et photographie de l’épi-illuminateur.	103
3.21	Exemple du schéma optique d’un homogénéiseur.	104
3.22	Image du faisceau synchrotron avec l’utilisation de micro-lentilles.	106
3.23	Image de microscopie optique visible du diffuseur rotatif à l’objectif 10× et photographie du diffuseur.	107
3.24	Schéma du tracé de rayons et photographie du microscope Télémós avec l’homogénéisation.	108
3.25	Image du profil du faisceau synchrotron après homogénéisation.	108
3.26	Représentation schématique du décalage en x et z lié au non parallélisme des faces du filtre.	109
3.27	Transmission des filtres Semrock BrightLine.	110
3.28	Décalage x et y d’une image fausse couleur.	111
3.29	Photographie de la tourelle de réflecteurs en détection.	112
3.30	Gain d’intensité en remplaçant le cube défecteur en verre par un miroir plan.	113
3.31	Optimisation du flux détecté dans l’UVA en remplaçant le triplet en verre par la lentille en quartz.	113
3.32	Optimisation de la résolution spatiale en remplaçant la lentille de transfert.	114
3.33	Positionnement de la caméra PIXIS en sortie du microscope.	115
3.34	Courbes représentatives du facteur de correction pour chaque filtre interférentiel.	116

Table des figures

3.35	Schéma de principe de la reconstruction des tuiles d'images.	117
4.1	Image de photoluminescence sous excitation 280 nm du pigment 1.06.529.	125
4.2	Intercomparaison des images plein champ multi-spectrales de photoluminescence sur la même échelle d'intensité.	126
4.3	Variation du spectre de photoluminescence de pigment de blanc de zinc historique 1.06.9 en fonction du flux en excitation.	128
4.4	Rapport de l'intensité de l'émission à 380 nm et des émissions à 420 et 500 nm en fonction du flux.	129
4.5	Comparaison entre imagerie plein champ multi-spectrale et microspectroscopie de photoluminescence.	130
4.6	Identification de l'émission à 410–440 nm de grains d'oxyde de zinc dispersés dans l'agrégat de pigments ABK8.	131
4.7	Spectres d'excitation collectés sur une zone correspondant à un pixel de la cartographie de l'échantillon 1.06.529.	133
4.8	Image de l'hétérogénéité de photoluminescence d'un pigment semi-conducteur actuel, de réponse comparable au pigment historique 1.06.529 avec une émission dans les mêmes bandes d'émission.	134
4.9	Image de l'hétérogénéité de photoluminescence de pigments semi-conducteurs actuels.	135
4.10	Image de photoluminescence de la couche d'oxyde de zinc d'un micro-prélèvement R1164 de peinture.	136
5.1	Images de photoluminescence de NFs de ZnO isolés (excitation UV : 275 nm, 4,50 eV).	143
5.2	Profils d'intensité le long des NFs (a), (b), (c) et (d) dans 8 bandes d'émission de 390 à 935 nm.	145
5.3	Images de cathodoluminescence des NFs à une émission à 380 nm.	146
5.4	Image plein champ de photoluminescence d'un lot de NFs de ZnO (excitation UV : 275 nm, 4,50 eV ; 2.5-megapixels).	147
5.5	Corrélation de l'émission entre les images de photoluminescence plein champ à 935/170 nm et 5 autres filtres entre 390 et 835 nm.	149
5.6	Image plein champ de photoluminescence de nanofils de ZnO,GaAs (excitation UV : 275 nm, 4,50 eV).	150
6.1	Mise en évidence d'une structure biphasée dans une section du fragment MR81.	156
6.2	Analyse élémentaire ponctuelle du fragment MR81 corrodé.	157

6.3	Images de photoluminescence de la microstructure du fragment MR81.	159
6.4	Agrandissement des images de photoluminescence des phases de corrosion du fragment MR81.	161
6.5	Image de photoluminescence multi-spectrale entre les émissions 450 et 870 nm sous excitation UVC de MR81.	162
6.6	Spectre d'émission de la source halogène HAL 100 équipée d'une optique de protection et utilisée pour une excitation visible.	163
6.7	Image de photoluminescence sous excitation visible du fragment MR81.	164
6.8	Cartes de composition des zones 1 et 2 du résidu n° 317.	166
6.9	Identification de zones eutectiques dans le résidu n° 317 par microscopie optique en champ clair.	167
6.10	Comparaison des spectres d'excitation et d'émission de photoluminescence à macro-échelle réalisés sur le résidu n° 317 et le standard de Cu_2O	170
6.11	Images de photoluminescence du résidu n° 317.	171
6.12	Comparaison entre la microscopie en épi-luminescence conventionnelle et la microscopie sur le dispositif Télémós.	173
6.13	Dynamique spatiale de détection de quelques centaines de μm au à la centaine de nm illustrée par les morphologies observables sur le résidu n° 317.	173
6.14	Excitation multi-spectrale du résidu n° 317.	174
6.15	Images de photoluminescence du résidu n° 317 à 2 excitations.	175
6.16	Profondeur de pénétration de l'intensité du faisceau d'excitation dans le matériau.	176
6.17	Image de photoluminescence du Cu-Cu ₂ O et du Cu ₂ O primaire du résidu n° 317.	178
6.18	Identification de l'hétérogénéité en excitation de l'oxyde cuivreux primaire formé à haute température.	180
7.1	Proposition de processus de fabrication du modèle en cire de l'amulette MR85.	184
7.2	Proposition de processus de fabrication de l'objet par la technique à la cire perdue.	185
7.3	Identification de la microstructure dendritique au sein de l'amulette MR85 par microscopie optique.	186
7.4	Identification et caractérisation de l'espace interdendritique de l'amulette MR85.	187
7.5	Identification de traces à la périphérie de l'amulette MR85 et dans sa matrice.	188
7.6	Cartographie d'orientation cristalline de la phase Cu_2O de l'amulette MR85.	189

Table des figures

7.7	Microstructure de l'espace interdendritique de l'amulette MR85 observée sous excitation UVC.	190
7.8	Microstructure luminescente dans le proche IR apparaissant continue sur l'ensemble de l'amulette MR85.	192
7.9	Structure dendritique mise en évidence par contraste de photoluminescence entre l'espace interdendritique et les dendrites de l'amulette MR85.	193
7.10	Comparaison des spectres de photoluminescence à macro-échelle de l'amulette M85 et de la pastille standard de Cu_2O	194
7.11	Identification de la microstructure dans l'espace interdendritique (composé de Cu_2O) sous excitation 420–480 nm et émission 850–1020 nm.	196
7.12	Transmission du rayonnement incident à différentes longueurs d'onde en fonction de l'épaisseur d'oxyde cuivreux traversé.	197
7.13	Image de photoluminescence à 3 excitations de l'oxyde cuivreux eutectique de l'amulette MR85.	198
7.14	Visualisation d'interfaces nanométriques entre les dendrites et l'espace interdendritique, sous excitation UVC.	199
7.15	Représentation schématique de la solidification, puis du processus de corrosion de l'amulette MR85.	202
7.16	Identification des éléments caractéristiques du sol dans les couches externes de corrosion.	203
7.17	Détermination de la quantité d'oxygène de l'alliage métallique de l'amulette MR85.	205
7.18	Estimation du rapport surfacique entre eu- Cu_2O et co- Cu_2O	206
7.19	Estimation du rapport surfacique entre l'espace interdendritique et les dendrites.	207
7.20	Reconstruction de la chaîne opératoire de fabrication et des processus d'altération de l'amulette MR85 à macro-échelle et à micro-échelle.	209
7.21	Apport de l'approche multi-échelle pour l'étude de la morphologie eutectique.	211
B.1	Schéma représentatif de la propagation d'une onde plane à travers un objet diffractant jusqu'à un plan d'observation à une distance d.	230
B.2	Représentation du critère de Rayleigh.	233
C.1	Principe de la microscopie STED.	236
C.2	Principe de la microscopie STORM et PALM.	237
C.3	Illustration du principe de microscopie SIM.	238
C.4	Localisation de l'excitation au plan focal de l'objectif dans le cas d'une excitation à deux photons	238

D.1	Préparation d'échantillon pour la localisation à micro-échelle.	243
D.2	Localisation d'échantillons de type poudre ou nano-objets par l'utilisation de grille de TEM métallique.	243
D.3	Lingot en bronze (Cu-5Sn) de Fort-Harrouard, France (n° d'inv. 9604) datant de l'Age de Bronze (1500–1100 av. J.C.)	245
E.1	Photographie de la zone échantillon du de la ligne DIFFABS. Photographie extraite de [Gueriau 2013].	249
F.1	Diagramme de phase du système Cu–O.	251
F.2	Diagramme de phase du système Cu–Pb.	252
F.3	Diagramme de phase du système Cu–Sn.	252
F.4	Diagramme de potentiel–pH pour le système à l'équilibre Cu–H ₂ O.	253
F.5	Diagramme de potentiel–pH pour le système à l'équilibre Cu–Cl–H ₂ O.	254

Liste des tableaux

1.1	Energies de gap de matériaux semi-conducteurs	15
1.2	Comparaison de sources commerciales à spectres larges dans la gamme UV/visible. Les données de ce tableau sont extraites des catalogues techniques et commerciaux de fournisseurs consultés en 2015.	23
2.1	Lignes synchrotron UV/visible.	47
3.1	Fluctuation temporelle des intensités moyennes des images prises avec les sources SR et OPO au cours du temps.	89
3.2	Caractéristiques des matrices de micro-lentilles SUSS MicroOptics.	103
3.3	Récapitulatif des grandeurs calculées dans le dispositif d’homogénéiseur.	105
3.4	Bilan des développements instrumentaux menés dans ce travail concernant la station Télémos de la ligne synchrotron DISCO du synchrotron SOLEIL.	120
4.1	Rapport entre les intensités de l’émission de bords de bandes à la longueur d’onde centrale et des émissions associées aux défauts à la longueur d’onde centrale en fonction de l’ouverture des fentes.	128
C.1	Tableau comparatif des techniques super-résolution décrites.	239

Historique de la microscopie optique

Dès l'Antiquité, les savants romains comprennent que certains matériaux possèdent des propriétés permettant de modifier la vision. Des écrits rapportent l'utilisation de boules de verre ou de cristaux permettant de former une image agrandie d'un objet. Le terme de *microscope*, construit à partir de *micro-* (*petit*) et *-scope* (*observer*), décrit un instrument capable de rendre visible des objets ou des détails indiscernables à l'œil nu. Le principe du microscope optique, et l'utilisation du pouvoir grossissant d'une lentille en verre pour observer de petits objets, sont donc connus depuis plusieurs siècles [Blandin 2008].

Le premier microscope à deux lentilles convergentes, dit microscope composé, remonte à 1608. Il a été construit par Hans et Zacharias Jansen quelques années avant la publication par René Descartes des lois de l'optique géométrique, qui décrivent le parcours des rayons lumineux à travers un système optique [Schultheiss 2002]. Concomitamment à la description des premières observations de photoluminescence en 1665, Robert Hooke publie le premier recueil de micrographies [Gest 2004]. Il y décrit ses observations sur des poux, des cellules végétales et des champignons. Inspiré par ce recueil, le Hollandais Van Leeuwenhoek, fabricant de lentilles, publie alors de nombreuses observations réalisées à l'aide d'un microscope à une seule lentille qu'il invente en 1668. Ce travail de *microscopiste* lui permet d'établir les premières descriptions de bactéries et de cellules sanguines [Schultheiss 2002]. Cependant, l'utilisation d'un microscope à lentille unique avec un pouvoir grossissant important demeure difficile à utiliser. Le microscope composé de deux lentilles est devenu un instrument d'usage courant dans les domaines de la microbiologie, de la métallurgie, des sciences biomédicales ou des sciences des matériaux.

La microscopie de photoluminescence, appelée communément microscopie de fluorescence, apparaît quant à elle en 1908 avec l'invention par A. Khöler du premier microscope permettant de travailler dans l'UV [Ellinger 1940, Kasten 1989] : il est équipé d'objectifs en quartz et d'une source au cadmium émettant à 275 nm. En développant ce microscope, Khöler souhaite améliorer la résolution spatiale en diminuant la longueur d'onde utilisée. L'introduction d'un miroir dichroïque ou lame séparatrice dichroïque par Brumberg en 1948 constitue une avancée technique majeure : l'illumination incidente est réfléchiée à 90° vers l'objectif puis l'émission de photoluminescence est transmise vers l'oculaire. Cette architecture dite "*en épillumination*" est toujours utilisée dans les microscopes actuels.

Résolution spatiale optique théorique

B.1 Théorie de la diffraction de Fraunhofer

Lors du trajet des rayons à travers un système optique, les faisceaux lumineux sont diaphragmés par les montures des lentilles (ou par les diaphragmes d'ouverture et de champ dans un microscope) et donc diffractés. Dans le cas de la diffraction de Fraunhofer, la distance entre le plan d'observation et l'objet diffractant est grande devant la taille de la source, ce dernier étant éclairé par une onde plane (source à l'infini). La distribution de l'intensité lumineuse dans le plan image est donnée par les formules de diffraction. L'origine du phénomène de la diffraction est associé au caractère ondulatoire de la lumière.

B.1.1 Amplitude diffractée

Principe de Huygens-Fresnel

Tout élément de surface dS de l'objet diffractant peut être considéré comme une source secondaire émettant une onde sphérique. L'amplitude de l'onde émise est la somme des amplitudes produites par chaque source secondaire. Le principe d'Huygens-Fresnel permet de calculer l'intensité de l'onde qui traverse un objet diffractant. Chaque point de la surface atteint par une onde plane émet une onde sphérique, qui peut interférer avec les ondes émises par chaque élément de surface. On considère une ouverture de surface S contenue dans un plan (figure B.1). L'amplitude de l'onde incidente en un point M de l'ouverture S est notée $A(M)$. L'amplitude de l'onde au point d'observation P d'un plan d'observation est notée $A(P)$ et s'exprime selon l'équation suivante :

$$A(P) = \int \int_{\text{ouverture}} A(M) K \frac{e^{jkMP}}{MP} dS$$

avec K une constante égale à $K = \frac{j}{\lambda}$ et k le nombre d'onde, $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ en radian par mètre. Le terme $\frac{e^{jkMP}}{MP}$ traduit la propagation sphérique de M jusqu'au point d'observation P .

L'ouverture n'est pas nécessairement un trou transmettant 100% de l'onde incidente. Il faut considérer la transmission de l'objet en chaque point de sa surface en

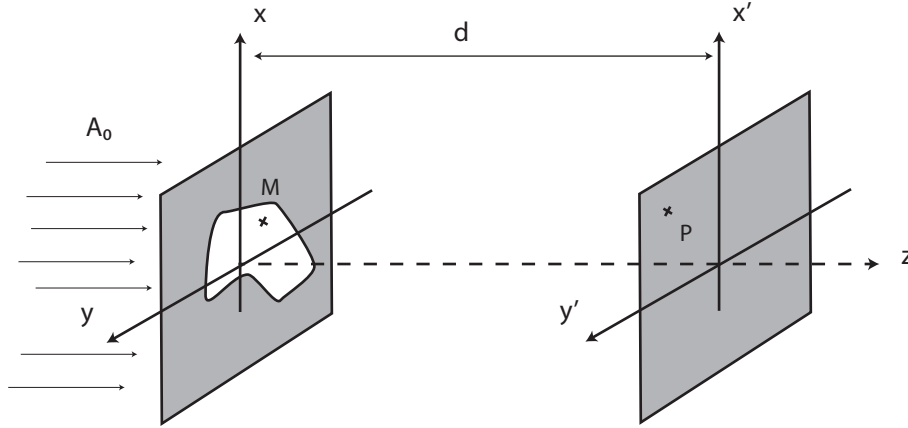


FIGURE B.1 – Schéma représentatif de la propagation d'une onde plane à travers un objet diffractant jusqu'à un plan d'observation à une distance d .

introduisant le terme de transmission $t(M)$ dans la formule précédente :

$$A(P) = K \iint A_0(M)t(M) \frac{e^{jkMP}}{MP} dS$$

avec $A_0(M)$ l'amplitude avant le passage par l'objet diffractant au point M . Le calcul de l'intégral devient alors un calcul sur tout l'espace, borné par $+\infty$ et $-\infty$.

En introduisant les coordonnées des points $M(x,y)$ et $P(x',y')$, on calcule :

$$MP = \sqrt{d^2 + (x - x')^2 + (y - y')^2}$$

avec d la distance entre le plan de l'objet diffractant et le plan d'observation. En utilisant un développement limité, on calcule :

$$MP = \sqrt{d^2 + (x - x')^2 + (y - y')^2} \approx d + \frac{1}{2} \frac{(x - x')^2}{d} + \frac{1}{2} \frac{(y - y')^2}{d}$$

En remplaçant dans l'intégral MP de l'exponentielle complexe par cette formule et en approximant $\frac{1}{MP}$ par $\frac{1}{d}$ on obtient finalement :

$$A(P) = \frac{j}{\lambda d} e^{jkd} \iint A_0(M)t(M) \frac{e^{jk \left(\frac{(x-x')^2}{2d} + \frac{(y-y')^2}{2d} \right)}}{d} xdy$$

En poursuivant le développement du terme $\frac{1}{2} \frac{(x-x')^2}{d} + \frac{1}{2} \frac{(y-y')^2}{d}$ on simplifie par :

$$A(P) = \frac{j}{\lambda d} e^{jkd} e^{jk \frac{x'^2 + y'^2}{2d}} \iint A_0(M)t(M) e^{jk \frac{x^2 + y^2}{2d}} e^{-jk \left(\frac{(xx')^2}{d} + \frac{(yy')^2}{d} \right)} dx dy$$

En posant $u = \frac{k}{2\pi} \frac{x'}{d}$ et $v = \frac{k}{2\pi} \frac{y'}{d}$, de dimensions équivalente à k , nombre d'onde,

B.1. Théorie de la diffraction de Fraunhofer

nous pouvons réécrire $A(P)$ tel que :

$$A(P) = \frac{j}{\lambda d} e^{jkd} e^{jk \frac{x'^2+y'^2}{2d}} \iint \left(A_0(M)t(M)e^{jk \frac{x^2+y^2}{2d}} \right) e^{-j2\pi(xu+vy)} dx dy$$

Cette équation est équivalente à une transformée de Fourier à deux dimensions de la forme $g(u, v) = TF(f(x, y))_{u,v} = \iint e^{-j2\pi(ux+vy)} f(x, y) dx dy$:

$$A(P) = \frac{j}{\lambda d} e^{jkd} e^{jk \frac{x'^2+y'^2}{2d}} TF \left(A_0(M)t(M)e^{jk \frac{x^2+y^2}{2d}} \right)$$

B.1.2 Diffraction à l'infini

Dans le cadre de la diffraction de Fraunhofer, la distance entre le plan de l'objet diffractant et le plan d'observation est "infinie", c'est-à-dire très grande devant les dimensions de l'objet diffractant, et la source ponctuelle est à l'infini de telle sorte que l'objet diffractant est éclairé par une onde plane ou quasi plane. Le point d'observation en pratique est ramené à distance finie en utilisant une lentille convergente sur le trajet du faisceau diffracté et en observant dans le plan focal image de la lentille.

En reprenant les expressions précédentes, cela signifie de faire tendre la distance d vers l'infini. On obtient alors simplement :

$$A(P) \propto TF(A_0(M)t(M))$$

Dans une analyse photométrique et géométrique, c'est-à-dire dans le cadre de l'analyse de la répartition d'intensité sur l'écran, le terme de phase $e^{jk \frac{x'^2+y'^2}{2d}}$ est négligé.

B.1.3 Ouverture circulaire

Le cas d'une ouverture circulaire est le cas le plus classique puisque les optiques sont circulaires dans un instrument commercial standard. Le faisceau sera alors diffracté par les montures des lentilles.

