



HAL
open science

Mesure de luminescence induite par faisceaux d'ions lourds rapides résolue à l'échelle picoseconde

Florent Durantel

► **To cite this version:**

Florent Durantel. Mesure de luminescence induite par faisceaux d'ions lourds rapides résolue à l'échelle picoseconde. Physique [physics]. Normandie Université, 2018. Français. NNT : 2018NORMC261 . tel-02141237

HAL Id: tel-02141237

<https://theses.hal.science/tel-02141237>

Submitted on 27 May 2019

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.



Normandie Université

THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité PHYSIQUE

Préparée au sein de l'Université de Caen Normandie

Mesure de luminescence induite par faisceaux d'ions lourds rapides résolue à l'échelle picoseconde.

**Présentée et soutenue par
Florent DURANTEL**

**Thèse soutenue publiquement le 13/12/2018
devant le jury composé de**

M. GERARD BALDACCHINO	Chercheur CEA HDR, Université Paris-Saclay	Rapporteur du jury
Mme MARIKA SCHLEBERGER	Professeur, Université d'Essen - Allemagne	Rapporteur du jury
M. XAVIER FLECHARD	Directeur de recherche, UNIVERSITE CAEN NORMANDIE	Membre du jury
M. HERVE GILLES	Professeur des universités, UNIVERSITE CAEN NORMANDIE	Président du jury
Mme NADEGE OLLIER	Chercheur CEA HDR, ECOLE POLYTECHNIQUE DE PALAISEAU	Membre du jury
M. HENNING LEBIUS	Chercheur CEA HDR, UNIVERSITE CAEN NORMANDIE	Directeur de thèse

Thèse dirigée par HENNING LEBIUS, Centre de recherche sur les ions, les matériaux et la photonique (Caen)



UNIVERSITÉ
CAEN
NORMANDIE



**MESURE DE LUMINESCENCE INDUITE PAR FAISCEAUX D'IONS
LOURDS RAPIDES RESOLUE EN TEMPS A L'ECHELLE
PICOSECONDE**

FLORENT DURANTEL

2018

D'abord, rendons à César ce qui lui revient. L'idée originale du dispositif de luminescence résolue à la fois en temps et énergie revient au groupe MADIR, et en particulier à Emmanuel Balanzat et Henning Lebius. La partie mécanique a été réalisée et montée par Jean-Marc Ramillon, la chambre du second détecteur d'ions a été conçue par Claire Feierstein, l'acquisition GANIL a été paramétrée par Frédéric Ropars avec le soutien du groupe Acquisition du GANIL. Les montages et démontages ont été supervisés par Toiammou Madi. Les toutes premières manipes ont été conduites par Emmanuel Gardés.

Ensuite, je voudrais en premier lieu remercier Madame Schleberger et Monsieur Baldacchino qui ont généreusement accepté les taches de rapporteurs et de membres du jury. Bien entendu, je tiens également à remercier de la même manière Madame Ollier et Messieurs Fléchar et Gilles pour avoir bien voulu faire partie de ce jury. Je tiens naturellement à remercier Henning Lebius qui a très bien su s'acquitter de son rôle de directeur de thèse dans ces conditions un peu inhabituelles. J'ai des remerciements tous particuliers à adresser à Brigitte Ban d'Etat pour ses relectures, et ses encouragements constants et ses conseils avisés. J'adresse un merci global à l'équipe MADIR et plus particulièrement à Serge Bouffard pour ses premiers encouragements puis à Emmanuel Balanzat, Abdenacer Benyagoub et Hermann Rothard pour les commentaires, discussions et conseils prodigués, ainsi qu'à Isabelle Monnet et Clara Grygiel pour leur soutien. Merci à Yvette Ngoni-Ravache pour ses encouragements. Merci à Thierry Been pour ses nombreux coups de mains et encore à Toiammou Madi pour l'installation de la salle laser. Merci également au passage à Quentin. Legrand sans qui la salle en question n'aurait pas vu le jour. Merci à Sylvain Girard pour ses conseils.

Merci à Michel Guillemeau pour tous les progrès que j'ai pu faire en probabilité en travaillant avec lui (et il lui a fallu beaucoup de patience!), merci à mes collègues Valette et Michelon pour leurs conversations toujours constructives, Merci à mes enfants Salomé et Thomas et bien sûr un immense merci à Kristina pour sa présence quotidienne et son infinie patience

Enfin, je profite de l'occasion pour répondre à une question qui m'est régulièrement posée : « Pourquoi fais-tu ça, à un âge quasi-canonique ? » Ce n'est pas par désœuvrement, peut-être un peu pour avoir une portion de reconnaissance que les ingénieurs peinent parfois à obtenir, certainement pas dans une optique carriériste à tout crin, probablement parce que j'ai encore des choses à me prouver, et surtout parce que j'en avais envie et que le moteur principal de toute action reste le désir.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I- Contexte - Etat de l'art	5
1-1- Interaction d'un ion énergétique avec la matière/perte d'énergie d'un ion rapide dans la matière	6
1-1-1- Pouvoir d'arrêt nucléaire : collisions élastiques	7
1-1-2- Pouvoir d'arrêt électronique: collisions inélastiques	8
1-1-2-1- Cas des hautes vitesses	9
1-1-2-2- Vitesses intermédiaires	10
1-1-2-3- Basses vitesses	11
1-1-2-4- Exemples – Comparaison	11
1-2- Du point de vue de la cible : création de défauts/relaxation de l'énergie	12
1-2-1- Défauts, traces et modifications - Différents types de défauts observables	13
1-2-1-1- Processus élastiques	14
1-2-1-2- Processus inélastiques	15
1-2-2- Relaxation de l'excitation électronique	17
1-2-2-1- Chronologie des évènements	18
1-2-2-2- Le modèle de la pointe thermique	19
1-2-2-3- Le modèle excitonique	19
1-2-2-4- La luminescence résolue en temps dans la chronologie	20
1-3- La luminescence/IBIL	21
1-3-1- Processus fondamentaux	21
1-3-2- La luminescence des excitons	23
1-3-3- IBIL: Outils d'analyse	25
1-4- Résolution en temps et aspects temporels	26
1-4-1- Aspect temporel	27
1-4-2- Résolution temporelle en ionoluminescence (TR-IBIL)	28
1-4-2-1- Quelques exemples d'applications	28
1-4-2-2- Cas des ions lourds rapides	29
1-4-3- Pourquoi nous combattons?	29
1-5- Deux applications	30
1-5-1- SrTiO3 : comparaison avec les données de photoluminescence	30
1-5-2- BC400 : étude de l'endommagement d'un scintillateur	33

CHAPITRE II - SPORT : ENSEMBLE EXPERIMENTAL	39
2-1- Contexte	40
2-2- Dispositif expérimental	43
2-2-1- Principe du comptage de photon unique	43
2-2-2- Dispositif dans le détail	45
2-2-2-1- Mécanique	46
2-2-2-2- Optique	48
2-2-2-3- Détecteurs	50
2-2-2-4- Acquisition	52
2-3 : Configuration/ Calibration	57
2-3-1- Détecteur d'ions	57
2-3-2- Photomultiplicateur	61
CHAPITRE III – ANALYSE DES DONNEES	65
Partie A : Spectres	
3-1- Les spectres	66
3-1-1- Spectres bruts	66
3-1-2- Spectres soustraits	68
3-1-3- Spectres de différence	68
3-1-4- Exploitation des spectres soustraits	70
3-2- Les écueils de la réponse en temps	71
3-2-1- Description de $G(t)$, $I(t)$, $H(t)$	71
3-2-2- Nécessité de prendre en compte la convolution et critères	72
3-2-3- Que faire ? La stratégie adoptée	74
Partie B: Profil Instrumental	
3-3- La recherche de la fonction d'instrument	76
3-3-1- La construction du modèle général	77
3-3-2- Caractérisation de chaque élément	81
3-3-2-1- Électronique	81
3-3-2-2- Dispersion	83
3-3-2-3- PM – réponse impulsionnelle	85
3-3-2-4- Détecteur d'ions	87
3-3-2-5- Construction de la fonction d'instrument	94
3-3-2-6- Ajustement gaussien de la fonction d'instrument	96

Partie C: Méthodes	
3-4 Méthodes de déconvolution et simulations	99
3-4-1- Position du problème	99
3-4-2- Méthode des moindres carrés - MMC	102
3-4-3- Méthode de l'entropie maximale - MEM	105
3-4-4- Tests et comparaisons	110
CHAPITRE IV - RESULTATS ET INTERPRETATION: SPECTRES TEMPS ET ENERGIE	117
4-1 Aspect énergétique : spectres d'émission	118
4-1-1 Titanate de Strontium	118
4-1-2 BC400	121
4-2 Réponse temporelle	123
4-2-1 Test des programmes de déconvolution	123
4-2-2 Titanate de Strontium	133
4-2-3 BC400	133
4-3 Discussion et perspectives	138
4-3-1- Commentaires sur les résultats	138
4-3-2- Evolution de l'instrument	141
CONCLUSION	149
ANNEXE 1 : Définitions pratiques : Convolution, corrélation, somme et différence de variables aléatoires	151
ANNEXE 2 : Détails du calcul de la méthode MMC	153
ANNEXE 3 : MEM : calcul des éléments de la matrice Hessienne	155
BIBLIOGRAPHIE	157

INTRODUCTION

La luminescence correspond à une émission spontanée de photons ultraviolets, visibles ou infrarouges suite à l'excitation électronique d'un matériau. Qualifiée parfois de « lumière froide », elle s'oppose en cela à l'incandescence, « lumière chaude » dont la source d'excitation est thermique. Ce sont les différentes sources d'excitation qui donnent leurs noms aux différentes familles de luminescences : électroluminescence, thermoluminescence, chimiluminescence, bioluminescence, ... On réserve parfois les termes de fluorescence et phosphorescence (fluorescence retardée) aux émissions de photoluminescence c'est-à-dire dues à une excitation lumineuse. Ainsi l'ionoluminescence (IL) correspond à la luminescence produite lors du bombardement ionique d'un matériau. Cette dernière est connue de manière indirecte depuis plus d'un siècle, par la luminescence des cristaux d'uranium émetteurs alpha¹. Depuis cette période héroïque de la découverte du noyau de l'atome, la scintillation fait partie de l'arsenal de détection de la physique atomique comme nucléaire².

Aujourd'hui, La luminescence induite par faisceaux d'ions, dont l'acronyme anglais généralement utilisé est IBIL (*Ion Beam Induced Luminescence*), fait partie des méthodes d'analyses par faisceaux d'ions au même titre que l'émission X induite par particules chargées (PIXE), la spectrométrie de rétrodiffusion Rutherford (RBS, *Rutherford Backscattering Diffusion*) ou bien encore l'analyse de détection de recul élastique (ERDA, *Elastic Recoil Detection Analysis*).

La méthode IBIL est une des rares à donner des informations sur les interactions des électrons des couches externes, donc sur la liaison chimique aussi bien que sur la structure des défauts cristallins. Les développements récents de spectromètres haute résolution bon marché ont permis d'adapter la méthode à de nombreux domaines tels que la caractérisation des matériaux, l'analyse d'échantillons géologiques, la gemmologie, l'analyse des œuvres d'art (on pourra à ce sujet se référer³ à la récente acquisition d'un système IBIL par l'accélérateur AGLAE du Louvres).

La luminescence induite par faisceau d'ions représente également un outil intéressant dans l'étude de l'excitation électronique de par la capacité du faisceau lui-même à créer les défauts à observer.

La résolution en temps rajoute une dimension à ce type d'analyse non seulement en clarifiant le cas échéant des signatures spectrales complexes mais également en discriminant différents

¹ Henri Becquerel « Sur les radiations émises par phosphorescence », *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, séance du 24 février 1896, pp. 420-421

² Bien que l'on réserve généralement le terme de scintillation à la détection de particules d'origine nucléaire.

³ <https://c2rmf.fr/analyser/un-laboratoire-de-haute-technologie-pour-les-collections-des-musees/aglae>

mécanismes par l'étude du temps caractéristique de temps de décroissance de la luminescence. Pour des raisons principalement techniques de difficultés de mise en œuvre, ce domaine de recherche a été jusqu'à présent assez peu étudié, si ce n'est par l'équipe pionnière de K. Kimura (Riken, Japon), qui a publié de 1990 à 2005 toute une série d'articles très éclairants, sur le sujet.

Le développement d'un instrument susceptible de mesurer la luminescence induite par faisceaux d'ions lourds, s'est fait au sein du laboratoire CIMAP (Centre de recherche sur les Ions, les MATériaux et la Photonique), à Caen, sur le site du GANIL, le Grand Accélérateur National d'Ions Lourds. Cet instrument nommé SPORT « SPectroscopie Optique Résolue en Temps », qui permet de réaliser des mesures d'ionoluminescence à la fois en longueur d'onde et en temps, répond à une double exigence : celle des problématiques de recherche propres au laboratoire dont un des groupes est spécialisé dans l'interaction ions-matière, l'étude des matériaux sous irradiation et celle de fournir à la communauté internationale un instrument de mesure exploitable sur les lignes de faisceau du GANIL.

Une première série de tests préalables menés sur une seule voie d'électronique, conduits par Emmanuel Gardès, au CIMAP, a permis d'obtenir des résultats intéressants [62].

Ce travail prend la suite de ces tests et les prolonge. Il se situe ainsi à l'interface entre le développement quasiment achevé de l'instrument d'une part et la préparation et le traitement des données afin qu'elles soient immédiatement exploitables par la physique d'autre part. Il s'attache donc à caractériser du mieux possible l'instrument et ses performances, puis à développer des méthodes d'extraction et de traitement des données. Les méthodes sont ensuite appliquées à deux matériaux qui correspondent à deux utilisations particulières de l'ionoluminescence résolue en temps : le titanate de strontium monocristallin et un scintillateur plastique le BC400.

Le premier chapitre s'attache à définir de manière un peu plus détaillée que précédemment les contours du sujet, et son contexte. On y décrira donc l'interaction entre un ion lourd rapide et la matière, d'abord du point de vue de la particule et de sa perte d'énergie puis du point de vue du matériau vu comme une cible et de l'endommagement qu'il subit. Suivra un rapide état de l'art en matière de luminescence induite par ions lourds et des apports de la résolution temporelle. Enfin, une revue de la littérature concernant les deux types de matériaux test sera présentée.

Le deuxième chapitre s'attache d'abord à définir l'environnement expérimental dans lequel se déroulent les expériences, et en particulier à présenter les lignes de faisceau du GANIL. Puis on y décrit l'instrument à proprement parlé, en entrant dans les détails de ses différents constituants. Il s'achève sur la description de la configuration de l'acquisition et de la calibration des détecteurs.

Le troisième chapitre est consacré à l'analyse des données et en particulier aux aspects temporels de SPORT. Il se compose de trois parties. La première partie décrit les spectres et

autres données dont on dispose. La seconde met en évidence la nécessité de déconvoluer les signaux et présente alors la démarche adoptée : construire dans un premier temps le profil instrumental et pour cela caractériser en temps chaque constituant du dispositif selon un modèle proposé, puis développer deux méthodes de déconvolution, la méthode classique des moindres carrés et la méthode complémentaire du maximum d'entropie. Le chapitre s'achève par une comparaison des méthodes appliquées aux différents profils instrumentaux calculés.

Enfin le quatrième et dernier chapitre illustre les méthodes de traitement des données développées dans le chapitre précédent sur les deux exemples de matériaux choisis. Les résultats sont alors comparés aux résultats existant dans la littérature. Ces confrontations font naturellement naître de nouvelles questions qui peuvent alors nourrir de nouveaux projets d'expériences.

CHAPITRE I- Contexte - Etat de l'art

Introduction

I- Contexte/Etat de l'art

1-1- Interaction d'un ion énergétique avec la matière/perte d'énergie d'un ion rapide dans la matière

1-2- Du point de vue de la cible : création de défauts/relaxation de l'énergie

1-3- la luminescence/IBIL

1-4- Résolution en temps et aspects temporels

1-5- Deux applications

II- SPORT : Ensemble expérimental

III- Traitement des données

IV- Résultats et Interprétation: spectres Temps et Energie

V- Bilan Perspectives

1-1- Interaction d'un ion énergétique avec la matière/perde d'énergie d'un ion rapide dans la matière

On considère ici le cas d'un faisceau d'ions d'énergie comprise dans une gamme qui s'étend de quelques eV/nucléon jusqu'à la centaine de MeV/nucléon, irradiant un solide. Lorsque l'ion pénètre dans le solide, il perd son énergie et ralentit le long de son parcours. Il peut être stoppé dans le solide (on parlera alors d'implantation) ou traverser le milieu. Dans tous les cas, l'énergie cédée par l'ion sur le parcours est à l'origine de la création de défauts qui diffèrent selon la nature et la vitesse du projectile. On va d'abord s'intéresser à la description rapide des modes de transferts d'énergie de l'ion à la cible solide, puis aux principaux mécanismes de relaxation de cette énergie dans le matériau. Ce paragraphe est largement inspiré des références [1], [2] et [3]

Sur son parcours, l'ion cède son énergie au solide selon deux processus :

- les collisions élastiques sur les atomes de la cible, c'est-à-dire sans changement de l'état interne des acteurs de la collision.
- par collisions inélastiques avec les électrons de la cible, i.e. avec changement de l'état interne des acteurs de la collision (ionisation, excitation)

Le transfert d'énergie est caractérisé par le pouvoir d'arrêt $-dE/dx$ c'est-à-dire la perte d'énergie moyenne par unité de longueur. Cette grandeur dépend des paramètres de la cible (densité, numéro atomique), des paramètres du projectile ainsi que de sa vitesse. On adopte alors généralement un point de vue probabiliste en considérant que chaque processus aléatoire est constitué d'une succession d'événements indépendants obéissant à une loi de probabilité caractérisée par une section efficace d'interaction σ :

$$\left(-\frac{dE}{dx} \right)_v = \rho \int T_v d\sigma_v \quad (1-1)$$

est le pouvoir d'arrêt « nucléaire », lié aux chocs élastiques.

$$\left(-\frac{dE}{dx} \right)_e = \rho \int T_e d\sigma_e \quad (1-1bis)$$

est le pouvoir d'arrêt « électronique », lié aux chocs inélastiques.

Dans ces définitions ρ est la densité de la cible et T l'énergie transférée. $d\sigma = \sigma \cdot dT$ est la section efficace différentielle du transfert d'énergie

Les deux processus sont réputés être sans interaction mutuelle, le pouvoir d'arrêt total est donc la somme des contributions nucléaires et électroniques [4]:

$$-\frac{dE}{dx} = \left(-\frac{dE}{dx}\right)_v + \left(-\frac{dE}{dx}\right)_e \quad (1-1ter)$$

On a donc la possibilité de traiter les deux processus séparément et on verra de surcroît qu'ils correspondent à des domaines de vitesses bien différents.

Le parcours moyen d'un ion entrant dans la matière avec une énergie E_i et sortant avec une énergie E_s s'écrit à partir de la relation précédente :

$$R = \int_{E_s}^{E_i} \left(\frac{dE}{dx}\right)^{-1} dE \quad (1-2)$$

On utilise souvent le parcours projeté R_p selon l'axe du faisceau et le parcours latéral R_{\perp} orthogonal à l'axe du faisceau. Dans le cas de l'implantation, l'énergie de sortie est nulle et le parcours projeté est inférieur à l'épaisseur de la matière.

1-1-1- Pouvoir d'arrêt nucléaire: collisions élastiques

Comme on va le voir, le domaine des collisions élastiques entre ion et atome de la cible est prépondérant aux basses vitesses. Le calcul du transfert élémentaire d'énergie T_v se traite de façon classique en invoquant les principes de conservation de l'énergie cinétique et de l'impulsion. (Voir tableau 1-1 pour quelques ordres de grandeur). Il faut ensuite connaître la probabilité de tels transferts, ceci est donné par la section efficace $d\sigma_v$. Cette dernière se calcule à partir de la diffusion élastique, de type Rutherford, des ions sur les atomes du solide. On a donc besoin de connaître également le potentiel d'interaction. Or un potentiel d'interaction coulombien simple ne suffit pas dans la plupart des cas et il faut prendre en compte avec plus d'attention l'effet d'écrantage produit par les électrons. C'est généralement le modèle de l'atome de Thomas-Fermi [5,6,7] qui est utilisé. Ce modèle permet d'évaluer un potentiel prenant en compte l'écrantage, sous la forme suivante :

$$U(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \varphi(r/a) \quad (1-3)$$

(Z_1, Z_2 numéros atomiques de l'ion et de l'atome, r : distance entre les deux noyaux, e charge élémentaire)

où φ est une fonction d'écrantage et a le rayon d'écrantage. L'écrantage est étroitement lié au rapport entre la vitesse de l'ion v_i et celle des électrons de la cible v_e . Ainsi, si la vitesse de l'ion est beaucoup plus grande que la vitesse moyenne des électrons, l'écrantage est très faible et la distance ion-noyau peut être rendue très faible ; dans ce cas, le potentiel à considérer sera purement coulombien. En revanche, lorsque la vitesse de l'ion est très faible, on imagine volontiers que l'écrantage sera très important, et la distance d'approche des deux particules également. Dans ce cas, un modèle de sphères dures décrit bien la situation. Plusieurs

expressions du rayon d'écrantage [4,8,9] et approximations de la fonction φ ont été proposées donnant des résultats très proches (pour plus de détails voir [1]).

On peut alors calculer le pouvoir d'arrêt élastique. Biersack [10] en a donné une approximation en bon accord avec les mesures expérimentales :

$$\left(-\frac{dE}{dx} \right)_v = 4\pi \frac{Na^2 Z_1 Z_2 e^2 M_1}{M_1 + M_2} \frac{\ln \varepsilon}{2\varepsilon(1 - \varepsilon^{-1.49})} \quad (1-4)$$

$$\text{Avec } \varepsilon = \frac{M_2}{M_1 + M_2} \frac{aE}{Z_1 Z_2 e^2}$$

Avec N : densité de la cible M1 ; M2 : masse projectile et cible

Aux grandes vitesses, l'effet du pouvoir d'arrêt élastique s'estompe rapidement pour céder la place aux effets électroniques.

E_{ion} (keV)	^{20}Ne		^{40}Ar		^{86}Kr	
	O	Sr	O	Sr	O	Sr
10	9,9	6,0	8,2	8,6	5,3	10,0
200	197	120	163	172	106	200,0
2000	1970	1200	1630	1720	1060	2000
40000	39500	24100	32600	34400	21200	40000

TABLEAU I-1 - Energie maximum transférée aux atomes par collision élastique (en keV).
Le transfert d'énergie croît avec l'énergie de l'ion mais la probabilité de collision diminue.

1-1-2- Pouvoir d'arrêt électronique: collisions inélastiques

Aux grandes vitesses, la perte d'énergie due aux collisions inélastiques est prépondérante. Les collisions inélastiques entre les électrons de la cible et l'ion ou les électrons de l'ion sont à l'origine des processus d'ionisation, d'excitation ou de capture électroniques. Ces différentes issues possibles rendent la situation plus complexe à traiter que dans le cas des collisions élastiques et le changement d'état interne des particules après collision relève en toute rigueur d'un calcul quantique (électrons liés définis par des fonctions d'ondes). Cependant, le problème peut être simplifié en le scindant selon plusieurs régimes de vitesse du projectile. Le modèle de Thomas-Fermi permet de définir une vitesse moyenne des électrons liés :

$$v_e = Z^{2/3} v_0 = Z^{2/3} \frac{e^2}{\hbar} \quad (1-5)$$

$v_0 = 2,2.10^8 \text{ cm.s}^{-1}$ est la vitesse de Bohr (vitesse des électrons 1s de l'atome d'hydrogène).

Z est le numéro atomique de l'ion ou de l'atome

L'évaluation de la vitesse de l'ion, v , par rapport à celle des électrons (de l'ion comme de la cible) va permettre de définir trois grands domaines d'approximation :

- le régime des hautes vitesses, $v \gg v_e$
- le régime des vitesses intermédiaires, $v \approx v_e$
- le régime des basses vitesses, $v \ll v_e$

1-1-2-1- Cas des hautes vitesses

Dans ce régime, la vitesse de l'ion est beaucoup plus importante que la vitesse de ses propres électrons ($vi \gg v_e = Z_1^{2/3} v_0$), de sorte que l'on peut considérer l'ion comme totalement épluché c'est-à-dire ayant perdu l'intégralité de son cortège électronique, charge ponctuelle soumise à un potentiel coulombien. Quelques ordres de grandeur sont fournis au tableau 1-3.

La section efficace $d\sigma_e$ d'interaction coulombienne entre le noyau de l'ion et un électron de la cible donne accès au calcul du pouvoir d'arrêt selon (1bis). Plusieurs méthodes sont utilisées pour ce calcul, telles que l'approximation semi classique BEA (Binary Encounter Approximation) [11] ou le traitement quantique PWBA (Plane Wave Born Approximation) [12]. C'est à partir de cette dernière méthode qu'est calculée la formule de Bethe, qui dans le cas non relativiste s'écrit [13] :

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right)_e = 4\pi e^4 \frac{Z_1^2}{m_e V_1^2} N Z_2 \ln \frac{2m_e V_1^2}{I} \quad (1-6)$$

où m_e est la masse de l'électron, Z_1 et Z_2 sont les numéros atomiques de l'ion et de la cible, N la densité de la cible et I le potentiel moyen d'ionisation. Dans ce régime de vitesses, le pouvoir d'arrêt électronique décroît en $\ln(E)/E$, $E=1/2 M_1 V_1^2$ étant l'énergie de l'ion incident.

Remarque : le calcul précédent est basé sur l'hypothèse de collisions binaires, c'est à dire que le traitement peut se rapporter à une interaction entre l'ion et un électron de la cible. Du point de vue de la création de défauts, on suppose dans ce cas que les électrons secondaires émis (électrons δ) susceptibles d'être efficaces sont de grandes énergies (au moins supérieures à l'énergie d'ionisation). Les modèles BEA et PWBA (et d'autres encore) permettent de calculer la distribution en énergie des électrons secondaires émis et les sections efficaces d'ionisation pour chaque couche électronique de l'atome cible (Le tableau 1-2 donne quelques ordres de grandeur d'énergies d'ionisation).

Autre remarque importante : Dans le cas des solides, il faut également prendre en compte le cas des collisions non binaires impliquant plusieurs électrons de valence (non localisés). Il existe en particulier des interactions menant à une excitation collective des électrons de valence, tels que les plasmons, qui jouent un rôle important dans le ralentissement des ions [2].

Energie (eV)	C	O	Ti	Sr
Imoy	60	80	220	380
E. 1ere ionisation	11,26	13,61	6,82	5,69
E. (1s)	284	543	4966	16105

TABLERAU 1-2 - Comparaison de quelques énergies. Imoy : énergie moyenne d'ionisation, E 1^{ère} : énergie de première ionisation, E (1s) : Energies d'ionisation de la couche K.

1-1-2-2- Vitesses intermédiaires

Dans ce cas, la vitesse de l'ion est du même ordre de grandeur que celles de ses électrons ou de ceux des atomes de la cible. Ce régime offre les possibilités concurrentes à l'ion de capturer ou d'ioniser des électrons de la cible. L'ion n'est donc plus nu et sa charge globale est donc plus faible. De ce fait, le pouvoir d'arrêt devient plus faible que ne le prévoit la formule de Bethe. Cette dernière peut alors être modifiée en remplaçant la charge Z₁ par une charge effective Z_{eff} dont la formule empirique proposée par Barkas [14] est de la forme :

$$Z_{eff} = Z_1(1 - e^{-125\beta Z_1^{-2/3}}) \tag{1-7}$$

avec $\beta = V_1/c$ (cf. figure 1-1 pour l'allure de la charge effective en fonction de l'énergie de l'ion)

Le pouvoir d'arrêt n'est plus alors monotone décroissant mais passe par un maximum.

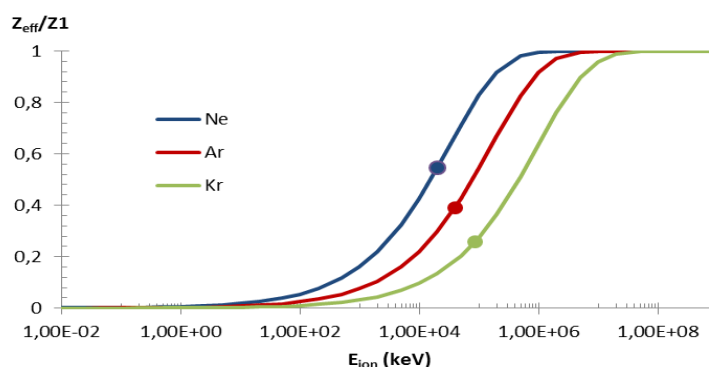


FIGURE 1-1 - Illustration de la formule de Barkas. Les points correspondent aux énergies utilisées dans ce travail

1-1-2-3- Basses vitesses

Il s'agit des situations pour lesquelles la vitesse de l'ion est beaucoup plus faible que la vitesse de ses propres électrons ou de ceux de la cible. L'interaction ion-atome est suffisamment lente pour donner lieu à un réarrangement des niveaux électroniques et à la formation d'une quasi-molécule. Les résultats expérimentaux laissent apparaître une dépendance du pouvoir d'arrêt proportionnel à la vitesse V_1 de l'ion. Deux modèles en cohérence avec ces résultats ont été proposés par Firsov en 1959 [8] et Lindhard en 1963 [9] :

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right)_e = 5,51 \cdot 10^{-15} N(Z_1 + Z_2) \frac{V_1}{V_2} \quad \text{Firsov (eV/cm)} \quad (1-8)$$

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right)_e = 8\pi a_0 e^2 N Z^{1/6} \frac{Z_1 Z_2}{(Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{3/2}} \frac{V_1}{V_2} \quad \text{Lindhard} \quad (1-9)$$

où a_0 est le rayon de Bohr ($0,529 \cdot 10^{-8}$ cm).

1-1-2-4- Exemples - Comparaison

Les distributions en nombre, angle, énergie des électrons le long du parcours de l'ion sont accessibles par calculs statistiques de type Monte-Carlo et comparées aux données expérimentales lorsqu'elles existent. En la matière, un des programmes les plus connus et utilisés dans ce travail est SRIM [15]. Les écarts observés avec les données expérimentales ne dépassent pas 30% dans les pires des cas [16,17].