Pour une ouverture circulaire, la fonction de transmission $t(M) = t(x, y)$ vaut 1 pour $r \leq r_0$, rayon du disque. Cela implique que l'amplitude est égale à A_0 sur le disque de rayon r_0 , et zéro partout ailleurs. La transformée de Fourier de cette fonction disque est donnée par :

$$TF(\text{disque de rayon } r_0) = \iint_{\text{Disque } r_0} A_0 e^{-j2\pi(xu+vy)} dS = \pi r_0^2 \times \frac{2J_1(2\pi r_0 \omega)}{2\pi r_0 \omega}$$

avec $\omega^2 = (u^2 + v^2)$ et J_1 la fonction de Bessel de 1ère espèce et d'ordre 1

Dans le cas d'un diaphragme de diamètre D et d'une lentille de focale f pour une observation à l'infini dans les conditions de Fraunhofer, la répartition d'intensité

s'écrit :

$$I(x', y') = |TF(\text{disque})|^2 = I_0 \frac{D^2}{4} \left(\frac{2J_1(\pi D \rho / \lambda f)}{\pi D \rho / \lambda f} \right)^2$$

avec $\rho = \sqrt{u^2 + v^2} = \sqrt{\frac{x'^2 + y'^2}{\lambda f}}$

Cette répartition d'intensité est une figure de diffraction appelée la figure d'Airy. La première annulation de la fonction de Bessel J_1 est située à $1,22\pi$ soit

$$\frac{\pi D \rho}{\lambda f} = 1,22\pi \text{ soit } \rho = \frac{1,22\lambda}{D} f$$

Cela équivaut en expression angulaire à :

$$\theta = \frac{1,22\lambda}{D}$$

B.2 Critères de résolution : Abbe et Rayleigh

En 1873, Ernest Abbe étudie la formation des images en microscopie et définit un critère quantitatif pour déterminer une limite à la résolution spatiale [Helmholtz 1876]. Il réalise pour cela l'image d'un réseau de diffraction périodique par un microscope et évalue la période minimale que peut avoir ce réseau pour observer un contraste. Dans le cas d'un système où les ouvertures numériques de détection et d'illumination sont égales, par exemple dans le cas d'un objectif unique pour l'excitation et l'émission (système dit en *épi-illumination*), Abbe a observé qu'il n'était plus possible de résoudre spatialement la période de ce réseau lorsque celle-ci devenait inférieure à :

$$R_{\text{Abbe}} = \frac{\lambda_0}{ON_{\text{excitation}} + ON_{\text{détection}}} = \frac{\lambda_0}{2ON} \quad (\text{B.1})$$

Avec ON définie par Abbe comme étant l'ouverture numérique du système, $ON = n \sin \theta$, θ étant l'angle de demi-divergence du rayon lumineux, et n l'indice optique du milieu de propagation des rayons [Helmholtz 1876].

John William Rayleigh affine ce critère en 1896 en utilisant pour ses expériences deux objets ponctuels. Il définit le pouvoir de résolution d'un microscope comme le pouvoir de séparation de ces deux objets [Rayleigh 1896]. Le critère de Rayleigh évalue la distance minimale en deçà de laquelle ils ne peuvent plus être distingués spatialement. Les deux objets ponctuels forment à travers le système optique deux figures d'Airy dans le plan image. Pour distinguer ces deux taches images, le critère de Rayleigh définit que lorsque le centre du premier disque de la figure d'Airy se situe au niveau du premier minimum de la deuxième figure d'Airy, il n'est plus possible de distinguer les deux objets (figure B.2). En d'autres termes, la distance entre le centre de la tache d'Airy et son premier minimum exprime la limite de résolution du microscope :

$$R_{\text{Rayleigh}} = \frac{1,22\lambda_0}{2ON} \quad (\text{B.2})$$

B.3. Aberrations optiques

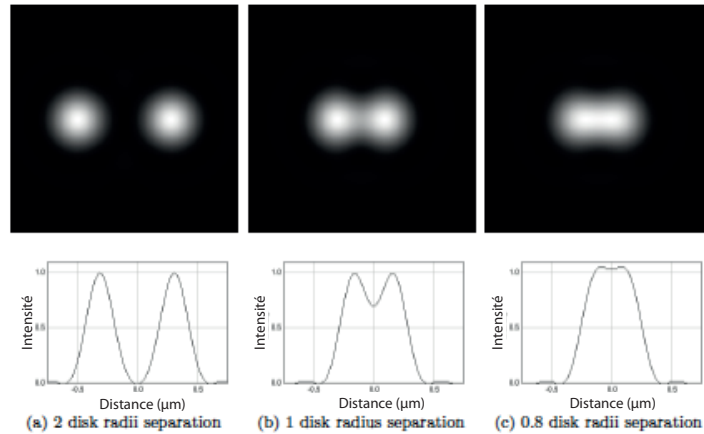


FIGURE B.2 – Représentation du critère de Rayleigh. Images de deux objets ponctuels à travers une lentille sans aberration. Sur la figure de gauche, les deux objets sont séparés d’une distance égale à deux fois le critère de Rayleigh. L’image permet de distinguer deux figures d’Airy et d’en déduire la présence de deux objets. La figure centrale représente une distance entre les deux points objets égale au critère de Rayleigh. Deux figures d’Airy sont visibles. La figure de droite ne permet pas de distinguer nettement deux images, correspondant à deux objets séparés d’une distance égale à 0,8 fois le critère de Rayleigh. Les graphiques sont les profils transverses des images. Image extraite de [Baraniuk 2007]

B.3 Aberrations optiques

Un objectif de microscope est qualifié d’objectif corrigé des aberrations géométriques si :

1. tous les rayons issus d’un point objet $O(x,y)$ passent par son point image conjugué $I(x',y')$ (stigmatisme du système optique),
2. l’image de tout objet appartenant au plan normal à l’axe optique passant par $O(x,y)$ est contenue dans le plan normal à l’axe optique contenant $I(x',y')$ (absence de courbure de champ du système optique),
3. le rapport entre la hauteur de l’image et la hauteur de l’objet est une constante quel que soit le point $O(x,y)$ appartenant à l’objet (absence de distorsion optique).

Lorsque ces conditions ne sont pas respectées, on parle d’*aberrations géométriques du système optique*. Ces aberrations peuvent être caractérisées par le calcul de l’écart de chaque rayon lumineux issu de $O(x,y)$ après traversée du système, avec l’image paraxiale $I(x',y')$. L’écart entre la surface d’onde de référence centrée sur l’image paraxiale et la surface d’onde réelle entachée d’aberrations caractérise ces aberrations. Dans un système entaché d’aberrations optiques, l’éclairement de la figure de diffraction (E_M) est diminué par rapport à l’éclairement de cette figure dans le cas

Annexe B. Résolution spatiale optique théorique

d'un système stigmatique (E_{MA}). On appelle rapport de Strehl le rapport entre E_M et E_{MA} .

$$R_S = \frac{E_M}{E_{MA}} \quad (\text{B.3})$$

En étudiant les aberrations de sphéricité (*i.e.*, aberrations dans le cas d'un système non stigmatique), Rayleigh établit en 1879 qu'un écart normal aberrant de $\lambda/4$ induit une baisse d'éclairement de l'ordre de 20% au centre de la figure de diffraction, soit un rapport de Strehl de 0,8. Ce critère constitue la valeur minimale admissible pour qu'une image soit déclarée limitée par la diffraction, c'est-à-dire dénuée d'aberrations, et est appelée le critère de Rayleigh [Born 1999].

Introduction aux techniques de microscopie super-résolution

Dans un système de microscopie limité par la diffraction, une solution permettant d'améliorer la résolution spatiale est le choix du domaine de longueur d'onde étudié. Les critères de résolution définis par Abbe et Rayleigh sont proportionnels à la longueur d'onde. à ON d'objectif fixe, une solution pour améliorer la résolution spatiale est le choix d'une courte longueur d'onde dans le domaine des UV. Pour un objectif d'ON 0,6 à 500 nm dans le visible, la résolution spatiale selon le critère de Rayleigh est de 510 nm tandis qu'à 350 nm, elle est de 356 nm.

Depuis les années 1990, de nouvelles techniques de microscopie de fluorescence permettent de franchir la limite instaurée par Abbe et Rayleigh comme limite de résolution, considérée comme une limite infranchissable jusqu'alors [Fernández-Suárez 2008].

Depuis l'apparition des techniques de microscopies en champ proche au début des années 1990, *i.e.* optiques d'illumination et de collection à une distance petite devant la longueur d'onde, la résolution spatiale peut être de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres [Betzig 1988, Matsuda 2002]. Ces techniques ont démontré leur importance dans le domaine de la biologie. La haute résolution permet d'étudier des échantillons biologiques du vivant tels que des vésicules synaptiques (de taille caractéristique 50-100 nm), des mitochondries (de taille caractéristique 1 μm), des microtubules (de taille caractéristique 20 nm de diamètre) ou des virus (de taille caractéristique 10-400 nm).

Les techniques de microscopie en champ proche tel que la technique NSOM (*Near-Field Scanning Optical Microscopy*) sont des techniques de microscopie de luminescence en balayage utilisant des ondes évanescentes pour éclairer l'échantillon et collecter des détails à haute résolution. Les résolutions axiales et latérales peuvent atteindre 20 et 10 nm respectivement. Le diamètre de la sonde d'émission et de collection est le paramètre influençant la résolution. Plus il sera faible, meilleure sera la résolution. Une difficulté de mise en œuvre d'une telle microscopie est le contrôle de la position de la sonde générant l'illumination et collectant l'émission de photoluminescence à une distance de l'échantillon petite devant la longueur d'onde. De plus, l'acquisition d'images de champ de vue micrométrique peut durer plusieurs minutes, en fonction de la taille du champ, du temps d'intégration et de la vitesse de lecture de la caméra [Cornea 2014]. Des travaux sur des nanocristaux de diamant rapportent des temps d'intégration de ~ 100 ms par pixel de ~ 100 nm [Cuche 2009]. Avec cette technique, des luminophores de fort rendement quantique seront principalement étudiés pour limiter le temps d'acquisition en conservant un bon RSB.

Annexe C. Introduction aux techniques de microscopie super-résolution

La microscopie TIRF (*Total Internal Reflection Fluorescence*) est également une technique fondée sur l'utilisation des ondes évanescentes pour illuminer un échantillon. Ces ondes sont générées par réflexion totale interne de la lumière incidente. Une telle technique n'améliore cependant que la résolution axiale (100 nm). En effet les ondes évanescentes permettent d'exciter une fine section de l'échantillon avec une longueur de pénétration de l'onde de quelques nanomètres seulement [Cornea 2014].

Les techniques de microscopie STED (*Stimulated Emission Depletion*), PALM (*Photo-Activated Localization Microscopy*) et STORM (*Stochastic Optical Reconstruction Microscopy*) sont des techniques en champ lointain.

La microscopie STED est une technique de microscopie à balayage fondée sur la déplétion non linéaire des luminophores de l'état excité par émission stimulée. Cette idée originale, qui consiste à inhiber la luminescence par émission stimulée, a été proposée par Stefan Hell en 1994 et permet d'atteindre des résolutions latérales entre 20 et 80 nm. Cette résolution est limitée par la puissance maximale du laser pouvant être utilisée pour déclencher la déplétion avant l'apparition de photodommages tels que le photoblanchiment (figure C.1) [Schermelleh 2010, Hell 2009, Hell 2007]. La microscopie STED ne peut être utilisée qu'avec des fluorophores pouvant être facilement désexcités par émission stimulée [Gould 2008]. La vitesse d'acquisition

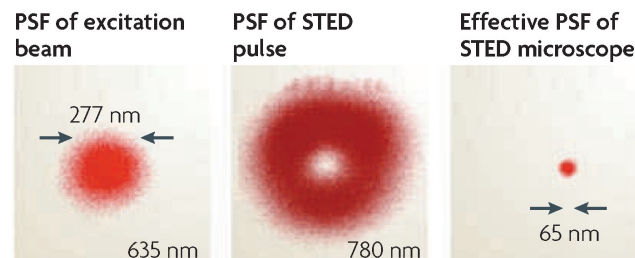


FIGURE C.1 – Principe de la microscopie STED. Le faisceau exciteur est superposé à un faisceau en forme de donut qui éteint la luminescence des molécules excitées par émission stimulée en périphérie du spot d'excitation. Le faisceau STED est émis temporellement entre l'absorption du faisceau exciteur par la molécule et l'émission de luminescence. Images extraites de [Fernández-Suárez 2008]

dépend du champ de vue à imager, du temps d'intégration par pixel et de la vitesse de lecture du détecteur.

Les microscopies PALM et STORM sont des techniques d'imagerie plein champ qui nécessitent un marquage par des luminophores aux propriétés physico-chimiques spécifiques. Elles sont fondées sur la localisation successive et individuelle de luminophores photo-activables (ex. PA-GFP, Cy3/5). La résolution latérale peut atteindre alors entre 20 et 50 nm. Cette résolution est dépendante du nombre d'images collectées pour reconstruire l'image de localisation des luminophores, et du nombre de cycle de photo-activation possible. Ce grand nombre d'images nécessite un temps de reconstruction de plusieurs minutes pour obtenir une image à haute résolution (figure C.2) [Bates 2007, Huang 2008, Dempsey 2011, Gould 2008]. Par exemple, le

système N-STORM de Nikon a un temps de collection des images entre 1min et 1h dépendant de l'échantillon et des marqueurs utilisés. Le temps de reconstruction dépend de l'algorithme de reconstruction choisi [Cornea 2014].

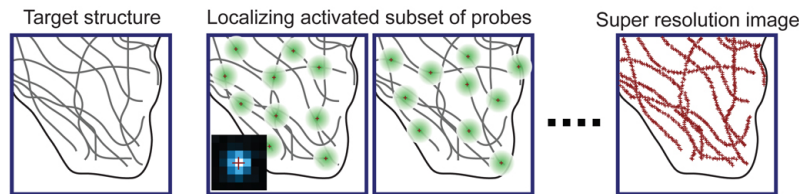


FIGURE C.2 – Principe de la microscopie STORM et PALM. Localisation successive des luminophores émettant un signal de luminescence de façon stochastique. Image extraites de [Huang 2009]

La microscopie SIM (*Structured Illumination Microscopy*) est également une technique d'imagerie en champ lointain et plein champ. Une excitation spatialement structurée permet de récupérer des détails de dimension inférieure à la limite de diffraction à partir de la création de franges de Moiré [Gustafsson 2000]. En Optique de Fourier, la résolution est définie par la fonction de transfert optique du système qui est la transformée de Fourier de la PSF. Les hautes fréquences spatiales de l'échantillon (correspondant aux détails de l'échantillon) se mélangent à la fréquence spatiale du motif d'illumination pour créer des franges de Moiré de fréquence plus basse. Ces basses fréquences ne seront pas coupées par la fonction de transfert du microscope. Des détails initialement exclus peuvent alors être récupérés par déconvolution. Ce principe de microscopie proposé par M. Gustafsson en 2000 permet d'améliorer la résolution d'un facteur 2 (figure C.3).

En microscopie biphotonique à balayage, les luminophores sont excités par deux photons de grandes longueurs d'onde (IR) dans le plan focal de l'objectif. La microscopie biphotonique développée au début des années 90 repose sur la probabilité pour un échantillon d'absorber deux photons de faible énergie simultanément. Cette probabilité est forte dans le plan focal de l'objectif. L'énergie des photons absorbés simultanément par la molécule s'additionne pour atteindre l'énergie d'un photon unique UV (figure 1.1) [Denk 1990, Potter 1996, Oheim 2006, Cornea 2014]. La taille du cône d'illumination est alors limité au plan focal de l'objectif, confinant le photoblanchiment au plan focal. De plus, la contribution de l'émission de luminescence hors du plan focal est limitée (figure C.4). La microscopie classique à un photon est limitée par le bruit de fond provoqué par la luminescence provenant des plans hors-focus. Le rapport signal sur bruit est donc amélioré avec la microscopie biphotonique. Enfin, un rayonnement dans l'IR a un plus grand pouvoir de pénétration qu'un rayonnement dans l'UV, absorbé dans les premières centaines de nm. La microscopie biphotonique permet de sonder un échantillon en profondeur par rapport à la microscopie UV.

Toutes ces techniques améliorent la résolution spatiale. Par rapport à un dis-

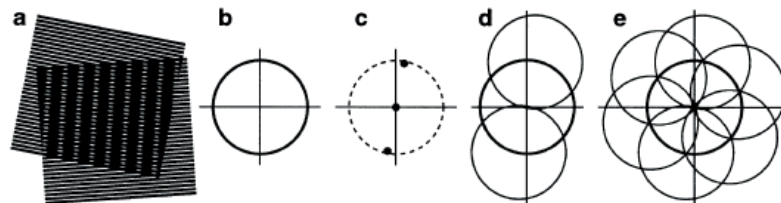


FIGURE C.3 – Illustration du principe de microscopie SIM. Image extraite de [Gustafsson 2000]. a, illustration de la création de franges de Moiré. b, fonction de transfert optique limitant la résolution dans l'espace de Fourier à une zone circulaire. c, l'illumination structurée correspond à trois composantes de Fourier. Les franges de Moiré représentent un shift de l'information dans l'espace de Fourier. La région observable correspond alors à l'information limitée par la diffraction en illumination classique et à l'information correspondant au offset induit par les franges de Moiré, d. e, on peut retrouver l'information venant d'une région deux fois plus grande dans l'espace de Fourier, ce qui correspond à une résolution deux fois meilleure (les hautes fréquences sont les détails).

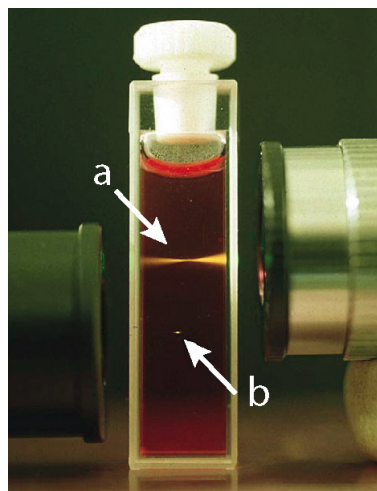


FIGURE C.4 – Localisation de l'excitation au plan focal de l'objectif dans le cas d'une excitation à deux photons. Image extraite de [Oheim 2006]. a, Cône d'illumination dans le cas d'une excitation un photon. b, Focalisation de l'excitation dans le cas d'excitation biphoton. La cuve contient une solution de Safranine, colorant luminescent émettant dans le jaune lorsqu'excité dans le vert. L'excitation monophoton est faite à 543 nm. L'excitation biphoton est faite à 1046 nm.

positif expérimental classique limité par la diffraction. Ces techniques imposent des compromis entre un bon RSB, une préparation la moins invasive possible de l'échantillon (par exemple, par l'absence de marqueurs) et dispositif expérimental simple

(figure C.1).

Techniques	Résolution spatiale	Détection	Préparation	Longueur d'onde	Contraintes
Microscopie Optique	250–350 nm (latérale) limitée par la diffraction	Plein champ et balayage	N/A	Visible (optiques en verre)	
NSOM	20–10 nm (latérale) limitée par le diamètre de la sonde	Balayage	Planéité et rugosité inférieures à λ	Pas de limitation	Contrôle de la distance échantillon–sonde. RSB faible.
TIRF	100 nm (axiale)	Balayage	N/A	Pas de limitation	Etude de section fine (quelques nm)
STED	20 nm (latérale) limité par la puissance du laser de déplétion	Balayage	N/A	Liée à la déplétion	Photo-blanchiment
PALM/ STORM	20–50 nm (latérale) limité par le nombre d'images collectées et le nombre de photoactivation possible	Plein champ	Marqueurs photo-activables	Dépendant des marqueurs	Marqueurs. Reconstruction longue par identification des centroïd des centres luminescents
SIM	$\times 2$ (latérale) limité par la fonction de transfert optique	Plein champ	N/A	Pas de limitation	Amélioration de la résolution limitée. Reconstruction longue.

TABLEAU C.1 – Tableau comparatif des techniques super-résolution décrites.

Préparation d'échantillons sur DISCO

Pour les matériaux qui composent notre corpus, l'analyse sous excitation UVC est une analyse surfacique. L'échantillon doit donc avoir la zone d'analyse en surface, ce qui implique de pouvoir couper l'échantillon, effectuer un prélèvement ou dégager une surface plane. La préparation est invasive et l'étude se limite donc aux échantillons pouvant être coupés. Par ailleurs, comme nous l'avons détaillé dans le chapitre 1, l'objectif de microscope utilisé pour l'analyse en microscopie limite la topographie de l'échantillon pouvant être imagé. En plus d'être coupé, l'échantillon doit ensuite être poli pour que la topographie de surface s'adapte à la profondeur de champ de l'objectif. Enfin, le choix d'une étude à micro-échelle d'échantillons de taille centimétrique rend la localisation des zones d'intérêt de l'échantillon souvent difficile, sur des champs de vue de l'objectif de quelques micromètres seulement. Des techniques de préparation peuvent être proposées pour optimiser la localisation des zones d'analyse. Nous allons dans cette section détailler les points listés ci-dessus, qui ont pour but d'adapter la préparation des échantillons aux matériaux du corpus et à la technique expérimentale choisie.