La figure 1-2 résume et illustre les résultats présentés précédemment sur quelques exemples : Pouvoir d'arrêt nucléaire et électronique sont chacun prédominant dans des gammes d'énergie différentes, entre 9 et 90 keV pour le premier et entre 11 et 180 MeV pour les collisions inélastiques (soit entre 0,5 et 2 MeV/nucléon). Cependant, si au maximum des pertes d'énergie électroniques, on observe un rapport d'environ 400 entre effet « électroniques » et « nucléaires », ce dernier est de 4 aux basses vitesses entre $(dE/dx)_n$ et $(dE/dx)_e$. Ainsi pour une cible mince, sans implantation, on pourra toujours négliger les collisions élastiques, l'inverse est plus discutable. Dans le cas où les ions s'arrêtent dans la matière les deux effets sont à prendre en compte dans des zones différentes. C'est en effet en fin de parcours, lorsque l'énergie de l'ion est suffisamment faible, que les effets des collisions élastiques se font sentir. Le graphique de la figure 1-3 montre l'évolution du dépôt d'énergie en fonction de la profondeur de pénétration, qui se caractérise par le célèbre pic de Bragg. Le zoom sur la fin de parcours nous intéresse particulièrement en ce qu'il représente la zone d'énergie explorée dans ce travail.

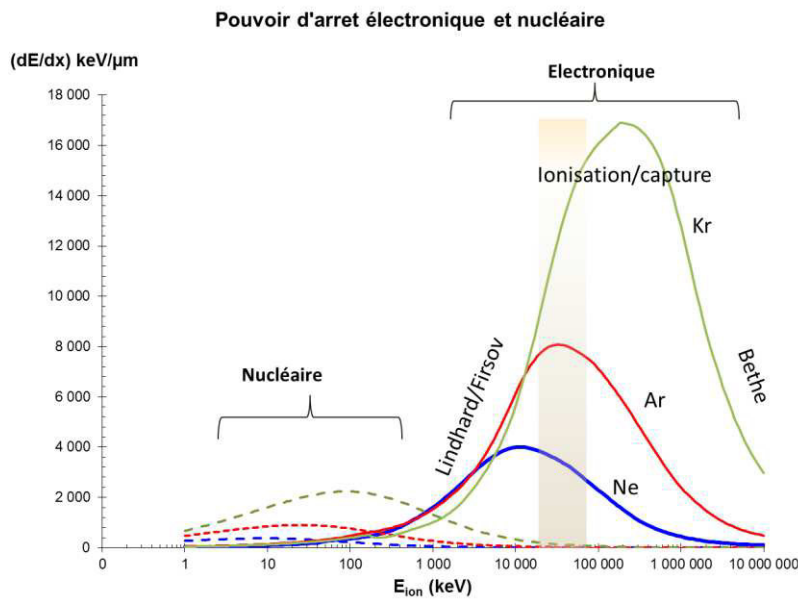


FIGURE 1-2 – Comparaison des domaines d’influence des pouvoirs d’arrêt nucléaire et électronique. La zone marron correspond aux énergies utilisées dans ce travail (Ligne IRRSUD)

Dans ce cas, une grande partie de l’énergie est déposée en début de parcours, sans grande variation du pouvoir d’arrêt électronique. On constatera également que la part du pouvoir d’arrêt nucléaire reste très faible puisqu’elle n’est responsable que de 1 à 2% de la perte totale d’énergie du faisceau.

E_{ion} (MeV)	^{20}Ne	^{40}Ar	^{86}Kr
0,01	1,10	0,55	0,26
0,2	21,9	11,0	5,10
2	219	110	51,0
40	4386,89	2190	1020

TABLEAU 1-3 – Collision inélastique. Energie maximum , en eV, reçue par un électron de la cible (cas grandes vitesses)

1-2- Du point de vue de la cible : création de défauts/relaxation de l’énergie

Après le passage de l’ion et le transfert d’une partie de son énergie au milieu, le retour à l’équilibre du milieu peut se faire selon trois voies différentes :

- par déplacement d’atomes et création de défauts,
- par voie radiative : c’est la luminescence
- par voie non radiative : vibrations des atomes du réseau et création de phonons ou dissipation en chaleur.

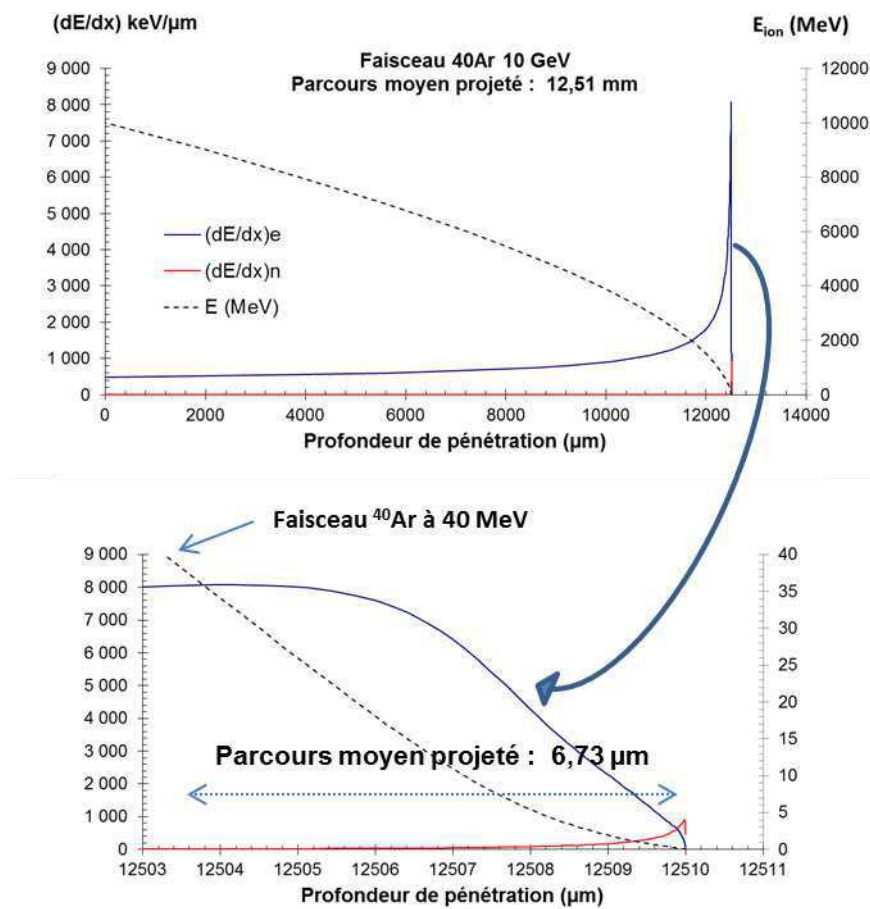


FIGURE 1-3 – Dépôt d'énergie en fonction de la profondeur de pénétration. (Calcul SRIM)

De façon schématique, on peut envisager les deux premiers processus dans une certaine concurrence et considérer que tout ce que la cible n'émet pas en photons est consacré à la modification de la cible. Ainsi, étudier un aspect revient à étudier le complémentaire de l'autre.

Après un bref parcours des différents types de défauts laissés par l'ion dans la matière, on se penchera sur ce que la luminescence peut apporter au problème.

1-2-1- Défauts, traces et modifications - Différents types de défauts observables

Le déplacement d'un atome isolé constitue un défaut dit ponctuel. Le site laissé vide est une lacune et l'atome déplacé est dit interstitiel s'il trouve une position hors d'un site prévisible par la structure du réseau cristallin (voir figure 1-4-a). Il est donc clair que cette définition s'applique à une structure atomique présentant un ordre, que ce soit un cristal pur ou un

amorphe présentant un ordre au moins local. Une lacune couplée à un interstitiel forment ensemble une paire de Frenkel.

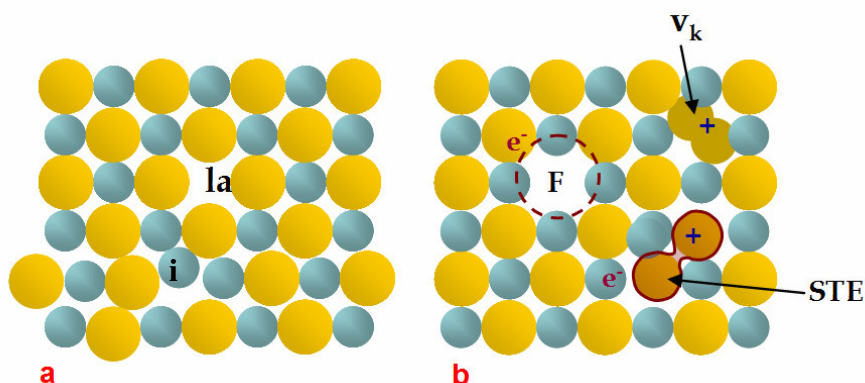


FIGURE 1-4 - a) défaut *i* : interstitiel ; *la* : lacune. b) Centres colorés *F* et *V_k* ; *STE* : Exciton auto-piégé.

Les cristaux ioniques sont également le siège de défauts spécifiques que sont les centres colorés, tels que entre autres, les centres *F* où un électron est partagé entre plusieurs cations autour d'une lacune (voir figure **1-4-b**) ou bien les centres *V_k* où un trou est piégé autour d'une paire d'ions négatifs (formant ainsi une molécule X_2^-), ou encore les centres *H* (couple d'anions interstitiels centrés sur une lacune anionique).

Les centres colorés sont étudiés depuis longtemps [18-20] et connus pour avoir une très forte signature optique. Lorsque la zone de défauts est plus étendue et concerne un ensemble cohérent d'atomes, on parlera de trace, ou parfois trace latente, qui peut avoir une extension macroscopique. Pour des matériaux organiques, on utilisera plutôt le terme de modification car plus à même de traduire les réactions chimiques résultantes de l'irradiation.

	E (eV)
Interstitiel	3 - 5
Lacune	0,5 - 3
Paire Frenkel	4 - 6

TABLERAU 1-4 – Gammes d'énergie de formation de défauts

1-2-1-1- Processus élastiques

Décrits précédemment comme chocs élastiques, ces processus sont à l'origine de défauts ponctuels de type paires de Frenkel. Ce mécanisme fait intervenir une énergie seuil de déplacement de l'atome : si l'énergie transmise à l'atome est inférieure, l'atome retombe dans sa position initiale, si elle est supérieure il peut être déplacé. Dans ce dernier cas, si l'énergie de l'ion est inférieure à l'énergie seuil, une fois le transfert réalisé, l'ion prendra la place laissée vacante par l'atome. Le tableau 1-5 donne quelques ordres de grandeur des énergies

seuil de déplacements. On peut constater en premier lieu que ces énergies sont beaucoup plus grandes que les énergies moyennes de formation des paires de Frenkel, une part importante de l'énergie initiale est donc transmise au voisinage sous forme de vibrations. En comparant ce dernier tableau avec le tableau 1-1, il est également intéressant de remarquer que les énergies seuil sont beaucoup plus faibles que le maximum de transfert d'énergie par chocs. On peut donc s'attendre à ce que l'énergie transmise à l'atome soit suffisante dans bien des cas pour que ce dernier soit lui-même en mesure de créer une nouvelle collision. On obtient ainsi une cascade de déplacements, illustrée un peu plus loin par la figure 1-6.

Matériau	Es(eV)
Al	19 (27)
Ni	23 (33)
Au	35 (49)
Si	11-22
Ge	12-30
CdS	7-9
SiC	45-90
MgO	64(Mg) 60(O)
Al ₂ O ₃	18(Al) 76 (O)

TABLEAU 1-5 - Seuils de déplacement E_s pour différents matériaux. La notation $a(b)$ indique un effet d'anisotropie. D'après [1].

Dans ce travail, on ne commentera pas davantage les défauts créés par collisions élastiques dans la mesure où ceux-ci interviennent dans les derniers 100 Å du parcours de l'ion (voir figure 1-3) et que l'énergie ainsi déposée est globalement très faible en comparaison des effets dûs aux collisions inélastiques.

1-2-1-2- Processus inélastiques

Pour des ions rapides, ce sont les processus inélastiques qui dominent la création de défauts à travers l'excitation électronique intense déclenchée le long du parcours de l'ion. La description de ces processus est plus complexe dans la mesure où les mécanismes sont indirects. On observe expérimentalement des défauts organisés et localisés le long de la trajectoire de l'ion dans la matière, formant ainsi une trace cylindrique d'un rayon de l'ordre de quelques nm. On peut alors généralement discerner un cœur de trace amorphe entouré d'un halo plus disparate de défaut de Frenkel (entre autre) (voir figure 1-5).

Cependant l'aspect de la trace dépend fortement de la nature du matériau. Ainsi, la description précédente correspondra au comportement de nombreux isolants. En revanche, métaux et semi-conducteurs seront beaucoup moins affectés par l'irradiation et présenteront des traces fragmentées.

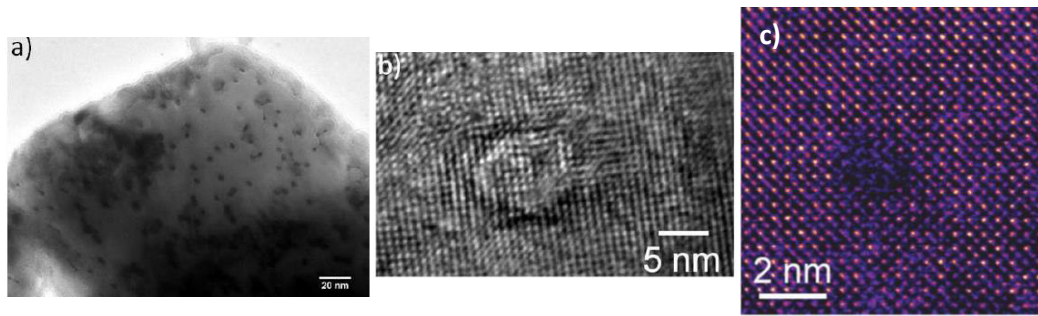


Figure 1-5- Traces sur un échantillon de Titanate de Strontium SrTiO₃ Image haute résolution de microscope électronique à balayage par transmission (200keV), a et b : irradiation par Xe à 92 MeV à la fluence de 10¹² ions/cm² a: manifestation des traces latentes b: recristallisation de la trace, peut être en raison du faisceau d'électrons du TEM c : on observe la trace amorphe produite par irradiation avec un faisceau de Ni à 21 MeV et une fluence de 2.10¹² ions/cm² Source a, b : [21] ; c : [22]

En suivant la description de Itoh et Stoneham [23,24], on peut classer les matériaux en deux groupes suivant leurs réponses à une irradiation équivalente. Le premier groupe principalement constitué de métaux et semi-conducteurs sera peu sensible aux irradiations par des ions rapides, tandis que le second, isolants en majorité, le sera beaucoup plus en laissant apparaître le type de traces décrites un peu plus haut. Outre les effets immédiatement observables, cette classification met également en valeur le seuil d'endommagement, ainsi que le type de mécanisme suggéré. Il pointe ainsi le rôle important des excitons et excitons auto-piégés, STE (acronyme anglais de « Self Trapped Exciton ») dans le mécanisme d'endommagement dû aux excitations électroniques intenses.

	Groupe I	Groupe II
seuil	>10 keV. Nm ⁻¹	<10 keV. Nm ⁻¹
Types	Métaux Semi conducteurs Si, Ge Quelques isolants: MgO, Al ₂ O ₃	La plupart des isolants Matériaux amorphes Supra conducteurs à haute Tc
Mécanisme	Affecte les électrons de liaison	STE et associés
Nature de la trace	Fragmentaire	Continue

TABLEAU 1-6 - Classement des matériaux selon Itoh [24]

La figure 1-6 résume les paragraphes précédents en présentant une comparaison de différents modes d'excitation d'un solide et donne un aperçu du type de traces ou de défauts qui peuvent y être associés. Une très succincte comparaison à l'excitation laser y est ajoutée. On peut ainsi constater que l'excitation laser est moins intense mais plus homogène que l'excitation aux ions lourds. En effet, à titre d'exemple et afin de compléter la comparaison, l'énergie d'excitation d'une impulsion laser femtoseconde utilisée en photoluminescence par l'équipe de Kanemitsu sur SrTiO₃ varie entre 0,5 et 13 mJ/cm² [83]

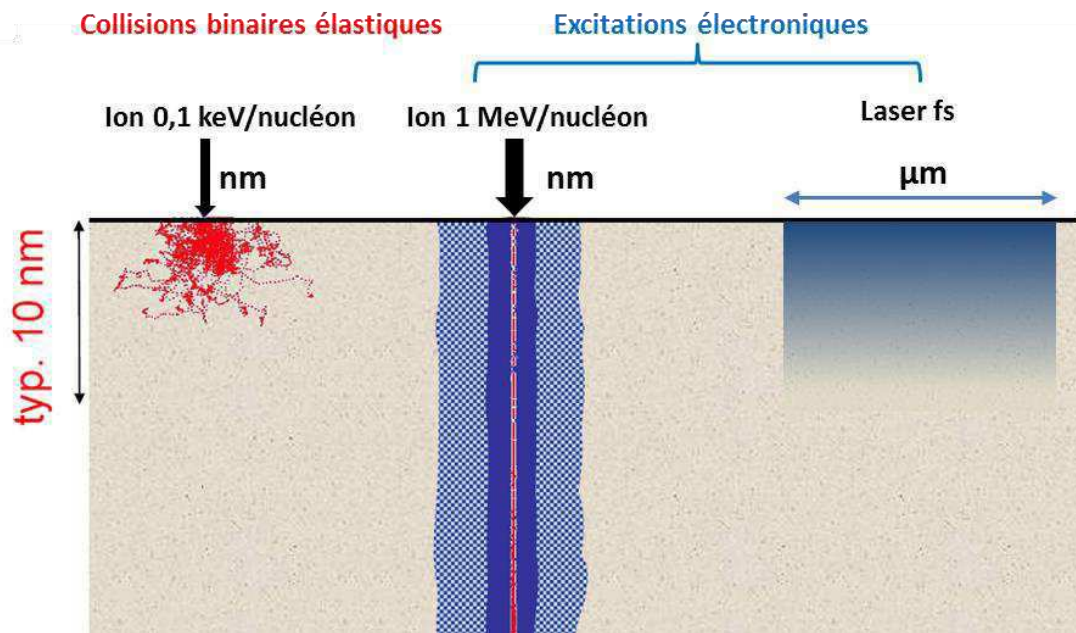


FIGURE 1-6 - Dépôts d'énergie dans la matière : cas des collisions élastiques, inélastiques et comparaison avec un dépôt laser. D'après une modification due à M. Toulemonde d'un schéma original de F. Aumayr [25]. Energie typique d'un pulse laser femtoseconde : entre 1 et 10 mJ/cm² [83], l'atténuation moyenne se situe autour de 40 nm (dépend du matériau)

1-2-2- Relaxation de l'excitation électronique

Après avoir quantifié la perte d'énergie de l'ion traversant la matière et observé les modifications de la cible qui en découlent, on peut s'interroger sur la nature des mécanismes présents et l'interprétation que l'on peut en donner. Il existe de nombreux modèles qui permettent tous d'éclairer un aspect du processus de création de défaut, mais pas l'intégralité comme le déplore Itoh [24]. On ne mentionnera ici que deux d'entre eux : le modèle de la pointe thermique en raison de ses grands succès en irradiation par ions rapides et le modèle excitonique qui donne un cadre pour l'interprétation des résultats de photoluminescence et quelques aspects de l'ionoluminescence.

Pour qu'il y ait création de trace, on peut rassembler un minimum de critères valables dans quasiment tous les cas :

- l'excitation électronique doit être locale

- l'énergie déposée localement doit être supérieure à l'énergie de liaison des atomes du solide

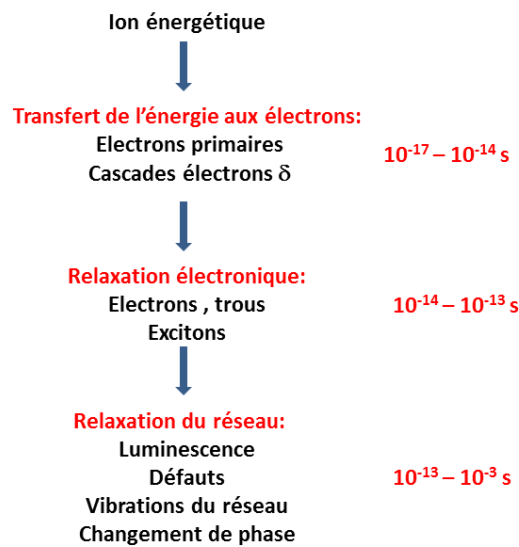
- on peut remarquer que la température fait partie des paramètres de création (alors qu'en élastique la température ne joue pas sur la création mais sur la diffusion a posteriori)

- la durée de vie de l'excitation doit être grande pour espérer un transfert vers un déplacement atomique. Le critère de comparaison peut être la période de vibration du réseau : en comparant $E = kT = \hbar\omega$, on trouve que $\tau \gg 10^{-13} \text{s}$.

C'est cet aspect temporel que l'on va décrire maintenant qui justifie en grande partie l'origine de ce travail.

1-2-2-1- Chronologie des évènements

D'après Schwartz [26] et Itoh [24] on peut décrire une chronologie des évènements menant, le cas échéant, à la création de défauts de la manière suivante :



La première phase de transfert de l'énergie de l'ion aux électrons de la cible est extrêmement rapide, elle mène à une distribution plus large de l'énergie que le voisinage immédiat de la trajectoire de l'ion. Ceci est réalisé par la séparation des charges et l'apparition de champs électriques intenses, qui ont suggéré les premiers modèles d'explosion coulombienne en tant que moteur de la création de défauts [27] et à la neutralisation tout aussi rapide du champ créé par les charges. Les seuls indices expérimentaux dont on dispose concernant cette phase précoce résident dans la mesure des émissions d'électrons Auger [28]. Après cette phase, on peut considérer que l'on est en présence de deux systèmes couplés constitués d'électrons excités d'une part et du réseau, pour lesquels on peut construire une température propre et envisager un temps de relaxation propre. Le modèle de la pointe thermique permet de décrire cette situation.

1-2-2-2- Le modèle de la pointe thermique

Le seuil d'endommagement mentionné dans le tableau **1-6** ne doit pas être assimilé au seuil de déplacement des collisions élastiques. Il s'agit ici du seuil de création de trace, donc d'un effet collectif. Comme les traces observées présentent souvent un changement de phase vers un état amorphe local, cet effet de seuil est davantage à envisager comme une limite en énergie au-delà de laquelle on peut observer une fusion locale du matériau, c'est entre autre ce que s'applique à décrire le modèle de la pointe thermique. Modèle très répandu, très utilisé pour lequel la littérature est abondante et dont on ne citera que quelques exemples (historique [29], métal [30] isolant [31], semi conducteur, [32], analyse critique [33]).

Comme mentionné précédemment, la pointe thermique est un modèle de conduction thermique qui s'attache à décrire une température électronique ainsi qu'une température du réseau, et à définir les couplages qui permettent une convergence cohérente du calcul.

Ce modèle a permis d'expliquer avec succès la notion seuil d'endommagement ainsi que la relation entre pouvoir d'arrêt et diamètre de la trace induite. Cependant il peine à décrire convenablement la séparation entre groupes I et II comme défini par Itoh. Il peut donc être utile de le compléter avec un autre modèle qui s'intéresse au rôle des excitons.

1-2-2-3- Le modèle excitonique

L'excitation électronique intense due aux collisions inélastiques conduit à la création d'une grande quantité de paires électron (ionisé) – trou (dans la bande de valence). Cet état faiblement couplé est appelé exciton. L'énergie d'un exciton varie de quelques dizaines de meV pour un exciton faiblement couplé (exciton de Wannier ou exciton libre) à 1 eV pour un exciton de Frenkel, localisé sur un diamètre atomique et donc plus fortement couplé. La relaxation non radiative des excitons peut mener à la création de défauts et particulièrement dans les matériaux isolants ou semi-conducteurs à grands gap E_g . En effet si $E_g > E_d$, E_d étant l'énergie de déplacement d'un atome, alors on peut envisager que la relaxation d'un exciton fournisse une énergie suffisante pour le processus. Ce dernier est souvent réalisé par l'étape intermédiaire qu'est la création d'un exciton auto-piégé (STE). Ainsi dans les halogénures alcalins, on a pu mettre en évidence depuis longtemps le rôle des excitons auto-piégés dans la création de défauts avec des rayons X (voir [26] pour l'historique) ou des ions énergétiques [34]. Un exciton auto-piégé est constitué d'un centre V_k ayant piégé le trou d'un exciton. Cette structure plus stable permet de stocker l'énergie suffisamment longtemps pour évoluer vers la formation de paires de Frenkel.

Il faut toutefois noter que ce processus dépend fortement de la température ainsi que de la structure du solide. Schwartz [26] fait observer que dans des conditions optimales, environ le tiers de l'énergie emmagasinée sous forme excitonique mène à la création de défauts, le reste étant soit dissipé en vibrations, soit consommé en émissions de photons. Excitons et excitons auto-piégés présentent en effet une signature optique forte qui justifie donc une étude en luminescence en tant qu'empreinte ou négatif du processus de création de défauts (figure 1-7).

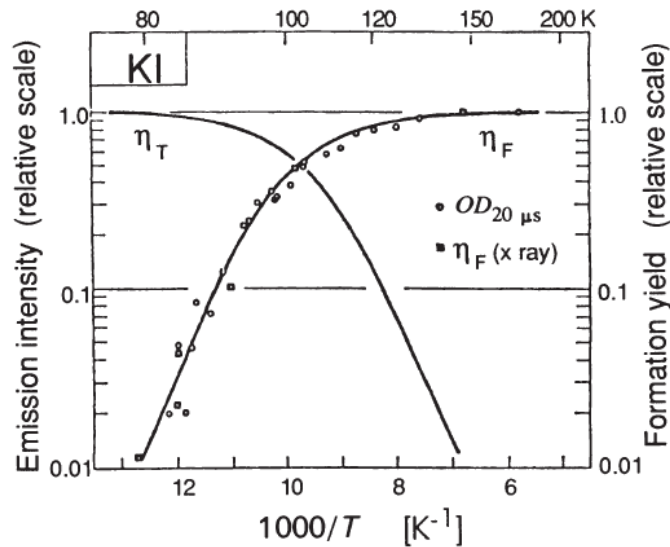


FIGURE 1-7 - Dépendance en température de la luminescence π (η_T), et du rendement de formation des centres F (η_F), dans un cristal d'Iodure de Potassium. [35]

Le scénario impliquant les excitons auto-piégés en tant que précurseurs de la création de défauts se révèle être assez cohérent avec le classement des matériaux en groupes I et II, présenté précédemment dans le tableau 1-6. En effet, le groupe I ne donne pas lieu à la formation de STE, et les défauts sont peu nombreux, tandis que le groupe II s'y prête bien et que les défauts de Frenkel y sont nombreux [35, 23].

1-2-2-4- La luminescence résolue en temps dans la chronologie

Nous sommes dans la situation d'un historien qui aurait la possibilité de visiter Verdun aujourd'hui ou Verdun au 1^{er} janvier 1917 : dans les deux, cas on arrive après la bataille, mais on n'apprend pas la même chose. Les mesures réalisées pour ce travail se situent dans la gamme de temps qui s'étend de quelques dizaines de ps à quelques dizaines de ns. Elles arrivent donc tardivement dans la chronologie des événements qui mènent à la création de défaut. Elles permettent cependant d'accéder à des informations complémentaires vis-à-vis des mesures en temps continu. En réalité, avec la mesure des électrons rapides la luminescence résolue en temps est une des seules méthodes qui permette d'obtenir quelques informations sur la dynamique et permettre d'enrichir ainsi les deux modèles présentés qu'il ne faut pas envisager comme antagonistes mais plutôt complémentaires. En ce qu'elle tente de s'approcher au mieux des instants premiers du mécanisme de relaxation, la luminescence résolue en temps peut apporter des informations et enrichir les deux modèles

1-3- la luminescence/IBIL

1-3-1- Processus fondamentaux

Un atome excité voit son cortège électronique modifié par le transfert d'électrons vers des niveaux d'énergie supérieurs. Sous certaines conditions, le retour à l'équilibre peut se faire par voie radiative et émission spontanée de photons. Les électrons excités retombent alors vers des niveaux d'énergies inférieurs. Pour des solides ce processus est appelé luminescence. Les sources d'excitations peuvent être d'origine très variée :

- photoluminescence : excitation par un faisceau lumineux d'énergie suffisante
- cathodoluminescence : par faisceau d'électrons
- radioluminescence : par radiations nucléaires, on utilise alors plutôt le terme de scintillation
- ionoluminescence : par faisceau d'ions
- mais aussi sonoluminescence, électroluminescence, triboluminescence, bioluminescence...

Cependant, quelle que soit la source d'excitation, les longueurs d'onde émises sont caractéristiques du matériau et non de la radiation incidente, ce qui fait de la luminescence un outil extrêmement précieux dans l'étude du solide dans la gamme d'énergie de l'Infrarouge à l'Ultraviolet.

Il est d'usage fréquent de décrire l'absorption ou l'émission par un diagramme de Jablonski, diagramme d'énergie qui retrace les transferts possibles [36] (voir figure 1-8).

L'absorption correspond à une excitation d'un électron vers un niveau électronique supérieur. Des critères de natures quantiques séparent les différentes relaxations radiatives en transitions permises (entre états de mêmes spins) et transitions interdites (états de spins différents). Les premières, rapides, correspondent à la fluorescence tandis que les secondes sont associées à la phosphorescence, mécanisme plus lent puisque nécessitant un changement de spin au sein d'une même couche électronique. Cet apport d'énergie est fourni par les transitions non radiatives, c'est-à-dire l'interaction entre le système électronique et les vibrations du réseau (phonons). Le tableau 1-7 résume les principales transitions possibles au sein de l'atome ou de la molécule. On peut remarquer que les transitions non radiatives s'opèrent au sein des sous niveaux d'énergie de vibration, et qu'elles permettent tout type de transfert entre niveaux ou à l'intérieur d'un niveau électronique, mais toujours dans le sens de la relaxation, c'est-à-dire sans possibilité de stockage local de l'énergie.

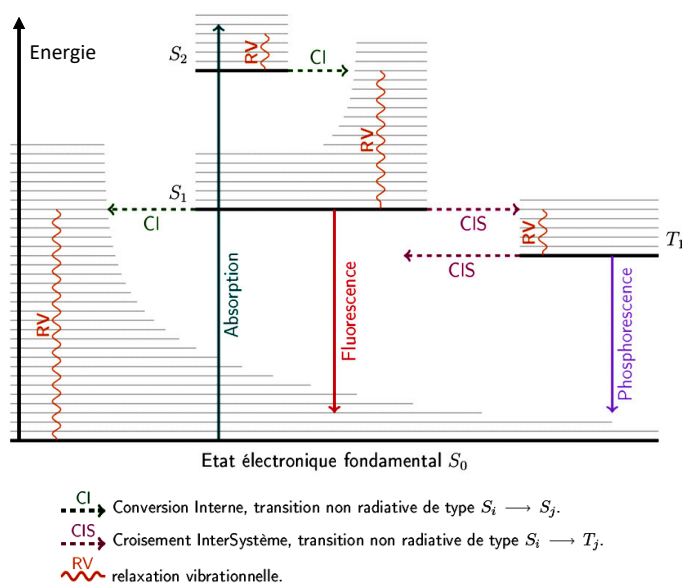


FIGURE 1-8 - Diagramme de Jablonski de transferts radiatifs (Image : Germain Salvato-Vallverdu , université de Pau, <http://gvallver.perso.univ-pau.fr/?p=164>)

Pour chaque état lié cette énergie forme un puits de potentiel qu'on peut estimer en première instance et proche de la position d'équilibre par une fonction harmonique au sein de laquelle on peut développer les sous états vibrationnels quantifiés du système.

Transition	Processus	Type	Exemple	Temps caractéristique
Radiative	Absorption	Excitation Sur transition permise	Singlet-Singlet $S_0 + hv_{0k} \rightarrow S_k$	10^{-15} s
	Fluorescence	Emission $\Delta S = 0$: transition permise	Singlet-Singlet Triplet-Triplet $S_k \rightarrow S_j + hv_{kj}$ ($k > j$) $T_k \rightarrow T_j + hv_{kj}$ ($k > j$)	$10^{-10} - 10^{-7}$ s
	Phosphorescence	Emission $\Delta S \neq 0$: transition interdite	Singlet-Singlet Triplet-Triplet $S_k \rightarrow S_j + hv_{kj}$ ($k > j$) $T_k \rightarrow T_j + hv_{kj}$ ($k > j$)	$10^{-6} - 1$ s
Non Radiative	Conversion Interne	Transition $\Delta S = 0$	$S_k + \text{phonon} \rightarrow T_{j < k}$ $T_k + \text{phonon} \rightarrow T_{j < k}$	$10^{-11} - 10^{-9}$ s
	Croisement Inter Système	Transition $\Delta S \neq 0$	$S_k + \text{phonon} \rightarrow T_k$ $T_k + \text{phonon} \rightarrow S_{k-1}$	$10^{-10} - 10^{-8}$ s
	Relaxation Vibrationnelle	Transition collisionnelle Retour à l'état vibrationnel fondamental	$S_k(v > 0) + \text{phonon} \rightarrow S_k(v = 0)$ $T_k(v > 0) + \text{phonon} \rightarrow T_k(v = 0)$	$10^{-12} - 10^{-10}$ s

TABLEAU 1-7 - Exemples de transitions radiatives et non radiatives

Dans ce cadre, le principe de Franck-Condon permet de décrire simplement les transitions électroniques. Les temps caractéristiques associés aux transitions électroniques sont de l'ordre de la femto seconde, tandis que les temps caractéristiques de vibration des noyaux sont de l'ordre de la pico seconde, soit un facteur 1000 entre les deux, on peut donc considérer que les transitions électroniques ont lieu pour des distances inter nucléaires fixes. Dans ce type de diagramme de configuration (traduction naïve et immédiate de l'expression anglaise consacrée par l'usage : « configuration diagram »), les transitions électroniques sont représentées par des flèches verticales. On comprend donc également que les transitions non radiatives puissent comporter une composante horizontale. Les transitions les plus probables ayant lieu à partir de l'état le plus stable, et donc à partir du minimum de potentiel, on comprend également aisément le décalage en fréquence que l'on peut observer entre absorption et émission, qui porte le nom de décalage de Stokes, illustré par la figure 1-9.

1-3-2- la luminescence des excitons

Comme mentionné précédemment, on sait que la présence d'excitons et d'excitons auto-piégés est un facteur important dans le processus de création de paires de Frenkel. On sait également qu'excitons libres et auto-piégés ont une signature optique forte et caractéristique.

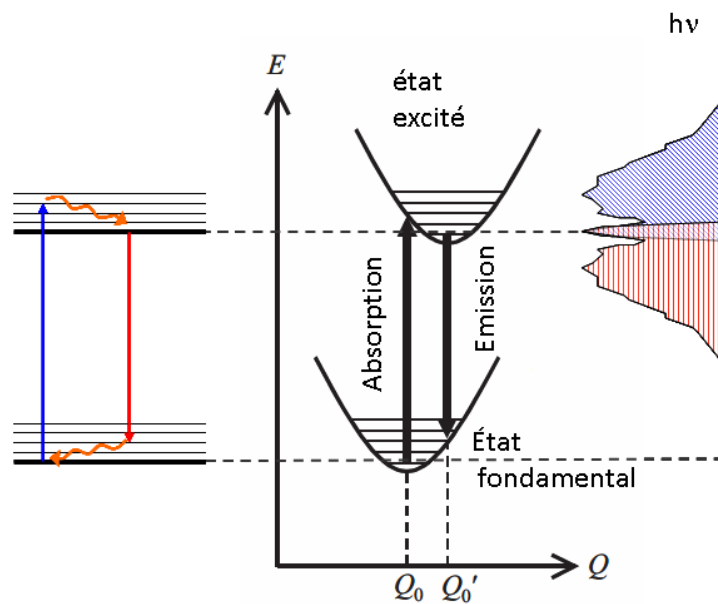


FIGURE 1-9 - Représentation de l'absorption et de l'émission en diagramme Energie-configuration. Illustration du décalage de Stokes

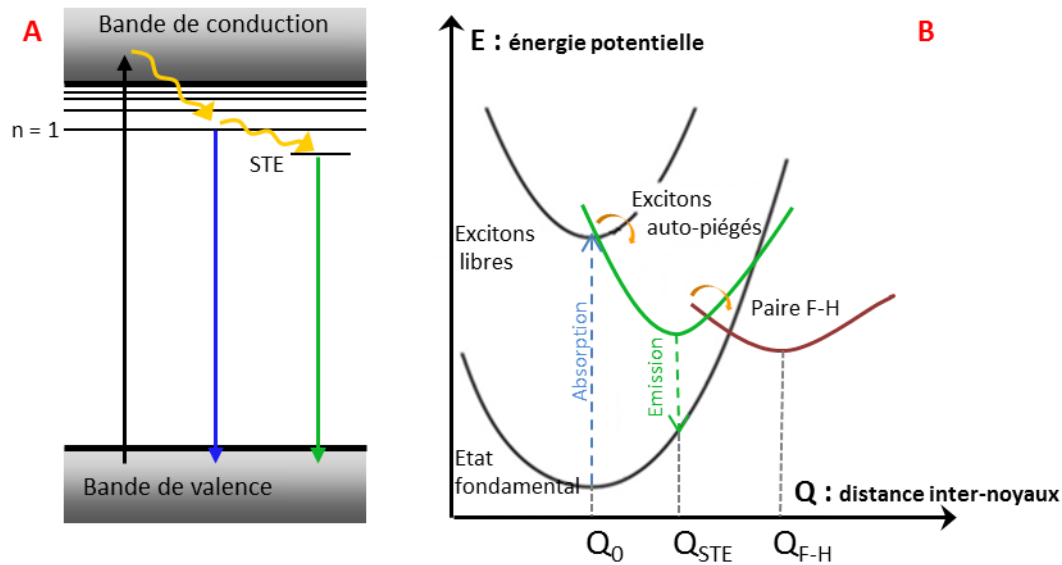


FIGURE 1-10 – Depuis la formation de l'exciton jusqu'à la création d'une paire de Frenkel

Dans un isolant ou un semi-conducteur, un exciton est formé par un couple lié d'un électron (présent dans la bande de conduction mais issu de la bande de valence) et d'un trou (dans la bande de valence). Cet ensemble a donc une énergie plus faible que le gap E_g entre les deux bandes. Depuis son état fondamental, représenté par le niveau $n=1$ sur la figure 1-10-A, un exciton peut également avoir des états excités, qui peuvent lui permettre d'évoluer vers un état plus stable d'exciton auto-piégé. Depuis ce dernier état, le système peut alors encore évoluer vers la formation d'une paire de centres F et H. Le diagramme de configuration de la figure 1-10-B prend alors tout son intérêt en ce qu'il permet d'embrasser à lui seul l'ensemble des possibilités : relaxation radiative, relaxation non radiative, rupture de la liaison inter atomique et création de paire de Frenkel.

D'un point de vue énergétique, on constate que chaque étape est caractérisée par une énergie propre, de sorte que la réponse en absorption ou luminescence est également particulière. La figure 1-11 d'absorption d'un cristal d'iodure de Potassium [37], illustre clairement ce propos : on y distingue bien les pics d'absorption dus aux centres F,H et V_k , puis ceux issus des STE et enfin les pics liés aux excitons libres.

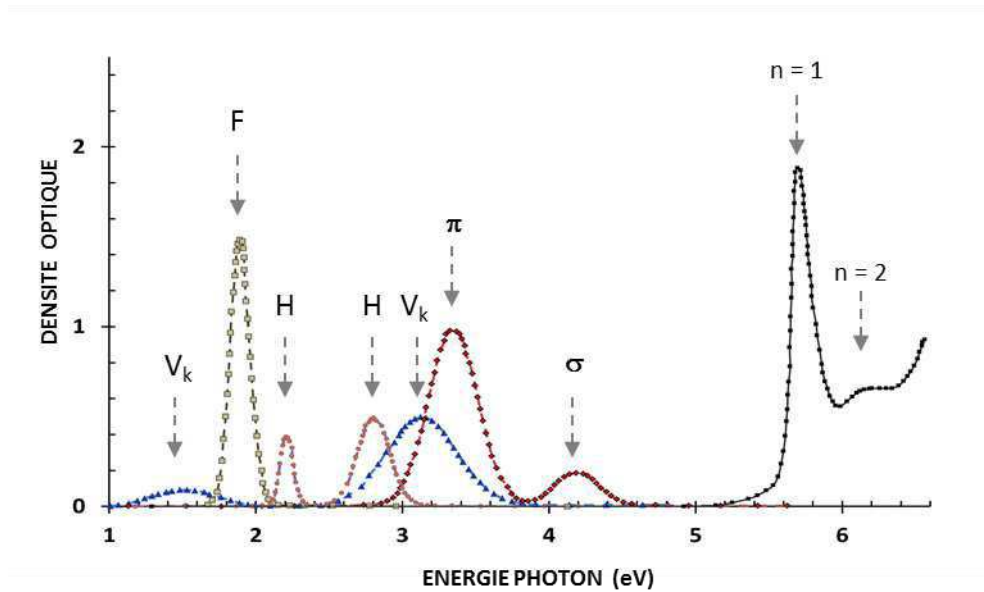


Figure 1-11 – Illustration schématique des bandes d'absorption et des signatures correspondantes des centres F , H et V_k , des bandes π et σ des STE et des excitons, dans un cristal de KI . D'après [37]

1-3-3- IBIL: Outils d'analyse

La photoluminescence donne accès à l'observation d'une grande variété d'états électroniques, ayant une signature optique dans la gamme de l'infrarouge à l'UV, correspondant à une énergie grossièrement comprise entre 100 meV et 10 eV. Tout comme la photoluminescence, la luminescence induite par faisceau d'ions (IBIL) permet d'explorer cette gamme d'énergie et d'obtenir ainsi des informations sur les niveaux externes du cortège électronique et la liaison chimique ou sur la nature des défauts.

Cependant, le spectre d'ionoluminescence (IL) est généralement mieux résolu, comme on peut le constater sur la figure 1-12. Huddle [38] en donne comme explications le fait que les règles de sélection des transitions optiques en absorption sont bien plus contraignantes que l'excitation par ions rapides, pour laquelle seule la conservation de l'énergie doit être respectée. Par ailleurs, le spectre d'ionoluminescence est également libéré du signal d'excitation ce qui l'enrichit encore davantage. Ces arguments font de la méthode IBIL une technique performante d'analyse, régulièrement utilisée pour la caractérisation des matériaux [39,40], l'analyse géologique et la joaillerie [41] (voir également figure 1-13), l'analyse d'œuvres d'art et archéologiques [42-45].

Au-delà des méthodes d'analyse statiques, l'utilisation de faisceau d'ions en tant que générateur propre de défauts, présente deux autres avantages importants :

- La méthode IBIL offre en effet la possibilité de suivre le vieillissement d'un matériau, à travers le suivi de l'endommagement, vieillissement que l'on peut contrôler à travers la quantité d'ions envoyés, c'est-à-dire la fluence. Il est ainsi possible de suivre l'évolution du nombre de défauts créés ou l'extinction des centres émetteurs de lumière (Quenching) par l'augmentation d'efficacité des relaxations non radiatives au détriment de la luminescence. C'est ce que l'on peut observer sur la figure 1-13 où l'intensité du signal de luminescence décroît avec la fluence, conformément à la relation de Birks et Black [47] :

$$L = L_0(1 + F / F_{1/2})^{-1} \quad (1-10)$$

où L représente l'intensité de luminescence, L_0 l'intensité à fluence nulle, F la fluence et $F_{1/2}$ la fluence pour laquelle l'intensité de luminescence a diminué de moitié

- Le second avantage réside dans le fait de pouvoir suivre la dynamique même de la création de défauts, non pas dans ses premiers instants comme on l'a déjà vu mais dans les indices que peut laisser le processus dans son sillage. Cependant dans ce cas, l'étude simple du signal de luminescence ne suffit généralement pas à discriminer les différents pics du spectre. Il faut alors s'intéresser à l'aspect temporel de la luminescence.

1-4- Résolution en temps et aspects temporels

1-4-1- Aspect temporel

L'émission spontanée radiative est un mécanisme aléatoire dont la constante de décroissance correspond au coefficient d'Einstein A_{ji} . Si n_j représente la population du niveau excité, alors l'évolution de cette population suit la relation :

$$\frac{dn_j}{dt} = -A_{ji}n_j \quad (1-11)$$

La résolution de cette équation aboutit à une loi exponentielle du type

$$n_j = n_0 \exp(-t / \tau_e) \quad (1-12)$$

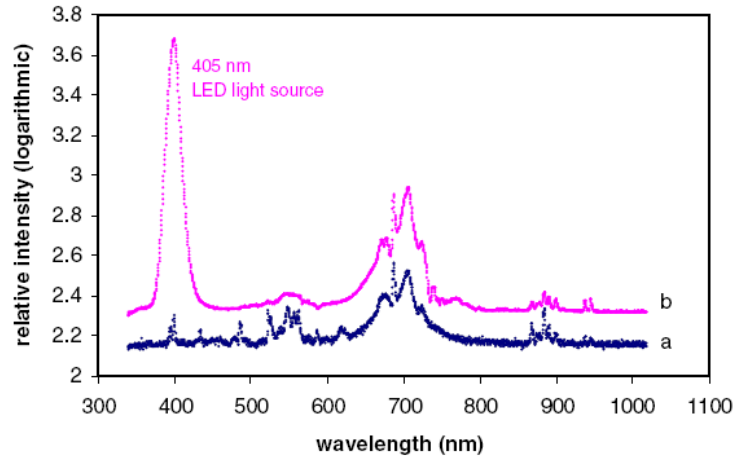


FIGURE 1-12 - Luminescence d'un grenat d'yttrium-aluminium (YAG) Comparaison entre excitation par diode laser à 405 nm (a) et par faisceau de protons à 2.5 MeV (b). Le nombre d'ions envoyés de $1.1 \cdot 10^{11}$ est faible et ne contribue quasiment pas à la création de défauts [38]

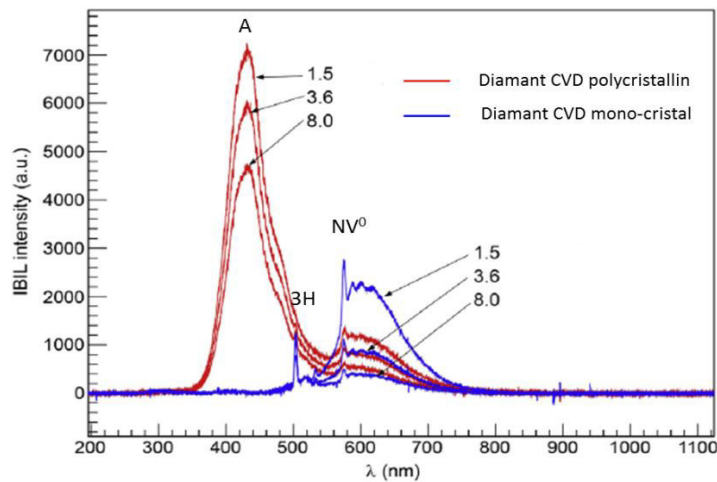


FIGURE 1-13 - Evolution de la luminescence en fonction de la fluence $1.5 \cdot 10^{14}$, $3.6 \cdot 10^{14}$ et $8 \cdot 10^{14}$ ions/cm², pour un faisceau de protons de 2 MeV. On remarque la décroissance du signal lorsque la fluence augmente ainsi que la différence sensible entre poly et mono cristal.[46]

Avec $\tau_e = A_{ji}^{-1}$ temps caractéristique du processus ou temps de vie de l'émission. Le coefficient A est directement proportionnel au coefficient B d'absorption, ce qui signifie que si le coefficient d'absorption est important, le coefficient d'émission le sera également et que le temps de vie sera d'autant plus court. Ce temps de vie ne dépend que de la nature de la radiation et de la structure électronique du solide considéré. C'est le cas des transitions permises Singlet-Singlet ou Triplet-Triplet dont les temps caractéristiques sont de l'ordre de 10^{-10} à 10^{-7} s. Les probabilités des transitions interdites Singlet \leftrightarrow Triplet sont en revanche

beaucoup plus faibles et les temps de vies par conséquent plus longs (de l'ordre de 10^{-6} à 1 s, cf tableau 1-7).

Le chemin de désexcitation par transitions interdites fait intervenir les vibrations du réseau de façon séquentielle. On comprend donc que le temps de décroissance puisse être dépendant de la température dans les transitions phosphorescentes ou tout autre mécanisme faisant appel à des phonons dans son déroulement⁴.

Ainsi l'étude de la décroissance temporelle des signaux de luminescence est susceptible de fournir d'importantes informations sur la structure électronique associée. Ce type de mesures est réalisé en photoluminescence depuis déjà longtemps en chimie et bio chimie (voir par exemple [48], [49]et [50]).

1-4-2- Résolution temporelle en ionoluminescence (TR-IBIL)

1-4-2-1- Quelques exemples d'applications

La résolution temporelle en luminescence induite par faisceaux d'ions est motivée par au moins deux approches sensiblement différentes.

En premier lieu, on peut considérer le temps de vie d'une émission comme un simple paramètre de l'irradiation. De la même manière que la relation de Birks et Black, mentionnée plus haut, crée un lien entre intensité lumineuse et fluence, l'équation de cinétique de Stern-Volmer établit, au moins dans le cas des matériaux organiques, une relation entre temps de vie de l'émission lumineuse et la fluence d'irradiation [61]. Cette propriété est utilisée pour étudier l'endommagement d'un scintillateur, et la dégradation de ses performances avec le vieillissement [62]. Ce point sera un peu plus développé dans la suite de ce mémoire. Une autre exploitation intéressante de cette relation temps de vie – fluence est présentée dans le travail de T. Sohier et porte sur la possibilité de construire une dosimétrie en temps réel par mesure de photon unique résolue en temps [63] sur scintillateurs plastiques. Cette méthode pourrait s'avérer prometteuse dans le domaine des traitements médicaux par rayonnements tel que l'hadronthérapie.

Une autre façon d'exploiter la résolution temporelle en ionoluminescence consiste à l'envisager comme une technique permettant d'améliorer la résolution spectrale des mesures IBIL en y apportant un critère discriminant supplémentaire. En effet, des bandes spectrales superposées seront plus facilement séparables en rajoutant cette composante temporelle. Czelusniak et ses collaborateurs ont ainsi utilisé avec succès la méthode IBIL résolue en temps avec un faisceau de protons de 3 MeV pour analyser, à des fins archéologiques, des échantillons de lapis-lazuli de différentes provenances dans le monde [60]. Dans cet exemple, la résolution en temps n'est qu'un enrichissement de la méthode IBIL « statique », mais on peut également l'envisager dans le contexte d'une étude « dynamique ». C'est le cas des nombreux travaux de Kimura et de ses collaborateurs, qui cherchent à mieux appréhender le

⁴ Dans le cas des transitions permises, les processus non radiatifs sont concurrents. Ils affectent donc l'intensité du signal mais non le temps de vie.

mécanisme de la création de traces dans des isolants irradiés par des ions lourds rapides [51-58].

1-4-2-2- Cas des ions lourds rapides

Comme on l'a mentionné précédemment, la résolution en temps de la luminescence induite par faisceau d'ion permet d'accéder à quelques indices du mécanisme de création de traces in situ, dans la mesure où la source d'excitation est elle-même génératrice de très fortes densités d'excitation. Ces fortes densités sont difficilement atteignables autrement (voir tableau 1-8). Les matériaux à grands gaps appartenant au groupe II sont en effet peu excités par les lasers intenses ou rayonnements synchrotron d'énergies insuffisantes [51]. La très forte densité de photons des lasers intenses permet par des processus à plusieurs photons, d'augmenter l'énergie d'interaction avec le solide, et de briser les liaisons atomiques en surface (c'est le cas de l'ablation laser par exemple), elle reste cependant peu créatrice de défauts dans le volume.

	Densité d'excitation (eV/Å ³)
Ions lourds	6 -20
Laser	5 10 ⁻²
électrons	8 10 ⁻²

TABLEAU 1-8 - Comparaison de la densité d'excitation délivrée. Ions lourds : Xe à 2 MeV/Å ; Laser X: 6.10¹² photons de 58.5 eV/pulse ; Electrons : 0.5 MeV à 1000 A/cm² [53]

Kimura s'attache à observer ce que deviennent ces excitations électroniques là où elles sont les plus intenses, c'est-à-dire au cœur de trace. Il soupçonne que les états excités sont alors suffisamment denses pour qu'ils puissent interagir entre eux et créer de nouvelles voies de relaxation. Il parvient ainsi à mettre en évidence l'existence d'une émission ultra rapide, c'est-à-dire dont le temps de vie est inférieur à 100 ps, que l'on retrouve dans les halogénures alcalins et dans certains oxydes (TiO₂, MgO, SiO₂) et qu'il interprète comme la manifestation d'un phénomène collectif de plasma électrons trous, qu'il place dans la chronologie avant l'apparition d'excitons auto-piégés métastables. Il met ainsi au jour une situation plus riche et plus complexe que le scénario (exciton → STE → défaut) communément établi en photoluminescence, et non encore totalement élucidé [24].

1-4-3- Pourquoi nous combattons?

Si la littérature est assez abondante en ce qui concerne la photoluminescence résolue en temps ou la luminescence induite par faisceaux d'ions, elle est en revanche assez pauvre lorsque l'on

tente d'allier résolution temporelle et méthode IBIL [51-60] C'est le constat que faisait Kimura en 1999 [51], et force est de constater que la situation n'a guère évolué depuis. D'après le même auteur, la raison ne réside pas dans le manque d'attrait de la méthode, mais bien davantage dans les difficultés techniques qu'elle présente. Difficultés techniques qu'il est devenu aujourd'hui plus aisé de surmonter.

C'est de ce double constat d'une demande de mesures de luminescence résolue en temps et d'une mise en œuvre technique plus accessible qu'est née la volonté de développer un instrument permettant des mesures résolues en temps et en énergie destiné non seulement aux recherches propres du laboratoire mais également susceptible d'être mis à la disposition du plus grand nombre dans le cadre des activités d'accueil du CIMAP, qui seront développées dans le prochain chapitre.

Le travail exposé dans ce mémoire présente les premières mesures réalisées avec le dispositif SPORT, il en définit les performances, les limites et met tout particulièrement l'accent sur le traitement des données brutes nécessaire à l'extraction des informations exploitables et pertinentes. Deux matériaux test sont présentés ici : le titanate de strontium et un scintillateur plastique BC400.

1-5- Deux applications

Le choix des échantillons à tester s'est porté sur deux matériaux de natures différentes et qui correspondent à deux utilisations différentes de la luminescence résolue en temps

1-5-1- SrTiO₃ : comparaison avec les données de photoluminescence

Le titanate de strontium SrTiO₃ est un oxyde de la famille des pérovskites, i.e. de formule générale ABO₃, où A et B sont des cations. De structure cubique à température ambiante, il devient tétragonal au-dessous de 110 K. C'est un semi-conducteur à large gap, autour de 3.2 eV. Sa structure de bande présente un gap indirect et les bandes de conduction et de valence sont principalement et respectivement constituées de niveaux 3d du Titane vides et 2p de l'Oxygène pleins [64]. Ce matériau est doté de nombreuses spécificités qui le rendent extrêmement intéressant à étudier non seulement d'un point de vue théorique mais aussi au regard des immenses possibilités technologiques qu'il offre dans les domaines de la microélectronique ou de l'optoélectronique. Ainsi un léger dopage électronique d'un cristal de SrTiO₃ (par substitution des lacunes d'oxygène par exemple) peut le rendre métallique et même supraconducteur à basses températures [65-67]. Ses propriétés électriques font l'objet d'un intérêt renouvelé récemment par l'étude des hétéro-structures LaAlO₃/SrTiO₃ sièges de la formation d'un gaz 2D d'électrons et présentant des caractéristiques remarquables de magnétorésistance géante et de supraconductivité à basses températures [68-70]. Le titanate de strontium monocristallin est également un excellent substrat pour la croissance épitaxiale des couches minces d'oxydes utilisé dans l'électronique à base d'oxydes [71-73].

Le Titanate de Strontium est également considéré comme un matériau prometteur dans les applications nucléaires, en particulier en ce qui concerne l'immobilisation des déchets nucléaires d'actinides et de produits de fission de haute activité, par substitution des atomes A par lesdits noyaux [74].

Ces recherches ont donc mené à s'intéresser à la tenue du SrTiO_3 sous rayonnement. Du point de vue de la création de défauts, on a pu observer dans le Titanate de strontium irradié par des ions lourds rapides des traces amorphes avec des seuils d'endommagements qui varient pratiquement du simple au double selon les auteurs [75, 76] [12 keV/nm, 7 keV/nm]. Le modèle de création des défauts reste cependant incomplet. Akcöltekin et ses collaborateurs [77] ont mis en évidence sous incidence rasante la formation de bosses en surface, de quelques nm de hauteur et régulièrement espacées, signe d'une distribution spatiale des électrons particulière. Ils montrent également qu'un modèle de pointe thermique ne suffit pas seul à expliquer l'apparition des bosses et qu'on ne peut faire abstraction de la distribution électronique.

Il ressort de ces différentes études un tableau à la fois assez riche des possibilités offertes par le Titanate de Strontium et incomplet quant à la compréhension des mécanismes à la base de ces propriétés, mais pour lesquels la structure électronique du matériau et la dynamique des porteurs de charges joue un rôle important. La luminescence est un moyen efficace d'étudier la structure électronique et c'est ce qui a motivé les nombreux travaux en photoluminescence qui ont été menés sur le SrTiO_3 [78]

En photoluminescence, la réponse optique du cristal de SrTiO_3 est complexe. Pour un cristal pur irradié par un faisceau d' Ar^+ à 300 eV, Kan [79], on observe deux bandes à basse température : une bande large d'émission dans le vert (confirmé par [80],[81],[82],[83]), à 2.4 eV (centrée à 530 nm), et une bande étroite à 3.2 eV (380 nm). Ces deux bandes disparaissent à température ambiante pour donner place à un large bande unique d'émission dans le bleu à 2.8 eV (430 nm) (figure 1-14). Il montre qu'on peut attribuer cette émission à 2.8 eV aux lacunes d'oxygène créées par l'irradiation. Les mesures résolues en temps (Hasegawa [82], Kanemitsu [83], permettent de mettre en évidence que les émissions à 530 nm d'une part et à 430 et 380 nm ne sont pas de même nature. A l'instar de Leonelli [81], Kan émet l'hypothèse que la bande d'émission autour de 530 nm serait dûe au processus de recombinaison électrons-trous couplés dans un état d'exciton. L'émission à 3.2 eV quant à elle, n'est présente que dans le cristal irradié et riche en lacunes d'oxygène. Cependant Kanemitsu [83] montre que cette émission est aussi présente sur un cristal non irradié mais fortement photo-excité, il émet donc l'hypothèse qu'elle correspond à une densité forte d'électrons excités dont les recombinaisons mènent à une transition de gap (La transition est en effet très proche du gap théorique du cristal pur de 3.27 eV).