D.1 Spécificité de l'analyse à micro-échelle

Sur les dispositifs expérimentaux de la ligne DISCO, nous utilisons deux objectifs Ultrafluor à immersion : un 40×, d'ON 0,6 et un 100× d'ON 1,25. Ces deux objectifs ont des profondeurs de champ définies par l'équation D.1 [Roblin 1999] :

$$\Delta z = \pm \frac{\lambda}{4n \left(1 - \sqrt{1 - \frac{O.N.^2}{n^2}} \right)} \quad (\text{D.1})$$

avec λ , la longueur d'onde d'émission et n , l'indice de réfraction du milieu de propagation. Ces profondeurs de champ dépendent donc de l'indice de réfraction du matériau, de la longueur d'onde d'émission et de l'ouverture numérique de l'objectif. Pour les Ultrafluor à immersion dans la glycérine, la profondeur de champ de l'objectif 40× est plus de quatre fois plus grande que celle du 100×, pour un même matériau à la même longueur d'onde d'émission. Par exemple, en caractérisant le ZnO d'indice de réfraction égal à 2,4 [Gargas 2009] à l'émission de bords de bandes (380 nm), la profondeur de champ sera égale à $\pm 1,25 \mu\text{m}$ avec le 40×, et à $\pm 270 \text{ nm}$

avec le $100\times$. La rugosité de la surface de l'échantillon doit être inférieure à la profondeur de champ calculée pour que l'image soit nette sur tout le champ de vue de l'objectif. Les échantillons doivent être préparés en sections polies, comme ceux présentés dans la section 2.4.2. En pratique, le polissage mécanique permet d'atteindre des rugosités inférieures à $0,25\ \mu\text{m}$ (poli-miroir) en utilisant un polissage à l'abrasif diamant. Il s'agit ici de réaliser un compromis entre la résolution spatiale et la profondeur de champ.

Le dispositif de microscopie de la ligne DISCO est construit autour d'un microscope de type inversé. L'objectif est situé sous l'échantillon et la surface d'analyse est placée vers le bas, positionné sur une lamelle de quartz par gravité. La configuration inversée du microscope est un avantage pour la préparation d'échantillons massifs. En effet, les deux faces de l'échantillon ne doivent pas nécessairement être parallèles (pente de la surface non nulle, figure 2.12). Cependant, bien que la pente puisse être non nulle, la surface de l'échantillon doit être parfaitement en contact avec la lamelle couvre-objet, qui isole la goutte de glycérine de l'échantillon (section 2.3.2.1, figure 2.12). Cela implique que la planéité de l'échantillon doit permettre un contact entre la lamelle et la surface de l'échantillon (courbure nulle et pas d'écart de forme sur la surface). La présence d'air entre l'échantillon et la lamelle de quartz provoque l'interruption de la continuité de l'indice de réfraction, et donc une diminution de l'ouverture numérique d'illumination de l'échantillon. En effet, l'ouverture numérique sera limitée par l'angle critique de réflexion totale interne (43°) si la continuité de l'indice optique n'est pas assurée. Les rayons incidents d'angle supérieur à 43° seront totalement réfléchis dans la glycérine et n'atteindront pas l'échantillon. L'ouverture numérique sera alors limitée à 1, dégradant l'illumination de l'échantillon.

Pour des échantillons de taille micrométrique, ou des échantillons sans morphologie permettant un repérage aisée (disposition aléatoire) tels que les pigments d'artiste ou les nanofils, l'absence de repères caractéristiques nécessite de développer des procédures de préparation permettant de repérer des régions d'intérêt (ROI) à micro-échelle. Dans le cadre de l'étude de pigments d'artiste de blanc de zinc, un protocole de préparation non invasif de pigments, pouvant s'étendre aux poudres en général a été mis en place [Bertrand 2013a]. Pour assurer une stabilité de la morphologie d'échantillon au cours du temps, de l'indium, métal malléable à température ambiante, (pureté chimique supérieure à 99.999%, Goodfellow) est utilisé sous forme de feuille aplanie. L'indium est ensuite fixé sur un plot de carbone. Le plot permet de manipuler facilement l'échantillon en évitant toute pollution. C'est un support stable sur lequel la pellicule d'indium est fixée. Ce protocole de préparation a montré qu'il permettait d'assurer une stabilité des pigments et une représentativité de la statistique de répartition aléatoire des grains de pigments.

A ce protocole établi dans le cadre d'études précédentes, nous proposons d'ajouter un repère pour positionner l'échantillon et repérer des zones d'intérêt. Une grille métallique de TEM (EMS, cuivre ou nickel, cellules de $100\text{--}50\ \mu\text{m}$ numérotées) est déposée sur un support plan (lame de métal). Les amas millimétriques de pigments sont préalablement séparés avec un micro-outil pour obtenir une poudre. Les grains

D.1. Spécificité de l'analyse à micro-échelle

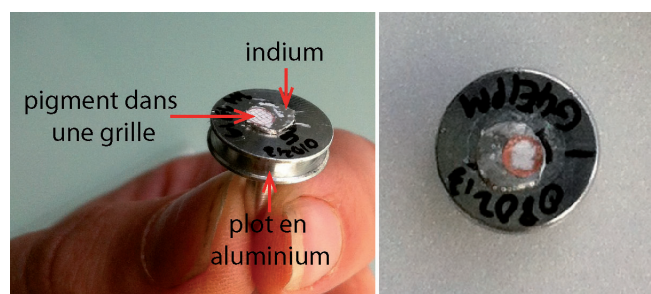


FIGURE D.1 – Préparation d'échantillon pour la localisation à micro-échelle. Photographie de la préparation d'échantillons pour la microlocalisation.

de pigment sont ensuite déposés au sein des cellules de la grille. Le plot avec l'indium préalablement fixé est fortement pressé sur la préparation de pigments pour fixer la grille et les pigments dans l'indium (figure D.1). La pression du plot sur la grille sur laquelle les pigments sont déposés permet d'obtenir une surface d'analyse plane et de rugosité négligeable devant la profondeur de champ. La figure D.2-a montre à fort grandissement sous lumière visible une grille de TEM de taille de cellules 50 μm remplies de pigment de ZnO, et la figure D.2-b montre deux cellules de 100 μm dans laquelle des nanofils ont été déposés. Sur les deux grilles, des repères alphanumériques permettent de repérer les zones d'analyse.

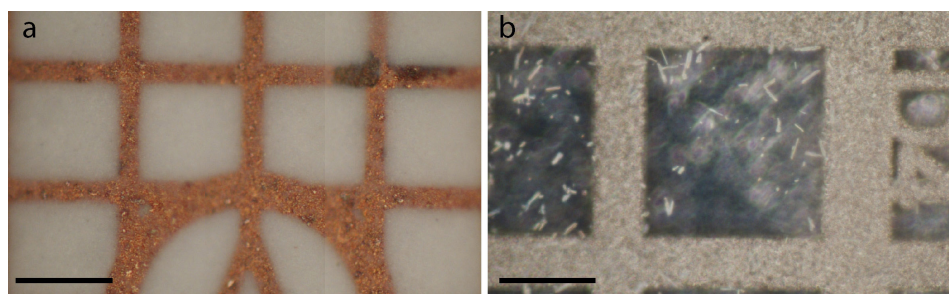


FIGURE D.2 – Localisation d'échantillons de type poudre ou nano-objets par l'utilisation de grille de TEM métallique. Images de microscopie optique par réflectance visible. a, Pigments de ZnO préparés dans une grille TEM en cuivre de cellules de taille 50 μm . La lettre "A" centrale permet de repérer les cellules. b, Nanofils de ZnO préparés dans une grille TEM en nickel de cellules numérotée de taille 100 μm (image de microscopie dans le repère D4). Barres d'échelle : 50 μm .

La procédure de préparation de poudres et de nano-objets présentée ci-dessus a pour avantage d'assurer la stabilité dans le temps de l'échantillon préparé en conservant la même surface d'analyse. L'utilisation de résine d'enrobage est ainsi évitée, contournant ainsi les contraintes que la résine impose lors d'une analyse dans l'UVC (section D.2). Par ailleurs, la préparation des pigments d'artiste selon

cette procédure assure la conservation de la statistique de répartition des grains (tailles et propriétés d'émission), car aucun traitement n'est fait sur les pigments. Ils sont figés dans l'indium. La limitation de cette préparation, notamment pour les nano-objets tels que ceux présentés figure D.2-b, est la présence d'indium fortement réfléchissant dans le visible ($\sim 70\%$ à 500 nm, [Van De Voorde 1966]) entre les nano-objets. Le signal d'émission de luminescence visible est donc fortement réfléchi par l'indium et dégrade la qualité de l'image par la détection de halos parasites autour des objets.

D.2 Spécificité de l'analyse dans la gamme UV/visible

Pour certains échantillons de dureté faible ou de dimension inférieure au centimètre, la section doit également être enrobée dans une résine d'enrobage pour faciliter le polissage et la manipulation d'échantillons de taille inférieure au millimètre. En effet, la résine assure une cohésion du matériau lors du polissage. Pour les bases cuivre du corpus par exemple, les couches de corrosion externes sont fragiles et peuvent se détacher lors du polissage. La résine d'enrobage est donc utile pour manipuler l'échantillon et préparer la surface d'analyse, mais elle est problématique pour l'analyse sous excitation UV. Les résines couramment utilisées pour les objets métalliques, par exemple les résines époxy ou acrylique utilisées pour l'enrobage des échantillons archéologiques du corpus, sont luminescentes sous excitation UVC, avec un rendement de luminescence pouvant être bien supérieur à celui des couches de corrosion (figure D.3). En pratique, la différence de rendement de luminescence mène à un compromis sur l'optimisation du temps d'intégration. Le temps d'intégration peut être soit (i) adapté aux faibles rendements, entraînant donc une saturation des pixels imageant les composés à haut rendement, soit (ii) adapté aux hauts rendements de la résine pour ne pas saturer le détecteur, empêchant alors les signaux de faibles rendements d'être détectés. Lorsque le temps d'intégration est adapté aux faibles rendements des couches de corrosion, la capacité maximale des puits de potentiel des photosites du détecteur est atteinte pendant l'intégration. Le photosite ne peut plus collecter de photons et la charge déborde dans les pixels voisins, créant un phénomène d'éblouissement [*blooming*]. L'éblouissement des pixels masque le signal des pixels adjacents. Lorsque le temps d'intégration est adapté aux forts rendements quantiques pour ne pas saturer le détecteur, seule la résine est visible. Pour visualiser les couches externes de corrosion, l'image doit être seuillée (figure D.3). Sur les images D.3-b et c, nous pouvons observer une réflexion parasite sur le cuivre métallique qui n'est pas luminescent. Cette réflexion parasite est due à la luminescence intense de la résine qui se réfléchit sur le métal. Le signal détecté en provenance des phases de corrosion est la somme du signal de photoluminescence et du signal de réflexion. De ce fait, l'analyse de la photoluminescence est difficile à décorrélérer de la réflexion parasite lors de l'étude des phases de corrosion en contact avec la résine. Une résine fortement luminescente sous excitation UV n'est pas souhaitable.

Une solution pour pallier la différence de rendements quantique entre la résine

D.2. Spécificité de l'analyse dans la gamme UV/visible

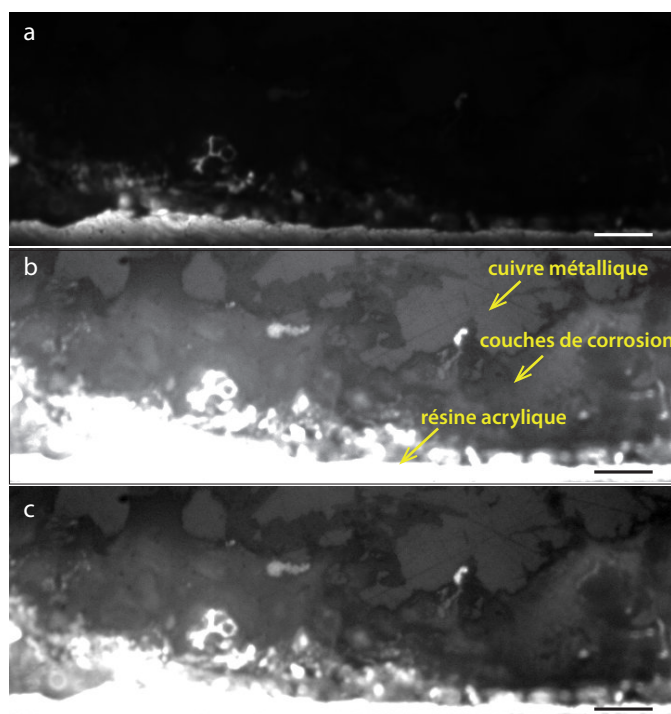


FIGURE D.3 – Lingot en Bronze (Cu-5Sn) de Fort-Harroard, France (n° d'inv. 9604) datant de l'Age de Bronze (1500–1100 av. J.C.) Le fragment est enrobé dans une résine acrylique. Sous excitation UVC à 275 nm, la résine a une émission intense dans le visible (ici, 451–486 nm) qui nuit à la détection de la luminescence des couches externes de corrosion. a, Sans seuillage des intensités. Affichage sur toute la dynamique 0–65535 (16bits) de détection. b, Seuillage des intensités pour observer les couches de corrosion. Seuil 2830–7502 (12 bits). Barres d'échelle : 20 μm . c, Intensités affichées sur une échelle logarithmique sur 6722–7837 (10 bits). Barres d'échelle : 20 μm .

et les matériaux étudiés est d'utiliser des résines d'enrobage de rendement d'émission de photoluminescence sous excitation UV, inférieur ou équivalent à celui des phases d'intérêt. Nous avons par exemple pu tester une résine d'enrobage à chaud (à 200°C) Struers (mélange de résines Multifast, résine phénolique et Polyfast, résine conductrice phénolique à charge de carbone) qui est une résine destinée aux analyses MEB, technique couramment utilisée en métallurgie. Des tests sous excitation UVC ont montré une absence de photoluminescence. Cependant, l'enrobage à chaud nécessite de mettre l'échantillon sous une pression de 50 kN et à une température de 200°C. Cela peut modifier les propriétés physico-chimiques de certains matériaux, notamment organiques ou organométalliques. Une étude des résines d'enrobage commerciales doit être menée afin de mettre en place un protocole de préparation des échantillons optimisée en classant les performances selon les modalités d'analyse (photoluminescence UV, spectroscopie IR, microscopie optique visible). L'étude de

quelques résines standards a commencé dans le cadre d'un stage de master (Marta Bellato, Università degli Studi di Torino, Italie). Dans le cadre de cette thèse, nous nous limiterons à l'analyse des phases localisées au cœur des échantillons (fragment MR.81.2X.106.01 et rouelle MR.85.03.00.01) loin de la résine d'enrobage, ou à des échantillons sans enrobage (résidu n° 317 de Bibracte, pigments historiques de ZnO). Nous nous abstrayons ainsi de la réflexion de la luminescence de la résine sur les phases de corrosion, limitant les erreurs d'interprétation des signaux de photoluminescence.

D.3 Bilan

La préparation d'échantillon pour une analyse en microscopie de photoluminescence sur le dispositif d'imagerie de la ligne DISCO est donc dépendante de l'échantillon étudié. Dans cette section, nous avons discuté de la préparation d'échantillons qui peuvent faire l'objet (i) d'une analyse à micro-échelle; (ii) d'une analyse sous excitation dans l'UVC. L'échantillon doit avoir une section polie, adaptée à la profondeur de champ de l'objectif avec, lorsque cela est possible, des repères caractéristiques à micro-échelle. La résine d'enrobage constitue souvent une limitation lors de l'analyse sous excitation dans l'UVC. La luminescence intense de la résine peut perturber l'interprétation du signal de photoluminescence des matériaux à faibles rendements quantiques.

Méthodes de caractérisation complémentaires

E.1 Microscopie optique en réflexion

Deux systèmes ont été utilisés pour réaliser les images en microscopie visible en réflectance visible. Le premier est un microscope droit Nikon, avec des objectifs disponibles de $5\times$ à $50\times$ (IPANEMA). Le deuxième est un microscope droit Axio Imager M2m (Zeiss), équipé d'une caméra AxioCam ICc5 et des objectifs de $5\times$ à $100\times$ (C2RMF).

E.2 Microscopie électronique à balayage et analyse en spectroscopie des rayons X (MEB-EDS)

La microscopie électronique à balayage et la spectrométrie dispersive en énergie ont été réalisées sur un Supra 55 VP (Zeiss) équipé d'un système EDS Bruker (Quantax 800, 30 mm^2 Ge detector) à IPANEMA.

La microscopie électronique à balayage et la spectrométrie dispersive en énergie ont été réalisées sur un JEOL 7800F équipé d'un système EDS Bruker (double SDD Quantax) au C2RMF.

E.3 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman détecte la diffusion inélastique de la lumière par le matériau. La caractérisation repose sur le principe physique selon lequel une lumière monochromatique traversant un matériau sera décalée en longueur d'onde en sortie après interaction non destructive entre la lumière et la matière. La valeur du décalage est spécifique à la molécule présente dans le matériau. Cette méthode non destructive caractérise la composition moléculaire du matériau.

La spectroscopie Raman présentée dans le chapitre 6 a été réalisée sur la ligne de lumière SMIS du synchrotron SOLEIL. L'excitation a été définie à 532 nm par un laser, avec une puissance sur l'échantillon de 2 mW à l'objectif $100\times$. Les spectres ont été collectés en utilisant un temps d'intégration de 2 s par spectre, avec une accumulation de deux spectres par point et une taille de fente du spectrographe égale à $25\text{ }\mu\text{m}$.

E.4 Diffraction électronique rétrodiffusée (EBSD, Electron Backscatter Diffraction)

La diffraction électronique rétrodiffusée est une technique de détermination de l'orientation locale d'un matériau cristallin. Les orientations cristallines sont déterminées à partir des diagrammes de diffraction des électrons rétrodiffusés appelés *diagramme de Kikuchi*. Les électrons rétrodiffusés dépendent des conditions de diffraction des plans cristallins du matériau. La mesure EBSD permet d'afficher la désorientation locale cristalline, c'est-à-dire les variations d'orientation cristalline mesurées par pixel par rapport à l'orientation moyenne des 8 pixels voisins.

Les mesures d'EBSD ont été menées sur un appareil JSM 7100F équipé d'un détecteur FSD (*Forward Scatter Detector*) Oxford AztecHKL et NordlysNano au Centre de Microcaractérisation Raimond Castaing (Toulouse). Pour cette analyse, la surface a été préparée par polissage vibratoire (Buehler Vibromet 2, ChemoMET polishing cloth) avec une solution en suspension 50-nm colloid alumina suspension. Un revêtement carbone de quelques nanomètres a été appliqué (Leica EMACE600). Les expériences ont été faites à la tension d'accélération 20 kV avec une inclinaison de l'échantillon de 70°. Des cartes de 175×150 pixels avec des pixels de dimension 0,2 μm . La vitesse d'acquisition est de 4 Hz. Les données sont traitées à partir du logiciel Tango Channel 5.

E.5 Microfluorescence des rayons X sur source synchrotron

La microfluorescence synchrotron des rayons X (XRF) présentée dans le chapitre 6 a été réalisée sur la ligne DIFFABS du synchrotron SOLEIL. Les cartes XRF ont été collectées à l'énergie d'excitation de 18 keV. Le faisceau de rayons X est collimaté par deux miroirs concaves : il est monochromatisé ($\Delta E/E \sim 10^{-4}$) puis focalisé pour aboutir à un faisceau de $10 \times 7 \mu\text{m}^2$. Le temps d'exposition par pixel est fixé à 20 ms en utilisant un mode d'acquisition continu appelé *Flyscan*. La résolution des cartes est de $10 \mu\text{m}^2$. L'échantillon est monté sur une platine xyz orienté à 45° par rapport au faisceau incident et par rapport au détecteur. Les spectres et les cartes de distribution des éléments ont été traités par une décomposition spectrale en utilisant le logiciel PyMca. Les données ont été collectées par P. Gueriau (DIFFABS/IPANEMA), et le traitement des données a été réalisé par P. Gueriau (DIFFABS/IPANEMA) et L. Bertrand (IPANEMA).

E.5. Microfluorescence des rayons X sur source synchrotron

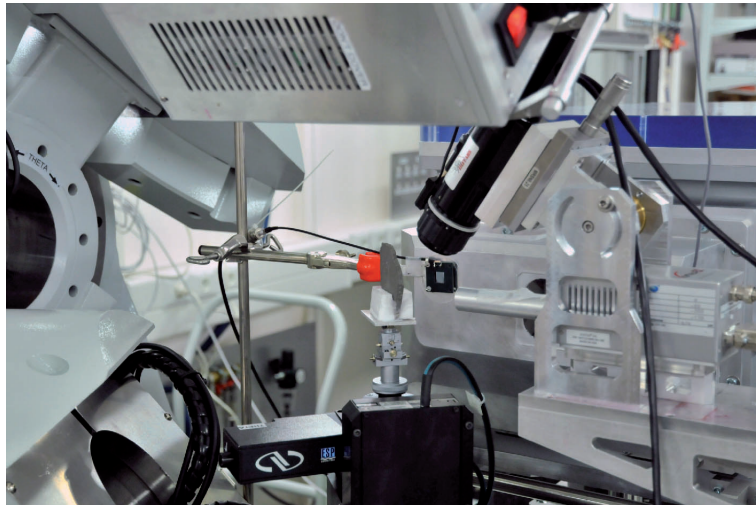


FIGURE E.1 – Photographie de la zone échantillon du de la ligne DIFFABS. Photographie extraite de [Gueriau 2013].

Métallographie, propriétés et diagrammes de phase

F.1 Diagrammes de phases

Les diagrammes de phase ci-dessous sont extraits de [Baker 1992a, Neumann 1984].

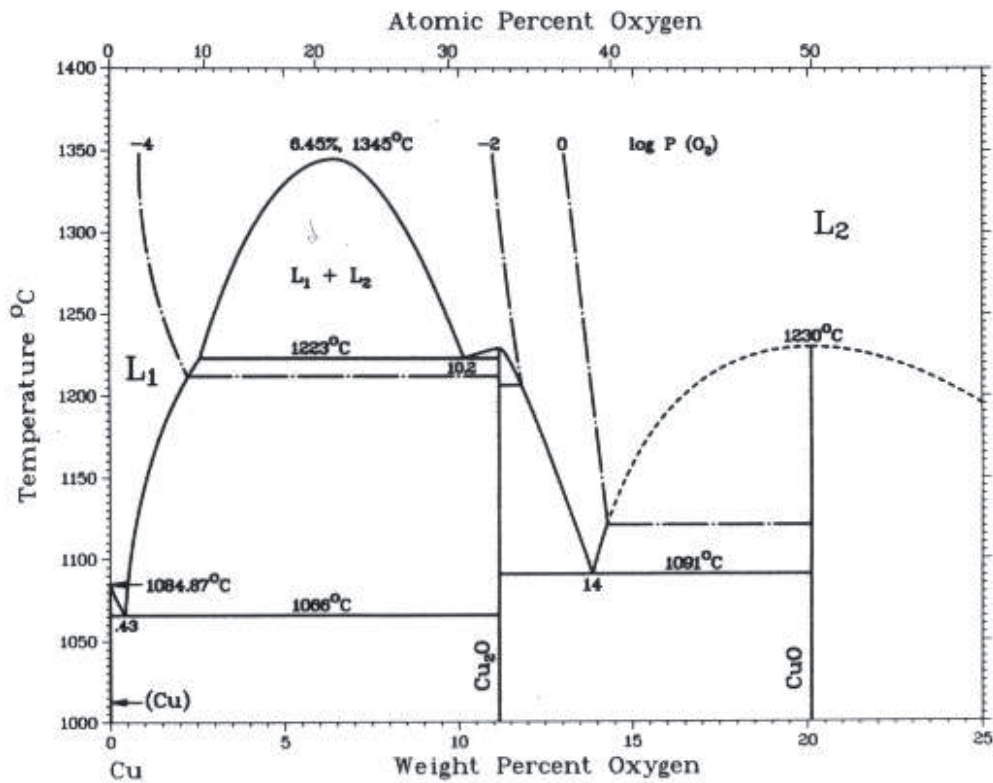


FIGURE F.1 – Diagramme de phase du système Cu–O.

Annexe F. Métallographie, propriétés et diagrammes de phase

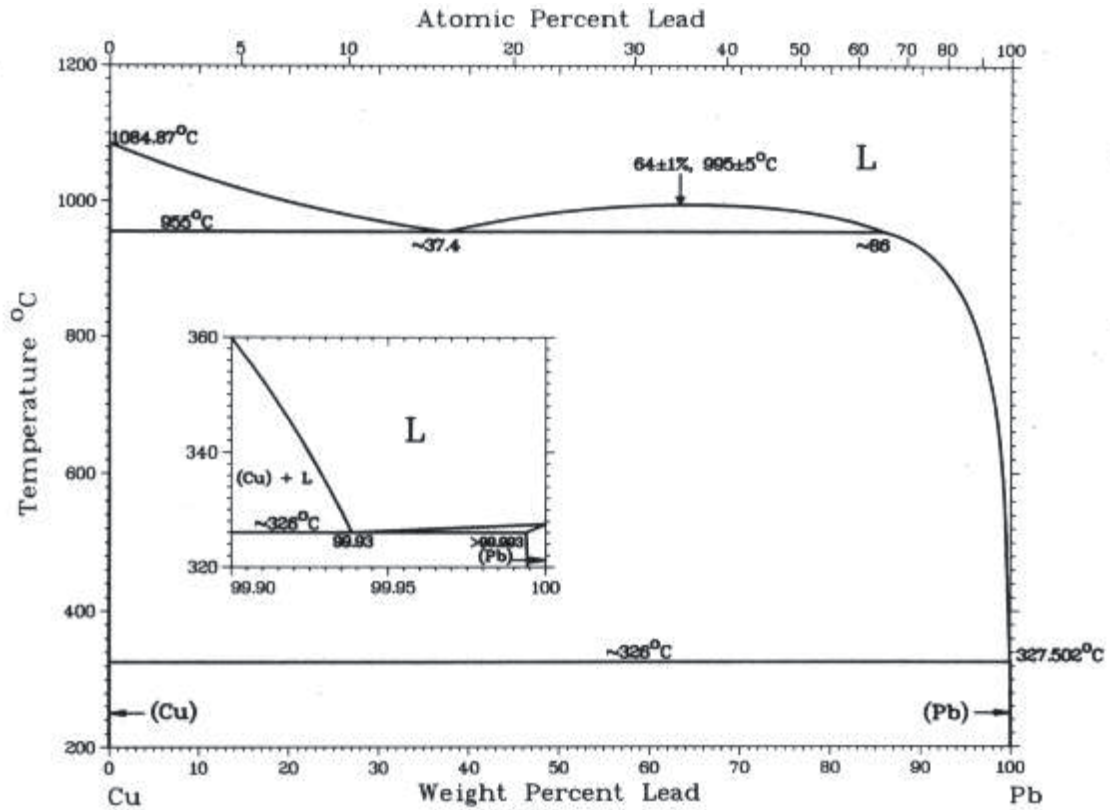


FIGURE F.2 – Diagramme de phase du système Cu-Pb.

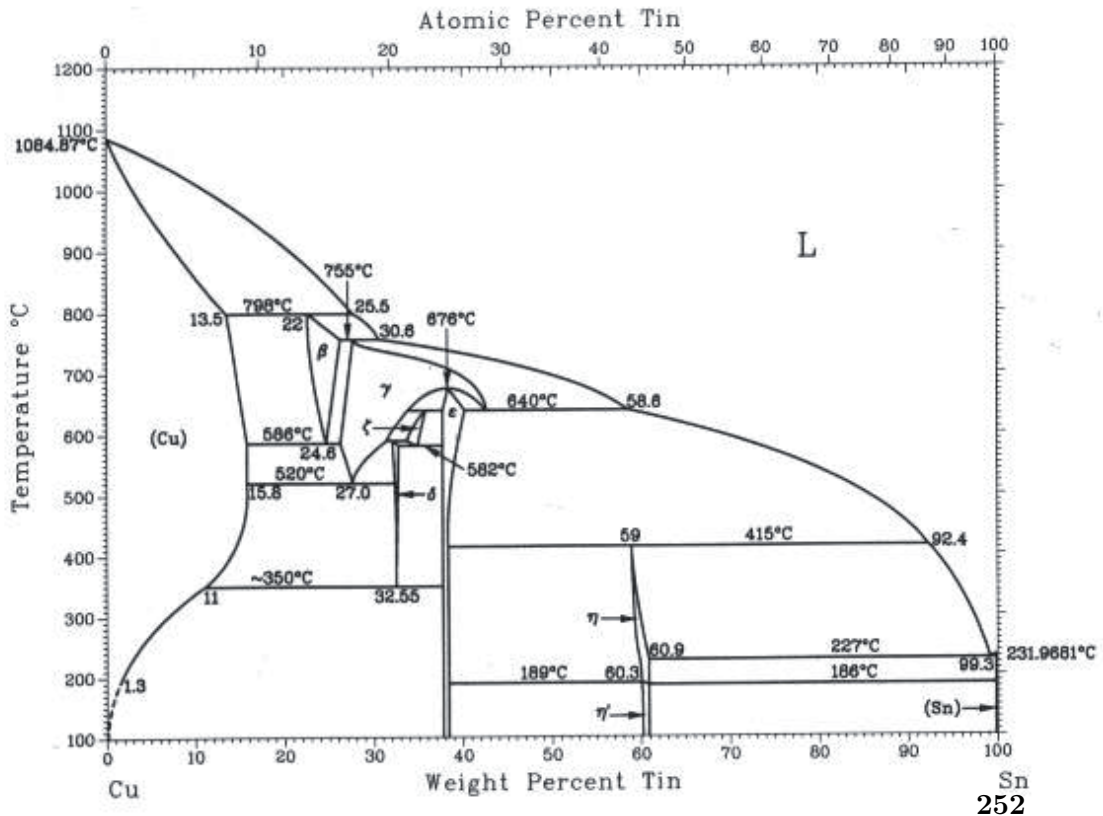


FIGURE F.3 – Diagramme de phase du système Cu-Sn.

F.2 Diagrammes de potentiel – pH

Les diagrammes de potentiel-pH indiquent les composés stables en fonction du pH et du potentiel électrochimique, extrait de [Pourbaix 1973].

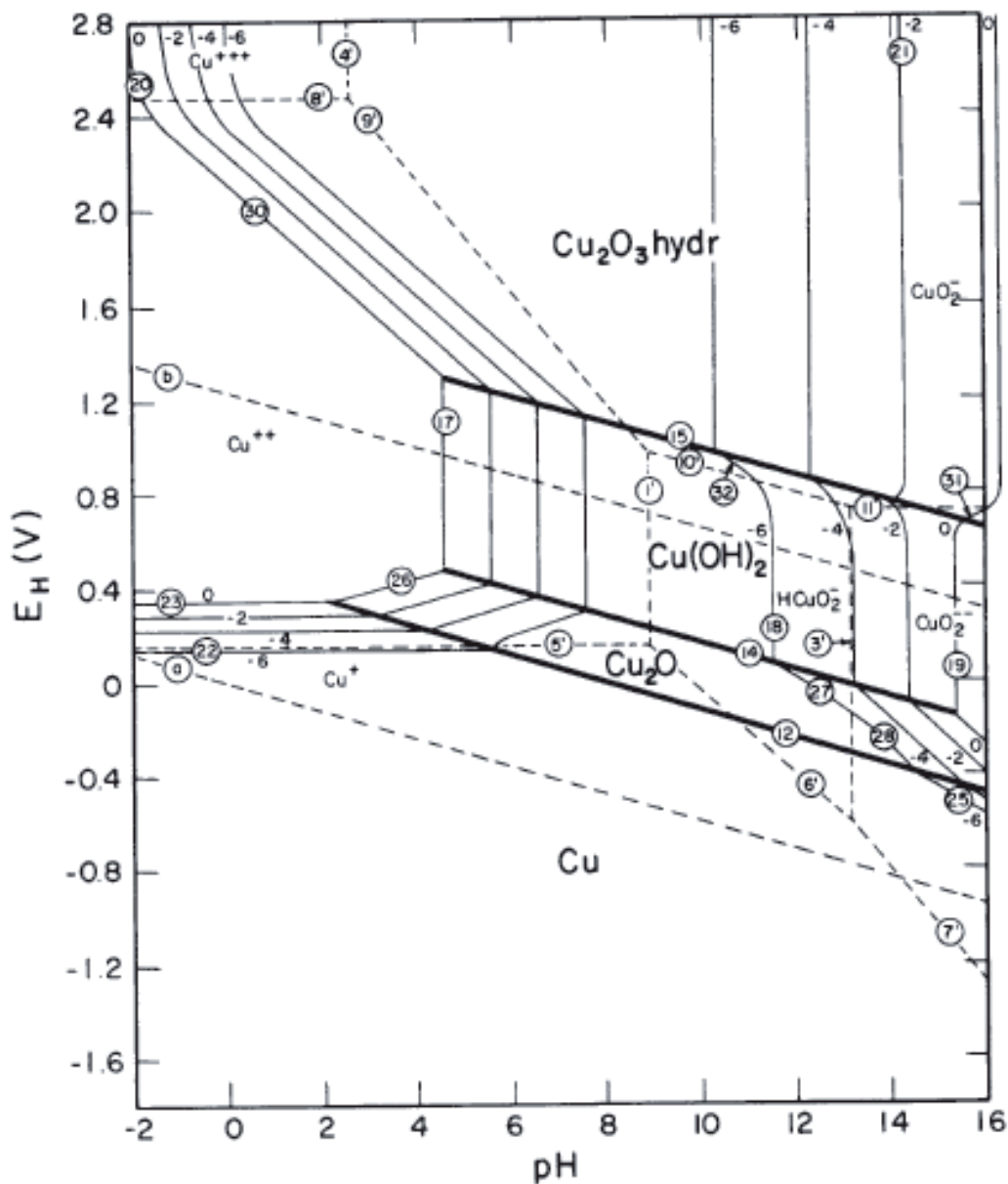


FIGURE F.4 – Diagramme de potentiel-pH pour le système à l'équilibre Cu-H₂O.

En présence de chlorure dans l'environnement corrosif (par exemple, Cl₂ sous forme de gaz dans l'atmosphère ou NaCl (sel) dans le sol), le diagramme de potentiel-

pH est modifié avec la formation possible d'atacamite $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$.

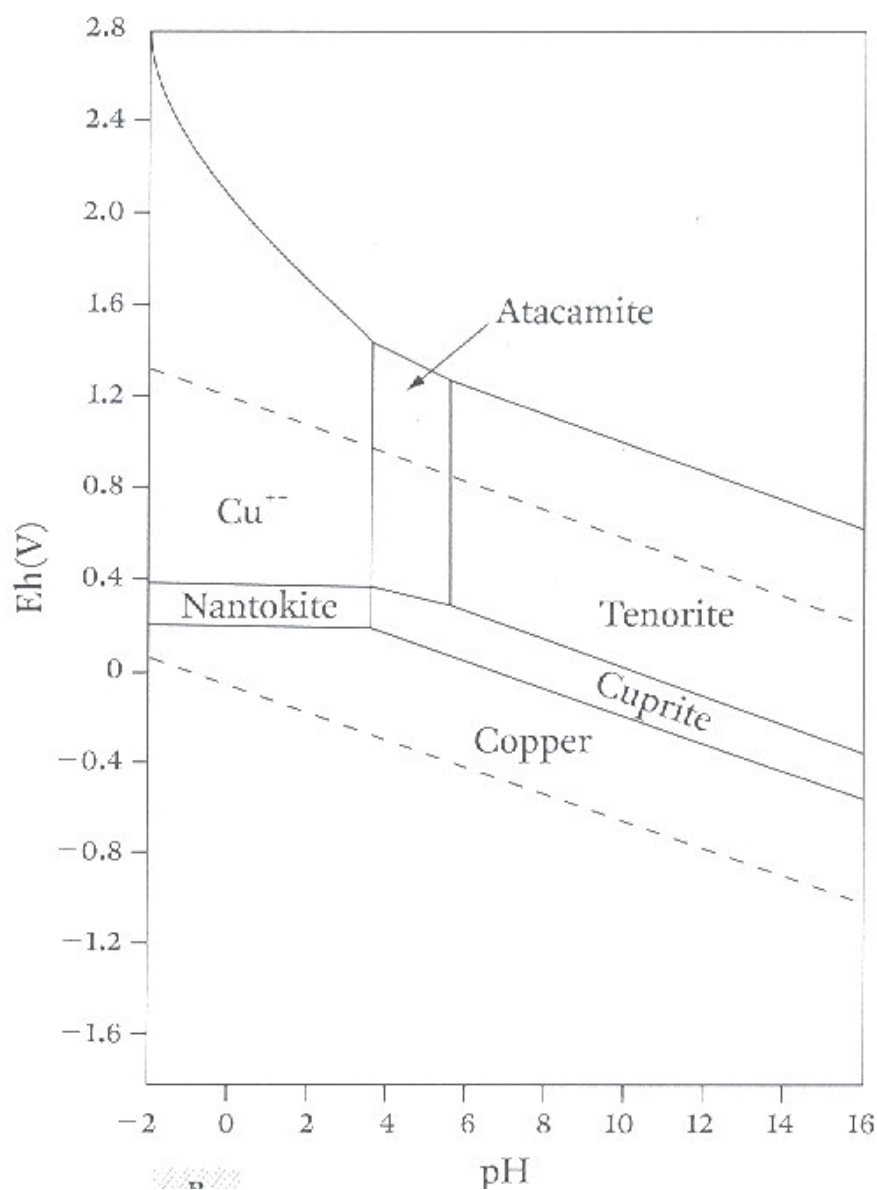


FIGURE F.5 – Diagramme de potentiel-pH pour le système à l'équilibre Cu-Cl-H₂O.

F.3 Propriétés des éléments et des composés présents dans les artefacts à base cuivre

Nous présentons ici quelques propriétés des éléments et composés décrits dans ce travail de thèse, à partir de [Vander Voort 2004, Lide 2004].

F.3. Propriétés des éléments et des composés présents dans les artefacts à base cuivre

Cu

Température de fusion 1084.5°C

Couple redox Cu(s)/Cu⁺ de potentiel standard E⁰=0.52V

Couple redox Cu(s)/Cu²⁺ de potentiel standard E⁰=0.34V

Pb

Température de fusion 327.5°C

Couple redox Pb(s)/Pb²⁺ de potentiel standard E⁰=-0.13V

Sn

Température de fusion 231.9°C

Couple redox Sn(s)/Sn²⁺ de potentiel standard E⁰=-0.14V

Couple redox Sn²⁺/Sn⁴⁺ de potentiel standard E⁰=0.15V

Cu₂O

Température de fusion 1244°C

Couleur (MO champ sombre) rouge - marron

Couleur (MO champ clair) gris

Degré d'oxydation Cu[I]

Cu₂(OH)₃Cl

Température de fusion 164°C

Couleur (MO champ sombre) vert

Couleur (MO champ clair) gris foncé

Degré d'oxydation Cu[II]

SnO₂

Température de fusion 1630°C

Degré d'oxydation Sn[IV]

Productions scientifiques dans le cadre de cette thèse

G.1 Publications

J. P. Echard, M. Thoury, B. Berrie, T. Séverin-Fabiani, A. Vichi, M. Didier, M. Réfrégiers and L. Bertrand. *Synchrotron DUV luminescence micro-imaging to identify and map historical organic coatings on wood*. *Analyst* **140** :5344–5353, 2015.

T. Séverin-Fabiani, V. Giesz et F. Bernard. *Enseigner les sciences technologiques en L1 : Des innovations pédagogiques pour développer des esprits scientifiques ouverts.*, acte de colloque ATIU, 2015.

G.2 Conférences

G.2.1 Oraux

T. Séverin-Fabiani, M. Thoury, L. Robbiola, B. Mille, M. Réfrégiers and L. Bertrand. Optimization of multispectral synchrotron photoluminescence at sub-microscale to image the heterogeneity of historical metal. Présentation orale, Conférence Advanced Laser Technologies ; Cassis, France ; 06–10 Octobre 2014.

T. Séverin-Fabiani, M. Thoury, L. Robbiola, B. Mille, M. Réfrégiers and L. Bertrand. UV/visible synchrotron photoluminescence imaging of copper-based artefacts. Présentation orale, Conférence Technart ; Catane, Italie ; 27–30 Avril 2015.

P. Gueriau, M. Thoury, T. Séverin-Fabiani and L. Bertrand. Rare earth element imaging and spectroscopy of well-preserved fossils : fossilization and diagenesis in the Djebel Oum Tkout Lagerstätte (Upper Cretaceous, Morocco). Présentation orale, 4th international Paleontological congress, Mendoza, Argentine, 28 Septembre–3 Octobre 2014.

T. Séverin-Fabiani, V. Giesz et F. Bernard. *Enseigner les sciences technologiques en L1 : Des innovations pédagogiques pour développer des esprits scientifiques ouverts.*, colloque Apprendre, Transmettre et Innover à l'Université ; Montpellier, France ; 24–26 Juin 2015.

G.2.2 Posters

T. Séverin-Fabiani, M. Thoury, L. Robbiola, B. Mille, M. Réfrégiers and L. Bertrand. Optimizing UV/visible photoluminescence at sub-microscale to image heterogeneity of historical metal samples. Poster, 25ème meeting de Condensed Matter Division (CMD); Paris, France; 24–29 Août 2014.