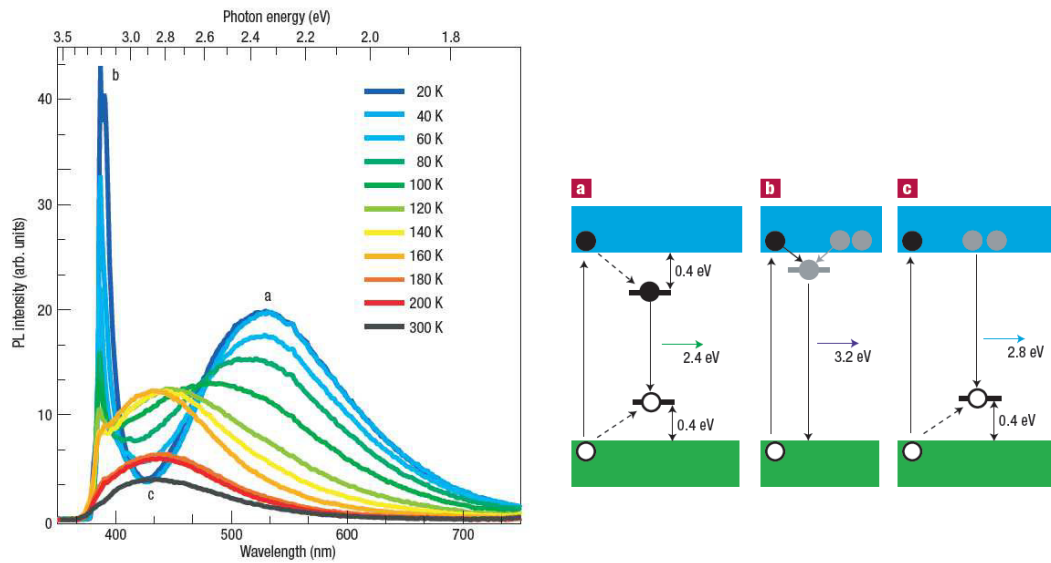


FIGURE 1-14 - : D'après [79] cristal de SrTiO₃ irradié par faisceau d'Ar⁺ à 300 eV. Evolution de la photoluminescence en température

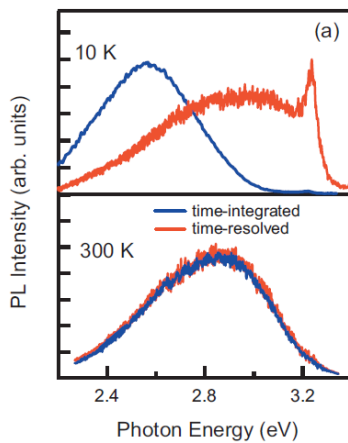


FIGURE 1-15 - spectre résolu en temps (0-8 ns) et intégré de photoluminescence de SrTiO₃ non dopé soumis à une forte excitation laser (pulses de 150 fs à 3.54 eV et 8.9 mJ/cm². D'après [83]

Dans le travail cité précédemment, Kanemitsu opère sur deux échelles de temps : sur l'échelle de la nanoseconde par l'acquisition d'un spectre résolu, et sur une durée beaucoup plus longue en considérant le spectre total intégré. Il soumet un cristal de SrTiO₃ pur à une photoexcitation intense et compare les résultats à température ambiante et à 10K. Ces résultats, présentés ici en figure 1-15 permettent de montrer que la bande verte qui n'est visible qu'à basses températures, est une composante lente, autant d'arguments en faveur de l'hypothèse d'une voie excitonique. La bande bleue à 2.9 eV en revanche est « rapide » ; Kanemitsu montre qu'elle est également indépendante de l'intensité d'excitation. Il en conclut

que si cette émission est indépendante de la densité de porteurs, il est peu probable qu'elle soit due à un plasma électrons-trous.

Que peut nous apprendre la luminescence induite par faisceau d'ions et résolue en temps sur la nature des relaxations et sur leurs dynamiques, quelles sont les similitudes avec les résultats de photoluminescence ? Voici quelques questions auxquelles on espère pouvoir apporter quelques éléments de réponse.

1-5-2- BC400 : étude de l'endommagement d'un scintillateur

Si on se réfère à B. Valeur [84], la scintillation correspond à la luminescence issue d'une excitation par rayonnement nucléaire. De fait, les scintillateurs jouent un rôle majeur dans la détection et la discrimination de particules. Les scintillateurs dits « plastiques », parce qu'à base de polymères sont très largement utilisés en raison de leurs faibles coûts et surtout de leur temps de réponse très rapide (Brooks [85], Birks [86]). Egalement très utilisés dans le domaine des traitements par radiothérapies, ils connaissent un regain d'intérêt avec l'avènement de traitement par ions lourds de haute énergie, l'hadronthérapie, et le développement nécessaire des dosimétries correspondantes [63].

On comprend dès lors l'importance de bien connaître le comportement des scintillateurs plastiques sous irradiation d'ions lourds rapides.

Or si les données collectées ces dernières décennies sur l'interaction avec des rayons X, β ou particules légères est assez abondante, elle est en revanche assez pauvre en ce qui concerne les interactions avec les ions.

La mesure de rendement de luminescence ou de vieillissement en fonction de la dose ou de la fluence pour différents pouvoirs d'arrêt est primordiale pour déterminer les conditions d'utilisation d'un scintillateur en détection. De plus, la mesure des temps de décroissance de la luminescence dans les mêmes conditions permet également d'évaluer la capacité d'un scintillateur à discriminer les particules détectées. Enfin, l'évolution du temps de décroissance avec la fluence donne accès à une meilleure compréhension des mécanismes d'endommagement et d'extinction de la luminescence (« quenching » en anglais).

Dans le cas des matériaux organiques, la création de défauts s'opère en deux étapes : dans un premier temps, la forte excitation électronique laissée par le passage d'un ion lourd rapide mène à l'excitation, l'ionisation et la rupture des liaisons chimiques. La seconde, plus lente, consiste en une réorganisation chimique qui ouvre le champ à une grande variété de réactions possibles. Du point de vue de la luminescence, considérée en tant qu'outil d'analyse, on peut séparer les centres luminescents des matériaux organiques en intrinsèques au matériau ou extrinsèques. Les premiers sont rares et les scintillateurs sont principalement constitués des seconds, i.e. d'une matrice dans laquelle sont implantés des centres luminophores choisis et adaptés à l'utilisation que l'on souhaite en faire [84].

Le scintillateur utilisé ici est une pastille de quelques millimètres d'épaisseur de BC400 (produit par la société St-Gobain), un équivalent du très utilisé Ne102, pour lequel la littérature est assez riche. Il est constitué d'une matrice de polyvinyltoluène (PVT) contenant

deux luminophores le p-Terphenyl (p-T) et le 1,4-bis-[2-(5-phenyloxazolyle)]-benzène (POPOP) en concentration ordinaire de quelques g/L.

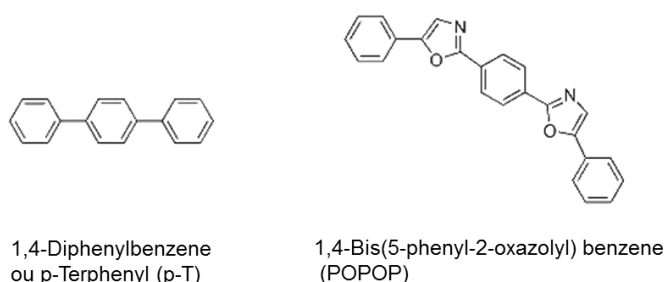


FIGURE 1-16 - : Luminophores du BC400

Le BC400 est donné pour avoir un maximum d'émission à 423 nm [87]. En raison de son déplacement de Stokes important entre absorption et émission, c'est un composé transparent à sa propre émission de lumière, donc sans réabsorption importante. L'émission de la matrice est masquée par celle beaucoup plus forte des luminophores [88], donc les maxima d'émission se situent respectivement autour de 340nm pour le p-T et 430 nm pour le POPOP (figure 1-17).

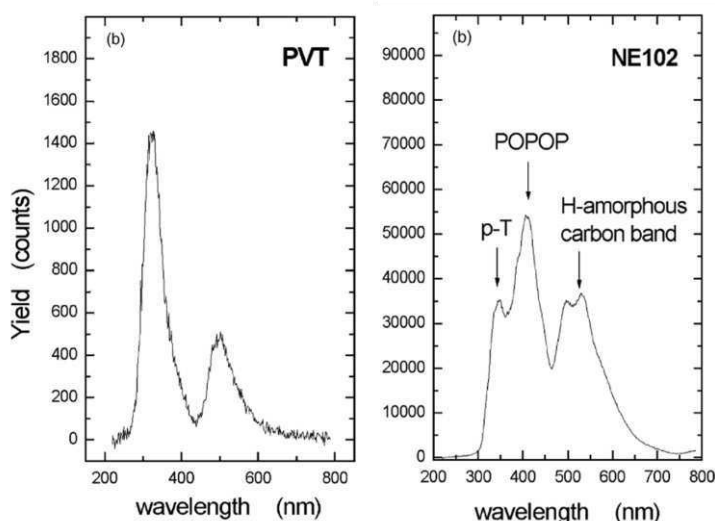


FIGURE 1-17 - D'après [88], Spectres IBIL du PVT et du NE 102. Faisceau de H_e^+ à 1.8 MeV.

De par sa luminescence forte, le BC400 a fait l'objet des tests préliminaires de SPORT. Il y a peu de données portant sur l'irradiation des scintillateurs par des ions lourds rapides. Aussi, bien qu'incomplets, ces premiers tests ont cependant permis d'obtenir des résultats intéressants [62]. Les mesures ont été faites avec un faisceau d'Argon de 27 MeV.

Il a d'abord été souligné que le vieillissement du scintillateur dû à l'irradiation d'ions lourds est, semble-t-il, beaucoup plus important/rapide pour des ions lourds que pour des particules plus légères. C'est ce que semble indiquer la figure 1-18 pour laquelle $\Phi_{1/2}$ désigne la fluence pour laquelle l'intensité de scintillation a diminué de moitié. Cette tendance est à confirmer pour différents pouvoirs d'arrêt.

Dans le même travail (Gardés, [62]), nous avons également pu montrer et confirmer la dépendance du temps de décroissance de la luminescence avec la fluence, et relier ces résultats au mécanisme de l'extinction de luminescence (figure 1-19) En effet on distingue classiquement deux modes d'extinction dans les scintillateurs organiques :

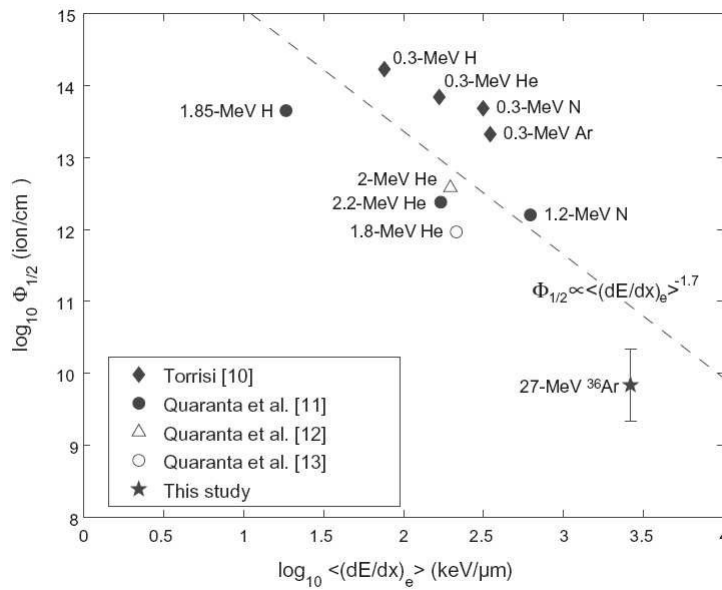


FIGURE 1-18 - d'Après [62], Tenue aux radiation du BC400 : fluence critique $\Phi_{1/2}$ en fonction du pouvoir d'arrêt électronique

- un mode dit **dynamique** ou « collisionnel » où l'extinction est issue de collisions entre luminophores à l'état excité et un atome ou une molécule qui favorise une transition non radiative (on utilisera alors le terme anglais, sans traduction immédiate de *quencher*). Ces *quenchers* proviennent principalement de l'endommagement de la matrice PVT, hypothèse qui reste cependant à confirmer.

Dans le mode dynamique, l'intensité de luminescence, tout comme la durée de vie suit la loi cinétique de Stern-Volmer :

$$\frac{I_0}{I} = 1 + k_{sv}[Q] = \frac{\tau_0}{\tau} \quad (1-13)$$

où I_0 , τ_0 et I , τ sont respectivement les intensités et temps de vie de fluorescence observés en absence et en présence de *quencher*, $[Q]$ est la concentration en *quencher*, k_{sv} la constante de Stern-Volmer[61,84]. On peut directement relier la concentration de *quencher* à la fluence de sorte que l'équation S-T peut finalement s'écrire :

$$\frac{I_0}{I} = \frac{\tau_0}{\tau} = 1 + \sigma_d \Phi \quad (1-14)$$

où σ_d représente la section efficace d'extinction dynamique

- Un mode dit **statique** dans lequel un luminophore peut former un complexe stable avec une autre molécule de son voisinage. Si l'état fondamental du complexe n'est pas luminescent, alors le luminophore est éteint de manière statique. Dans ce cas, les luminophores non neutralisés ne voient pas leurs propriétés d'excitation modifiées, par conséquent le « quenching » statique diminue l'intensité d'émission mais ne modifie pas le temps de vie de celle-ci. Il existe différents modèles décrivant le mode statique; celui qui semble le plus approprié dans le cas présent est le modèle de la sphère effective, exposé dans Lakowicz [89], Eftink [90] ou Valeur [84], et utilisé dans le travail précédent (Gardés [62]) et illustré en figure 1-19.

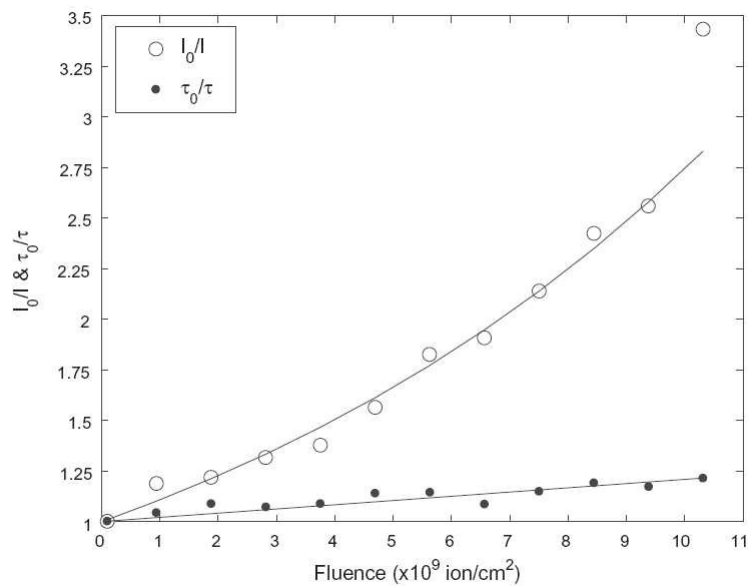


FIGURE 1-19 - d'Après [62], relation Stern-Volmer dynamique pour τ_0/τ ; statique et dynamique pour I_0/I .

Dans ce modèle il n'y a extinction que si le *quencher* se trouve dans un volume donné à proximité du luminophore. En dehors de ce volume le *quencher* n'a pas d'effet. L'intensité de luminescence étant liée à la probabilité qu'il n'y ait pas de *quencher*⁵ dans ledit volume, on obtient une relation du type [84]:

⁵ Probabilité de Poisson de n'observer aucun évènement dans le volume considéré

$$\frac{I_0}{I} = \exp(\sigma_s \Phi) \quad (1-15)$$

σ_s est la section efficace d'extinction statique est directement liée au volume élémentaire considéré. La prise en compte des deux phénomènes statiques et dynamiques conduit à la relation [84]:

$$\frac{I_0}{I} = (1 + \sigma_d \Phi) \exp(\sigma_s \Phi) \quad (1-16)$$

On remarquera que σ_d et σ_s ne sont pas de même nature, en effet si σ_d est lié à la cinétique de réaction, σ_s en revanche est lié à la constante d'équilibre thermodynamique de complexation. Dans le cas statique, l'extinction n'entraîne pas de changements de la durée de vie des états excités. Si le processus d'extinction n'était que dynamique, le rapport des intensités serait linéaire, tout comme l'est le rapport des temps de vie. Inversement, si le processus n'était que statique, le rapport des temps de vie serait constant. On est donc potentiellement en présence des deux modes.

Cette étude peut être développée et poursuivie en fonction du pouvoir d'arrêt et de la température afin d'étudier le rôle des excitons dans la luminescence des scintillateurs plastiques.

CHAPITRE II - SPORT : ENSEMBLE EXPERIMENTAL

Introduction

I- Contexte/Etat de l'art

II- SPORT : Ensemble expérimental

2-1 : Contexte

2-2 : Dispositif expérimental

2-3 : Configuration et calibration

III- Traitement des données

IV- Résultats et Interprétation: spectres Temps et Energie

V- Bilan Perspectives

Afin de mesurer la résolution en temps de la luminescence induite par faisceaux d'ions énergétiques, le CIMAP a conçu et développé le dispositif SPORT, rappelons-le, acronyme de « Spectroscopie Optique Résolue en Temps ». Cet ensemble est capable de fournir, après dispersion des photons de luminescence, un spectre en longueur d'onde sur 16 voies et de mesurer la réponse temporelle sur chacune d'elles, sur une échelle de temps qui s'étend de la ns à la centaine de ns. L'échantillon peut être refroidi à très basses températures (jusqu'à 8 K). Il est important de noter que cet équipement est conçu pour fonctionner sur les lignes de faisceau du GANIL. Aussi, avant d'en détailler les différentes parties, il convient de décrire le contexte dans lequel et pour lequel il a été conçu de la sorte.

2-1- Contexte

Le CIMAP [91] est une Unité Mixte de Recherche⁶ implantée à Caen, dont les activités portent sur les matériaux et la photonique d'une part (sur le site de l'Université) et sur les interactions ion-matière d'autre part. Cette partie du laboratoire, basée physiquement sur le site du GANIL, regroupe une plateforme d'accueil et quatre équipes de recherche qui travaillent avec les faisceaux du GANIL sur les thématiques suivantes : physique atomique et matière diluée, science des matériaux et matière condensée, simulations et modélisation, et enfin depuis 2016, radiobiologie⁷ [92]. Avant de revenir plus en détails sur le rôle de la plateforme et ses liens avec SPORT et avec le GANIL, il n'est peut-être pas superflu de décrire brièvement le fonctionnement de l'accélérateur.

Le Grand Accélérateur National d'Ions Lourds, situé à Caen, est une Très Grande Infrastructure de Recherche (TGIR), en fonctionnement depuis 1983. C'est un laboratoire d'accueil qui reçoit des équipes du monde entier. La machine GANIL accélère des ions allant du Carbone à l'Uranium, à des énergies maximales respectives de 95 MeV/nucléon à 24 MeV/nucléon. La machine est constituée de deux sources à résonance cyclotronique électronique (RCE ou ECR en anglais) et leur cyclotron compact associés C01 et C02 (facteur $k = 28$ pour un rayon d'éjection de 0.48 m [93])⁸. L'énergie de sortie d'un ensemble injecteur (source + C0) est de l'ordre de 1 MeV/nucléon. Le faisceau est alors accéléré par le passage successif dans deux cyclotrons à secteurs séparés CSS1 et CSS2, identiques et de facteur $k = 380$ pour un rayon d'éjection de 3m. L'énergie de sortie du CSS1 est de l'ordre de 10 MeV/nucléon et le faisceau atteint son énergie maximale en sortie de CSS2 (voir figure 2-1).

L'injection dans le CSS2 depuis le CSS1 se fait grâce à une astuce qui consiste à augmenter l'état de charge des ions entre les deux cyclotrons. Cette opération d' « épiluchage » dans le jargon des accélérateurs, se fait par la traversée d'une feuille fine de carbone dans une zone d'énergie où les excitations électroniques sont majoritaires et où l'ionisation de la

⁶ Dont les tutelles sont le CNRS, le CEA, l'ENSICAEN et l'Université de Caen

⁷ LARIA - Laboratoire d'Accueil et de Recherche avec les Ions Accélérés, laboratoire de radiobiologie associé au CIMAP depuis 2017

⁸ Le facteur k définit la capacité accélératrice d'un cyclotron. C'est également l'énergie maximum qu'un cyclotron peut fournir à un faisceau de protons. Il se définit par la relation suivante $E_{\max}(\text{MeV/nucléon}) = k.(Q/M)^2$; Q est l'état de charge et M le nombre de masse.

particule et celle de la cible sont concurrentes (cf. chapitre I figure 1-1). On obtient alors en sortie de la feuille d'épluchage une distribution d'états de charge dont les plus élevés sont sélectionnés; les autres, disponibles, peuvent être exploités dans la sortie moyenne énergie (SME).

Avant d'être délivré aux aires expérimentales, le faisceau subit un « filtrage » dans le spectromètre de l'alpha qui le débarrasse des impuretés (dans un rapport charge/masse constant).

D'un point de vue temporel, la fréquence F_0 de travail des cyclotrons C0 (grossièrement autour de 10 MHz) impose au faisceau une structure en « paquets » dont la période est de $1/F_0$. C'est une propriété importante que nous allons exploiter par la suite.

Ayant pour tutelles directes le CEA et l'Institut de Physique nucléaire du CNRS (IN2P3), le GANIL est principalement destiné aux recherches en physique nucléaire avec des sujets phares tels que l'exploration des noyaux exotiques, radioactifs loin de la vallée de stabilité, la dynamique de la fission, la matière nucléaire chaude ou la recherche liées aux noyaux superlourds. Il existe toutefois une recherche non nucléaire au GANIL; cette dernière est confiée au CIMAP et en particulier à la plateforme d'accueil du CIRIL.

Le CIMAP est aussi un laboratoire d'accueil auprès du GANIL des recherches dites « Interdisciplinaires », c'est-à-dire en dehors du champ de la physique nucléaire. Le terme d'interdisciplinaire peut paraître abscons, mais il regroupe un champ très large de recherches qui vont de la physique du solide à la biologie en passant par la chimie. A travers le CIRIL⁹, sa plateforme d'accueil, le laboratoire reçoit toute l'année des équipes venant réaliser au GANIL leurs programmes d'expériences précédemment validés par un comité international.

Pour mener à bien cette mission d'accueil, le laboratoire met également à disposition des équipes qui le souhaitent des équipements d'irradiation, de détection et/ou d'analyses ex-situ ou in-situ (absorption IR-visible-UV, diffraction X, résistivité,...). C'est dans ce contexte que s'inscrit la conception et la réalisation de SPORT, répondant de cette façon à une double demande de la recherche propre du laboratoire et des utilisateurs extérieurs. Ainsi pour la réalisation du dispositif, le laboratoire a bénéficié du soutien financier du Projet SPIRIT (Support of Public and Industrial Research using Ion Beam Technology) [94] financé par la partie infrastructures du volet Recherche et Innovation du 7^{ème} programme cadre de la CE (2009-2013), ainsi que du réseau national d'accélérateurs pour les études des matériaux sous irradiation, EMIR [95]

Le CIRIL dispose de trois lignes de faisceau¹⁰ correspondant à trois énergies : la haute énergie en salle D1, la sortie moyenne énergie SME que l'on a déjà mentionnée, et la ligne IRRSUD dont l'énergie correspond à l'énergie en sortie des C0. En effet afin de limiter la perte de temps due à la préparation d'un faisceau, on a mentionné précédemment l'existence de deux injecteurs. Lorsqu'un injecteur est utilisé pour fournir un faisceau en haute énergie,

⁹ Le CIRIL (Center Interdisciplinaire de Recherche avec des Ions Lourds) est l'ancien nom du laboratoire. Aujourd'hui le nom a été conservé pour désigner la plateforme d'accueil du CIMAP.

¹⁰ En dehors des cyclotrons, une 4^{ème} ligne, de faisceau, ARIBE, accélère des ions multichargés au potentiel de la source (17 kV)

on prépare le faisceau suivant sur le second injecteur. Lorsque ce dernier est prêt et avant d'être à son tour envoyé vers la haute énergie, il peut être utilisé sur la ligne IRRSUD (cf. figure 2-1).

Le dispositif décrit dans ce chapitre a donc été principalement conçu pour s'adapter aux lignes de faisceau du GANIL ainsi qu'à leur environnement. C'est la ligne IRRSUD qui a été principalement visée. Comme l'illustre la figure 1-2 du premier chapitre représentant l'évolution du pouvoir d'arrêt électronique en fonction de l'énergie pour un ion argon dans un cristal de SrTiO_3 , le maximum du pouvoir d'arrêt électronique se situe autour de 40MeV, ce qui correspond à l'énergie d'un faisceau d' ^{40}Ar sur la ligne IRRSUD. Cette dernière est donc a priori la ligne la plus adaptée à produire une excitation électronique intense dans un matériau. On remarquera d'ailleurs que cette gamme d'énergies correspond également aux énergies utilisées par Kimura et ses collaborateurs (autour de 2 MeV/A) [55]. D'autre part, lorsqu'il s'agit de mettre au point un instrument complexe, cette ligne présente le très grand avantage d'être accessible à tout moment. L'énergie du faisceau se trouvant en dessous de la barrière coulombienne, l'aire d'expérience est libre de toute activation ou rayonnement et donc accessible même avec un faisceau en ligne.

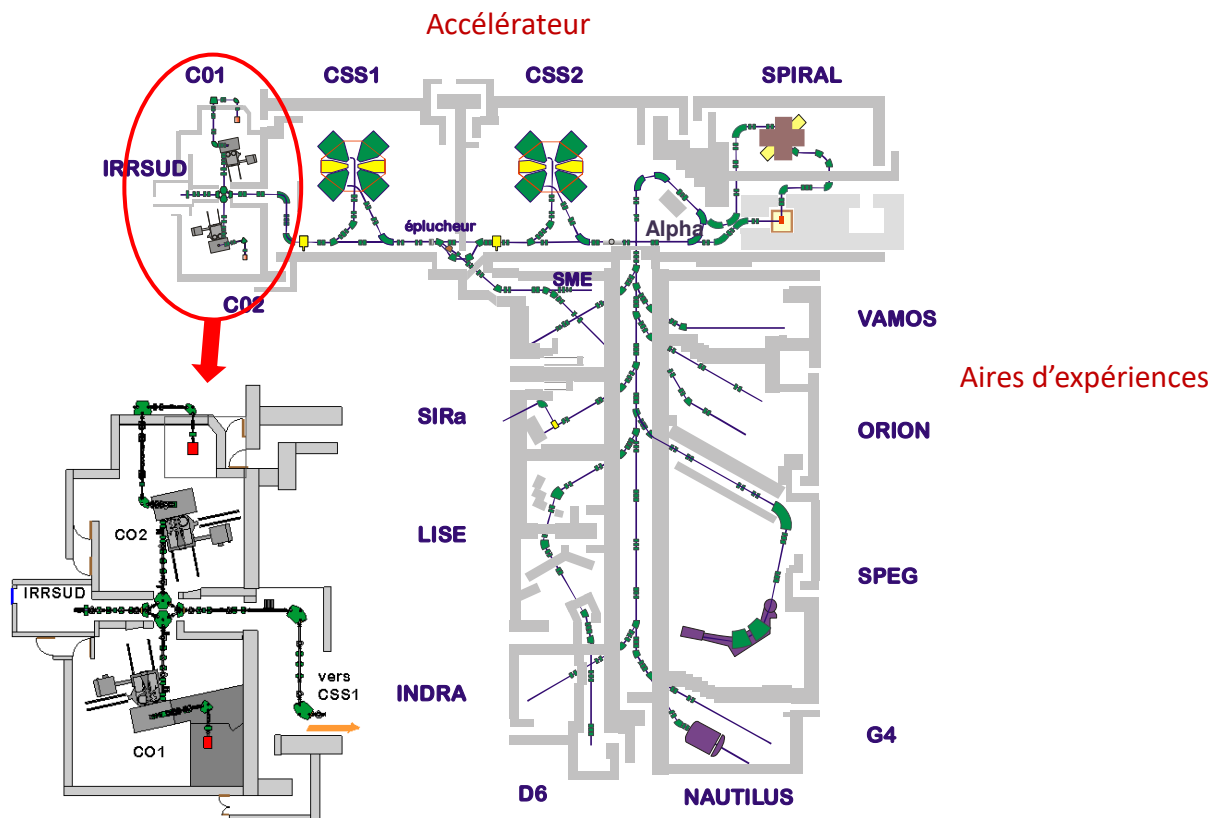


Figure 2-1- plan de l'accélérateur du GANIL et des aires expérimentales. Le zoom concerne la ligne IRRSUD sur laquelle les irradiations ont été réalisées

2-2- Dispositif expérimental

On peut maintenant décrire le principe de la prise de temps et du comptage de photons puis l'ensemble SPORT en détaillant chaque élément

2-2-1- Principe du comptage de photon unique

D'une façon très générale, on peut dire que la mesure de durée se fait toujours de la même manière : l'émission du stimulus déclenche une horloge au temps t_0 et la réception des signaux l'arrête aux temps t_k . La collection des durées $t_k - t_0$ constitue la réponse temporelle du processus. En suivant l'hypothèse d'ergodicité, on pourra considérer deux manières équivalentes de procéder : enregistrer l'intégralité du signal au cours du temps ou collecter un ensemble de réalisations uniques par répétition de l'excitation.

La mesure de l'intégralité de la réponse temporelle à un pulse nécessite une très grande intensité qui déclenchera l'excitation et le départ de l'horloge (le « start »). Le signal d'intérêt peut ensuite être récupéré dans son intégralité par un photo détecteur de type photodiode par exemple. On comprend dès lors l'intérêt d'une excitation intense. Cependant, lorsque le rendement lumineux est très faible (que ce soit lié à la physique ou à la technique du montage utilisé), le signal d'intérêt peut alors être récupéré sous la forme d'un photon unique à chaque pulse. La répétition de la mesure permet alors de reconstruire photon après photon l'histogramme de la distribution temporelle. C'est par exemple le cas du dispositif adopté par A. Takahashi et ses collaborateurs [96-97].

Quel que soit le type de montage, les mesures de réponse temporelle sont soumises à deux contraintes fortes :

- si le pulse exciteur est répété, la période de répétition doit être beaucoup plus grande que le temps caractéristique de décroissance du processus, afin d'éviter tout chevauchement entre deux réponses successives.
- Le pulse exciteur doit avoir une très bonne résolution temporelle, c'est-à-dire une largeur temporelle d'excitation beaucoup plus faible que le temps caractéristique de décroissance du processus. C'est effectivement le cas dans les expériences de photoluminescence excitées par un laser pico ou femtoseconde et pour lesquelles on attend une réponse temporelle à l'échelle de la nanoseconde. L'équipe Takahashi quant à elle, utilise un faisceau de deutérium à 250 keV, avec un flux de 7.10^{17} ions/m².s et une largeur à mi hauteur du pulse de 1.5 ns.

Cette dernière méthode ne peut cependant pas s'adapter facilement au cas d'IRRSUD, tant par l'intensité visée que par la résolution. Afin d'éviter une surchauffe inutile de l'échantillon par l'énergie déposée par le faisceau, on prend généralement garde en effet de ne pas dépasser un flux de 5.10^9 ions/(cm².s) sur cible. De plus, et c'est le point le plus important, on ne dispose pas d'un pulse exciteur ayant une résolution temporelle suffisante. L'acceptance du cyclotron injecteur C0 est de 12° (sur 360 pour un tour). Ainsi pour un faisceau d'Argon réglé à la fréquence de 13.6 MHz, un tour correspondra à environ 70 ns et 12° à 2.3 ns (voir figure 2-2). C'est la résolution maximale, mais il faut généralement ajouter à cela la dispersion due au transport et au spectromètre de sortie des injecteurs, qui rallonge le

paquet de 4 ns environ¹¹. C'est un point sur lequel on reviendra par la suite. Quoiqu'il en soit, cette dispersion n'est donc pas compatible avec la mesure escomptée de temps de décroissance de l'ordre de la nanoseconde. Il nous faut donc procéder différemment, par coïncidence ion unique- photon unique.