T. Séverin-Fabiani, M. Thoury, L. Robbiola, B. Mille, M. Réfrégiers and L. Bertrand. Imaging photoluminescence heterogeneity of corrosion products at sub-microscale in cultural heritage metallic artefacts. Poster, Conférence Synchrotron Radiation in Art and Archaeology; Paris, France; 09–12 Septembre 2014. **Récompensé par un prix de poster de The Royal Society of Chemistry and JAAS.**

G.3 Autre communication

Dépôt d'un brevet en imagerie de photoluminescence, les résultats concernant le brevet ne sont pas présentés dans le manuscrit pour respecter la confidentialité.

Bibliographie

- [Abràmoff 2004] Michael D. Abràmoff, Paulo J. Magalhães et Sunanda J. Ram. *Image processing with ImageJ*. Biophotonics international, vol. 11, no. 7, pages 36–42, 2004. (Cité en pages 123 et 142.)
- [Aliya 2004] Debbie Aliya et Steve Lampman. *Physical Metallurgy Concepts in Interpretation of Microstructures*. In Metallography and microstructures, volume 9. ASM International, 2004. (Cité en page 70.)
- [Almirall 2015] Jose Almirall et Tatiana Trejos. *Analysis of Glass Evidence*. In Jay Siegel, editeur, Forensic Chemistry : Fundamentals and Applications, chapitre 6. Wiley-Blackwell, 2015. (Cité en page 69.)
- [Andor Technology] Andor Technology. (Cité en page 32.)
- [Anglos 1999] Demetrios Anglos, Costas Balas et Costas Fotakis. *Laser spectroscopic and optical imaging techniques in chemical and structural diagnostics of painted artwork*. American laboratory, vol. 31, pages 60–67, 1999. (Cité en pages 43 et 77.)
- [Anheim 2014] Étienne Anheim, Mathieu Thoury et Loïc Bertrand. *Micro-imagerie de matériaux anciens complexes (I)*. Revue de Synthèse, pages 1–26, 2014. (Cité en pages 36 et 67.)
- [Armelaio 2007] L Armelaio, F Heigl, A Jürgensen, RIR Blyth, T Regier, X-T Zhou et TK Sham. *X-ray excited optical luminescence studies of ZnO and Eu-doped ZnO nanostructures*. The Journal of Physical Chemistry C, vol. 111, no. 28, pages 10194–10200, 2007. (Cité en page 77.)
- [Arslanoglu 2013] Julie Arslanoglu, Silvia A. Centeno, Shawn Digney-Peer et Isabelle Duvernois. *“Picasso in The Metropolitan Museum of Art” : An Investigation of Materials and Techniques*. Journal of the American Institute for Conservation, vol. 52, no. 3, pages 140–155, 2013. (Cité en page 122.)
- [Azakami 1976] Takeshi Azakami et Aakira Yazawa. *Activity measurements of liquid copper binary alloys*. Canadian Metallurgical Quarterly, vol. 15, no. 2, pages 111–122, 1976. (Cité en page 208.)
- [Backman 1992] Daniel G. Backman et James C. Williams. *Advanced materials for aircraft engine applications*. Science, vol. 255, no. 5048, pages 1082–1087, 1992. (Cité en pages 62 et 210.)
- [Baker 1992a] Hugh Baker. *ASM Handbook : Alloy Phase Diagram*. Metals Park, OH, USA : ASM International, vol. 3, 1992. (Cité en page 251.)
- [Baker 1992b] Hugh Baker. *Introduction to alloy phase diagrams*. Materials Park, OH : ASM International, 1992. 1. 1, 1992. (Cité en pages 71 et 205.)
- [Baraniuk 2007] Richard G. Baraniuk. *Compressive sensing*. IEEE signal processing magazine, vol. 24, no. 4, 2007. (Cité en pages 26, 31, 32, 33 et 233.)

- [Bastiaens 1999] Philippe H. Bastiaens et Anthony Squire. *Fluorescence lifetime imaging microscopy : spatial resolution of biochemical processes in the cell*. Trends in cell biology, vol. 9, no. 2, pages 48–52, 1999. (Cité en page 18.)
- [Bates 2007] Mark Bates, Bo Huang, Graham T. Dempsey et Xiaowei Zhuang. *Multicolor super-resolution imaging with photo-switchable fluorescent probes*. Science, vol. 317, no. 5845, pages 1749–1753, 2007. (Cité en page 236.)
- [Bellei 2015] Sara Bellei, Austin Nevin, Anna Cesaratto, Valentina Capogrosso, Hervé Vezin, Caroline Tokarski, Gianluca Valentini et Daniela Comelli. *Multianalytical Study of Historical Luminescent Lithopone for the Detection of Impurities and Trace Metal Ions*. Analytical Chemistry, 2015. (Cité en pages 41 et 122.)
- [Bennett 1976] H. E. Bennett et J. L. Stanford. *Structure-related optical characteristics of thin metallic films in the visible and ultraviolet*. Journal of research of the National Bureau of Standards–A. Physics and Chemistry, vol. 80A, no. 4, pages 643–658, 1976. (Cité en page 160.)
- [Bera 2009] Ashok Bera et Durga Basak. *Correlation between the microstructure and the origin of the green luminescence in ZnO : A case study on the thin films and nanowires*. Chemical Physics Letters, vol. 476, no. 4, pages 262–266, 2009. (Cité en pages 20, 57 et 179.)
- [Bertrand 2012a] Loïc Bertrand, Marine Cotte, Marco Stampanoni, Mathieu Thoury, Federica Marone et Sebastian Schöder. *Development and trends in synchrotron studies of ancient and historical materials*. Physics Reports, vol. 519, no. 2, pages 51–96, 2012. (Cité en pages 1, 22, 42 et 77.)
- [Bertrand 2012b] Loïc Bertrand, Laurianne Robinet, Mathieu Thoury, Koen Janssens, Serge X. Cohen et Sebastian Schöder. *Cultural heritage and archaeology materials studied by synchrotron spectroscopy and imaging*. Applied Physics A, vol. 106, no. 2, pages 377–396, 2012. (Cité en page 67.)
- [Bertrand 2013a] Loïc Bertrand, Matthieu Réfrégiers, Barbara Berrie, Jean-Philippe Echard et Mathieu Thoury. *A multiscale photoluminescence approach to discriminate among semiconducting historical zinc white pigments*. Analyst, vol. 138, no. 16, pages 4463–4469, 2013. (Cité en pages 1, 51, 80, 122, 124 et 242.)
- [Bertrand 2013b] Loïc Bertrand, Mathieu Thoury et Etienne Anheim. *Ancient materials specificities for their synchrotron examination and insights into their epistemological implications*. Journal of Cultural Heritage, vol. 14, no. 4, pages 277–289, 2013. (Cité en pages 36, 54, 67 et 77.)
- [Bertrand 2014] Loïc Bertrand, Sebastian Schöder, Demetrios Anglos, Mark Breese, Koen Janssens, Mehdi Moini et Aliz Simon. *Mitigation strategies for radiation damage in the analysis of ancient materials*. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2014. (Cité en page 77.)
- [Betzig 1988] E Betzig, M Isaacson, H Barshatzky, A Lewis et K Lin. *Near-field scanning optical microscopy (NSOM)*. In 1988 Los Angeles Symposium–

Bibliographie

- OE/LASE'88, pages 91–99. International Society for Optics and Photonics, 1988. (Cité en page 235.)
- [Bewer 2008] F Bewer, D Bourgarit, J Bassett, G Bresc-Bautier et G Scherf. *Les bronzes français (XVIe-XVIIIe siècle) : notes techniques*. Bronzes français de la Renaissance au siècle des lumières (Paris), pages 28–41, 2008. (Cité en page 62.)
- [Biccari 2009] Francesco Biccari. *Defects and doping in Cu₂O*. PhD thesis, Università di Roma, 2009. (Cité en pages 65 et 204.)
- [Billiau 1985] M. Billiau, G. Gregoire, J.P. Labbe et J. Ledion. *La corrosion du cuivre par les eaux de distribution*. Publication Scientifique et Technique CEFRACOR/ENSAM, no. 28, 1985. (Cité en page 200.)
- [Blandin 2008] Pierre Blandin. *Développement instrumental pour la microscopie de fluorescence résolue en temps : applications biomédicales*. PhD thesis, Université Paris Sud-Paris XI, 2008. (Cité en page 227.)
- [Bohr 1913] Niels Bohr. *I. On the constitution of atoms and molecules*. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, vol. 26, no. 151, pages 1–25, 1913. (Cité en page 8.)
- [Bohr 1918] Niels Bohr. On the quantum theory of line-spectra. Bianco Lunos Bogtrykkeri, 1918. (Cité en page 8.)
- [Borgia 1998] Ilaria Borgia, Roberta Fantoni, Chiara Flamini, Tonia M Di Palma, Anna Giardini Guidoni et Aldo Mele. *Luminescence from pigments and resins for oil paintings induced by laser excitation*. Applied surface science, vol. 127, pages 95–100, 1998. (Cité en pages 41 et 55.)
- [Born 1999] Max Born et Emil Wolf. Principles of optics : electromagnetic theory of propagation, interference and diffraction of light. Cambridge university press, 1999. (Cité en page 234.)
- [Bottiroli 1986] Giovanni Bottiroli, Antonietta Gallone-Galassi et Elena Bernacchi. *Microspectrofluorometric techniques as applied to the analysis of binding media and varnishes in color samples taken from paintings*. In Scientific methodologies applied to works of art. Proceedings of the symposium, florence, italy 2-5 may 1984, pages 168–170. Montedison progetto cultura, 1986. (Cité en page 40.)
- [Bourgarit 2007] David Bourgarit et Benoît Mille. *Les premiers objets métalliques ont-ils été fabriqués par des métallurgistes ?* ACTUALITE CHIMIQUE, vol. 312, page 54, 2007. (Cité en page 62.)
- [Bridgman 1963] Charles F Bridgman et H Lou Gibson. *Infrared luminescence in the photographic examination of paintings and other art objects*. Studies in Conservation, vol. 8, no. 3, pages 77–83, 1963. (Cité en page 43.)
- [Brinkmann 2004] Volker Brinkmann, Ulrike Reichard, Christian Goosmann, Beatrix Fauler, Yvonne Uhlemann, David S Weiss, Yvette Weinrauch et Arturo Zychlinsky. *Neutrophil extracellular traps kill bacteria*. science, vol. 303, no. 5663, pages 1532–1535, 2004. (Cité en page 19.)

- [Casadio 2011] F Casadio et G Gautier. *Picasso at work : making the case for a scientific re-evaluation of the materials of the Antibes cycle*. In M Raeburn et N Radeuil, éditeurs, Picasso express. Musée Picasso, Antibes, pages 37–63. 2011. (Cité en page 39.)
- [Casadio 2013] Francesca Casadio, Costanza Miliani, Francesca Rosi, Aldo Romani, Chiara Anselmi, Bruno Brunetti, Antonio Sgamellotti, Jean-Louis Andral et Gwénaëlle Gautier. *Scientific investigation of an important Corpus of Picasso paintings in Antibes : new insights into technique, condition, and chronological sequence*. Journal of the American Institute for Conservation, vol. 52, no. 3, pages 184–204, 2013. (Cité en pages 121 et 122.)
- [Casini 2003] Andrea Casini, Franco Lotti, Marcello Picollo, Lorenzo Stefani et Alfredo Aldrovandi. *Fourier transform interferometric imaging spectrometry : a new tool for the study of reflectance and fluorescence of polychrome surfaces*. In Conservation science 2002 : papers from the conference held in Edinburgh, Scotland 22-24 May 2002, pages 249–253. Archetype Publications, 2003. (Cité en page 121.)
- [Cauuet 2006] Béatrice Cauuet, Calin-Gabriel Tamas, Jean-Paul Guillaumet, Christophe Petit et Fabrice Monna. *Les exploitations minières en pays éduen*. Les Dossiers - Archéologie et sciences des origines, vol. 316, no. 2, 2006. (Cité en page 63.)
- [Chagnot 2015] Caroline Chagnot, Annie Vénien, Frédéric Peyrin, Frédéric Jamme, Matthieu Réfrégiers, Mickaël Desvaux et Thierry Astruc. *Deep UV excited muscle cell autofluorescence varies with the fibre type*. Analyst, 2015. (Cité en page 19.)
- [Chang 2007] C Chang, Dhruv Sud et M Mycek. *Fluorescence lifetime imaging microscopy*. Methods in cell biology, vol. 81, page 495, 2007. (Cité en page 18.)
- [Chase 1994] WT Chase. *Chinese bronzes : casting, finishing, patination and corrosion*. Ancient and historic metals : conservation and scientific research. J. Paul Getty Museum and the Getty Conservation Institute, Marina del Rey, pages 85–118, 1994. (Cité en page 186.)
- [Cheah 2005] CM Cheah, CK Chua, CW Lee, C Feng et K Totong. *Rapid prototyping and tooling techniques : a review of applications for rapid investment casting*. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, vol. 25, no. 3-4, pages 308–320, 2005. (Cité en page 210.)
- [Chiavari 2007] C Chiavari, K Rahmouni, H Takenouti, S Joiret, P Vermaut et L Robbiola. *Composition and electrochemical properties of natural patinas of outdoor bronze monuments*. Electrochimica acta, vol. 52, no. 27, pages 7760–7769, 2007. (Cité en page 69.)
- [Clarke 2004] David Thomas Clarke et Gareth Jones. *CD12 : a new high-flux beamline for ultraviolet and vacuum-ultraviolet circular dichroism on the SRS, Daresbury*. Journal of synchrotron radiation, vol. 11, no. 2, pages 142–149, 2004. (Cité en page 46.)

Bibliographie

- [Claro 2008] Ana Claro, Maria J Melo, Stephan Schäfer, J Sérgio Seixas de Melo, Fernando Pina, Klaas Jan van den Berg et Aviva Burnstock. *The use of microspectrofluorimetry for the characterization of lake pigments*. *Talanta*, vol. 74, no. 4, pages 922–929, 2008. (Cité en page 41.)
- [Claro 2010] Ana Claro, Maria J Melo, J Sérgio Seixas de Melo, Klaas Jan van den Berg, Aviva Burnstock, Meredith Montague et Richard Newman. *Identification of red colorants in van Gogh paintings and ancient Andean textiles by microspectrofluorimetry*. *Journal of cultural heritage*, vol. 11, no. 1, pages 27–34, 2010. (Cité en page 41.)
- [Comelli 2004] Daniela Comelli, Cosimo D’Andrea, Gianluca Valentini, Rinaldo Cubeddu, Chiara Colombo et Lucia Toniolo. *Fluorescence lifetime imaging and spectroscopy as tools for nondestructive analysis of works of art*. *Applied optics*, vol. 43, no. 10, pages 2175–2183, 2004. (Cité en page 41.)
- [Comelli 2008] Daniela Comelli, Gianluca Valentini, Austin Nevin, Andrea Farina, Lucia Toniolo et Rinaldo Cubeddu. *A portable UV-fluorescence multispectral imaging system for the analysis of painted surfaces*. *Review of Scientific Instruments*, vol. 79, no. 8, page 086112, 2008. (Cité en pages 1, 41, 42 et 74.)
- [Consonni 2014] Vincent Consonni et Guy Feuillet. *Wide band gap semiconductor nanowires for optical devices : Low-dimensionality related effects and growth*. John Wiley & Sons, 2014. (Cité en page 141.)
- [Coppa 2006] A Coppa, L Bondioli, A Cucina, DW Frayer, C Jarrige, J-F Jarrige, G Quivron, M Rossi, M Vidale et R Macchiarelli. *Palaeontology : early Neolithic tradition of dentistry*. *Nature*, vol. 440, no. 7085, pages 755–756, 2006. (Cité en page 59.)
- [Corfdir 2011] Pierre Corfdir, Mohamed Abid, Anas Mouti, Pierre A Stadelmann, Elisa Papa, Jean-Philippe Ansermet, Jean-Daniel Ganière et Benoît Deveaud-Plédran. *Biexciton emission and crystalline quality of ZnO nano-objects*. *Nanotechnology*, vol. 22, no. 28, page 285710, 2011. (Cité en page 144.)
- [Cornea 2014] Anda Cornea et P Michael Conn. *Fluorescence microscopy : Super-resolution and other novel techniques*. Elsevier, 2014. (Cité en pages 235, 236 et 237.)
- [Cross 2005] RBM Cross, MM De Souza et EM Sankara Narayanan. *A low temperature combination method for the production of ZnO nanowires*. *Nanotechnology*, vol. 16, no. 10, page 2188, 2005. (Cité en page 20.)
- [CuChe 2009] Aurélien CuChe, Aurélien Drezet, Yannick Sonnefraud, Orestis Faklaris, François Treussart, Jean-François Roch et Serge Huant. *Near-field optical microscopy with a nanodiamond-based single-photon tip*. *Optics express*, vol. 17, no. 22, pages 19969–19980, 2009. (Cité en page 235.)
- [De Broglie 1924] Louis De Broglie. *Recherches sur la théorie des quanta*. PhD thesis, Migration-université en cours d’affectation, 1924. (Cité en page 7.)

- [De La Rie 1982a] E René De La Rie. *Fluorescence of paint and varnish layers (part 1)*. Studies in Conservation, vol. 27, no. 1, pages 1–7, 1982. (Cité en pages 39 et 40.)
- [De la Rie 1982b] E René De la Rie. *Fluorescence of paint and varnish layers (Part II)*. Studies in Conservation, vol. 27, no. 2, pages 65–69, 1982. (Cité en page 40.)
- [de la Rie 1982c] E René de la Rie. *Fluorescence of paint and varnish layers (Part III)*. Studies in Conservation, vol. 27, no. 3, pages 102–108, 1982. (Cité en page 40.)
- [Delalat 2015] Bahman Delalat, Vonda C Sheppard, Soraya Rasi Ghaemi, Shasha Rao, Clive A Prestidge, Gordon McPhee, Mary-Louise Rogers, Jacqueline F Donoghue, Vinochani Pillay, Terrance G Johnset al. *Targeted drug delivery using genetically engineered diatom biosilica*. Nature communications, vol. 6, 2015. (Cité en page 19.)
- [Delaney 2010] John K Delaney, Jason G Zeibel, Mathieu Thoury, Roy Littleton, Michael Palmer, Kathryn M Morales, E Rene De La Rie et Ann Hoenigswald. *Visible and infrared imaging spectroscopy of Picasso’s Harlequin Musician : mapping and identification of artist materials in situ*. Applied spectroscopy, vol. 64, no. 6, pages 584–594, 2010. (Cité en page 42.)
- [Dempsey 2011] Graham T Dempsey, Joshua C Vaughan, Kok Hao Chen, Mark Bates et Xiaowei Zhuang. *Evaluation of fluorophores for optimal performance in localization-based super-resolution imaging*. Nature methods, vol. 8, no. 12, pages 1027–1036, 2011. (Cité en page 236.)
- [Denk 1990] Winfried Denk, James H Strickler et Watt W Webb. *Two-photon laser scanning fluorescence microscopy*. Science, vol. 248, no. 4951, pages 73–76, 1990. (Cité en page 237.)
- [Deribere 1942] Maurice Deribere. *L’application des phénomènes de fluorescence à l’étude des pigments*. La chimie des peintures, vol. 5, pages 137–141, 1942. (Cité en page 37.)
- [Djurisi  2006] Aleksandra B Djurisi  et Yu Hang Leung. *Optical properties of ZnO nanostructures*. Small, vol. 2, no. 8-9, pages 944–61, Aug 2006. (Cité en pages 57, 58 et 140.)
- [Doriath 1994] Jean-Claude Doriath et Jacques Nouailles. *Fonderie de précision à modèle perdu. Application aux super-alliages*. Techniques de l’ingénieur. Matériaux métalliques, no. M755, pages M755–1, 1994. (Cité en page 62.)
- [Dumont 2009] M Dumont, N Zoeger, C Streli, P Wobrauschek, G Falkenberg, PM Sander et AR Pyzalla. *Synchrotron XRF analyses of element distribution in fossilized sauropod dinosaur bones*. Powder Diffraction, vol. 24, no. 02, pages 130–134, 2009. (Cité en page 69.)
- [Duvvury 1975] C Duvvury, DJ Kenway et FL Weichman. *Excitation characteristics of the IR luminescence in CU 2 O*. Journal of Luminescence, vol. 10, no. 6, pages 415–418, 1975. (Cité en pages 169, 181 et 191.)

Bibliographie

- [Ebert 2011] B Ebert, S MacMillan Armstrong, B Singer et N Grimaldi. *Analysis and conservation treatment of Vietnamese paintings*. In Preprints of the ICOM Committee for Conservation 16th Triennial Meeting, 2011. (Cité en page 122.)
- [Echard 2015] Jean-Philippe Echard, Mathieu Thoury, Barbara Berrie, Tatiana Séverin-Fabiani, Alessandra Vichi, Marie Didier, Matthieu Réfrégiers et Loic Bertrand. *Synchrotron DUV luminescence micro-imaging to identify and map historical organic coatings on wood*. *Analyst*, 2015. (Cité en pages 82 et 114.)
- [Eibner 1932] Alexander Eibner. *Zum gegenwärtigen Stand der naturwissenschaftlichen Bilduntersuchung*. *Angewandte Chemie*, vol. 45, no. 17, pages 301–307, 1932. (Cité en page 37.)
- [Eibner 1933] A Eibner. *Les rayons ultraviolets appliqués à l'examen des couleurs et des agglutinants*. *Mouseion*, pages 21–22, 1933. (Cité en page 37.)
- [Einstein 1905] Albert Einstein. *Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt*. *Annalen der Physik*, vol. 4, 1905. (Cité en page 7.)
- [Einstein 1917] Albert Einstein. *Zur quantentheorie der strahlung*. *Physikalische Zeitschrift*, vol. 18, pages 121–128, 1917. (Cité en page 8.)
- [Ellinger 1940] P Ellinger. *Fluorescence microscopy in biology*. *Biological Reviews*, vol. 15, no. 3, pages 323–347, 1940. (Cité en page 227.)
- [Erdogan 2011] Turan Erdogan. *Optical filters for wavelength selection in fluorescence instrumentation*. *Current Protocols in Cytometry*, pages 2–4, 2011. (Cité en pages 27 et 33.)
- [Falyouni 2009] Farid Falyouni, Lotfi Benmamas, Coumba Thiandoume, Julien Barjon, Alain Lussion, Pierre Galtier et Vincent Sallet. *Metal organic chemical vapor deposition growth and luminescence of ZnO micro-and nanowires*. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, vol. 27, no. 3, pages 1662–1666, 2009. (Cité en pages 66 et 140.)
- [Feller 1986] Robert L Feller. *Artist's pigments : a handbook of their history and characteristics*. vol. 1, volume 1. Cambridge University Press and National Gallery of Art, 1986. (Cité en pages 55 et 68.)
- [Fernández-Suárez 2008] Marta Fernández-Suárez et Alice Y Ting. *Fluorescent probes for super-resolution imaging in living cells*. *Nature Reviews Molecular Cell Biology*, vol. 9, no. 12, pages 929–943, 2008. (Cité en pages 235 et 236.)
- [Fischer 2006] Christian Fischer et Ioanna Kakoulli. *Multispectral and hyperspectral imaging technologies in conservation : current research and potential applications*. *Studies in Conservation*, vol. 51, no. Supplement-1, pages 3–16, 2006. (Cité en pages 1, 30 et 41.)

- [Foray 1985] Dominique Foray. *Innovation majeure et transformation des structures productives : Une étude de cas Le procédé de coulée en moule plein en fonderie*. Revue économique, pages 1081–1116, 1985. (Cité en page 62.)
- [Fortunato 2005] Elvira MC Fortunato, Pedro MC Barquinha, ACMBG Pimentel, Alexandra MF Gonçalves, António JS Marques, Luís MN Pereira et Rodrigo FP Martins. *Fully transparent ZnO thin-film transistor produced at room temperature*. Advanced Materials, vol. 17, no. 5, pages 590–594, 2005. (Cité en page 140.)
- [Fossum 1997] Eric R Fossum *et al.* *CMOS image sensors : electronic camera-on-a-chip*. IEEE transactions on electron devices, vol. 44, no. 10, pages 1689–1698, 1997. (Cité en page 30.)
- [Fukumi 1999] Kohei Fukumi, Akiyoshi Chayahara, Kenji Ohora, Naoyuki Kitamura, Yuji Horino, Kanenaga Fujii, Masaki Makihara, Junji Hayakaya et Nobuhito Ohno. *Photoluminescence of Cu+-doped silica glass prepared by MeV ion implantation*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms, vol. 149, no. 1, pages 77–80, 1999. (Cité en page 169.)
- [Gaffiot 1951] Félix Gaffiot. *Dictionnaire Latin-Française*. DIÁLOGOS, vol. 25, page 00, 1951. (Cité en page 36.)
- [Gaft 2005] Michael Gaft, Renata Reisfeld et Gérard Panczer. *Modern luminescence spectroscopy of minerals and materials*. Springer Science & Business Media, 2005. (Cité en page 6.)
- [Gargas 2009] Daniel J Gargas, Maria Eugenia Toimil-Molares et Peidong Yang. *Imaging single ZnO vertical nanowire laser cavities using UV-laser scanning confocal microscopy*. Journal of the American Chemical Society, vol. 131, no. 6, pages 2125–2127, 2009. (Cité en pages 140 et 241.)
- [Gat 2000] Nahum Gat. *Imaging spectroscopy using tunable filters : a review*. In AeroSense 2000, pages 50–64. International Society for Optics and Photonics, 2000. (Cité en page 28.)
- [Gerritsen 1994] Hans C Gerritsen, CJR Van der Oord, Yehudi K Levine, Ian H Munro, Gareth R Jones, DA Shaw et Fokko F Rommerts. *Fluorescence imaging and time-resolved spectroscopy of steroid using confocal synchrotron radiation microscopy*. In OE/LASE'94, pages 238–242. International Society for Optics and Photonics, 1994. (Cité en page 46.)
- [Gest 2004] Howard Gest. *The discovery of microorganisms by Robert Hooke and Antoni Van Leeuwenhoek, fellows of the Royal Society*. Notes and Records of the Royal Society, vol. 58, no. 2, pages 187–201, 2004. (Cité en page 227.)
- [Gettens 1961] R. J. Gettens. *Mineral Alteration Products of Ancient Metal Objects*. Studies in Conservation, vol. 6, no. 4, pages 125–126, 1961. (Cité en page 65.)
- [Giuliani 2009] Alexandre Giuliani, Frederic Jamme, Valerie Rouam, Frank Wien, J-L Giorgetta, Bruno Lagarde, Oleg Chubar, Stephane Bac, Isabelle Yao,

Bibliographie

- Solene Reyet *et al.* *DISCO : a low-energy multipurpose beamline at synchrotron SOLEIL*. *Journal of synchrotron radiation*, vol. 16, no. 6, pages 835–841, 2009. (Cité en page 97.)
- [Goldberger 2006] Joshua Goldberger, Rong Fan et Peidong Yang. *Inorganic nanotubes : a novel platform for nanofluidics*. *Accounts of chemical research*, vol. 39, no. 4, pages 239–248, 2006. (Cité en page 210.)
- [Gomi 2003] Manabu Gomi, Naoko Oohira, Kenichi Ozaki et Mikio Koyano. *Photoluminescent and structural properties of precipitated ZnO fine particles*. *Japanese journal of applied physics*, vol. 42, no. 2R, page 481, 2003. (Cité en pages 19 et 140.)
- [Goren 2008] Yuval Goren. *The location of specialized copper production by the lost wax technique in the Chalcolithic southern Levant*. *Geoarchaeology*, vol. 23, no. 3, pages 374–397, 2008. (Cité en page 210.)
- [Gould 2008] Travis J Gould et Samuel T Hess. *Nanoscale biological fluorescence imaging : Breaking the diffraction barrier*. *Methods in cell biology*, vol. 89, pages 329–358, 2008. (Cité en page 236.)
- [Gu 2003] Feng Gu, Shu Fen Wang, Chun Feng Song, Meng Kai L , Yong Xin Qi, Guang Jun Zhou, Dong Xu et Duo Rong Yuan. *Synthesis and luminescence properties of SnO 2 nanoparticles*. *Chemical Physics Letters*, vol. 372, no. 3, pages 451–454, 2003. (Cité en page 169.)
- [Gucsik 2009] Arnold Gucsik. *Cathodoluminescence and its application in the planetary sciences*. Springer, 2009. (Cité en page 141.)
- [Gueriau 2013] Pierre Gueriau, Cristian Mocuta, Didier B Dutheil, Serge X Cohen, Dominique Thiaud re, Sylvain Charbonnier, Ga l Clément et Lo c Bertrand. *TRACE ELEMENTAL IMAGING OF RARE EARTH ELEMENTS DISCRIMINATES TISSUES AT MICROSCALE IN FLAT FOSSILS*. Poster, 2013. (Cité en pages 224 et 249.)
- [Gupta 2009] Neelam Gupta. *Biosensors Technologies : Acousto-Optic Tunable Filter-Based Hyperspectral and Polarization Imagers for Fluorescence and Spectroscopic Imaging*. In *Biosensors and Biodetection*, pages 293–305. Springer, 2009. (Cité en page 28.)
- [Gustafsson 2000] Mats GL Gustafsson. *Surpassing the lateral resolution limit by a factor of two using structured illumination microscopy*. *Journal of microscopy*, vol. 198, no. 2, pages 82–87, 2000. (Cité en pages 237 et 238.)
- [Hain 2007] Rainer Hain, Christian J K hler et Cam Tropea. *Comparison of CCD, CMOS and intensified cameras*. *Experiments in Fluids*, vol. 42, no. 3, pages 403–411, 2007. (Cité en page 30.)
- [Hamamatsu Photonics] Hamamatsu Photonics. (Cité en page 32.)
- [Haneche 2011] Nadia Haneche. *Etudes optiques de ZnO et des solutions solides Zn [1-x] Mg x O et Zn [1-x] Cd x O : conception de nanostructures et dopage de type p*. PhD thesis, Versailles-St Quentin en Yvelines, 2011. (Cité en page 16.)

- [Hardeberg 1999] Jon Y Hardeberg, Francis JM Schmitt et Hans Brettel. *Multispectral image capture using a tunable filter*. In *Electronic Imaging*, pages 77–88. International Society for Optics and Photonics, 1999. (Cité en pages 26 et 29.)
- [Harvey 1957] Edmund Newton Harvey. *A history of luminescence from the earliest times until 1900*, volume 44. American Philosophical Society, 1957. (Cité en pages 5 et 6.)
- [Hauptmann 2007] Andreas Hauptmann. *Problems and Methods of Archaeometallurgy*. In *The Archaeometallurgy of Copper*, chapitre 2, pages 7–38. Springer Berlin Heidelberg, 2007. (Cité en page 64.)
- [Hauptmann 2014] Andreas Hauptmann. *The investigation of archaeometallurgical slag*. In *Archaeometallurgy in Global Perspective*, pages 91–105. Springer, 2014. (Cité en page 64.)
- [Heffelfinger 1997] David M Heffelfinger et Franklin R Witney. *Tunable excitation and/or tunable emission fluorescence imaging*, Janvier 7 1997. US Patent 5,591,981. (Cité en page 75.)
- [Hell 2007] Stefan W Hell. *Far-field optical nanoscopy*. *science*, vol. 316, no. 5828, pages 1153–1158, 2007. (Cité en page 236.)
- [Hell 2009] Stefan W Hell. *Microscopy and its focal switch*. *Nature methods*, vol. 6, no. 1, pages 24–32, 2009. (Cité en page 236.)
- [Helmholtz 1876] H Helmholtz et H Fripp. *On the Limits of the Optical Capacity of the Microscope*. *The Monthly microscopical journal*, vol. 16, no. 1, pages 15–39, 1876. (Cité en page 232.)
- [Heo 2004] Young Woo Heo, DP Norton, LC Tien, Y Kwon, BS Kang, F Ren, SJ Pearton et JR LaRoche. *ZnO nanowire growth and devices*. *Materials Science and Engineering : R : Reports*, vol. 47, no. 1, pages 1–47, 2004. (Cité en page 140.)
- [Heo 2005] YW Heo, DP Norton et SJ Pearton. *Origin of green luminescence in ZnO thin film grown by molecular-beam epitaxy*. *Journal of applied physics*, vol. 98, no. 7, page 073502, 2005. (Cité en page 57.)
- [Herschel 1845] John Frederick William Herschel. *On a Case of Superficial Colour Presented by a Homogeneous Liquid Internally Colourless*. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, pages 143–145, 1845. (Cité en page 6.)
- [Hoffmann 2007] Armin Hoffmann, Avinash Kane, Daniel Nettels, David E Hertzog, Peter Baumgärtel, Jan Lengefeld, Gerd Reichardt, David A Horsley, Robert Seckler, Olgica Bakajin et al. *Mapping protein collapse with single-molecule fluorescence and kinetic synchrotron radiation circular dichroism spectroscopy*. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 104, no. 1, pages 105–110, 2007. (Cité en page 46.)

Bibliographie

- [Hopkinson 2004] Gordon R Hopkinson, Teresa M Goodman et Stuart R Prince. A guide to the use and calibration of detector array equipment, volume 142. SPIE Press, 2004. (Cité en pages 30 et 31.)
- [Hours-Miédan 1957] Magdeleine Hours-Miédan. A la découverte de la peinture par les méthodes physiques. Arts et métiers graphiques, 1957. (Cité en pages 37 et 39.)
- [Huang 2001] M H Huang, S Mao, H Feick, H Yan, Y Wu, H Kind, E Weber, R Russo et P Yang. *Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers*. Science, vol. 292, no. 5523, pages 1897–9, Jun 2001. (Cité en pages 140 et 144.)
- [Huang 2008] Bo Huang, Wenqin Wang, Mark Bates et Xiaowei Zhuang. *Three-dimensional super-resolution imaging by stochastic optical reconstruction microscopy*. Science, vol. 319, no. 5864, pages 810–813, 2008. (Cité en page 236.)
- [Huang 2009] Bo Huang, Mark Bates et Xiaowei Zhuang. *Super resolution fluorescence microscopy*. Annual review of biochemistry, vol. 78, page 993, 2009. (Cité en page 237.)
- [ISO 2007] *ISO 21348- Space environment (natural and artificial) – Process for determining solar irradiances*. Iso 21348 :2007 (e), International Organization for Standardization, 2007. (Cité en page 22.)
- [Ito 1997] Takayuki Ito et Taizo Masumi. *Detailed examination of relaxation processes of excitons in photoluminescence spectra of Cu 2 O*. Journal of the Physical Society of Japan, vol. 66, no. 7, pages 2185–2193, 1997. (Cité en pages 181, 190 et 191.)
- [Jablonski 1933] A Jablonski. *Efficiency of Anti-Stokes Fluorescence in Dyes*. Nature, vol. 131, no. 363, page 869, 1933. (Cité en page 8.)
- [Jameson 2014] David M Jameson. Introduction to fluorescence. Taylor & Francis, 2014. (Cité en pages 6 et 27.)
- [Jamme 2010] Frederic Jamme, Sandrine Villette, Alexandre Giuliani, Valerie Rouam, Frank Wien, Bruno Lagarde et Matthieu Réfrégiers. *Synchrotron UV fluorescence microscopy uncovers new probes in cells and tissues*. Microscopy and microanalysis, vol. 16, no. 05, pages 507–514, 2010. (Cité en page 46.)
- [Jamme 2013] Frédéric Jamme, Slavka Kascakova, Sandrine Villette, Fatma Al-louche, Stéphane Pallu, Valérie Rouam et Matthieu Réfrégiers. *Deep UV autofluorescence microscopy for cell biology and tissue histology*. Biology of the Cell, vol. 105, no. 7, pages 277–288, 2013. (Cité en pages 46 et 48.)
- [Jamme 2014] Frédéric Jamme, Deborah Bourquin, Georges Tawil, Anders Viksø-Nielsen, A Buléon et Matthieu Réfrégiers. *3D Imaging of Enzymes Working in Situ*. Analytical chemistry, vol. 86, no. 11, pages 5265–5270, 2014. (Cité en page 46.)

- [Janotti 2009] Anderson Janotti et Chris G Van de Walle. *Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor*. Reports on Progress in Physics, vol. 72, no. 12, page 126501, 2009. (Cité en page 57.)
- [Jarrige 1995] Catherine Jarrige, Jean-Francois Jarrige, Richard H. Meadow et Gonzague Quivron. Mehrgarh : Field reports 1974-1985. from neolithic times to the indus civilization. Karachi : The Department of Culture and Tourism, Government of Sindh, 1995. (Cité en page 60.)
- [Jarrige 2008] Jean-François Jarrige. *L'origine des cités de l'Indus à la lumière des fouilles de Mehrgarh et de Nausharo au Pakistan*. In Villes, villages, campagnes de l'Age du Bronze. Errance, 2008. (Cité en pages 59 et 60.)
- [Jeong 2006] Jin Jeong, Seung Pyung Choi, Kwang Joon Hong, Jin Seong Park et Ho Jun Song. *Structural and optical properties of SnO₂ thin films deposited by using CVD techniques*. 2006. (Cité en page 169.)
- [Jerri 1977] Abdul J Jerri. *The Shannon sampling theorem—Its various extensions and applications : A tutorial review*. Proceedings of the IEEE, vol. 65, no. 11, pages 1565–1596, 1977. (Cité en page 26.)
- [Johnson 2001] Justin C Johnson, Haoquan Yan, Richard D Schaller, Louis H Haber, Richard J Saykally et Peidong Yang. *Single nanowire lasers*. The Journal of Physical Chemistry B, vol. 105, no. 46, pages 11387–11390, 2001. (Cité en page 144.)
- [Johnson 2003] Justin C Johnson, Haoquan Yan, Peidong Yang et Richard J Saykally. *Optical cavity effects in ZnO nanowire lasers and waveguides*. The Journal of Physical Chemistry B, vol. 107, no. 34, pages 8816–8828, 2003. (Cité en pages 140 et 144.)
- [Kaščáková 2012] Slávka Kaščáková, Laure Maigre, Jacqueline Chevalier, Matthieu Réfrégiers, Jean-Marie Pagès et MA Webber. *Antibiotic transport in resistant bacteria : synchrotron UV fluorescence microscopy to determine antibiotic accumulation with single cell resolution*. PloS one, vol. 7, no. 6, pages e38624–e38624, 2012. (Cité en page 19.)
- [Kashiwaba 2002] Y Kashiwaba, K Haga, H Watanabe, BP Zhang, Y Segawa et K Wakatsuki. *Structures and photoluminescence properties of ZnO films epitaxially grown by atmospheric pressure MOCVD*. physica status solidi (b), vol. 229, no. 2, pages 921–924, 2002. (Cité en pages 19 et 140.)
- [Kasten 1989] FH Kasten, E Kohen et JG Hirshberg. *Cell Structure and Function by Microspectrofluorometry, The Origins of Modern Fluorescence Microscopy and Fluorescent Probes*, 1989. (Cité en pages 18 et 227.)
- [Kaye 2015] TG Kaye, AR Falk, M Pittman, PC Sereno, LD Martin, DA Burnham, E Gong, X Xu et Y Wang. *Laser-stimulated fluorescence in paleontology*. PloS one, vol. 10, no. 5, pages e0125923–e0125923, 2015. (Cité en page 43.)
- [Keck 1969] Sheldon Keck. *Radiation and optical techniques in the visual examination of paintings*. Applied optics, vol. 8, no. 1, pages 41–48, 1969. (Cité en page 38.)

Bibliographie

- [Klingshirn 2012] Claus F Klingshirn. *Semiconductor optics*. Springer Science & Business Media, 2012. (Cité en pages 11, 12 et 15.)
- [Kühn 1986] Hermann Kühn. *Zinc white*. In *Artists' pigments; A handbook of their history and characteristics*, volume 1, pages 169–186. National Gallery of Art, 1986. (Cité en page 55.)
- [Lakowicz 2007] Joseph R Lakowicz. *Principles of fluorescence spectroscopy*. Springer Science & Business Media, 2007. (Cité en pages 6, 8, 10, 16 et 17.)
- [Larson 1991] Londa J Larson, Kyeong-Sook Kim Shin et Jeffrey I Zink. *Photoluminescence spectroscopy of natural resins and organic binding media of paintings*. *Journal of the American institute for Conservation*, vol. 30, no. 1, pages 89–104, 1991. (Cité en page 41.)
- [Law 2005] Matt Law, Lori E Greene, Justin C Johnson, Richard Saykally et Peidong Yang. *Nanowire dye-sensitized solar cells*. *Nat Mater*, vol. 4, no. 6, pages 455–9, Jun 2005. (Cité en page 140.)
- [Leroi-Gourhan 1965] André Leroi-Gourhan. *Le geste et la parole*. Vol. II, La mémoire et les rythme, Paris : Albin Michel, 1965. (Cité en page 36.)
- [Lesoult 1986] Gérard Lesoult. *Cristallisation et microstructures*. *Solidification, Techniques de l'ingénieur, M*, vol. 58, pages 1–28, 1986. (Cité en page 70.)
- [Lévy 1995] Francis Lévy. *Physique et technologie des semiconducteurs*, volume 18. PPUR presses polytechniques, 1995. (Cité en page 12.)
- [Li 2004] D Li, YH Leung, AB Djurišić, ZT Liu, MH Xie, SL Shi, SJ Xu et WK Chan. *Different origins of visible luminescence in ZnO nanostructures fabricated by the chemical and evaporation methods*. *Applied Physics Letters*, vol. 85, no. 9, pages 1601–1603, 2004. (Cité en pages 19 et 140.)
- [Li 2006] Flora Li et Arokia Nathan. *Ccd image sensors in deep-ultraviolet : degradation behavior and damage mechanisms*. Springer Science & Business Media, 2006. (Cité en pages 30 et 31.)
- [Li 2013] Junqiang Li, Zenxia Mei, Daqian Ye, Huili Liang, Lishu Liu, Yaoping Liu, Augustinas Galeckas, Andrej Yu Kuznetsov et Xiaolong Du. *Engineering of optically defect free Cu₂O enabling exciton luminescence at room temperature*. *Optical Materials Express*, vol. 3, no. 12, pages 2072–2077, 2013. (Cité en page 179.)
- [Li 2014] Junqiang Li, Zengxia Mei, Lishu Liu, Huili Liang, Alexander Azarov, Andrej Kuznetsov, Yaoping Liu, Ailing Ji, Qingbo Meng et Xiaolong Du. *Probing Defects in Nitrogen-Doped Cu₂O*. *Scientific reports*, vol. 4, 2014. (Cité en pages 65 et 66.)
- [Liang 2012] Haida Liang. *Advances in multispectral and hyperspectral imaging for archaeology and art conservation*. *Applied Physics A*, vol. 106, no. 2, pages 309–323, 2012. (Cité en page 28.)
- [Lide 2004] David R Lide. *Crc handbook of chemistry and physics*. CRC press, 2004. (Cité en page 254.)