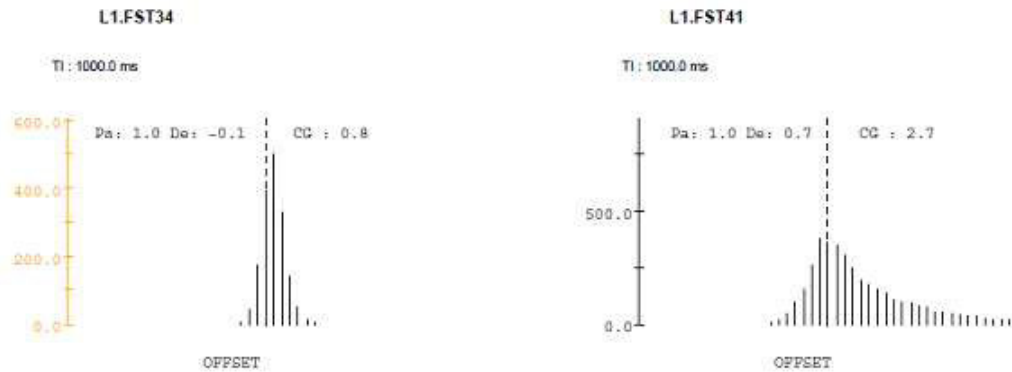


FIGURE 2-2- Mesure de la dispersion en énergie par le spectromètre en sortie de C0. Profils transverses au point objet (gauche) et au point image du (droite) du spectromètre (pas entre fils: 1 mm). Dispersion de 6% en énergie sur la partie droite, qui correspond à un retard d'environ 4 ns .
Doc A. Savalle, SDA, GANIL

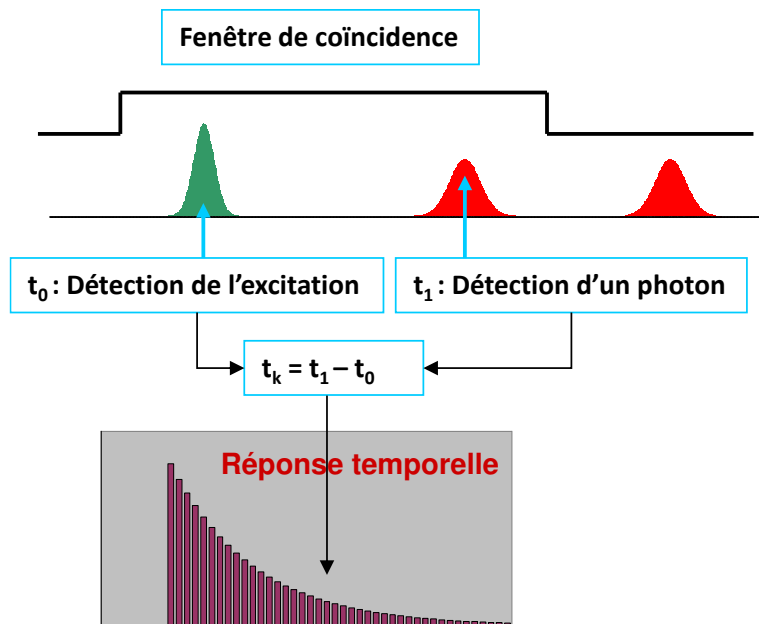


FIGURE 2-3- Schéma de principe de la mesure par coïncidences ion unique -photo unique

Le principe de la mesure est illustré par la figure 2-3. La mesure de temps se fait entre la détection de l'ion et celle du photon si les deux signaux sont compris dans une fenêtre de

¹¹ A. Savalle, SDA, GANIL, communication personnelle

coïncidence, ceci afin de s'assurer au mieux de leur corrélation. La mesure est statistique, elle est donc répétée un grand nombre de fois de manière à construire progressivement la réponse temporelle globale.

Les mesures en coïncidence permettent de s'affranchir d'une bonne partie du bruit de mesure, (elles sont l'équivalent en électronique impulsionnelle de ce qu'est la détection synchrone en électronique continue), elles donnent ainsi accès à des signaux de luminescence de très faibles intensités. Là encore il y a quelques précautions à prendre pour s'assurer du bon fonctionnement de la méthode, et en particulier que la coïncidence mette bien en relation la bonne excitation avec la bonne réponse:

- Travailler à faible intensité excitatrice. De ce point de vue, la structure en temps du faisceau peut être utile puisqu'elle permet de raisonner en paquets ayant pour durée la période HF du cyclotron injecteur (73.5 ns pour un faisceau d'Argon à 1MeV/nucléon en sortie de C0 et un réglage à 13.6 MHz). Ainsi on cherchera à travailler avec une intensité telle que l'on ait en moyenne 1 ion tous les 10 ou 20 paquets.

- Faible intensité de luminescence. Il s'agit également de pouvoir identifier clairement le photon en coïncidence avec l'ion, il faut éviter de détecter plusieurs photons dans la fenêtre de coïncidence.

Il reste cependant toujours un fond de coïncidences fortuites ayant deux origines très différentes.

En premier lieu, on peut distinguer le bruit lié principalement aux photons parasites ou bien « thermiques » (courant d'obscurité) et dont l'importance est proportionnelle à la température ambiante du capteur. Le bruit peut aussi provenir du détecteur d'ions, mais en nombre beaucoup plus faible, ce qui le rend négligeable (voir paragraphe « détecteurs »). Le bruit de fond est assez facilement identifiable en ce qu'il est directement proportionnel à la durée d'ouverture de la fenêtre de coïncidence. Cette méthode de coïncidences est donc particulièrement adaptée aux mesures de temps de relaxation courts, de l'ordre de la nanoseconde, soit les temps les plus courts compatibles avec la résolution globale de la chaîne de mesure.

La seconde source de coïncidences non désirées correspond aux fausses coïncidences fortuites des photons retardés (queue de distribution liée à des ions précédents) ou des composantes à temps de vie beaucoup plus longs. S'il n'est pas aisé avec un système de mesures rapides de mesurer des temps de vie beaucoup plus longs, il est en revanche assez simple de soupçonner leur présence par leur forte dépendance à l'énergie des photons.

2-2-2- Dispositif dans le détail

Le schéma de la figure 2-4 résume le principe de fonctionnement de l'ensemble. On peut alors en détailler le contenu.

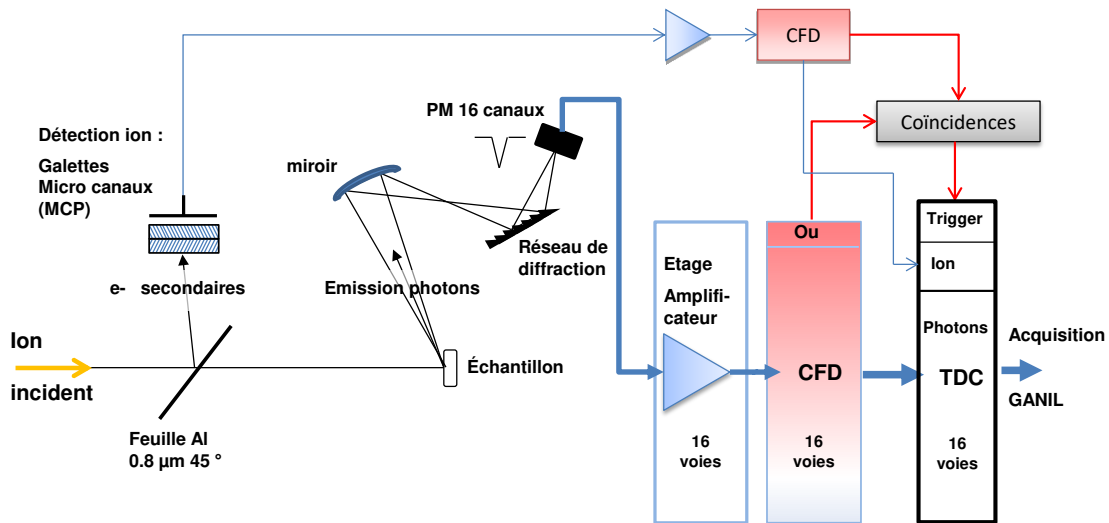


FIGURE 2-4- Principe de fonctionnement de l'équipement SPORT

2-2-2-1- Mécanique

L'ensemble SPORT (figures 2-5 à 2-7) est donc constitué d'une chambre à ultra-vide directement pompée par une pompe turbomoléculaire permettant d'atteindre dans l'enceinte un vide de 10^{-9} mbar, ceci afin d'éviter le plus possible toute pollution de la surface de l'échantillon qui fausserait le signal de luminescence attendu. Ce point est d'autant plus important que, comme on l'a vu précédemment, l'échantillon doit pouvoir être refroidi. Il est donc placé sur un doigt refroidi par une pompe cryogénique de type HC-4E (Hélium liquide) de Sumitomo Cryogenics [98], qui permet d'atteindre une température de 15 K, au plus proche de l'échantillon, en condition d'expérience. Un chauffage constitué d'un fil de constantan est installé autour de la tête froide afin de réguler la température souhaitée. Cette dernière est contrôlée par deux thermomètres résistifs de type CGR et CLTS, placés au plus près de l'échantillon. La sonde CLTS (Cryogenic Linear Temperature Sensor) a un coefficient dR/dT positif et constant de $0.22 \Omega/K$ sur la gamme 30-300 K. Elle a été calibrée par une autre sonde CLTS étalonnée. La sonde CGR (Carbon Glass Resistance) est dotée d'un coefficient négatif dont la valeur absolue croît fortement en dessous de 30 K ($-0.0408 \Omega/K$ à 100 K et $-276 \Omega/K$ à 4 K). Thermomètres et chauffage sont contrôlés par un contrôleur Lakeshore 340 [99].

Trois hublots en silice (transparent dans le domaine visible et proches IR et UV) installés en regard de l'échantillon et le cas échéant obturés par un diaphragme épais permettent d'installer deux systèmes optiques de chaque côté de la chambre. Un troisième permet l'installation ultérieure d'un autre spectromètre.

L'échantillon est placé en regard du faisceau et les photons sont collectés à un angle de 45°

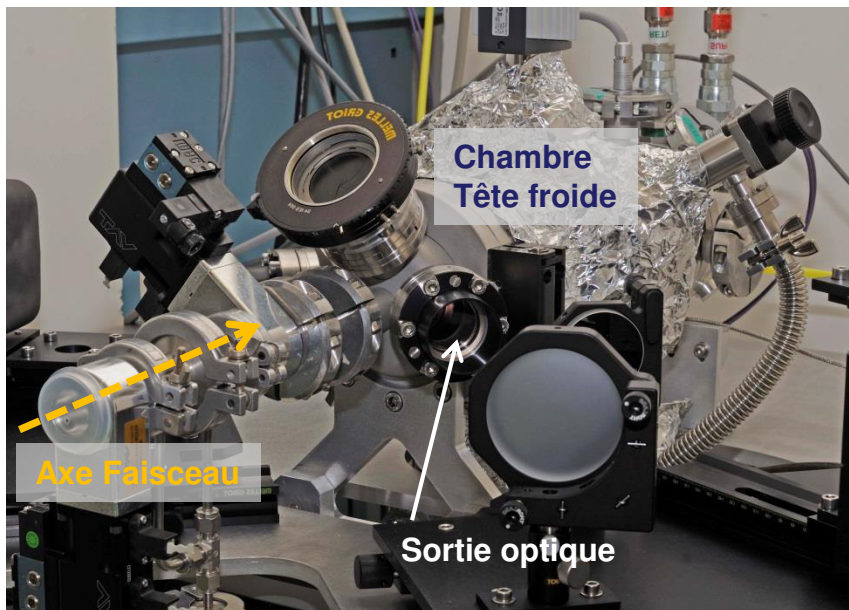


FIGURE 2-5- Vue d'ensemble de la partie mécanique de SPORT. Réalisation J-M. Ramillon, CIMAP. Crédit Photo ?

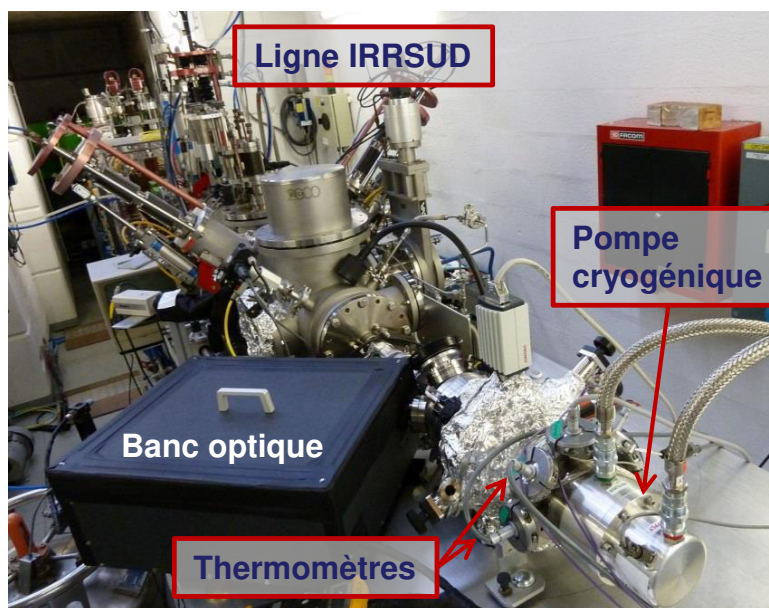


FIGURE 2-6- Dispositif installé sur la ligne IRRSUD. La pompe turbomoléculaire est dissimulée en dessous de la chambre. Photo E. Gardés, CIMAP



Figure 2-7- photo de la tête froide. Le dispositif entier pivote pour donner accès à l'échantillon. Photo E. Gardés, CIMAP

2-2-2-2- Optique

De part et d'autre de la chambre, il est possible d'installer un banc optique destiné à collecter les photons issus de l'échantillon. Un ensemble optique est constitué d'un jeu de miroirs, un spectromètre et enfin un détecteur photomultiplicateur. Le premier est optimisé pour la mesure dans le proche UV et visible et l'autre pour une mesure dans le visible et le proche IR. Dans le travail présenté ici, nous n'avons travaillé qu'avec le seul banc « UV-bleu ».

Chaque banc est constitué de d'un miroir sphérique (diamètre 70 mm, rayon de courbure 165 mm), suivi d'un miroir plan. Ce montage permet de collecter le maximum de lumière en provenance de l'échantillon et de réaliser l'image de ce dernier sur la fente d'entrée du spectromètre (1 mm x 8 mm). L'angle solide ainsi obtenu est $\Omega = 3,05 \cdot 10^{-2}$ sr et l'efficacité géométrique de collecte des photons est donc de $\Omega/4\pi = 2,4 \cdot 10^{-3}$. Le miroir concave est réglé de manière à obtenir un grossissement proche de l'unité et une image à l'entrée du spectromètre ayant sensiblement les mêmes dimensions que la fente d'entrée. De ce fait, le miroir sphérique est légèrement hors axe optique (autour de 15°), le miroir plan a donc pour rôle, par le jeu de zig-zag qu'il produit, de réduire l'encombrement du montage mais aussi de rapprocher le faisceau de l'axe optique afin de diminuer l'achromatisme. Cette solution a été préférée à l'utilisation de lentilles minces pour lesquelles les aberrations chromatiques sont plus importantes, en particulier dans l'UV.

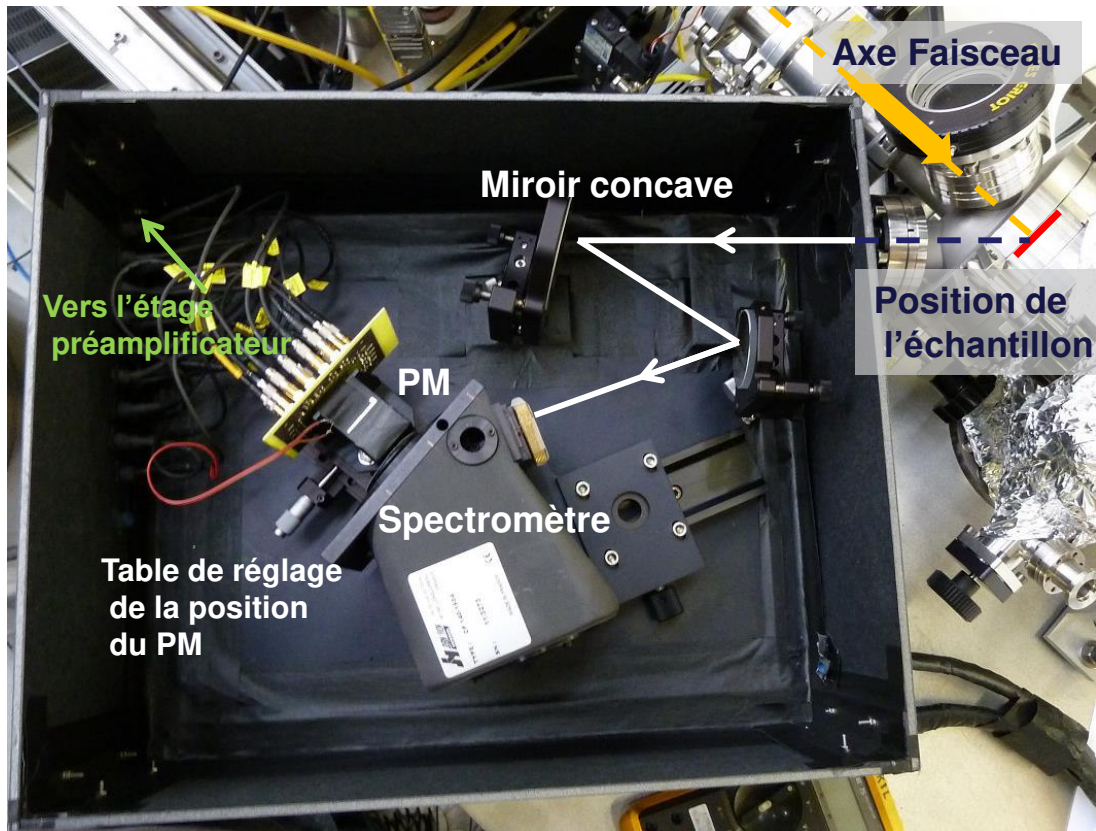


FIGURE 2-8- *Vue d'ensemble du montage optique*

Il faut bien noter ici que le montage cherche à optimiser le nombre de photons reçu pour un flux d'ion donné. Aussi l'optique choisie aura des implications quant au réglage du faisceau d'ion sur la cible : On ne cherchera pas un faisceau ponctuel, mais un faisceau large pour avoir une surface importante d'émission et pour éviter l'endommagement trop rapide du matériau. Cependant la surface d'irradiation ne sera pas trop large c'est-à-dire pas plus large que ce que l'on va être en mesure de collecter sur la fente d'entrée du spectromètre.

Les spectromètres choisis sont des réseaux de diffraction concaves, corrigés des aberrations, de type Horiba CP140 [100], ayant une focale de 140 mm et une grande ouverture $f/2$ et une ouverture numérique¹² de 0.25. Ils permettent d'obtenir dans le plan focal image (à 25.8 mm de la fenêtre de sortie du spectromètre) un champ plat de 25 mm x 8 mm, et donc un spectre directement exploitable par un détecteur, en l'occurrence ici un photomultiplicateur multi anodes à 16 voies. Le spectromètre avec lequel les mesures ont été réalisées (figure 2-9) est le modèle CP140-1604 dont la gamme de fonctionnement est 190-625 nm, et dont la dispersion est de 17 nm/mm.

¹² Et donc un angle d' « acceptation » du spectromètre de 14.5°

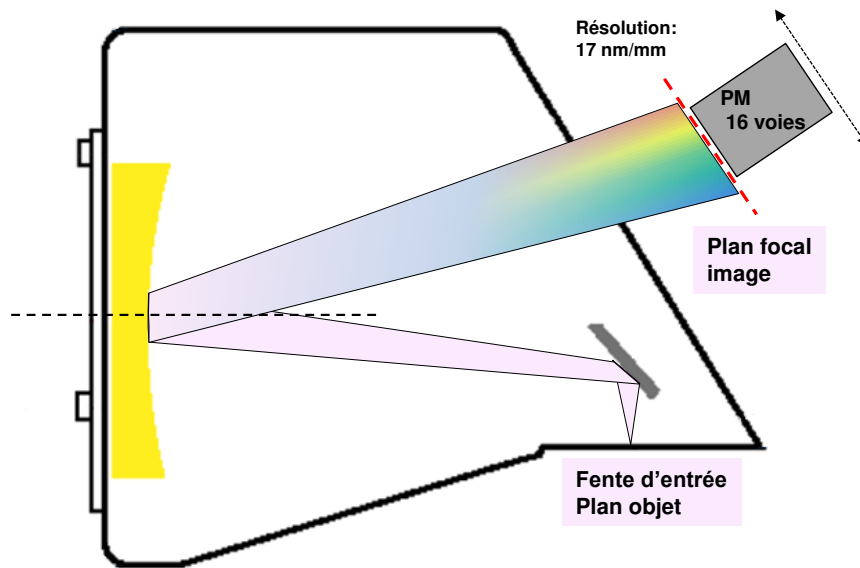


Figure 2-9- Schéma de fonctionnement du spectromètre Horiba CP140 [100]

2-2-2-3- Détecteurs

- **photons** : Dans le plan focal image du spectromètre est placé un photomultiplicateur (PM) à 16 voies Hamamatsu (figure 2-10), le H10515B-04, centré sur 420 nm pour le banc « UV-bleu », et le H10515B-20, centré sur 630 nm pour le banc « rouge » [101]. Chaque voie présente une surface sensible de $0,8 \times 16 \text{ mm}^2$ espacée des autres de 1 mm. La largeur totale du PM étant plus courte que le champ du spectre issu du spectromètre, les PM sont montés sur un plateau qui peut être translaté à l'aide d'une vis micrométrique, afin de couvrir le spectre entier. L'équivalence entre position du PM et longueur d'onde mesurée a été établie avec les différentes raies d'une lampe spectrale à vapeurs de Mercure placée en entrée du spectromètre. Pour chacun des PM, l'efficacité quantique est sensiblement constante sur la gamme respective de chaque PM et se situe autour de 20%.

Le gain de chaque voie est de 10^6 à la polarisation maximale de -800V, ce qui donne un signal de quelques mV sur une charge de 50 Ohms. Le temps de montée d'un pulse est de 0,8 ns et le temps de descente de 1.5 ns, conformément aux données avancées par le constructeur. La compacité de ce type de PM multianodes les rend sensibles à la température et sujets à un important courant d'obscurité, de l'ordre de 1200 coups par seconde et par voie, à 20°C. Ce bruit ne constitue pas un handicap tant que l'on s'intéresse à des temps de décroissance de l'ordre de la ns ou dizaine de ns et que l'on utilise par conséquent des fenêtres de coïncidences courtes. Il peut devenir un obstacle pour des temps plus longs pour lesquels il faut prévoir un système de refroidissement du PM.

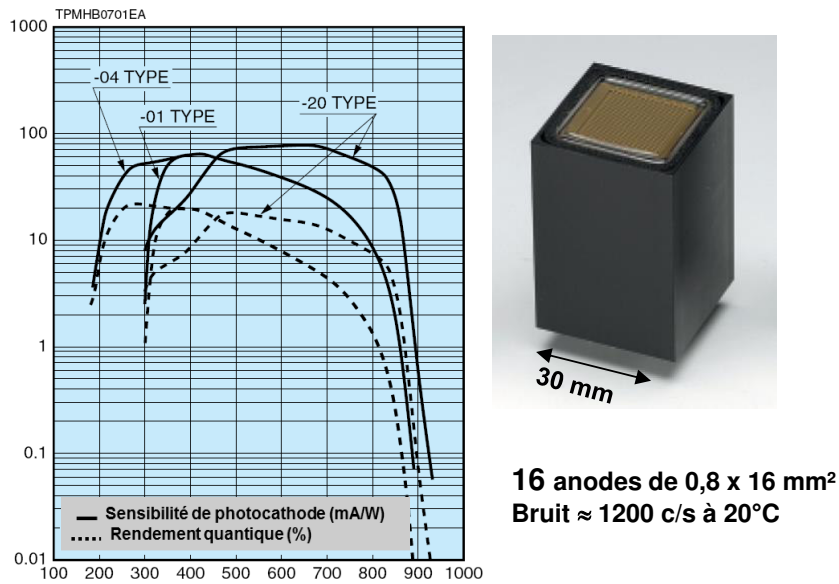


FIGURE 2-10- photo du PM type H10515B Hamamatsu et données constructeur

- **détecteur d'ions** : C'est la partie délicate de ce type d'expériences. Il faut en effet être en mesure de détecter ion par ion de façon non destructive et générer un signal rapide. Les méthodes qui répondent à ces exigences ne sont pas nombreuses. La solution qui semble à ce jour répondre le mieux à ces contraintes est la détection d'électrons secondaires par galettes de micro canaux. C'est également ce même type de détecteur qui est utilisé par l'équipe de K. Kimura. Le faisceau suffisamment énergétique traverse une fine feuille métallique, dans notre cas une feuille d'aluminium de $0,8 \mu\text{m}$ d'épaisseur, et produit des électrons secondaires depuis l'une ou l'autre des surfaces de la feuille (voir chapitre 3-B). Ces électrons sont alors soumis à une différence de potentiels positive qui les attirent vers les galettes de microcanaux (MCP, acronyme anglais de Micro Channel Plate).

Les galettes de microcanaux sont constituées d'un réseau de micro tubes amplificateurs d'électrons, à la manière d'un tube photomultiplicateur [102]. Les premiers détecteurs MCP ont été développés au début des années 1960 par le Bendix Research Laboratory [103], ils ont vite connu un grand succès en raison de leur relative simplicité d'utilisation et de leurs très bonnes réponses temporelles. Les galettes utilisées ici ont des tubes de diamètre $10 \mu\text{m}$ pour une épaisseur de 1 mm et un diamètre total de 25 mm. Comme dans la plupart des utilisations des MCP, elles sont montées par deux en chevron (voir figure 2-11), portant ainsi le gain total à $550^2 = 302500$. Les premiers tests ont été réalisés avec un seul détecteur installé dans l'enceinte d'IRRSUD, puis par la suite un second a été construit, identique au premier. Pour les deux détecteurs, les galettes proviennent de la société Baspik [104]. Le second détecteur est monté dans une petite enceinte propre au plus près de l'enceinte de SPORT (entre la chambre IRRSUD et SPORT), il permet d'une part d'aider au réglage et à l'alignement du

faisceau, mais aussi à caractériser la réponse impulsionnelle du détecteur, comme on le verra dans les chapitres suivants.

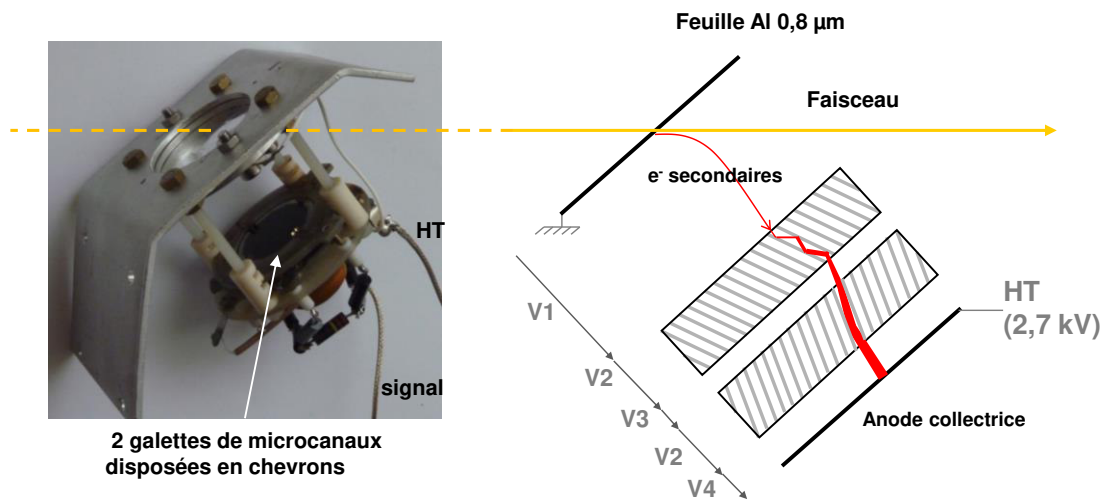


FIGURE 2-11- Photo du détecteur d'ions installé dans la chambre d'IRRSUD et schéma de principe de son fonctionnement. Les polarisations utilisées sont $V1 = 300V$, $V2 = 1100V$, $V3 = V4 = 100V$.

2-2-2-4- Acquisition

Par acquisition, on entend ici un ensemble de fonctions de l'électronique impulsionnelle qui assurent la prise de temps, la mesure de la durée et son enregistrement. Un étage intermédiaire composé d'amplificateurs analogiques gère l'adaptation en impédance (en 50Ω) et en amplitude des signaux issus des détecteurs au format requis par les modules de l'acquisition. Les signaux de sortie des détecteurs PM ou MPC, d'amplitudes de l'ordre du mV, sont donc amplifiés d'un facteur 100 en deux étages par un premier amplificateur rapide de gain 10, puis par un second étage amplificateur, intégré aux discriminateurs et de gain 10 également. De par sa définition, on voit que l'acquisition recouvre différents aspects :

- **Structure** : L'électronique d'acquisition est constituée de modules aux formats NIM (Nuclear Instrument Module) et VME (Versa Module Europa). Si NIM n'est qu'un standard d'encombrement et d'alimentations électriques, VME en revanche possède un protocole de communication inter modules et un processeur « chef d'orchestre ». La gestion informatique de l'ensemble est confiée à l'acquisition GANIL.

La figure 2-12 donne un aperçu du schéma électronique de l'acquisition. Une coïncidence entre un ion et un photon déclenche (trigger) une fenêtre d'enregistrement. Chaque déclenchement est un « évènement » et chaque temps d'arrivée d'un ion ou d'un photon pendant cet évènement est un « hit ».