- [Lim 2009] Sung K Lim, Megan Brewster, Fang Qian, Yat Li, Charles M Lieber et Silvija Gradecak. *Direct Correlation between Structural and Optical Properties of III- V Nitride Nanowire Heterostructures with Nanoscale Resolution*. Nano letters, vol. 9, no. 11, pages 3940–3944, 2009. (Cité en page 141.)
- [Liu 2012] Jinzhang Liu, Nunzio Motta et Soonil Lee. *Ultraviolet photodetection of flexible ZnO nanowire sheets in polydimethylsiloxane polymer*. Beilstein journal of nanotechnology, vol. 3, no. 1, pages 353–359, 2012. (Cité en page 132.)
- [Liu 2013] Xinfeng Liu, Qing Zhang, Qihua Xiong et Tze Chien Sum. *Tailoring the lasing modes in semiconductor nanowire cavities using intrinsic self-absorption*. Nano letters, vol. 13, no. 3, pages 1080–1085, 2013. (Cité en page 144.)
- [Lognoli 2003] D Lognoli, G Cecchi, I Mochi, L Pantani, V Raimondi, R Chiari, Thomas Johansson, Petter Weibring, Hans Edner et Sune Svanberg. *Fluorescence lidar imaging of the cathedral and baptistery of Parma*. Applied Physics B, vol. 76, no. 4, pages 457–465, 2003. (Cité en page 42.)
- [Long 2002] JP Long, S Varadaraajan, J Matthews et JF Schetzina. *UV detectors and focal plane array imagers based on AlGaIn pin photodiodes*. Optoelectronics Review, no. 4, pages 251–260, 2002. (Cité en page 30.)
- [Lou 2008] Xiong Wen David Lou, Lynden A Archer et Zichao Yang. *Hollow Micro-/Nanostructures : Synthesis and Applications*. Advanced Materials, vol. 20, no. 21, pages 3987–4019, 2008. (Cité en page 210.)
- [Lucey 1972] VF Lucey. *Developments leading to the present understanding of the mechanism of pitting corrosion of copper*. British Corrosion Journal, vol. 7, no. 1, pages 36–41, 1972. (Cité en pages 200 et 201.)
- [Lyon 1934] R Arcadius Lyon. *Ultra-violet rays as aids to restorers*. Technical studies, 1934. (Cité en page 37.)
- [Magnin 1998] P. Magnin et W. Kurz. *Solidification of Eutectics*. In D. M. Stefanescu, éditeur, Casting, volume 15. ASM International, 1998. (Cité en page 71.)
- [Magrini 2013] Donata Magrini, Susanna Bracci et Irina Crina Anca Sandu. *Fluorescence of Organic Binders in Painting Cross-sections*. Procedia Chemistry, vol. 8, pages 194–201, 2013. (Cité en pages 42, 43 et 77.)
- [Malerba 2011] Claudia Malerba, Francesco Biccari, Cristy Leonor Azanza Ricardo, Mirco D’Incau, Paolo Scardi et Alberto Mittiga. *Absorption coefficient of bulk and thin film Cu₂O*. Solar energy materials and solar cells, vol. 95, no. 10, pages 2848–2854, 2011. (Cité en pages 176 et 198.)
- [Marotel 2011] Pascal Marotel. *Spectroscopie optique de l’oxyde de zinc*. PhD thesis, Université de Grenoble, 2011. (Cité en page 57.)
- [Masters 2010] Barry R Masters. *The development of fluorescence microscopy*. Encyclopedia of Life Sciences, 2010. (Cité en page 18.)

Bibliographie

- [Matsuda 2002] K Matsuda, T Saiki, S Nomura, M Mihara et Y Aoyagi. *Near-field photoluminescence imaging of single semiconductor quantum constituents with a spatial resolution of 30 nm*. Applied physics letters, vol. 81, no. 12, pages 2291–2293, 2002. (Cité en pages 140 et 235.)
- [Matteini 2009] Paolo Matteini, Mara Camaiti, Giovanni Agati, Maria-Antonietta Baldo, Stefania Muto et Mauro Matteini. *Discrimination of painting binders subjected to photo-ageing by using microspectrofluorometry coupled with deconvolution analysis*. Journal of Cultural Heritage, vol. 10, no. 2, pages 198–205, 2009. (Cité en pages 41 et 71.)
- [McShane 2009] Colleen M McShane et Kyoung-Shin Choi. *Photocurrent enhancement of n-type Cu₂O electrodes achieved by controlling dendritic branching growth*. Journal of the American Chemical Society, vol. 131, no. 7, pages 2561–2569, 2009. (Cité en page 65.)
- [Melo 2009] Maria J Melo et Ana Claro. *Bright Light : Microspectrofluorimetry for the Characterization of Lake Pigments and Dyes in Works of Art*. Accounts of Chemical Research, vol. 43, no. 6, pages 857–866, 2009. (Cité en page 41.)
- [Meyzonnette 2001] Jean-Louis Meyzonnette et Thierry Lépine. Bases de radiométrie optique. Cepaduès, 2001. (Cité en page 31.)
- [Miliani 2008] C Miliani, A Sgamellotti, K Kahrim, B. G. Brunetti, A Aldrovandi, M. R. van Bommel, K. J. van den Berg et H Janssen. *MOLAB, a mobile facility suitable for non-invasive in situ investigations of early and contemporary paintings : case study - Victory Boogie Woogie (1942-1944) by Piet Mondrian*. ICOM Committee for conservation, 2008. (Cité en pages 41 et 55.)
- [Mille 2001] Benoit Mille, D Bourgarit et R Besenval. *Metallurgical study of the “Leopards Weight” from Shahi-Tump (Pakistan)*. South Asian Archaeology, pages 237–244, 2001. (Cité en page 208.)
- [Misra 2009] P Misra, TK Sharma et LM Kukreja. *Temperature dependent photoluminescence processes in ZnO thin films grown on sapphire by pulsed laser deposition*. Current Applied Physics, vol. 9, no. 1, pages 179–183, 2009. (Cité en page 16.)
- [Mitra 2007] A Mitra, FO Lucas, L O’Reilly, PJ McNally, S Daniels et Gomathi Natarajan. *Towards the fabrication of a UV light source based on CuCl thin films*. Journal of Materials Science : Materials in Electronics, vol. 18, no. 1, pages 21–23, 2007. (Cité en page 199.)
- [Miyoshi 1982] Tadaki Miyoshi, Motoji Ikeya, Shuichi Kinoshita et Takashi Kushida. *Laser-induced fluorescence of oil colours and its application to the identification of pigments in oil paintings*. Jpn. J. Appl. Phys, vol. 21, no. 7, pages 1032–1036, 1982. (Cité en pages 40 et 41.)
- [Miyoshi 1990] T Miyoshi. *Fluorescence from resins for oil painting under N_2 laser excitation*. Japanese journal of applied physics, vol. 29, no. 9, pages 1727–1728, 1990. (Cité en page 43.)

- [Moorey 1985] Peter Roger Stuart Moorey, editeur. *Materials and manufacture in ancient mesopotamia : the evidence of archaeology and art : metals and metalwork, glazed materials and glass*, volume 237. British Archaeological Reports International, Oxford, 1985. (Cité en page 210.)
- [Morkoç 2008] Hadis Morkoç et Ümit Özgür. *Zinc oxide : fundamentals, materials and device technology*. John Wiley & Sons, 2008. (Cité en page 57.)
- [Moulherat 2002] Christophe Moulherat, Margareta Tengberg, Jéerôme-F Haquet et Benoît Mille. *First evidence of cotton at Neolithic Mehrgarh, Pakistan : analysis of mineralized fibres from a copper bead*. *Journal of Archaeological Science*, vol. 29, no. 12, pages 1393–1401, 2002. (Cité en page 59.)
- [Mugwang'a 2012] FK Mugwang'a, PK Karimi, WK Njoroge, O Omayio et SM Waita. *Optical characterization of copper oxide thin films prepared by reactive dc magnetron sputtering for solar cell applications*. *International Journal of Advanced Renewable Energy Researches (IJARER)*, vol. 1, no. 8, 2012. (Cité en page 160.)
- [Muir 2011] K Muir, G Gautier, F Casadio, A Vila et J Bridgland. *Interdisciplinary investigation of early house paints : Picasso, Picabia and their "Ripolin" paintings*. In ICOM Committee for Conservation preprints (CD-ROM), 16th Triennial Meeting Lisbon. Lisbon : Critério-Artes Graficas, Lda, volume 10, 2011. (Cité en page 55.)
- [Nagano 1994] Takashi Nagano, Keiji Shimizu, Kazuo Kajitani et Masaaki Iwase. *Reflected fluorescence microscope*, Décembre 6 1994. US Patent 5,371,624. (Cité en page 21.)
- [Nagasekhar 2010] AV Nagasekhar, CH Cáceres et C Kong. *3D characterization of intermetallics in a high pressure die cast Mg alloy using focused ion beam tomography*. *Materials Characterization*, vol. 61, no. 11, pages 1035–1042, 2010. (Cité en page 199.)
- [Nehru 2012] LC Nehru, V Swaminathan et C Sanjeeviraja. *Photoluminescence studies on nanocrystalline tin oxide powder for optoelectronic devices*. *American Journal of Materials Science*, vol. 2, no. 2, pages 6–10, 2012. (Cité en pages 169 et 179.)
- [Neumann 1984] JP Neumann, T Zhong et YA Chang. *The Cu- O (Copper-Oxygen) system*. *Journal of Phase Equilibria*, vol. 5, no. 2, pages 136–140, 1984. (Cité en pages 205 et 251.)
- [Nevin 2007] Austin Nevin, Daniela Comelli, Gianluca Valentini, Demetrios Anglos, Aviva Burnstock, Sharon Cather et Rinaldo Cubeddu. *Time-resolved fluorescence spectroscopy and imaging of proteinaceous binders used in paintings*. *Analytical and bioanalytical chemistry*, vol. 388, no. 8, pages 1897–1905, 2007. (Cité en page 41.)
- [Nevin 2014] Austin Nevin, Anna Cesaratto, Sara Bellei, Cosimo D'Andrea, Lucia Toniolo, Gianluca Valentini et Daniela Comelli. *Time-Resolved Photoluminescence Spectroscopy and Imaging : New Approaches to the Analysis of*

Bibliographie

- Cultural Heritage and Its Degradation*. Sensors, vol. 14, no. 4, pages 6338–6355, 2014. (Cité en pages 42 et 43.)
- [Nikzad 2011] Shouleh Nikzad, Michael E Hoenk, Frank Greer, Todd Jones, Blake Jacquot, Steve Monacos, J Blacksberg, Erika Hamden, David Schiminovich, Chris Martin et al. *Silicon detector arrays with absolute quantum efficiency over 50% in the far ultraviolet for single photon counting applications*. arXiv preprint arXiv :1102.2244, 2011. (Cité en page 30.)
- [Northover 2014] SM Northover et JP Northover. *Microstructures of ancient and modern cast silver–copper alloys*. Materials Characterization, vol. 90, pages 173–184, 2014. (Cité en page 69.)
- [Oh 2007] Young Mu Oh, Kyung Moon Lee, Kyung Ho Park, Yongsun Kim, YH Ahn, Ji-Yong Park et Soonil Lee. *Correlating luminescence from individual ZnO nanostructures with electronic transport characteristics*. Nano Letters, vol. 7, no. 12, pages 3681–3685, 2007. (Cité en page 141.)
- [Oheim 2006] Martin Oheim, Darren J Michael, Matthias Geisbauer, Dorte Madsen et Robert H Chow. *Principles of two-photon excitation fluorescence microscopy and other nonlinear imaging approaches*. Advanced drug delivery reviews, vol. 58, no. 7, pages 788–808, 2006. (Cité en pages 237 et 238.)
- [Ojima 2001] Noriyuki Ojima, Kenichi Sakai, Koichi Matsuo, Takashi Matsui, Tomoyuki Fukazawa, Hirofumi Namatame, Masaki Taniguchi et Kunihiro Gekko. *Vacuum-Ultraviolet Circular Dichroism Spectrophotometer Using Synchrotron Radiation : Optical System and On-line Performance*. Chemistry Letters, no. 6, pages 522–523, 2001. (Cité en page 46.)
- [Olympus Microscopy Center] Olympus Microscopy Center. *Olympus BX51 Fluorescence Microscope Cutaway Diagram*. (Cité en page 28.)
- [Osmond 2012] Gillian Osmond. *Zinc white : a review of zinc oxide pigment properties and implications for stability in oil-based paintings*. AICCM Bulletin, vol. 33, no. 1, pages 20–29, 2012. (Cité en pages 55 et 57.)
- [Pankove 2012] Jacques I Pankove. Optical processes in semiconductors. Courier Corporation, 2012. (Cité en pages 12 et 15.)
- [Pelagotti 2006] A Pelagotti, L Pezzati, A Piva et A Del Mastio. *Multispectral UV fluorescence analysis of painted surfaces*. In Proceedings of 14th European Signal Processing Conference (EUSIPCO’06), 2006. (Cité en pages 1, 43 et 77.)
- [Pelagotti 2008] Anna Pelagotti, Andrea Del Mastio, Alessia De Rosa et Alessandro Piva. *Multispectral imaging of paintings*. Signal Processing Magazine, IEEE, vol. 25, no. 4, pages 27–36, 2008. (Cité en page 42.)
- [Pelant 2012] Ivan Pelant et Jan Valenta. Luminescence spectroscopy of semiconductors. Oxford University Press, 2012. (Cité en pages 12, 15, 16, 17 et 65.)
- [Petty 2007] Howard R Petty. *Fluorescence microscopy : established and emerging methods, experimental strategies, and applications in immunology*. Micro-

- scopy research and technique, vol. 70, no. 8, pages 687–709, 2007. (Cité en page 26.)
- [Phillips 2004] Matthew R Phillips, O Gelhausen et EM Goldys. *Cathodoluminescence properties of zinc oxide nanoparticles*. *physica status solidi (a)*, vol. 201, no. 2, pages 229–234, 2004. (Cité en page 141.)
- [Piccione 2010] Brian Piccione, Lambert K van Vugt et Ritesh Agarwal. *Propagation loss spectroscopy on single nanowire active waveguides*. *Nano letters*, vol. 10, no. 6, pages 2251–2256, 2010. (Cité en page 144.)
- [Potter 1996] Steve M Potter. *Vital imaging : two photons are better than one*. *Current Biology*, vol. 6, no. 12, pages 1595–1598, 1996. (Cité en page 237.)
- [Potts 2012] Daniel T Potts. *A companion to the archaeology of the ancient near east*. John Wiley & Sons, 2012. (Cité en page 64.)
- [Pourbaix 1973] Marcel Pourbaix. *Lectures on electrochemical corrosion*. Plenum Press, 1973. (Cité en pages 201 et 253.)
- [Preibisch 2009] Stephan Preibisch, Stephan Saalfeld et Pavel Tomancak. *Globally optimal stitching of tiled 3D microscopic image acquisitions*. *Bioinformatics*, vol. 25, no. 11, pages 1463–1465, 2009. (Cité en pages 117 et 142.)
- [Princeton Instruments] Princeton Instruments. *Quantum Efficiency*. (Cité en page 30.)
- [Quaranta 2002] A Quaranta, A Vomiero, S Carturan, G Maggioni et G Della Mea. *Polymer film degradation under ion irradiation studied by ion beam induced luminescence (IBIL) and optical analyses*. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 191, no. 1, pages 680–684, 2002. (Cité en page 77.)
- [Quaranta 2007] A Quaranta, J Salomon, JC Dran, M Tonezzer et G Della Mea. *Ion beam induced luminescence analysis of painting pigments*. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 254, no. 2, pages 289–294, 2007. (Cité en page 77.)
- [Radivojević 2010] Miljana Radivojević, Thilo Rehren, Ernst Pernicka, Dušan Šljivar, Michael Brauns et Dušan Borić. *On the origins of extractive metallurgy : new evidence from Europe*. *Journal of Archaeological Science*, vol. 37, no. 11, pages 2775–2787, 2010. (Cité en pages 64 et 68.)
- [Radley 1939] Jack Augustus Radley, Julius Grant et al. *Fluorescence analysis in ultra-violet light*. *Fluorescence Analysis in Ultra-Violet light.*, no. 3rd Edn., 1939. (Cité en page 37.)
- [Raumes 1905] Eines Raumes. *Un point de vue heuristique concernant la production et la transformation de la lumière*. *Annalen der Physik*, vol. 17, pages 132–148, 1905. (Cité en page 7.)
- [Rayleigh 1896] Lord Rayleigh. *XV. On the theory of optical images, with special reference to the microscope*. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophi-

Bibliographie

- cal Magazine and Journal of Science, vol. 42, no. 255, pages 167–195, 1896. (Cité en page 232.)
- [Reichman 2000] Jay Reichman. Handbook of optical filters for fluorescence microscopy. Chroma Technology Corporation, 2000. (Cité en pages 27 et 28.)
- [Resch-Genger 2005] U Resch-Genger, K Hoffmann, W Nietfeld, A Engel, Jet al Neukammer, R Nitschke, B Ebert et R Macdonald. *How to improve quality assurance in fluorometry : fluorescence-inherent sources of error and suited fluorescence standards*. Journal of fluorescence, vol. 15, no. 3, pages 337–362, 2005. (Cité en page 81.)
- [Resch-Genger 2008] Ute Resch-Genger, Markus Grabolle, Sara Cavaliere-Jaricot, Roland Nitschke et Thomas Nann. *Quantum dots versus organic dyes as fluorescent labels*. Nature methods, vol. 5, no. 9, pages 763–775, 2008. (Cité en page 46.)
- [Robbiola 1998] L Robbiola, J-M Blengino et C Fiaud. *Morphology and mechanisms of formation of natural patinas on archaeological Cu–Sn alloys*. Corrosion Science, vol. 40, no. 12, pages 2083–2111, 1998. (Cité en page 68.)
- [Robbiola 2006] Luc Robbiola et Richard Portier. *A global approach to the authentication of ancient bronzes based on the characterization of the alloy–patina–environment system*. Journal of Cultural Heritage, vol. 7, no. 1, pages 1–12, 2006. (Cité en page 201.)
- [Roblin 1999] Gérard Roblin. *Microscopie optique*. Encyclopédie des Techniques de l'Ingénieur, vol. 6712, 1999. (Cité en page 241.)
- [Rogalski 2004] A Rogalski. *Optical detectors for focal plane arrays*. Optoelectronics review, vol. 12, no. 2, pages 221–246, 2004. (Cité en page 30.)
- [Romani 2010] Aldo Romani, Catia Clementi, Costanza Miliani et Gianna Favaro. *Fluorescence spectroscopy : A powerful technique for the noninvasive characterization of artwork*. Accounts of chemical research, vol. 43, no. 6, pages 837–846, 2010. (Cité en page 41.)
- [Rorimer 1931] James Joseph Rorimer. Ultra-violet rays and their use in the examination of works of art. Metropolitan Museum of Art, 1931. (Cité en pages 1, 37 et 38.)
- [Roux 2013] V. Roux, B. Mille et J Pelegrin. *Innovations céramiques, métallurgiques et lithiques au Chalcolithique : mutations sociales, mutations techniques*. In Transitions, ruptures et continuité en Préhistoire, Vol. 1 : Évolution des techniques - Comportements funéraires - Néolithique ancien, pages 61–73. Société Préhistorique Française, 2013. (Cité en pages 62, 184 et 208.)
- [Royon 2013] Arnaud Royon et Gautier Papon. *Calibration of Fluorescence Microscopes. A New Durable Multi-Dimensional Ruler*. G.I.T. Imaging and Microscopy, 2013. (Cité en pages 33 et 81.)
- [Rühle 2008] S Rühle, LK Van Vugt, H-Y Li, NA Keizer, L Kuipers et D Vanmaekelbergh. *Nature of sub-band gap luminescent eigenmodes in a ZnO nanowire*. Nano letters, vol. 8, no. 1, pages 119–123, 2008. (Cité en pages 140 et 144.)