Pour améliorer la précision de la prise de temps, les signaux « photons » et « ion » sont dirigés vers des discriminateurs à fraction constante (CFD, en cédant une nouvelle fois à l'usage qui utilise l'acronyme anglais de Constant Fraction Discriminator). Le CFD transforme un signal analogique en une impulsion numérique, qui quelle que soit l'amplitude du signal d'entrée est déclenchée sur une fraction constante de cette amplitude (généralement 20% ou 40%). Les premiers CFD utilisés étaient des Ortec 935 (NIM), à 4 voies par modules, ils ont par la suite été remplacés par un module Mesytec MCFD16 (NIM) à 16 voies [105]. Outre le gain de place dans les châssis NIM, ce dernier présente l'avantage d'intégrer un étage amplificateur sur chaque voie.

Les impulsions mises en formes, elles, sont envoyées vers le TDC (« Time-to-Digital Converter), module VME qui convertit le temps d'arrivée de l'impulsion en niveau numérique. Le module utilisé est le TDC V1290A de Caen [106], il possède 32 voies et propose une résolution de 100 ps par voie, ou 25 ps pour 8 voies. Il faut remarquer que cette résolution n'a de sens qu'en soustrayant une voie à une autre. Un hit seul est référencé par rapport au déclenchement qui lui a une résolution de 25 ns, on ne pourra donc construire d'histogramme précis qu'à partir de deux voies donc chacun des hits soustraits appartient au même évènement. Ce module présente également l'avantage d'une fenêtre d'acquisition réglable qui peut s'étendre de 51.2 μ s avant déclenchement jusqu'à 1 μ s après, ce qui permet une plus grande flexibilité dans la construction de la logique de coïncidences. Cette dernière est faite à partir de modules logiques « ET/OU » développés au GANIL.

- **Signaux** : La figure 2-13 illustre le chronogramme de la construction des coïncidences. On peut observer ici que la fenêtre est déclenchée par un photon et c'est le signal « ion » qui fait office de stop. La fenêtre est fixée en fonction du délai calculé ou mesuré a posteriori entre la détection d'un ion et celle d'un photon. Selon le montage réalisé, cette durée est estimée entre 58 ns et 80 ns¹³. Comme mentionné précédemment, la figure 2-12 donne le schéma pratique de réalisation des coïncidences. Les signaux qui transitent par le TDC et qui sont par la suite enregistrés et exploitables sont donc les instants du ou des détecteurs d'ions et les 16 voies PM. Il est apparu assez rapidement qu'il était également intéressant de disposer du signal HF des cyclotrons injecteurs. En effet, à l'intérieur d'un même évènement, ce signal fournit une cadence régulière que l'on va exploiter par la suite.

¹³ La distance entre le premier détecteur d'ion et la cible varie entre 0.8 et 1 m et la vitesse d'un ion ayant une énergie de 1 MeV/nucléons est d'environ 0,045c, soit $1,35 \cdot 10^7$ m/s

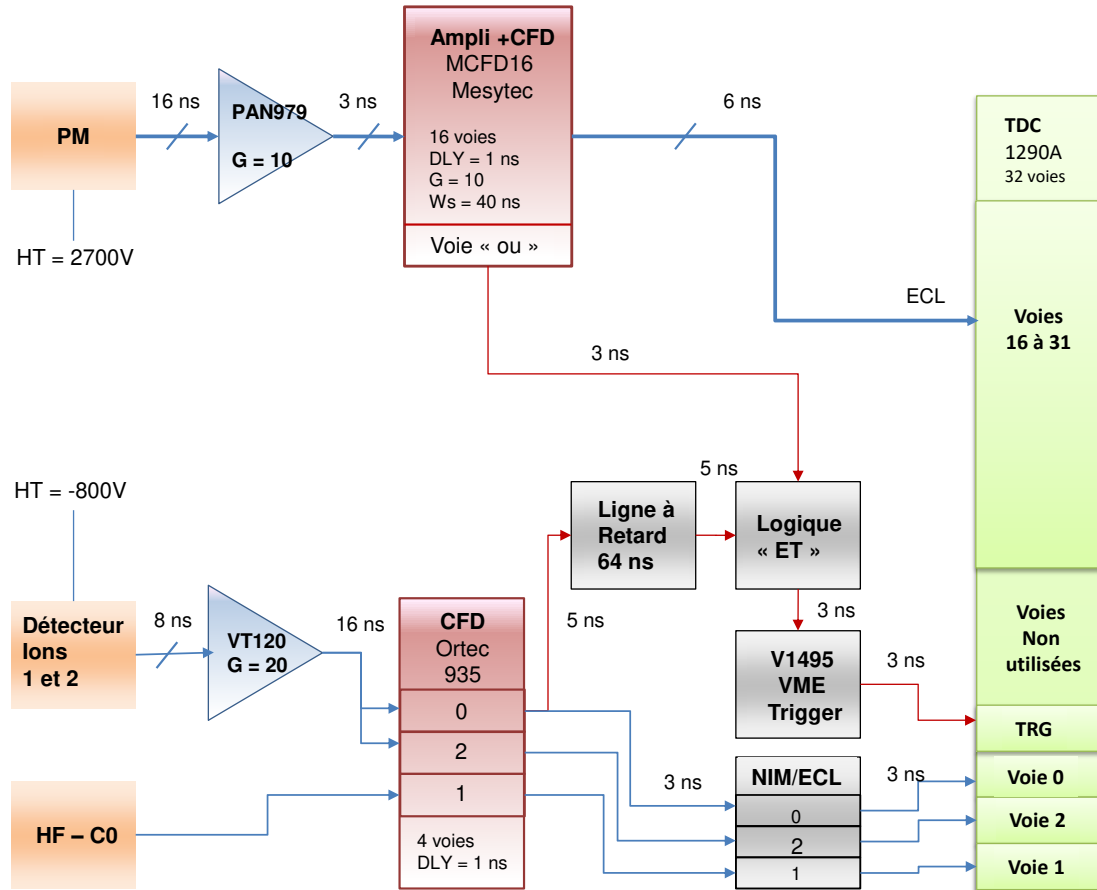


FIGURE 2-12- Schéma électronique d'acquisition de SPORT

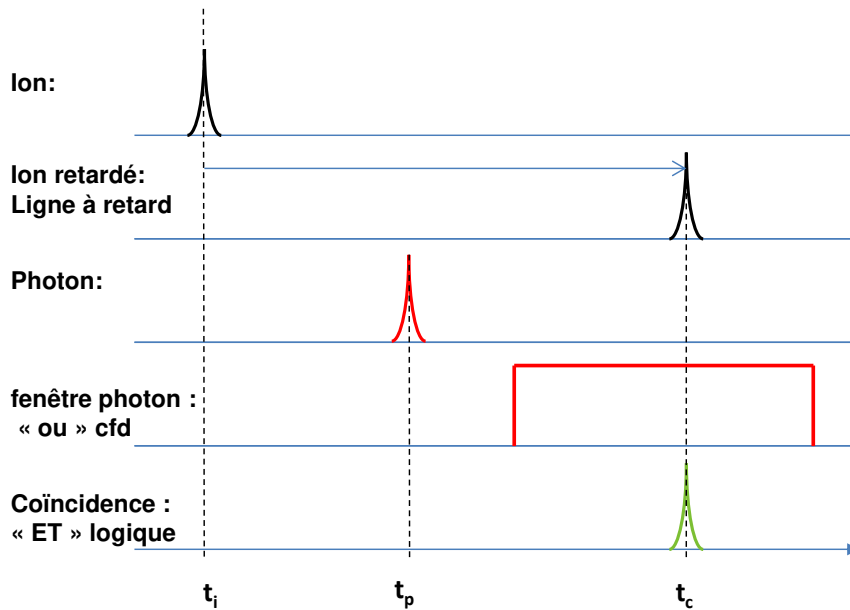


FIGURE 2-13- chronogramme des coïncidences

- **Gestion logicielle :** Comme on l'a souligné précédemment, cette tâche a été confiée à l'acquisition GANIL, vaste suite logicielle inspirée de la longue expérience du CERN et destinée à faire fonctionner les acquisitions à très nombreux paramètres des expériences de physique nucléaire. Dans notre cas, nous n'avons qu'un châssis VME à contrôler et les données à enregistrer ne proviennent que d'un seul module, le TDC. Pour notre utilisation, c'est donc une acquisition surdimensionnée, mais elle est robuste, mise à jour régulièrement et gère l'intégralité du processus jusqu'au stockage. Elle est constituée de quatre entités : la première le « DAS » gère l'électronique, la communication avec les châssis VME et le paramétrage de chacun des modules (qui au préalable a été enregistré dans l'acquisition GANIL). La seconde « Run control » gère le déroulement de l'expérience et construit le « data flow ». A partir de ce dernier, la troisième entité « NARVAL », construit les événements et gère le stockage. Ce dernier est conçu pour accumuler de très grosses quantités de données. Enfin, la quatrième entité « VIGRU », permet à partir de programmes ROOT¹⁴ [107] de visualiser l'évolution de l'expérience et les premiers résultats.

L'organisation des fichiers de données est assez complexe : Les données sont stockées en séquences de 8 octets : numéro du canal de la partie haute des données (2 octets) et partie haute des données (2 octets), numéro du canal de la partie basse des données (2 octets) et partie basse des données (2 octets). Elles sont regroupées en événements et même en sous événement, afin de pouvoir gérer la fusion de données en provenance de différents équipements. Les événements sont eux même regroupés en blocs de taille constante, 16384

¹⁴ Bibliothèque C++, développée par le CERN destinée à gérer de grandes quantités de données

octets. A chaque étape, le fichier abonde en structures de contrôle et informations complémentaires. Cette structure est nécessaire à la sauvegarde de fichiers de grande taille, elle permet en effet le cas échéant, de sauver la majorité du fichier en ne sacrifiant que le bloc corrompu, par un quelconque aléa ou décalage non rattrapable.

Nous avons fait le choix de réaliser les traitements en Python, langage multi plateforme qui offre davantage de souplesse que ROOT, ainsi qu'une très grande variété de bibliothèques. C'est la version 3.6 qui a été utilisée avec les bibliothèques d'algèbre et de traitement du signal Numpy [108] et Scipy [109], elles-mêmes héritières de célèbres bibliothèques ayant depuis longtemps fait leurs preuves en C ou en Fortran telles que FFTW ou Lapack par exemple.

Les programmes d'extraction des données depuis les fichiers GANIL et de conversion de format ont été réalisés en C, pour une plus grande rapidité d'exécution. Les fichiers de sortie ont la structure représentée sur la figure 2-14. Pour chaque hit on répertorie le numéro de l'évènement, la voie TDC, ainsi que la valeur concaténée (partie haute et partie basse) ou canal TDC.

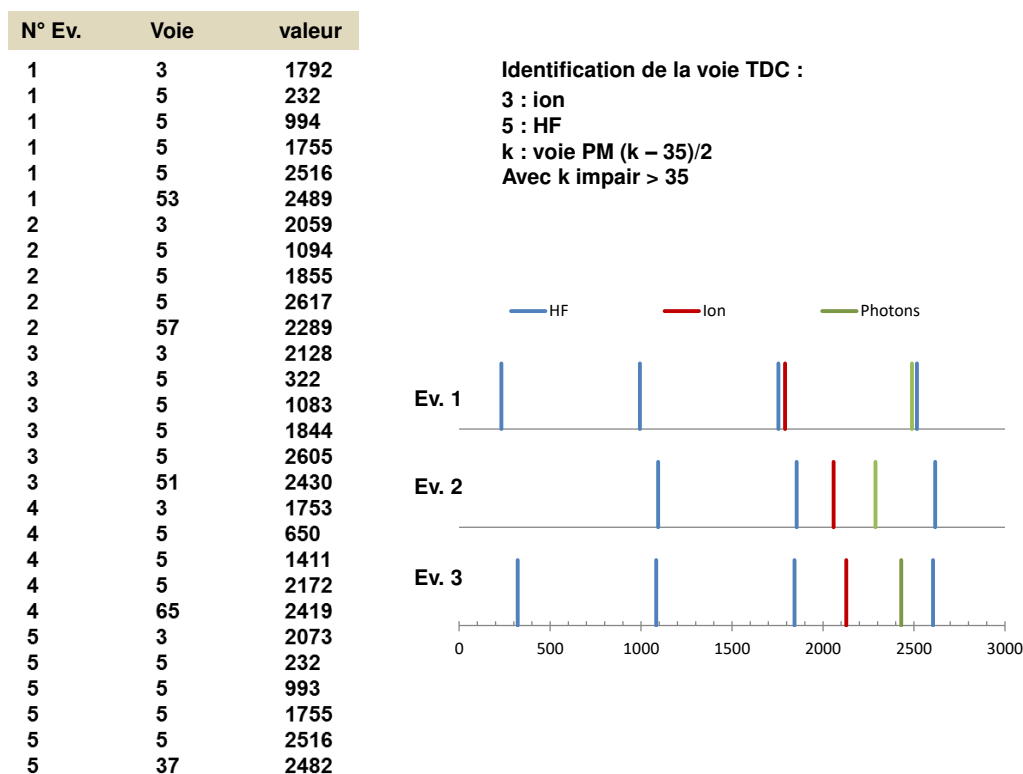


FIGURE 2-14- Conversion d'un fichier brut- Exemple des 5 premiers évènements. Une grille associe le numéro de canal à la sortie TDC. Les valeurs sont exprimées en unité de 100 ps. Fenêtre de coïncidences : 80 ns ; fenêtre TDC : 300 ns

L'ouverture d'une fenêtre d'enregistrement du TDC est soumise au jitter¹⁵ important du trigger, de 25 ns. A l'intérieur de la fenêtre en revanche, la prise de temps possède une résolution de 100 ps comme on l'a mentionné précédemment. Aussi, si la date absolue de chaque hit n'a pas beaucoup de sens, la soustraction de deux dates dans un même évènement possède la résolution requise. On pourra à titre d'exemple, vérifier que la durée qui sépare chaque hit HF est bien de 761 canaux en moyenne, ce qui correspond bien à la fréquence de 13.14 MHz de réglage du C0 pour le faisceau utilisé d'⁴⁰Ar à 0.98 MeV/nucléon.

Ces fichiers sont les instruments de travail de base à partir desquels on construit les histogrammes pour chaque voie. Une seconde série de programmes écrits également en C, permet de construire les histogrammes pour chaque voie :

- Des données brutes
- Des données soustraites dans chaque évènement : $t_{\text{photon}}^k - t_{\text{ion}}$
- De la dispersion des signaux de contrôle dans un même évènement : dispersion de l'arrivée des ions par exemple $t_{\text{ion}}(j) - t_{\text{ion}}(j-1)$, ou du signal HF.

La description des techniques d'analyse fera l'objet du chapitre prochain.

Pour l'heure, on terminera la description de la partie matérielle en indiquant les méthodes utilisées pour la calibration des détecteurs pendant une expérience.

2-3 : Configuration/ Calibration

Dans ce paragraphe, on se penchera sur la calibration des détecteurs ainsi que sur notre capacité à détecter les signaux. En revanche, on ne s'intéressera pas aux réponses temporelles, qui seront caractérisées en détail dans le prochain chapitre.

Tous les détecteurs pâtissent d'une certaine efficacité de détection, que l'on souhaiterait proche de 1, mais qui l'est rarement. Il faut donc s'assurer d'avoir les moyens d'évaluer cette efficacité, à défaut de la connaître parfaitement, ce qui est souvent difficile à obtenir tant cette valeur est sensible à de nombreux paramètres.

2-3-1- Détecteur d'ions

Le détecteur d'ion joue naturellement un rôle fondamental dans ce dispositif. Il est alors utilisé en détection de particule. Si l'ion qui traverse la feuille d'aluminium n'est pas détecté, on diminue simplement d'autant la probabilité de coïncidences sans remettre en question la nature de l'expérience. Le problème intervient lorsqu'on veut faire jouer au détecteur un second rôle, celui du comptage des ions. Dans le montage initial de SPORT, il n'était pas prévu de mesure de fluence. Il est très vite apparu que c'était un manque, et ce d'autant que les très faibles intensités de faisceau utilisées ne permettent pas une mesure par les équipements standards de la ligne. J'ai donc par la suite rajouté à l'expérience un compteur 4 voies Ortec 974, commandé par un programme Labwindows [110], permettant de mesurer

¹⁵ Le jitter représente la dispersion temporelle d'un signal. C'est un terme anglais, sans équivalent direct en français et que l'on utilisera par la suite – le terme de « gigue » étant très peu employé

flux et fluence lors d'un « run » (terme communément utilisé pour désigner chaque enregistrement). Cette mesure n'est pas reliée à l'acquisition GANIL et sert à connaître la fluence en fin de run, à vérifier la stabilité du flux pendant l'expérience, et le cas échéant, à pouvoir relier le spectre d'émission à la fluence.

La non-détection d'un ion par le détecteur peut avoir plusieurs origines, la première étant le rapport des surfaces de galettes entre zone sensible et support mécanique. D'après les données fournies par le constructeur, cette valeur se situe dans l'intervalle [0.57 – 0.78] dans le cas présent, dans la pratique ces valeurs sont souvent légèrement plus faibles. Cependant, l'intervalle précédent est donné pour un électron, et il y a tout lieu de penser que le passage des ions à travers la feuille produit plusieurs électrons secondaires, de sorte que la probabilité de manquer le passage d'un ion en raison du simple rapport de surface est assez faible. La seconde raison tient en ce que les électrons émis par la feuille peuvent ne pas arriver sur les galettes, ce problème sera évoqué dans la partie B du chapitre 3. La dernière raison est liée à une intensité trop importante qui sature le détecteur. Le temps mort entre deux pulses excitateurs est assez grand. Il dépend en effet de la résistance des galettes qui doit être assez forte pour supporter une grande différence de potentiel entre ses faces (43 M Ω dans notre cas) et de la capacité des galettes, qu'on peut généralement estimer entre quelques dizaines et quelques centaines de pF. Ce qui donne un temps caractéristique de retour à l'équilibre compris entre quelques dizaines et quelques centaines de milli secondes. Tout signal excitateur qui se présente dans cet intervalle de temps est mal pris en compte (ou pas du tout) par les canaux dont le potentiel est perturbé, et le taux de répétition est en toute rigueur de l'ordre du kHz. Cependant le nombre de canaux est important¹⁶ et la probabilité pour que les mêmes canaux soient sollicités deux fois de suite est faible, de sorte que l'effet de saturation apparaît à des fréquences beaucoup plus hautes. Ainsi, bien que la saturation ne soit pas facilement calculable et qu'elle dépende fortement de l'expérience, de nombreux utilisateurs s'accordent sur le constat que les galettes de micro-canaux affichent généralement des écarts notables à la linéarité à partir de 10⁵ coups par seconde [111]. On peut avoir une idée de cet écart à la linéarité et de la valeur de saturation, et corriger en conséquence la valeur de comptage, en comparant la fluence estimée avec un détecteur d'ion et celle mesurée avec un détecteur de traces de type CR39.

Le CR39¹⁷, poly(diéthylène glycol bisallylcarbonate), C₁₂H₁₈O₇ est un polymère dur qui présente d'excellentes qualités de surface et qui est largement utilisé depuis les années soixante comme détecteur de trace [112-115] en physique des particules comme pour la calibration de faisceaux de faibles intensités [92]. Au dessus d'un seuil de pouvoir d'arrêt qui se situe autour de 5 keV/ μ m, une particule qui traverse la feuille crée une trace latente dans le polymère.

¹⁶ Autour 1,1.10⁶ dans le cas de galettes de 25 mm de diamètre et de 12,6 μ m de diamètre effectif de canaux

¹⁷ CR39 est le nom du brevet américain (*Colombia Resin N° 39*) déposé par la société PPG Industries dans les années 40.

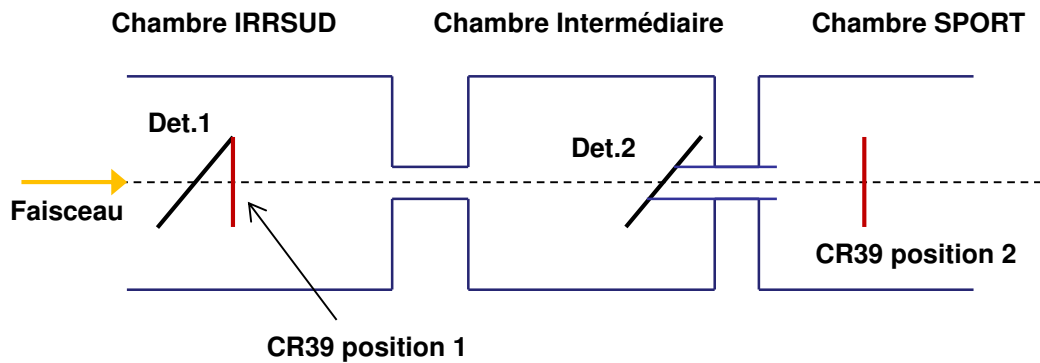


FIGURE 2-15- Positions schématiques des CR39 Dans l'état actuel du montage, une mesure derrière le détecteur est impossible

Le comptage individuel de chaque trace devient possible après une étape de révélation chimique qui permet d'élargir les trous jusqu'à un diamètre de l'ordre du micromètre. Pour cela le polymère subit une attaque d'une base forte concentrée, dans le cas présent KOH à la concentration de 12 N, à 80°C pendant quelques minutes. En comptant au microscope les traces ainsi révélées sur une surface connue, on peut se ramener à une fluence, ou à un flux moyen si on connaît la durée d'irradiation.

Cette mesure a été réalisée lors de la dernière expérience, lorsque les deux détecteurs d'ions étaient installés sur la ligne, le premier dans l'enceinte d'IRSSUD, le second dans une petite chambre à vide uniquement destinée à cette mesure et installée le plus près possible de la chambre à vide de SPORT et de la position de l'échantillon (voir figure 2-15). Deux feuilles de 0.8 mm de CR39 ont été irradiées, la première derrière le premier détecteur et la seconde à la place de l'échantillon. Dans le premier cas étant donnée l'épaisseur du CR39, seul le premier détecteur était opérationnel¹⁸.

La révélation du CR39 en position 1 (CR39-1) a permis d'associer un taux de comptage du MCP à un flux équivalent calculé à partir de la fluence du CR39 et du temps d'irradiation. Dans ce cas précis, on connaît également la surface du faisceau défini par les fentes d'IRSSUD et la surface totale révélée sur les CR39. On est donc en mesure de relier le taux de comptage du MCP au taux de comptage équivalent CR39, ou le flux CR39 et le flux équivalent MCP. Ce point de comparaison unique ne permet pas de décrire toute la dynamique du détecteur, on a pris donc soin de mesurer le taux de comptage des MPC en fonction de l'ouverture des fentes de la ligne et pour différents réglages des quadrupoles en amont.

¹⁸ Il aurait été également souhaitable de pouvoir faire une mesure avec CR39 directement derrière le détecteur 2, mais cette mesure était impossible en raison du montage du détecteur dans l'enceinte.

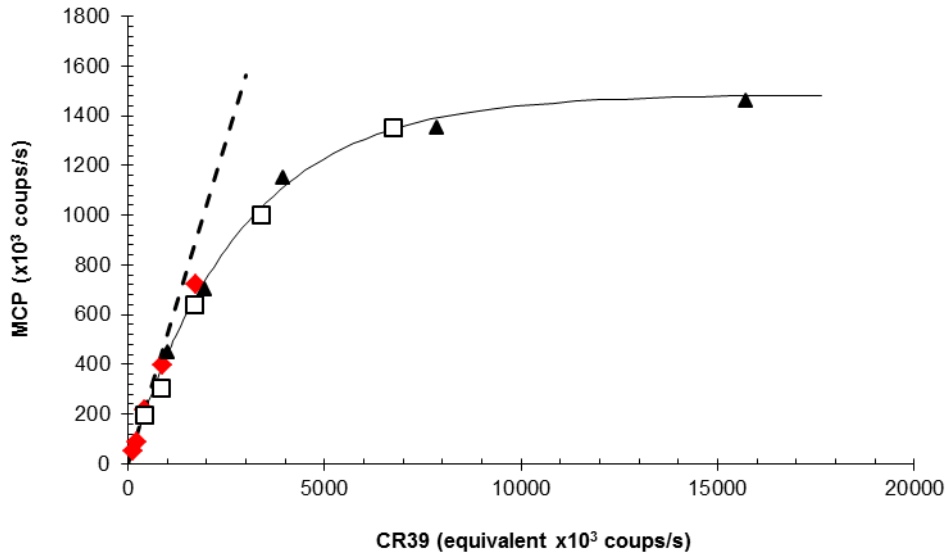


FIGURE 2-16- Réponse du MCP. Les différentes séries de points correspondent à des réglages de la ligne différents. Pour chaque réglage les mesures ont été faites en fonction de l'ouverture des fentes situées juste devant le détecteur. La ligne noire continue représente l'ajustement de type $y = a(1 - \exp(-bx))$. La droite en tirets représente la tangente à l'origine i.e. la relation linéaire à faible taux de comptage

On obtient une série de points que l'on peut assez aisément ajuster par une loi de saturation exponentielle (figure 2-16). La mesure en CR39 permet de rapporter ces résultats au taux de comptage réel. On peut alors décrire le comportement d'un détecteur en termes de saturation, et de zone de linéarité. Les valeurs sont présentées dans le tableau 2-1.

La mesure du second CR39, permet de faire le lien entre la mesure des détecteurs MCP et le flux réel sur l'échantillon. Cependant la situation est plus complexe que précédemment parce qu'on connaît mal les surfaces totales irradiées. Ceci est principalement dû à la dispersion angulaire importante du faisceau après la traversée de la feuille d'aluminium, dont on peut estimer avec SRIM le demi-angle à environ $3,4^\circ$ pour un faisceau d'⁴⁰Ar à 40 MeV. Dans ce cas, les passages successifs d'une chambre à l'autre collimatent le faisceau et la connaissance du nombre exact d'ions ayant traversé nécessiterait une bonne connaissance de la distribution du faisceau dans l'espace. On s'en tiendra donc aux mesures accessibles et on comparera le taux de comptage des MCP, (exprimé en coups.s⁻¹) au flux calculé à partir des CR39 (figure 2-17), en ions.s⁻¹.cm⁻². On peut ainsi en extraire deux facteurs K1 et K2 donnant le flux attendu sur cible en fonction du taux de comptage du détecteur 1 ou 2 (voir tableau 2-1).

Equivalence comptage/s MCP/CR39		
Coefficient	$3,50 \cdot 10^{-7}$	s^{-1}
Saturation	$1,48 \cdot 10^6$	s^{-1} MCP
Coeff. linéarité	0,518	s^{-2}
Ecart 10%	$2,92 \cdot 10^5$	s^{-1} MCP

Facteur correctif flux attendu		
K1	1,00	cm^{-2}
K2	4,74	cm^{-2}

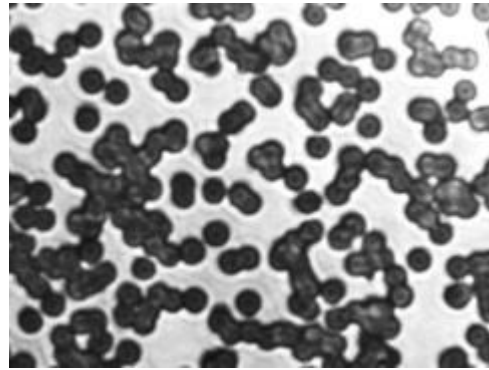


TABLEAU 2-1- Principaux résultats de la calibration des détecteurs d'ions. . Coefficient et saturation correspondent aux paramètres de l'ajustement. Le coefficient de linéarité correspond à l'efficacité de détection. Les facteurs K correspondent au flux attendu sur cible en fonction de la lecture sur les détecteurs 1 (K1) ou 2 (K2). Dans tous les cas, l'incertitude peut être estimée à 30%.

FIGURE 2-17- Révélation du CR39-2. Et lecture au microscope de la fluence par comptage des impacts sur un champ calibré de $5,44 \cdot 10^{-5} cm^2$.

2-3-2- Photomultiplicateur

La situation est différente en ce qui concerne le photomultiplicateur. En effet, dans ce cas, les aspects de saturation revêtent une importance moindre. La première raison à ceci est que le nombre de coups photons attendus, de l'ordre de quelques milliers par seconde et par voie, est beaucoup plus faible que le maximum prévu par le constructeur, qui se situe entre 10^6 et 10^7 coups/s. Il y a donc peu de chance que l'on atteigne la saturation. La seconde raison est que la connaissance de l'efficacité totale d'émission d'un échantillon ne constitue pas l'objectif premier de ce travail, dans la mesure où cette information, extrêmement intéressante en soi mais difficile à obtenir, n'est pas primordiale dans le déroulement de l'expérience. Ce qui nous importe davantage, c'est l'obtention d'un spectre exploitable, c'est-à-dire de pouvoir comparer les différentes voies du PM entre elles.

Le nombre d'impulsions à l'entrée de la voie k du TDC est proportionnelle au nombre de photons N_k , reçus sur la voie du PM, au rendement quantique $Q_k(v)$, de chaque voie dépendant de l'énergie du photon, et du seuil du CFD, qui n'acceptera qu'un pourcentage des signaux $S_k(\alpha)$, de telle sorte que :

$$N_{ek} = N_k \cdot Q_k \cdot S_k(\alpha) \quad (2-1)$$

et

$$S_k(\alpha) = 1 - \alpha = 1 - \int_{A_{min}}^{A_{seuil}} D(A) dA = \int_{A_{seuil}}^{\infty} D(A) dA \quad (2-2)$$

où $D(A)$ représente la loi de densité de l'amplitude A .

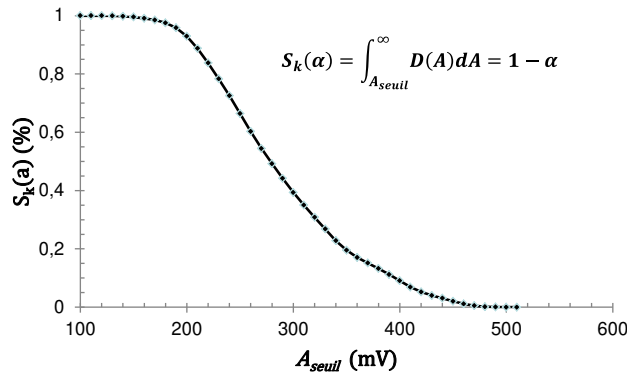


FIGURE 2-18- Influence du seuil de la voie k du discriminateur à fraction constante sur le comptage. Le nombre α correspond à la fonction de répartition de la distribution d'amplitude $D(A)dA$ du signal photon

En faisant l'hypothèse que l'essentiel de la dispersion sur l'amplitude du signal provient de l'amplification du nombre d'électrons par les dynodes, on voit que l'amplitude dépend directement du gain G_k de chaque voie. Ainsi, dans ce cas, imposer une valeur seuil sur l'amplitude revient à ne sélectionner qu'une portion du nombre d'impulsions. Il est donc possible de calibrer chacune des voies entre elles en imposant :

$$Q_k \cdot S_k(\alpha) = Cte \quad (2-3)$$

c'est-à-dire en agissant sur les seuils de discriminateurs.