- [Ryan 2008] Garrett E Ryan, Abhay S Pandit et Dimitrios P Apatsidis. *Porous titanium scaffolds fabricated using a rapid prototyping and powder metallurgy technique*. *Biomaterials*, vol. 29, no. 27, pages 3625–3635, 2008. (Cité en page 210.)
- [Saleh 1991] Bahaa EA Saleh, Malvin Carl Teich et Bahaa E Saleh. *Fundamentals of photonics*. Wiley New York, 1991. (Cité en page 11.)
- [Samzun 1983] Anaïck Samzun et Pascal Sellier. *Decouverte d'une necropole chalcolithique a Mehrgarh, Pakistan*. *Paléorient*, pages 69–79, 1983. (Cité en page 59.)
- [Sandu 2012] Irina Crina Anca Sandu, Stephan Schäfer, Donata Magrini, Susanna Bracci et Cecilia A Roque. *Cross-Section and Staining-Based Techniques for Investigating Organic Materials in Painted and Polychrome Works of Art : A Review*. *Microscopy and Microanalysis*, vol. 18, no. 04, pages 860–875, 2012. (Cité en pages 43 et 77.)
- [Schermelleh 2010] Lothar Schermelleh, Rainer Heintzmann et Heinrich Leonhardt. *A guide to super-resolution fluorescence microscopy*. *The Journal of cell biology*, vol. 190, no. 2, pages 165–175, 2010. (Cité en page 236.)
- [Schirra 2007] M Schirra, A Reiser, GM Prinz, A Ladenburger, K Thonke et R Sauer. *Cathodoluminescence study of single zinc oxide nanopillars with high spatial and spectral resolution*. *Journal of applied physics*, vol. 101, no. 11, page 113509, 2007. (Cité en page 141.)
- [Schmidt 1992] T Schmidt, K Lischka et W Zulehner. *Excitation-power dependence of the near-band-edge photoluminescence of semiconductors*. *Physical Review B*, vol. 45, no. 16, page 8989, 1992. (Cité en page 127.)
- [Schultheiss 2002] D Schultheiss et J Denil. *History of the microscope and development of microsurgery : a revolution for reproductive tract surgery*. *Andrologia*, vol. 34, no. 4, pages 234–241, 2002. (Cité en page 227.)
- [Scott 1997] David A Scott. *Copper compounds in metals and colorants : Oxides and hydroxides*. *Studies in conservation*, vol. 42, no. 2, pages 93–100, 1997. (Cité en page 65.)
- [Scott 2002] David A Scott. *Copper and bronze in art : corrosion, colorants, conservation*. Getty Publications, 2002. (Cité en page 201.)
- [Seward 2010] George Seward. *Optical design of microscopes*. SPIE, 2010. (Cité en page 26.)
- [Shah 1999] Jagdeep Shah. *Ultrafast spectroscopy of semiconductors and semiconductor nanostructures*, volume 115. Springer Science & Business Media, 1999. (Cité en page 12.)
- [Shreir 1976] LL Shreir, RA Jarman et GT Burstein. *Corrosion, vol. 1*. Newnes-Butterworths, London, Boston, page 4, 1976. (Cité en page 201.)
- [Smith 1981] C. S. Smith. *The Early History of Casting, Molds and the Science of Solidification*. In *A Search for Structure : Selected Essays on Science, Art and History*, pages 127–173. MIT Press, 1981. (Cité en page 62.)

Bibliographie

- [Solache-Carranco 2009] H Solache-Carranco, G Juárez-Díaz, A Esparza-García, M Briseño-García, M Galván-Arellano, J Martínez-Juárez, G Romero-Paredes et R Peña-Sierra. *Photoluminescence and X-ray diffraction studies on Cu₂O*. Journal of Luminescence, vol. 129, no. 12, pages 1483–1487, 2009. (Cité en pages 65 et 190.)
- [Spring 2004] Kenneth R Spring et Michael W Davidson. *Introduction to fluorescence microscopy*. Nikon MicroscopyU. <http://www.microscopyu.com/articles/fluorescence/fluorescenceintro.html>, 2004. (Cité en page 21.)
- [Stefanescu 2004a] Doru M Stefanescu et Roxana Ruxanda. *Fundamentals of solidification*. Materials Park, OH : ASM International, 2004., pages 71–92, 2004. (Cité en pages 69, 70, 195 et 208.)
- [Stefanescu 2004b] Doru M Stefanescu et Roxana Ruxanda. *Solidification Structures of Aluminum Alloys*. In Metallography and microstructures, pages 107–115. ASM International, 2004. (Cité en page 70.)
- [Stokes 1852] George Gabriel Stokes. *On the change of refrangibility of light*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, pages 463–562, 1852. (Cité en pages 7 et 16.)
- [Stokes 1864] GG Stokes. *XXXIV.—On the application of the optical properties of bodies to the detection and discrimination of organic substances*. J. Chem. Soc., vol. 17, pages 304–318, 1864. (Cité en page 7.)
- [Sudhagar 2011] Selvaraj Sudhagar, Shanmugaraj Sathya, Kannaiyan Pandian et Baddireddi Subhadra Lakshmi. *Targeting and sensing cancer cells with ZnO nanoprobe in vitro*. Biotechnology letters, vol. 33, no. 9, pages 1891–1896, 2011. (Cité en page 77.)
- [Sutherland 1980] John Clark Sutherland, Edmond J Desmond et Peter Z Takacs. *Versatile spectrometer for experiments using synchrotron radiation at wavelengths greater than 100 nm*. Nuclear Instruments and Methods, vol. 172, no. 1, pages 195–199, 1980. (Cité en page 46.)
- [Sze 2006] Simon M Sze et Kwok K Ng. *Physics of semiconductor devices*. John Wiley & Sons, 2006. (Cité en pages 12 et 13.)
- [Ter Haar 1967] Dirk Ter Haar. *The old quantum theory*. Pergamon Press, 1967. (Cité en page 8.)
- [Theuwissen 1995] Albert J Theuwissen. *Solid-state imaging with charge-coupled devices, volume 1*. Springer Science & Business Media, 1995. (Cité en page 30.)
- [Thornton 2002] Christopher P Thornton, CC Lamberg-Karlovsky, Martin Liezers et Suzanne MM Young. *On pins and needles : tracing the evolution of copper-base alloying at Tepe Yahya, Iran, via ICP-MS analysis of common-place items*. Journal of Archaeological Science, vol. 29, no. 12, pages 1451–1460, 2002. (Cité en pages 59 et 208.)

- [Thoury 2005] Mathieu Thoury, Mady Elias, Jean Marc Frigerio et Carlos Barthou. *Nondestructive varnish identification by ultraviolet fluorescence spectroscopy*. Applied Spectroscopy, vol. 61, no. 12, pages 1275–1282, 2005. (Cité en page 41.)
- [Thoury 2011a] Mathieu Thoury, John K Delaney, E Rie, Michael Palmer, Kathryn Morales et Jay Krueger. *Near-infrared luminescence of cadmium pigments : In situ identification and mapping in paintings*. Applied spectroscopy, vol. 65, no. 8, pages 939–951, 2011. (Cité en page 42.)
- [Thoury 2011b] Mathieu Thoury, Jean-Philippe Echard, Matthieu Réfrégiers, Barbara Berrie, Austin Nevin, Frédéric Jamme et Loïc Bertrand. *Synchrotron UV- Visible Multispectral Luminescence Microimaging of Historical Samples*. Analytical chemistry, vol. 83, no. 5, pages 1737–1745, 2011. (Cité en pages 1, 42, 43, 54, 73, 74 et 122.)
- [Timpel 2010] M Timpel, N Wanderka, BS Murty et J Banhart. *Three-dimensional visualization of the microstructure development of Sr-modified Al–15Si casting alloy using FIB-EsB tomography*. Acta Materialia, vol. 58, no. 20, pages 6600–6608, 2010. (Cité en page 199.)
- [Tizei 2013] LHG Tizei et M Kociak. *Spatially resolved quantum nano-optics of single photons using an electron microscope*. Physical review letters, vol. 110, no. 15, page 153604, 2013. (Cité en page 141.)
- [TLFI | TLFI. *Trésor de la Langue Française informatisé*. (Cité en pages 36 et 183.)
- [Tolnai 2012] D Tolnai, P Townsend, G Requena, L Salvo, J Lendvai et HP Degischer. *In situ synchrotron tomographic investigation of the solidification of an AlMg4. 7Si8 alloy*. Acta materialia, vol. 60, no. 6, pages 2568–2577, 2012. (Cité en page 199.)
- [Trivedi 1998] R Trivedi et W Kurz. *Solidification of single-phase alloys*. In D. M. Stefanescu, éditeur, Casting, volume 15, pages 114–119. ASM International, 1998. (Cité en page 70.)
- [Valeur 2001] Bernard Valeur. *Molecular fluorescence : principles and applications*. WCH : Weinheim, Germany, page 37, 2001. (Cité en pages 8, 9, 10, 11 et 18.)
- [Valeur 2004] Bernard Valeur. Invitation à la fluorescence moléculaire. De Boeck Supérieur, 2004. (Cité en pages 5 et 6.)
- [Valeur 2011] Bernard Valeur et Mário N Berberan-Santos. *A brief history of fluorescence and phosphorescence before the emergence of quantum theory*. Journal of Chemical Education, vol. 88, no. 6, pages 731–738, 2011. (Cité en pages 6, 7 et 18.)
- [Van De Voorde 1966] M Van De Voorde et A Jones. *Propriétés optiques des couches minces d'indium*. Journal de Physique, vol. 27, no. 9-10, pages 543–548, 1966. (Cité en page 244.)
- [Van der Oord 1996] CJR Van der Oord, GR Jones, DA Shaw, IH Munro, YK Levine et HC Gerritsen. *High-resolution confocal microscopy using synchrotron*

Bibliographie

- radiation*. Journal of microscopy, vol. 182, no. 3, pages 217–224, 1996. (Cité en page 46.)
- [van Munster 2005] Erik B van Munster et Theodorus WJ Gadella. *Fluorescence lifetime imaging microscopy (FLIM)*. In Microscopy techniques, pages 143–175. Springer, 2005. (Cité en page 18.)
- [Van Vugt 2006] Lambert K Van Vugt, Sven Rühle et Daniël Vanmaekelbergh. *Phase-correlated nondirectional laser emission from the end facets of a ZnO nanowire*. Nano letters, vol. 6, no. 12, pages 2707–2711, 2006. (Cité en page 144.)
- [Vander Voort 2004] G. F. Vander Voort, éditeur. Metallography and microstructures, volume 9. ASM International, 2004. (Cité en pages 59 et 254.)
- [Vanmaekelbergh 2011] Daniel Vanmaekelbergh et Lambert K van Vugt. *ZnO nanowire lasers*. Nanoscale, vol. 3, no. 7, pages 2783–2800, 2011. (Cité en pages 140 et 144.)
- [Vesseur 2007] Ernst Jan R Vesseur, René de Waele, Martin Kuttge et Albert Polman. *Direct observation of plasmonic modes in Au nanowires using high-resolution cathodoluminescence spectroscopy*. Nano letters, vol. 7, no. 9, pages 2843–2846, 2007. (Cité en pages 141 et 144.)
- [Vij 1998] D. R. Vij, éditeur. Luminescence of solids. Plenum Press, 1998. (Cité en page 17.)
- [Voelkel 2008] Reinhard Voelkel et Kenneth J Weible. *Laser beam homogenizing : limitations and constraints*. In Optical Systems Design, pages 71020J–71020J. International Society for Optics and Photonics, 2008. (Cité en pages 101 et 104.)
- [Vogel 1995] Dirk Vogel, Peter Krüger et Johannes Pollmann. *Ab initio electronic-structure calculations for II-VI semiconductors using self-interaction-corrected pseudopotentials*. Physical Review B, vol. 52, no. 20, page R14316, 1995. (Cité en page 13.)
- [Wachman 1997] Elliot S Wachman, Wen-hua Niu et Daniel L Farkas. *AOTF microscope for imaging with increased speed and spectral versatility*. Biophysical journal, vol. 73, no. 3, page 1215, 1997. (Cité en page 28.)
- [Wang 2004] Zhong Lin Wang. *Zinc oxide nanostructures : growth, properties and applications*. Journal of Physics : Condensed Matter, vol. 16, no. 25, page R829, 2004. (Cité en page 57.)
- [Weeks 2012] Lloyd Weeks. *Metallurgy*. In A companion to the archaeology of the ancient Near East, chapitre 6, pages 295–316. Wiley Online Library, 2012. (Cité en page 59.)
- [Welsh 2008] SF Welsh. *Identification of 1850s Brown Zinc Paint Made with Franklinite and Zincite at the US Capitol*. APT Bulletin, vol. 39, no. 1, pages 17–30, 2008. (Cité en page 55.)

- [Willmott 2011] Philip Willmott. An introduction to synchrotron radiation : Techniques and applications. John Wiley & Sons, 2011. (Cité en pages 44 et 45.)
- [Wittmershaus 2002] Bruce P Wittmershaus, Timothy T Baseler, Gregg T Beaumont et Yu-Zhong Zhang. *Excitation energy transfer from polystyrene to dye in 40-nm diameter microspheres*. Journal of luminescence, vol. 96, no. 2, pages 107–118, 2002. (Cité en page 82.)
- [Wolbers 1987] Richard Wolbers et Gregory Landrey. *The use of direct reactive fluorescent dyes for the characterization of binding media in cross sectional examinations*. In Preprints of Papers Presented at the Fifteenth Annual Meeting, American Institute for Conservation of Historic and Artistic Works, Vancouver, British Columbia, May 20-24, pages 168–202, 1987. (Cité en page 43.)
- [Wyant 1998] James C Wyant et Joanna Schmit. *Large field of view, high spatial resolution, surface measurements*. International Journal of Machine Tools and Manufacture, vol. 38, no. 5, pages 691–698, 1998. (Cité en page 73.)
- [Xie 2015] Chengke Xie, Ming Chen, Jing Zhu, Baoxi Yang et Huijie Huang. *Linearity estimation of high accurate energy detector for excimer laser*. Optik-International Journal for Light and Electron Optics, vol. 126, no. 7, pages 817–820, 2015. (Cité en page 96.)
- [Young 1996] Ian T Young. *Quantitative microscopy*. Engineering in Medicine and Biology Magazine, IEEE, vol. 15, no. 1, pages 59–66, 1996. (Cité en pages 31 et 32.)
- [Yu 1996] Peter Y Yu et Manuel Cardona. Fundamentals of semiconductors. Springer, 1996. (Cité en pages 12, 13 et 16.)
- [Zagonel 2010] Luiz Fernando Zagonel, Stefano Mazzucco, Marcel Tencé, Katia March, Romain Bernard, Benoît Laslier, Gwénolé Jacopin, Maria Tchernycheva, Lorenzo Rigutti, Francois H Julien *et al.* *Nanometer scale spectral imaging of quantum emitters in nanowires and its correlation to their atomically resolved structure*. Nano letters, vol. 11, no. 2, pages 568–573, 2010. (Cité en page 141.)
- [Zakharova 2002] TV Zakharova et NA Zakharov. *Cathodoluminescence of CuCl powder*. Inorganic materials, vol. 38, no. 8, pages 834–836, 2002. (Cité en page 199.)
- [Zeiss Microscopy] Zeiss Microscopy. *Axio Observer*, ". (Cité en page 28.)
- [Zimmler 2008] Mariano A Zimmler, Jiming Bao, Federico Capasso, Sven Müller et Carsten Ronning. *Laser action in nanowires : Observation of the transition from amplified spontaneous emission to laser oscillation*. Applied Physics Letters, vol. 93, no. 5, page 051101, 2008. (Cité en page 144.)
- [Zvezdanović 2009] Jelena Zvezdanović, Tijana Cvetić, Sonja Veljović-Jovanović et Dejan Marković. *Chlorophyll bleaching by UV-irradiation in vitro and in*

Bibliographie

situ : Absorption and fluorescence studies. Radiation Physics and Chemistry, vol. 78, no. 1, pages 25–32, 2009. (Cité en page [77](#).)

Titre : Imagerie de photoluminescence synchrotron pour l'étude de matériaux anciens semi-conducteurs

Mots clés : imagerie de photoluminescence, ultraviolet, archéologie, patrimoine culturel, semi-conducteur, oxyde métallique.

Résumé :

L'imagerie de photoluminescence synchrotron apparaît comme une méthode particulièrement prometteuse pour l'étude de matériaux hétérogènes mêlant composés minéraux et organiques, comme ceux des sciences des matériaux anciens.

Au cours de ce travail de thèse, nous avons développé le dispositif de microscopie de photoluminescence existant de la ligne DISCO du synchrotron SOLEIL afin d'identifier de nouveaux marqueurs de photoluminescence permettant de caractériser des processus physico-chimiques intervenant pendant la fabrication ou l'altération des matériaux anciens. Ces travaux ont conduit au développement d'un système de microscopie multi-spectrale optimisé. Le développement optique d'une illumination homogène, l'optimisation de la détection et la calibration radiométrique du dispositif ont mené à l'obtention d'images de photoluminescence quantitatives. Ce dispositif a été optimisé pour répondre au mieux à des problématiques archéologiques et patrimoniales avec une analyse topologique, chimique et des structures électronique et

cristalline. Ces nouveaux développements ont été testés dans le cadre de systèmes d'étude réels composés de semi-conducteurs à grand gap. En étudiant des pigments d'artiste historiques composés d'oxyde de zinc (ZnO), nous montrons que les propriétés de photoluminescence du ZnO permettent de discriminer des pigments homogènes à macro-échelle, par l'hétérogénéité de photoluminescence à micro-échelle. Deux artefacts archéologiques en alliage de cuivre et un résidu en bronze ont été étudiés. L'étude en particulier du Cu₂O en microscopie de photoluminescence multi-spectrale a mis en évidence l'apport de l'analyse par photoluminescence pour reconstruire la chaîne opératoire de métallurgie et apporter de nouvelles informations dans la compréhension des processus d'altération.

Ces travaux ont démontré le potentiel de cette nouvelle méthodologie et l'intérêt de développer une telle approche au champ d'application des matériaux anciens, matériaux présentant une forte hétérogénéité sur plusieurs échelles successives.

Title : Synchrotron photoluminescence imaging for semiconductor ancient materials study

Key Words : photoluminescence imaging, ultraviolet, archaeology, cultural heritage, semiconductor, metallic oxide.

Abstract :

Synchrotron photoluminescence imaging has emerged as a promising method to study heterogeneous materials, composed of inorganic and organic compounds as those in ancient material sciences.

During this Ph.D., we have further developed the existing photoluminescence microscopy set-up of the DISCO beamline at the SOLEIL synchrotron, to identify new photoluminescence markers that allow characterizing physico-chemical processes taking place during the manufacturing or alteration processes of ancient materials. This work led to the development of an optimized multi-spectral microscopy set-up. The optical development of an homogeneous illumination, the optimisation of detection and the radiometric calibration of the set-up led to quantitative photoluminescence images. This set-up has been optimized to respond at best to archaeological and cultural heritage questions with a topological, chemical, electronic and crystalline analysis. Those new instrumental developments were tested on real systems made of wide-bandgap semiconductors. By studying historical artists' pigments

composed of zinc oxide (ZnO), we have shown that the photoluminescence properties allow discriminating homogeneous pigments at macro-scale from the heterogeneity of the photoluminescence response at the grain scale. Two copper-based archaeological artefacts and a bronze slag were studied. Particularly, the study of cuprous oxide (Cu₂O) pointed out the considerable interest of multi-spectral photoluminescence analysis to retrieve the operational sequence of metallurgy and to provide new information for a better understanding of alteration processes.

This work demonstrated the potential of this new methodology and the interest to develop such a method for ancient materials, that are characterized by a strong heterogeneity at successive scales.

Bibliographie