Par ailleurs la figure 2-19 montre qu'il est impossible de distinguer la distribution en amplitude du signal lumineux de la distribution en amplitude du bruit (courant d'obscurité). Ces deux distributions étant équivalentes, on peut alors calibrer les différentes voies PM avec le courant d'obscurité. C'est le choix de réglage qui a été fait dans ce travail. On remarquera cependant que si cette méthode est efficace et simple à mettre en œuvre, elle ne permet pas d'obtenir de calibration absolue et qu'il faut prendre soin de régler à nouveau les seuils des CFD à chaque nouvelle position de la table du PM.

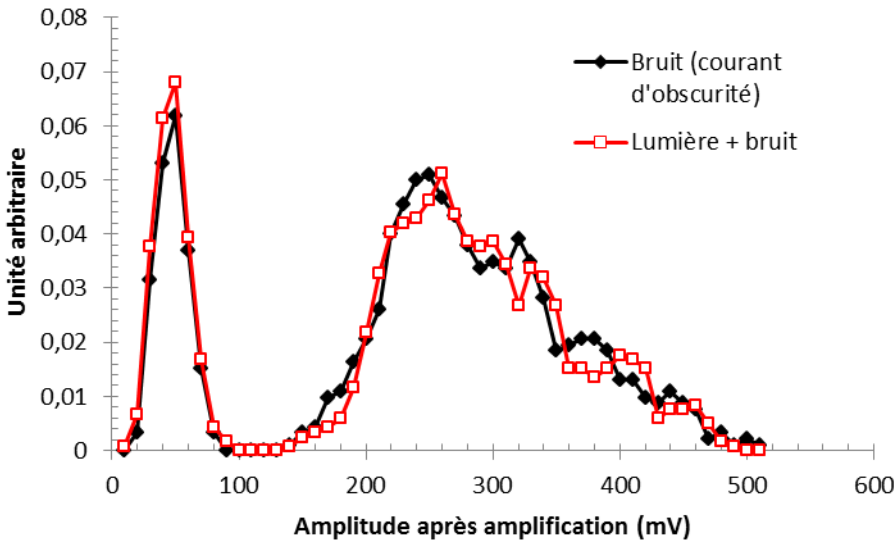


FIGURE 2-19- Distributions normalisées d'amplitudes du courant d'obscurité (1100 coups/s) et du signal lumineux (9700 coups/s)

CHAPITRE III – ANALYSE DES DONNEES

Introduction

I- Contexte/Etat de l'art

II- SPORT : Ensemble expérimental

III- Traitement des données

3-1 Les spectres

3-2 Les écueils de la réponse en temps

3-3 La recherche de la fonction d'instrument

3-4 Méthodes de déconvolution et simulations

IV- Résultats et Interprétation: spectres Temps et Energie

V- Bilan Perspectives

Partie A : Spectres

Les données collectées et extraites des fichiers de sauvegarde ne permettent pas une exploitation physique immédiate. Une phase de traitement de ces données est alors nécessaire. Comme pour tous les post-traitements, l'avantage considérable du stockage numérique de tous les évènements réside dans le fait qu'il est toujours possible de relire et réinterpréter ces mêmes données à la lumière de différents scénarios choisis ou des différents centres d'intérêt. Les possibilités de traitement étant très nombreuses, un choix est nécessaire ; aussi le travail présenté ici ne se veut pas exhaustif. Le choix qui a été fait est celui de concentrer l'effort sur l'obtention d'une réponse temporelle physiquement exploitable et a priori inconnue par différentes méthodes de déconvolution¹⁹. Après une description succincte de l'organisation des données en histogrammes, que l'on appellera plus communément « spectres », et des informations que l'on peut en extraire en temps ou en énergie, on s'intéressera principalement à la réponse temporelle.

3-1- Les spectres

A partir des fichiers de travail organisés en [évènement, voie, valeur], présentés en figure 2-14, on va s'employer à construire différents types d'histogrammes pour chacune des voies. Chaque canal du TDC représente une classe de largeur 100 ps. La fenêtre d'enregistrement du TDC étant au maximum de 2 μ s, l'histogramme est constitué par défaut de 20000 classes. Pour faciliter les calculs, les centres de classe sont décalés de 10000 ; ainsi à la classe 10000 de l'histogramme correspondra une durée nulle.

3-1-1- Spectres bruts

Un spectre « brut » est constitué de toutes les valeurs enregistrées par voie. Il permet d'avoir une vue d'ensemble des hits enregistrés dans l'intervalle de temps de la fenêtre du TDC. Cependant, la prise de temps s'effectue par rapport au trigger, qui est entaché d'un jitter de 25 ns, soit 250 canaux. Aussi, comme l'illustrent les figures 3-1 et 3-2, les spectres bruts sont peu précis et leur utilisation, assez restreinte, se limite généralement à une vérification en ligne de l'enregistrement des données.

¹⁹ A titre d'exemple on aurait également pu orienter le travail sur des méthodes de filtrage numérique ou bien encore sur la sélection d'évènements.

En revanche, tous les hits d'un même évènement étant affectés du même jitter, il est possible de s'affranchir de ce dernier par soustraction des valeurs des différents hits événement par événement. On obtient alors des spectres de différence ou de soustraction.

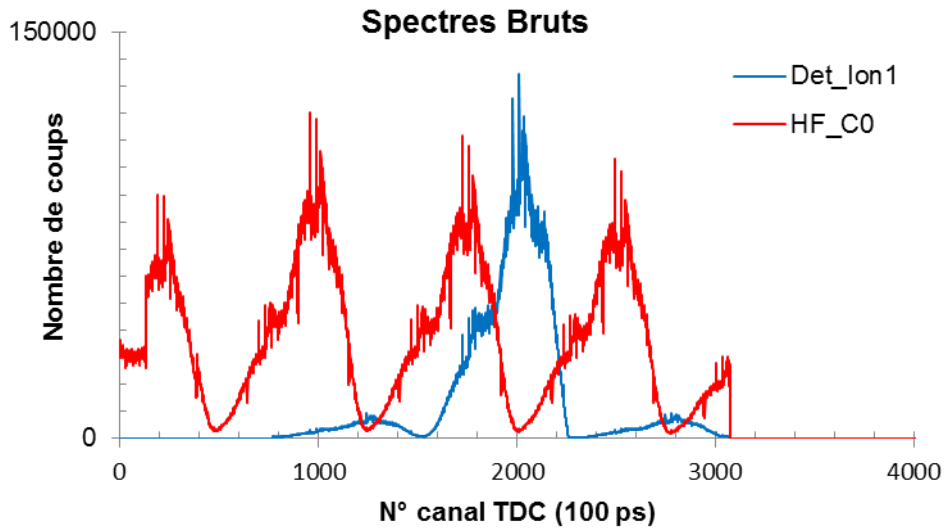


FIGURE 3-1- Spectres bruts de la voie ion et de la HF. On constate que la fenêtre d'enregistrement du TDC est de 307 ns. On retrouve également la période du cyclotron C0, autour de 760 ns dans ce cas. On peut remarquer que l'on compte majoritairement 1 ion par évènement, et plus rarement 2 voire 3.

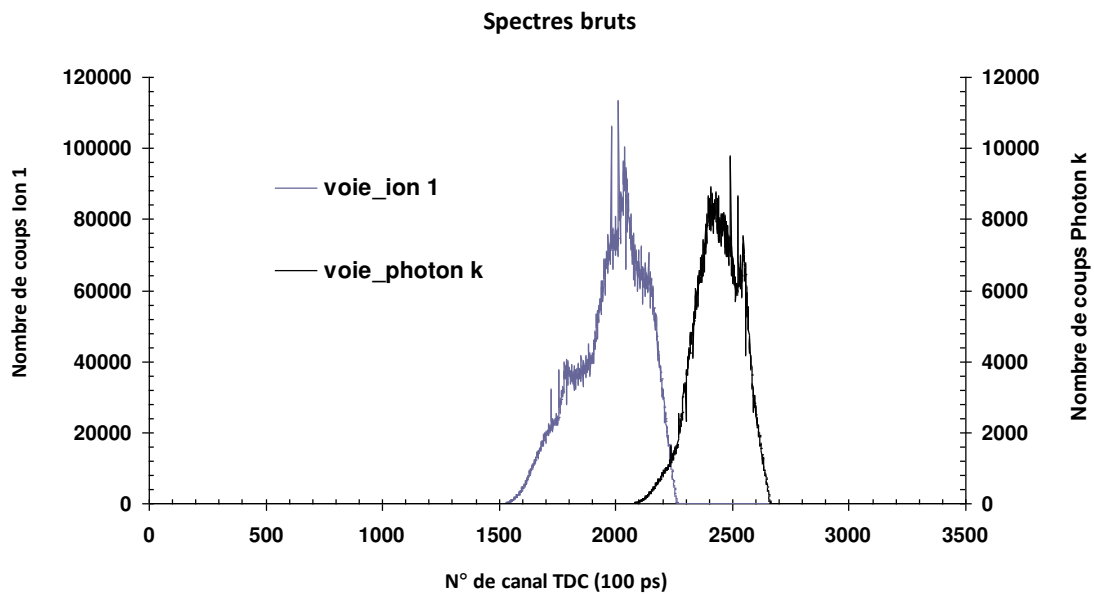


FIGURE 3-2- Spectres bruts de la voie ion et d'une voie photon.

3-1-2- Spectres de différences

Le spectre de différences est constitué de l’histogramme des différences en temps des hits successifs d’une même voie au sein d’un même évènement :

$$Diff(voie k) = Thit_n(voie k) - Thit_1(voie k)$$

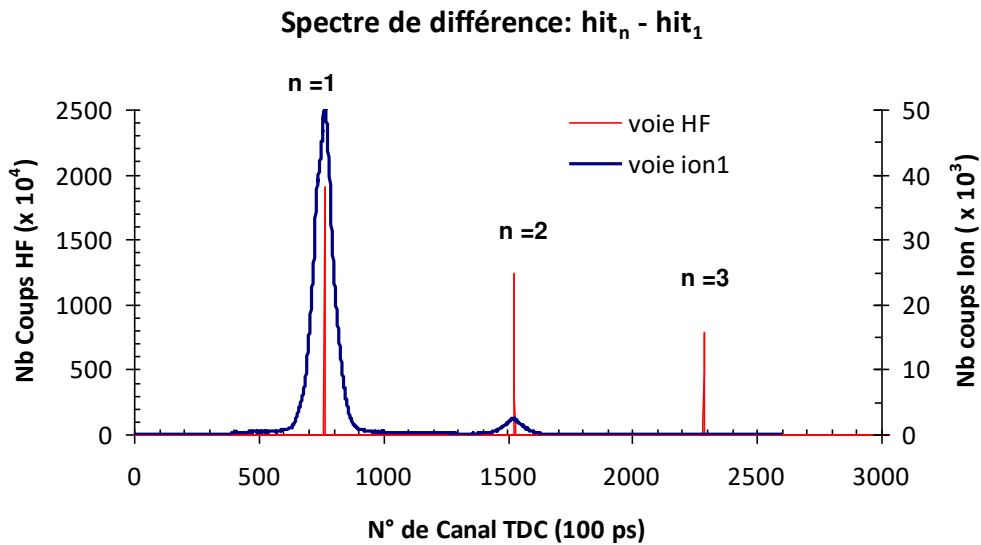


FIGURE 3-3- Spectres de différences de la voie HF et de la voie ion. On remarquera la grande précision de la période HF, 76.2 ns soit 13.12 MHz.

Il correspond à la distribution de la différence des dates d’arrivée d’un signal. On peut également montrer que le spectre de différences est lié à la fonction d’autocorrélation du signal (cf. Annexe 1). Dans tous les cas, il est donc possible d’obtenir à partir des spectres de différences des informations sur la dispersion d’un signal. A ce titre, c’est un outil intéressant de caractérisation de l’électronique de l’instrument. On reviendra en détails sur cet aspect au paragraphe 3.

3-1-3- Spectres soustraits

C’est le spectre de travail par excellence. Il est constitué de l’histogramme des différences de temps d’arrivée d’un hit photon et d’un hit ion dans un même évènement :

$$S_{phot-ion}(voie k) = T(voie k) - T(voie ion)$$

Pour éviter toute ambiguïté dans la soustraction, on ne sélectionne que les évènements ne contenant qu’un seul hit ion. C’est la raison pour laquelle les expériences doivent être

réalisées à faible flux et idéalement avec moins d'un ion par paquet, de manière à ce que la période moyenne de répétition des ions soit bien plus grande que la durée d'ouverture de la fenêtre du TDC

La figure 3-4 constitue le spectre issu de la soustraction événement par événement des spectres bruts de la figure 3-2. On y distingue clairement le temps d'ouverture T_{TDC} de la fenêtre TDC et la durée T_{coinc} de la fenêtre de coïncidences. On distingue également plusieurs niveaux d'amplitudes : le bruit électronique autour de 10 coups par canal, un plateau (ici autour de 5000 coups/canal) constitué des coïncidences fortuites dues à des photons de bruit ou le cas échéant à des photons tardifs appartenant à la queue de décroissance, ou bien encore à des composantes lentes de décroissance (dont la période est beaucoup plus grande que la fenêtre d'ouverture du TDC). Enfin, perché sur ce plateau, on observe le pic correspondant aux décroissances rapides, que l'on va pouvoir alors caractériser.

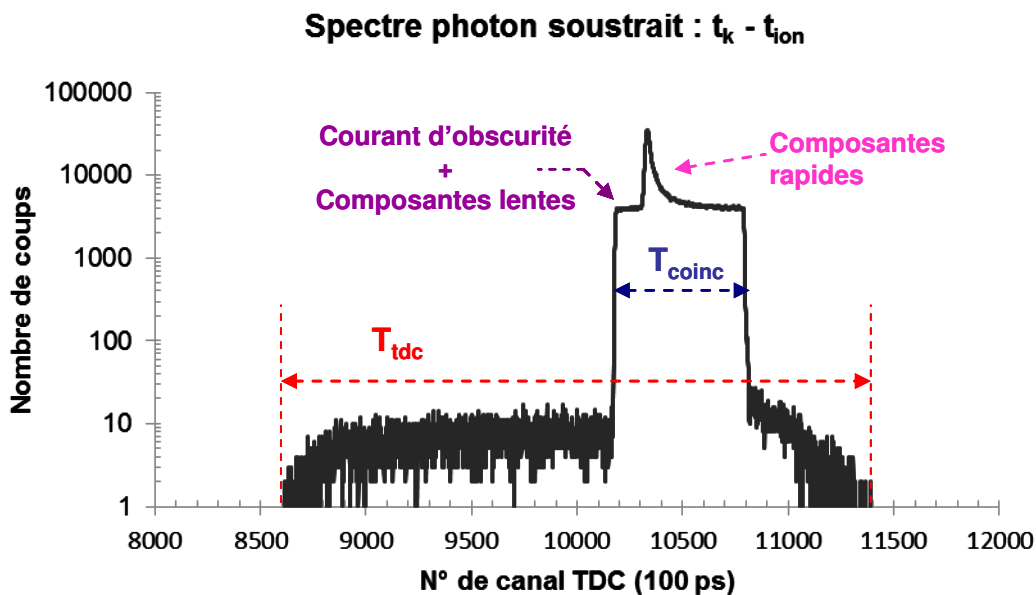


FIGURE 3-4- Spectre soustrait de la voie photon k et de la voie « ion ». La fenêtre d'enregistrement TDC est de 307 ns et la fenêtre de coïncidence de 61 ns. Le spectre entier est à décaler de la valeur 10000 pour avoir les durées mesurées.

Il est à noter que l'on peut également utiliser les spectres de soustraction pour caractériser l'instrument en effectuant par exemple, comme l'illustre la figure 3-5, les soustractions entre hits « ions » et hits « HF ». Dans ce cas, la nécessité d'avoir un hit ion par événement n'est plus aussi critique et on peut choisir différents modes de soustraction.

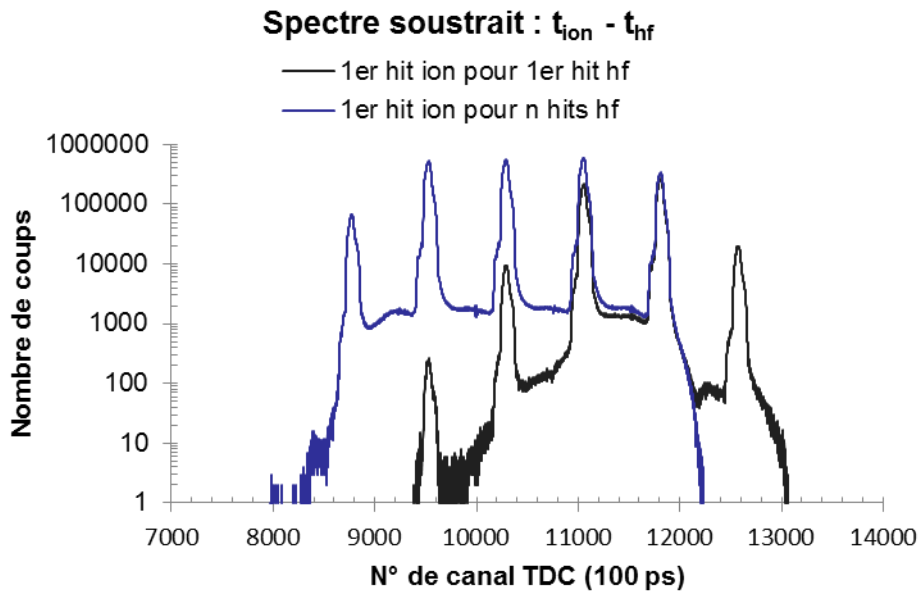


FIGURE 3-5- Spectre soustrait entre voie « ion1 » et voie « HF ». Deux modes de calcul sont proposés ici selon que l'on choisira de sélectionner le premier hit « ion » et le premier hit « HF » ou bien le premier hit « ion » pour tous les hits « HF » présents dans l'évènement.

3-1-4- Exploitation des spectres soustraits

Comme l'illustre la figure 3-6, c'est à partir des 16 voies soustraites que l'on va pouvoir construire la réponse temporelle pour chacune des voies mais également la réponse en énergie. Pour la ou les composantes rapides, l'information contenue dans le pic « rapide » suffit à obtenir :

- l'histogramme de la réponse en temps et le ou les temps de vie(s) associés
- le spectre en énergie, en comptant le nombre de coups total sous le pic. L'intercomparaison entre différents spectres peut s'opérer par la prise en compte du nombre total de coups, ce qui revient à négliger l'efficacité de luminescence, ou par normalisation des spectres par rapport à la fluence, ce qui revient alors à prendre en compte l'efficacité de luminescence.

Du spectre de la figure 3-4, on peut également extraire une information supplémentaire et importante pour l'étude du spectre en énergie. En effet si l'étude du plateau ne permet pas de dégager une quelconque constante de décroissance en temps, elle permet en revanche d'extraire du bruit une tendance à longue période, c'est-à-dire sur le temps d'enregistrement du run. C'est ce que Kanemitsu [83], appelle le « temps intégré », par opposition au « temps résolu », qui correspond au temps caractéristique de la fenêtre de coïncidence. Dans ce cas, l'intercomparaison impose également la connaissance de la fluence. Nous reviendrons sur ces deux types de spectres au chapitre 4.

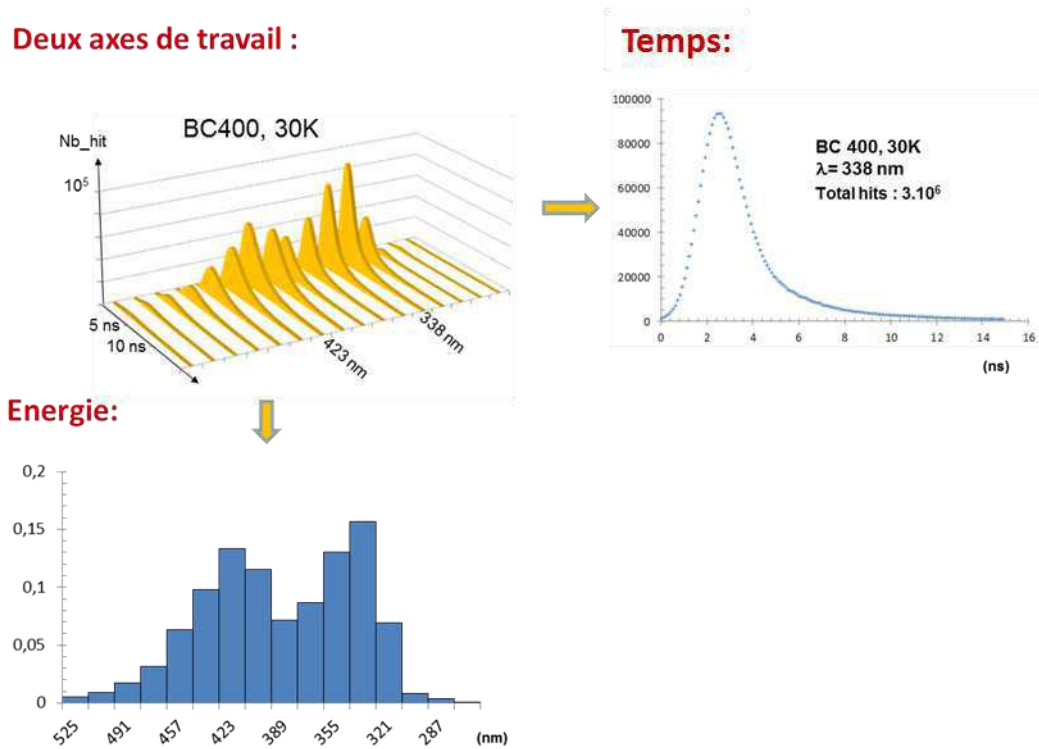


FIGURE 3-6- Extraction des données en temps et en énergie

3-2- Les écueils de la réponse en temps

3-2-1- Description de $G(t)$, $I(t)$, $H(t)$

A partir des fichiers bruts de sauvegarde, on peut donc extraire l'histogramme de la réponse temporelle, c'est-à-dire l'intensité $I(t)$ mesurée sur chacune des 16 voies du PM. Le temps t est discrétisé sur la durée d'ouverture de la fenêtre TDC, par pas de 100 ps. En règle générale, cette intensité mesurée ne correspond pas directement à la réponse physique attendue $G(t)$, il faut également prendre en compte la réponse impulsionnelle de la détection $H(t)$ [116], [117] et la fonction d'excitation $E(t)$ de telle sorte que :

$$I(t) = P(t) * G(t) = \int_0^t P(t') \cdot G(t-t') dt' \quad (3.1)$$

avec : $P(t) = E(t) * H(t) \quad (3.2)$

La fonction $P(t)$ correspond au profil instrumental (PI) également nommée fonction d'instrument (FI).

Dans le cas d'une excitation ponctuelle et d'une réponse impulsionnelle de bande passante infinie et sans incertitude de mesure, on peut assimiler $P(t)$ à une distribution de Dirac $\delta(t)$, de sorte que :

$$I(t) = \delta(t) * G(t) = \int_0^t \delta(t') \cdot G(t-t') dt' = G(t) \quad (3.3)$$

Il va de soi que ce cas de figure est assez peu réaliste. On peut également remarquer que si la soustraction de voies événement par événement, telle qu'elle est décrite dans le paragraphe précédent, permet de s'affranchir de la distribution temporelle de la source, la mesure de l'excitation en revanche, présente une distribution propre qui doit être prise en compte dans le profil instrumental. Cet aspect sera longuement abordé par la suite.

On peut alors se poser la question suivante : dans quelle mesure peut-on associer la grandeur $I(t)$ à la réponse physique $G(t)$, autrement dit, peut-on ignorer le profil instrumental et quelle erreur commet-on le cas échéant ?

Avant de tenter de répondre à cette question, une remarque importante s'impose : Dans le travail présenté ici, nous considérerons toujours la réponse physique sous la forme d'une série d'exponentielles décroissantes.

$$G(t) = \sum_{i=0}^n a_i \cdot \exp(-b_i t) \quad (3.4)$$

On s'intéresse en effet ici à l'émission spontanée dont le modèle de transitions radiatives à deux niveaux décrit par Einstein [118] à une loi d'évolution de la population d'un niveau d'énergie en exponentielle décroissante du temps. On se limitera donc à l'étude d'une somme d'exponentielles décroissantes correspondant à l'existence possible de plusieurs mécanismes parallèles d'émission spontanée.

3-2-2- Nécessité de prendre en compte la convolution et critères

Un modèle très simple, permet de répondre en grande partie à la question précédente. On simule l'intensité mesurée $g(t)$ par une convolution entre un signal physique constitué d'une exponentielle décroissante unique, $f(t) = \exp(-bt)$, dont le coefficient b est constant, et un profil instrumental $h(t)$, ayant une distribution gaussienne dont on fera varier l'écart type σ (voir figure 3-7). Un simple ajustement²⁰ de la partie décroissante de g à une exponentielle décroissante permet d'obtenir un coefficient $b_{\text{calculé}}$, que l'on compare à la valeur attendue b . Par ailleurs, l'influence de la largeur du profil instrumental est mesurée sur g en utilisant le coefficient d'asymétrie de Fischer γ_1 [119]:

²⁰ A partir de la valeur correspondant à 0,9. $\max(g)$

$$\gamma_1 = \frac{m_3(g)}{\sigma(g)^3} \quad (3.5)$$

où m_3 est le moment d'ordre 3 de g et σ son écart type. Le coefficient est nul pour une distribution symétrique par rapport à sa moyenne (à son espérance), négatif si la distribution s'étale à gauche (pour des valeurs inférieures à la moyenne), et positive si elle s'étale à droite. Le quotient en σ^3 permet de construire un coefficient sans unité.

A titre indicatif, on peut également évaluer le rapport entre l'écart type 2σ et le temps de demi-vie de l'exponentielle, $\tau_{1/2} = \ln(2)/b$.

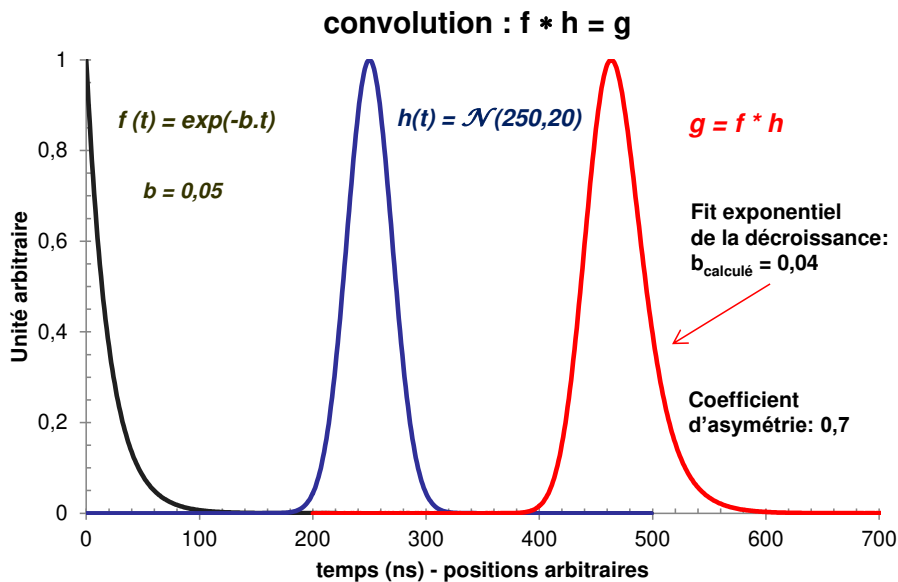


FIGURE 3-7- Schéma de la simulation. Le résultat du produit de convolution g correspond à l'intensité mesurée.

Les résultats sont présentés sur la figure 3-8. Comme on pouvait le percevoir de façon intuitive, on constate que plus la dispersion de la fonction d'instrument h est grande, plus son impact sur le produit de convolution g est important et plus le coefficient d'asymétrie diminue. Cet effet s'accompagne d'une surévaluation croissante du temps de demi vie de l'exponentielle f .

Une fois ce canevas établi, on peut y placer quelques points correspondant à des spectres soustraits mesurés et dont on peut évaluer le coefficient d'asymétrie. La figure 3-9 illustre ces exemples par deux réponses temporelles correspondant respectivement à une mesure sur

SrTiO₃ et sur BC400. Pour chacune des courbes, le coefficient d'asymétrie est donné par un intervalle qui correspond à une mesure faite avec 50 et 150 points. Cet intervalle n'a donc aucun caractère définitif ou absolu, il est construit pour fixer quelques ordres de grandeur. Il est en revanche suffisant pour que, reporté sur la figure 3-8, on constate les erreurs importantes, allant jusqu'à un facteur 2,5, que l'on peut commettre sur l'évaluation de la constante de décroissance de l'exponentielle.

Lorsque la constante de temps étudiée est proche ou inférieure au temps caractéristique de dispersion de la réponse impulsionnelle de l'instrument, un simple ajustement de la décroissance du signal mesuré n'est pas totalement satisfaisant. En tout état de cause, il est très vraisemblablement possible de faire mieux en s'attaquant à la déconvolution des signaux afin de s'extraire au mieux des artifices instrumentaux. C'est ce que l'on va s'efforcer de montrer dans les paragraphes suivants.

3-2-3- Comment faire ? La stratégie adoptée

La déconvolution des signaux mesurés présente deux obstacles majeurs : la méthode de déconvolution en elle même, et l'évaluation du profil instrumental, ce qui nous invite à procéder selon les étapes suivantes:

- Construire le profil instrumental, et donc caractériser l'instrument élément par élément. Puis comparer avec une réponse impulsionnelle modèle basée sur une distribution normale, ie la distribution la plus générale et la moins informative, qui s'ajuste le mieux avec l'intensité mesurée $I(t)$
- Adapter au problème deux méthodes de déconvolution différentes permettant une inter comparaison.
- Appliquer les deux méthodes aux deux types de profils instrumentaux et comparer ces résultats avec la mesure naïve de la décroissance extraite de $I(t)$

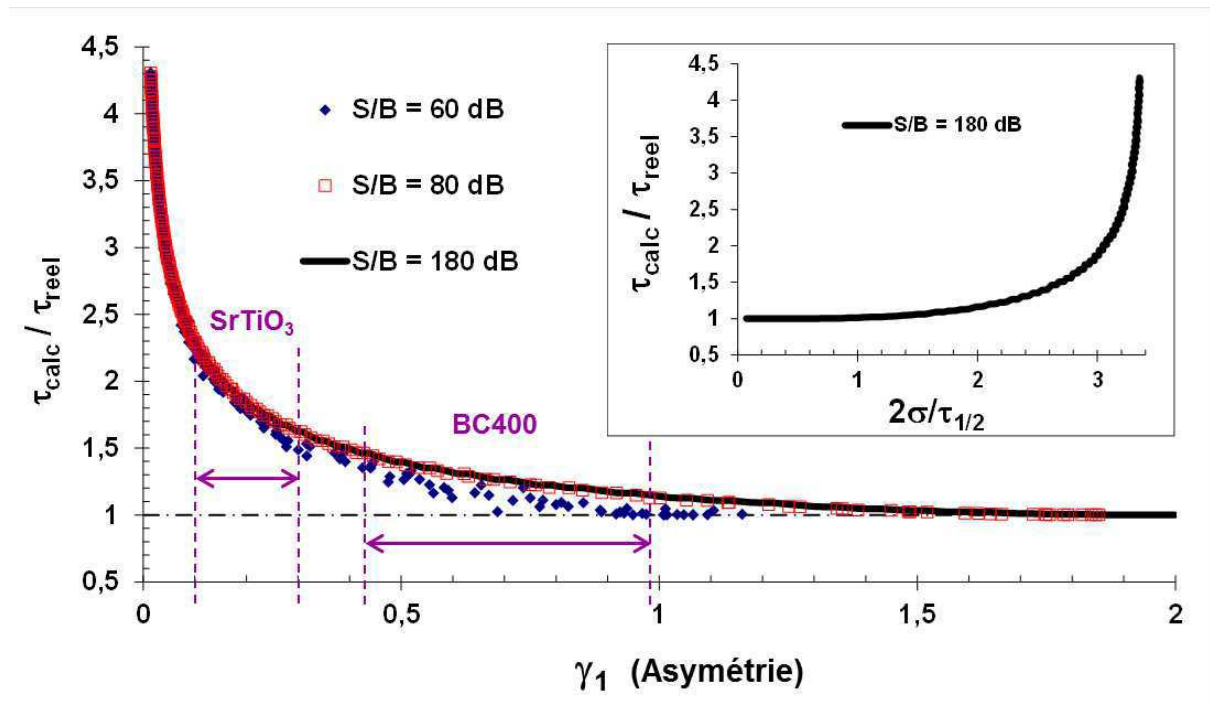


FIGURE 3-8- Erreur commise sur l'évaluation de la constante de temps τ en fonction de l'asymétrie

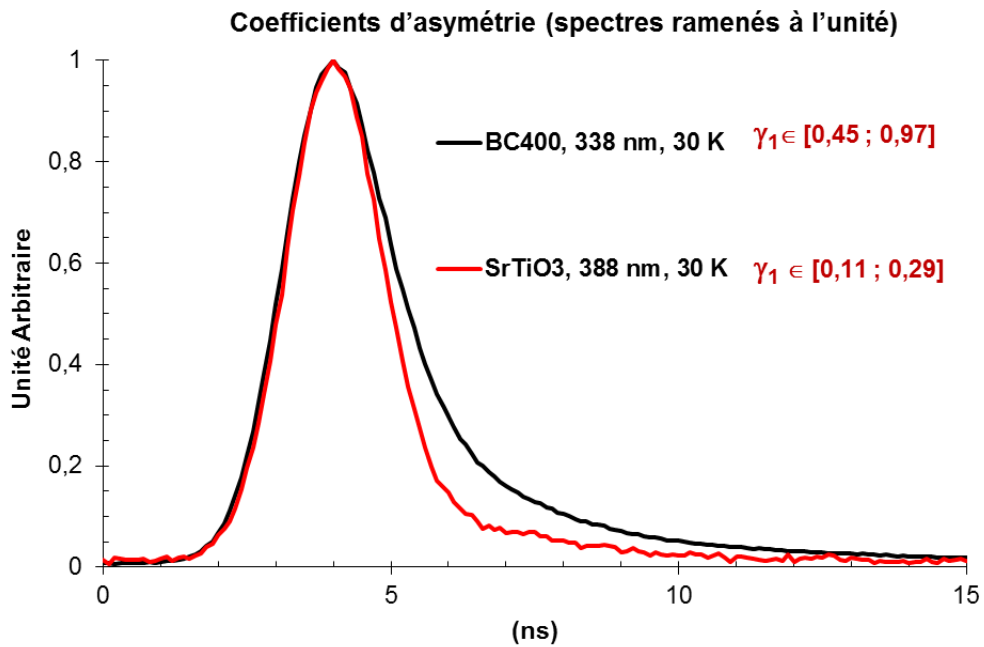


FIGURE 3-9- Estimation de l'asymétrie de fichiers réels, issus de mesures sur SPORT

Partie B : Profil Instrumental

3-3- La recherche de la fonction d'instrument

Les relations 3.1 et 3.2 page 71, suggèrent que le profil instrumental résulte d'une composition entre l'excitation et le système de détection. Dans le cas où l'excitation peut être assimilée à une impulsion, on pourra dans certains cas mesurer assez facilement le profil instrumental (PI) alors réduit à la simple expression de la détection $H(t)$. C'est le cas des mesures en photoluminescence excitée par des impulsions laser pico ou femto seconde, c'est-à-dire pendant des durées très courtes par rapport aux constantes de temps observées. Le résultat de la mesure est alors :

$$I(t) = P(t) * G(t) = H(t) * G(t) \quad (3.6)$$

Et si on peut exciter le système de détection sans échantillon, on a alors directement accès à une mesure de la détection :

$$I(t) = \delta(t) * H(t) = H(t) \quad (3.7)$$

On retrouvera ultérieurement cette méthode qui a été utilisée dans ce travail pour caractériser les PM et leur électronique associée. On peut cependant remarquer que la mesure du PI pourrait tout aussi bien se faire avec une excitation autre qu'impulsionnelle, mais il apparaît tout aussi clairement qu'il est souvent plus utile – et ce sera le cas dans cette étude - de pouvoir séparer les deux contributions.

Il faut maintenant souligner que les mesures de photoluminescence en photon unique sont également basées sur la différence entre la date de détection du photon et celle du pulse déclencheur. Dans ce contexte les équations 3.6 et 3.7 sont applicables parce que la détection de l'impulsion excitatrice est supposée (ou connue) être très rapide ce qui n'altère pas le côté impulsionnel du déclenchement.

Dans le cas des ions, la situation est toute autre et le problème se complique en raison de la détection. En effet, on ne dispose pas de source à bande étroite pour les ions, on ne bénéficie pas d'un signal déclencheur rapide et la détection est affectée d'une certaine largeur temporelle. Le signal de soustraction $I(t)$ prend alors la forme :

$$I(t) = E(t) * H_p(t) * G(t) \circ E(t) * H_i(t) \quad (3.8)$$

avec H_p et H_i les fonctions correspondant respectivement à la détection de photons et d'ions et \circ un opérateur à définir dans les prochains paragraphes.

Si H_p pourra être mesuré par la méthode impulsionnelle décrite précédemment, ce ne sera donc pas le cas pour H_i , qu'il faudra parvenir à estimer. La relation 3.8 montre ainsi qu'il est vain de chercher à évaluer un profil instrumental global. Il faut donc décomposer le problème et caractériser chaque étape. Pour cela on a besoin d'un modèle de fonctionnement que l'on va s'appliquer à construire dans les paragraphes suivants.

3-3-1- La construction du modèle général

La méthode de comptage de photons uniques reconstruit la réponse temporelle attendue de façon statistique, il semble donc naturel de proposer un modèle de processus basé sur un ensemble de variables aléatoires. Ainsi, en suivant les notations de la figure 3-10, on dira donc qu'un signal d'entrée d'un système quelconque, possédant une distribution temporelle physique D_0 , est modélisé par une variable aléatoire T_0 ayant f_0 pour loi de probabilité, et représentant la date d'entrée dans le système. La durée de traitement du système est également une variable aléatoire T_h , de loi de probabilité h , de sorte que la date de sortie du système s'écrit :

$$T_1, \text{ v.a. de loi } f_1, \text{ telle que : } T_1 = T_0 + T_h$$

En toute rigueur, le support de chacune de ses lois devrait être infini, mais dans la mesure où le TDC impose un échantillonnage à 100 ps, on considérera par la suite toutes les lois de probabilité comme discrètes définies entre 0 et 20000 (i.e. $2\mu\text{s}$ correspondant à l'ouverture

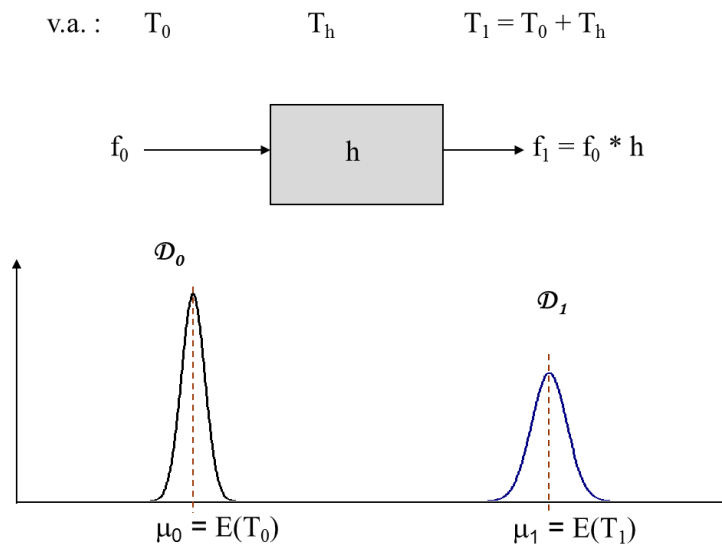


FIGURE 3-10- Dispersion temporelle d'un signal après passage par un système quelconque identifiable à un filtre de fonction h

maximale de la fenêtre du TDC). Il semble par ailleurs raisonnable de supposer que les variables aléatoires T_0 et T_h sont indépendantes, et dans ce cas, l'Annexe 1 nous rappelle que l'on peut exprimer la composition des lois de probabilité comme un produit de convolution :

$$f_1 = h * f_0 \tag{3.9}$$

On constate que h se comporte ici comme un filtre que l'on excite par un signal f_0 . Par conséquent, on pourra considérer par la suite toute manifestation affectant la distribution temporelle du signal comme un filtre doté de sa propre loi. On peut alors décomposer l'ensemble du problème en sous-systèmes comme la figure 3-11 le suggère. Chacun de ces sous-systèmes ou bloc sera caractérisé par une réponse impulsionnelle qui met en valeur la distribution temporelle f_j en sortie et le retard associé $\mu_j = E(T_j)$. Cependant, dans le cas présent, nous sommes davantage intéressés par la distribution résultante du passage par un bloc, plutôt que par le retard engendré par ce dernier, de sorte qu'afin de simplifier les calculs, on ne considérera que les valeurs centrées $T_j - \mu_j$.

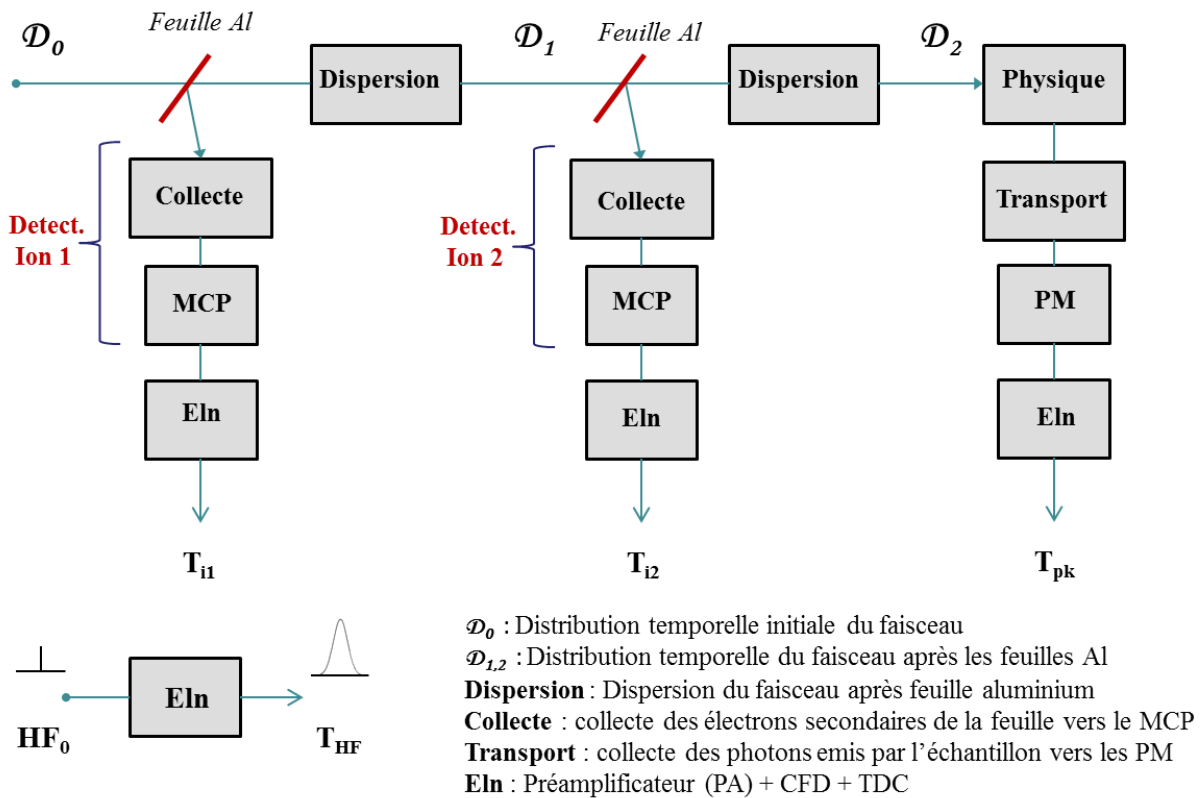


FIGURE 3-11- Description de l'ensemble de l'acquisition SPORT en terme de signaux et blocs

Avant de caractériser chacun des blocs séparément, on peut faire le lien entre la description du modèle et les mesures dont on dispose. En se basant sur les notations définies dans le tableau 3-1, les variables aléatoires associées aux signaux de sortie des détecteurs s'écrivent alors :

$$Tp_k = T_{pa} + T_{cfd} + T_{dp} + T_{tr} + H_2 + H_1 + T_{phys} + T_0 \quad (3.10)$$

$$Ti_1 = T_{pa} + T_{cfd} + Tdi_1 + T_0$$

$$Ti_2 = T_{pa} + T_{cfd} + Tdi_2 + H_1 + T_0$$

Et les signaux temporels correspondant, associés aux compositions de lois de probabilités :

$$v_k = ea * ec * dp * tr * h * h * g * f_0 \quad (3.11)$$

$$u_1 = ea * ec * di_1 * f_0$$

$$u_2 = ea * ec * di_2 * h * f_0$$

bloc ou signal	v.a. centrée	loi
	T_0	f_0
Distribution du faisceau	T_1	f_1
	T_2	f_2
Sortie MCP _j	Ti_j	u_j
Sortie PM _k	Tp_k	v_k
Physique	T_{phys}	g
Dispersion	$H_1 = H_2$	h
Collecte j	Tc_j	dc_j
MCP :		
Transfert galettes j	Tg_j	dg_j
Détecteur d'ion : Collecte + MCP	Tdi_j	dij
Transport	Ttr	tr
PM	Tdp	dp
Eln	Tpa	ea
	$Tcfd$	ec

j = 1 (détecteur 1) ou 2 (détecteur 2)

TABLEAU 3-1- Liste des signaux identifiés à des variables aléatoires et nomenclature des lois associées

Les spectres mesurés bruts, soustraits et de différence peuvent alors s'exprimer en fonction de cet ensemble de variables :

- Les spectres bruts correspondent directement aux expressions de v_k , u_1 et u_2 . Conformément aux observations, ils sont fortement dépendants de la dispersion initiale du faisceau.

- Les spectres soustraits s_{kj} décrivent les signaux associés aux v.a. S_{kj} , tels que :

$$S_{kj} = T p_k - T i_j \quad (3.12)$$

Il faut cependant noter dans ce cas que le développement de S_{kj} permet d'écrire :

$$\begin{aligned} S_{kj} &= T_{pa} + T_{cfd} + T_{dp} + T_{tr} + H_2 + H_1 + T_{phys} + T_0 \\ &\quad - (T_{pa} + T_{cfd} + T di_j + T c_j + H_1 \cdot \delta(j-2) + T_0) \\ &= T_{pa} + T_{cfd} + T_{dp} + T_{tr} + H_2 + H_1 + T_{phys} \\ &\quad - (T_{pa} + T_{cfd} + T di_j + T c_j + H_1 \cdot \delta(j-2)) \end{aligned} \quad (3.13)$$

En effet, $T p_k$ et $T i_j$ font partie du même tirage ou de la même trajectoire, de sorte que la grandeur $T_0 - T_0$ perd son caractère aléatoire pour prendre une valeur nulle. Pour calculer s_{kj} , on n'utilisera donc pas les expressions v_k , u_1 et u_2 , mais les expressions suivantes, affranchies de l'influence du faisceau :

$$y_k = ea * ec * dp * tr * h * h * g \quad (3.14)$$

$$x_1 = ea * ec * di_1$$

$$x_2 = ea * ec * di_2 * h$$

On aura alors, d'après l'Annexe 1 :

$$s_{kj}(t) = y_k(t) * x_j(-t) = y_k(t) * x_j'(t) \quad (3.15)$$

en notant $x'(t)$ la distribution inversée $x(-t)$. En regroupant les blocs de la façon suivante :

$$el = ea * ec$$

$$pm = tr * dp$$

$$di_j = dg_j * dc_j$$

$$h_2 = h * h$$

on obtient :

$$\begin{aligned} y_k(t) &= el(t) * pm(t) * h_2(t) * g(t) \\ x_1(t) &= el(t) * di_1(t) \\ x_2(t) &= el(t) * di_2(t) * h(t) \end{aligned} \quad (3.16)$$

La mesure ne donne pas directement accès aux signaux x et y dont il va falloir estimer les composantes à partir des différentes constructions possibles des spectres soustraits.

- Dans cette tâche de décomposition et caractérisation, les spectres de différences peuvent également apporter quelques informations. Le spectre de différences représente, pour un canal j ou k du TDC, la durée entre deux hits consécutifs, dans un même évènement. Il compare donc deux tirages issus de la même loi et correspond à la variable aléatoire D_j telle que :

$$D_j = Ti_l - Ti_l$$

dont la loi prend la forme (cf. Annexe 1):

$$d_j(t) = C u u_j(t) = u_j(t) * u_j'(t) \quad (3.17)$$

Où on rappelle que $C u u$ représente l'autocorrélation de u . Contrairement aux cas des spectres soustraits, on remarquera ici que D_j ne perd pas son caractère de v.a. et que la distribution initiale du faisceau entre en ligne de compte.

Une fois établi le cadre d'analyse, on peut maintenant se pencher sur la caractérisation de chaque constituant du système

3-3-2- Caractérisation de chaque élément

3-3-2-1- Electronique

Le bloc électronique est constitué du préamplificateur, du CFD et du TDC. Les contributions séparées des deux derniers modules sont difficiles à évaluer. On peut cependant avoir une idée de la contribution de l'ensemble.

- **Préamplificateur** : Qu'il s'agisse du VT120 d'Ortec ou du N979 de Caen, les propriétés des préamplificateurs rapides sont assez similaires. Pour un bruit rms V_b qui varie de $20\mu V$ à $50\mu V$ et un temps de montée rt à 25 mV des signaux de 1 à 1.5 ns (données techniques [ref vt120],[ref n979]), on constate que la résolution temporelle Δt_a que l'on peut grossièrement calculer par la relation suivante ne dépasse pas quelques ps.

$$\Delta t_a = \frac{V_b}{0,025 \cdot rt} \quad (3.18)$$

Cette valeur étant très en dessous de notre unité de 100 ps d'un canal TDC, on considérera par la suite que la distribution ea peut être considérée comme ponctuelle et donc négligée.

$$ea(t) = \delta(t) \quad (3.19)$$

- **CFD+ TDC** : Le spectre de différence du signal HF peut nous permettre d'évaluer la dispersion temporelle due aux deux modules. En effet la loi de distribution s'écrit :

$$d_0(t) = Cu u_0(t) = u_0(t) * u_0'(t) \quad (3.20)$$

et : $u_0 = ec * f_{HF0}$

où u_0 représente la loi de T_{HF} et f_{HF0} la distribution initiale du signal HF. En effet dans ce cas, le signal HF est suffisamment fort pour être injecté dans le CFD sans amplification préalable. La stabilité en fréquence de la source HF qui alimente les cyclotrons C0 est inférieure à 1 Hz, de sorte que la dispersion sur la période HF est très inférieure à la pico seconde. On peut donc assimiler cette largeur de signal à une impulsion et écrire :

$$u_0 = ec * \delta = ec \quad (3.21)$$

La mesure de u_0 donne donc directement accès à la dispersion due à l'électronique du CFD et du TDC. Par ailleurs, il y a tout lieu de penser que cette distribution suit une loi normale, ce qui n'est pas démenti par la figure 3-12, qui illustre l'adéquation entre la mesure u_0 et un ajustement normal. La distribution étant centrée et symétrique, on peut écrire d_0 sous la forme :

$$d_0(t) = u_0(t) * u_0(t) \quad (3.22)$$

Ce qui correspond à une somme de deux v.a. suivant la même loi normale. L'écart-type σ_{ec} vaut donc :

$$\sigma_{ec} = \frac{\sigma_{d0}}{\sqrt{2}} \quad (3.23)$$

On obtient donc $\sigma_{ec} = 0,388$ canal TDC, soit 38,8 ps.

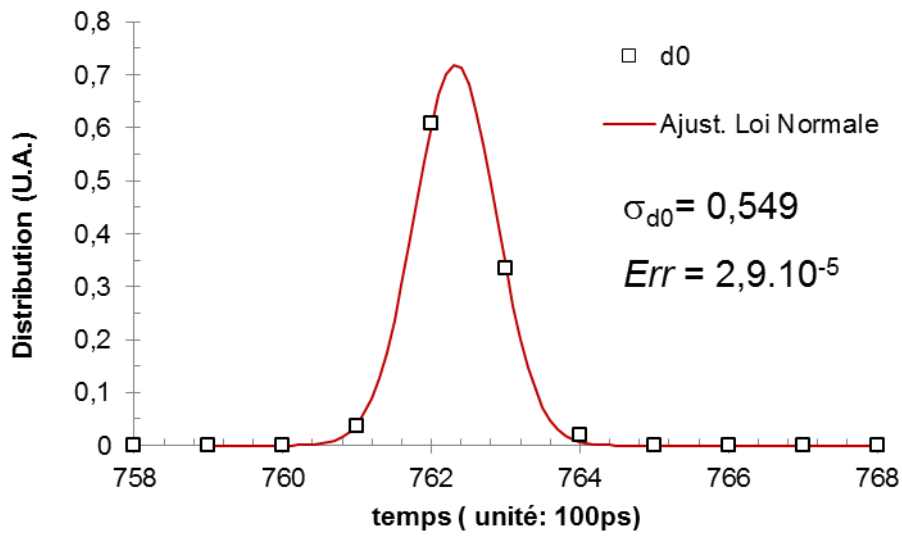


FIGURE 3-12- Identification de la dispersion due à l'électronique à une loi normale.

3-3-2-2- Dispersion

La traversée des feuilles d'aluminium de 0,8 μm d'épaisseur des détecteurs d'ions par un faisceau d'ions ayant une énergie de l'ordre du MeV par nucléon entraîne une importante dispersion en énergie de ce faisceau à la sortie des feuilles. On peut alors se poser la question de la structure en temps qu'implique cette dispersion.

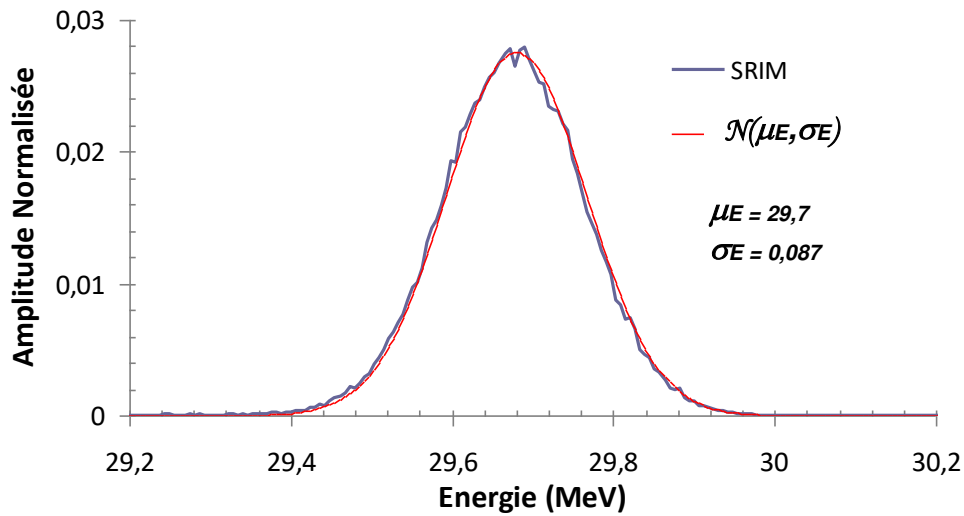


FIGURE 3-13- Distribution de l'énergie du faisceau à la sortie de la feuille d'aluminium.(calcul SRIM-TRIM)

Un calcul SRIM (voir chapitre 1 et [15]) permet d'évaluer la dispersion en énergie à la sortie de la feuille (figure 3-13), qu'on peut naturellement assimiler à une loi normale. On peut alors évaluer la dispersion en temps qui en découle après un trajet d'une longueur d . Avec une vitesse de particule d'environ $0,04.c$, l'approximation classique reste valide et on peut donc écrire :

$$E = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{md^2}{2t^2} = \frac{K}{t^2} = \varphi^{-1}(t) \quad (3.24)$$

Soit encore :

$$t = \varphi(E) = \sqrt{\frac{K}{E}}$$

Le théorème de changement de variable aléatoire donne [120,121] pour φ dérivable, monotone :

$$h(t) = \frac{f(E)}{|\varphi'(E)|} = f(E) \frac{2\sqrt{E^3}}{\sqrt{K}} = f\left(\frac{K}{t^2}\right) \frac{2K}{t^3} \quad (3.25)$$

avec : $f(E) = \mathcal{N}(\mu_E, \sigma_E)$

La figure 3-14 donne l'allure de $h(t)$ pour une longueur d de 60 cm. L'écart-type obtenu est de 67 ps, et la composition des dispersions dues aux deux feuilles est proche de 100 ps, soit un canal TDC.

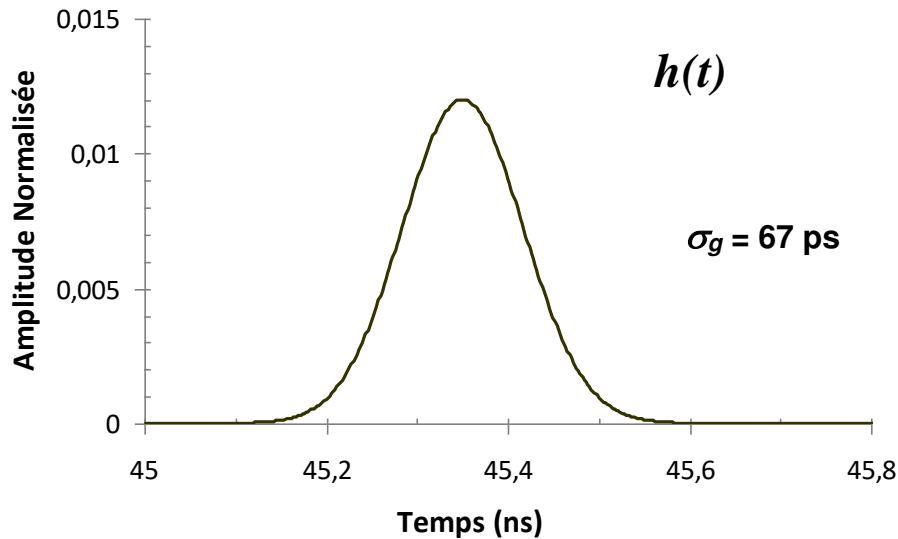


FIGURE 3-14- Dispersion en temps associée à la dispersion en énergie après un parcours $d = 60 \text{ cm}$

3-3-2-3- PM – réponse impulsionnelle

Comme mentionné précédemment, la réponse impulsionnelle de la voie PM est aisément mesurable à l'aide d'une excitation laser courte. Dans le cas présent un laser à impulsions d'environ 30 ps et de longueur d'onde 375 nm a été utilisé pour exciter directement le PM multi-anodes. On mesure alors le spectre soustrait S_{kl} tel que :

$$S_{kl} = Tp_k - T_l$$

où T_l représente la date d'arrivée des impulsions laser, de loi $l(t)$. La loi de S_{kl} s'écrit alors :

$$s_{kl}(t) = el(t) * pm(t) * l(-t) \quad (3.26)$$

L'impulsion laser et sa détection sont suffisamment résolues pour que $l(t) = l(-t) \approx \delta(t)$, de sorte que

$$s_{kl}(t) = el(t) * pm(t) \quad (3.27)$$

Enfin, la voie PM est constituée de la détection $dp(t)$ et du transport des photons $tr(t)$. Cependant, cette dernière étape peut également être négligée. En effet, la dispersion temporelle des différents chemins optiques depuis la position de l'échantillon jusqu'à l'entrée du spectromètre correspond à un écart géométrique²¹ de 0.2% soit une dispersion temporelle inférieure à 10 ps. On a donc $t_r(t) \approx \delta(t)$, et finalement :

$$s_{kl}(t) = el(t) * dp(t) \quad (3.28)$$

La figure 3-15 représente le spectre s_{kl} réalisé dans ces conditions. La distribution résultante est légèrement asymétrique et fortement piquée, avec une largeur à mi-hauteur (FWHM, acronyme anglais de « full width at half maximum ») de 250 ps et un écart-type de 440 ps.

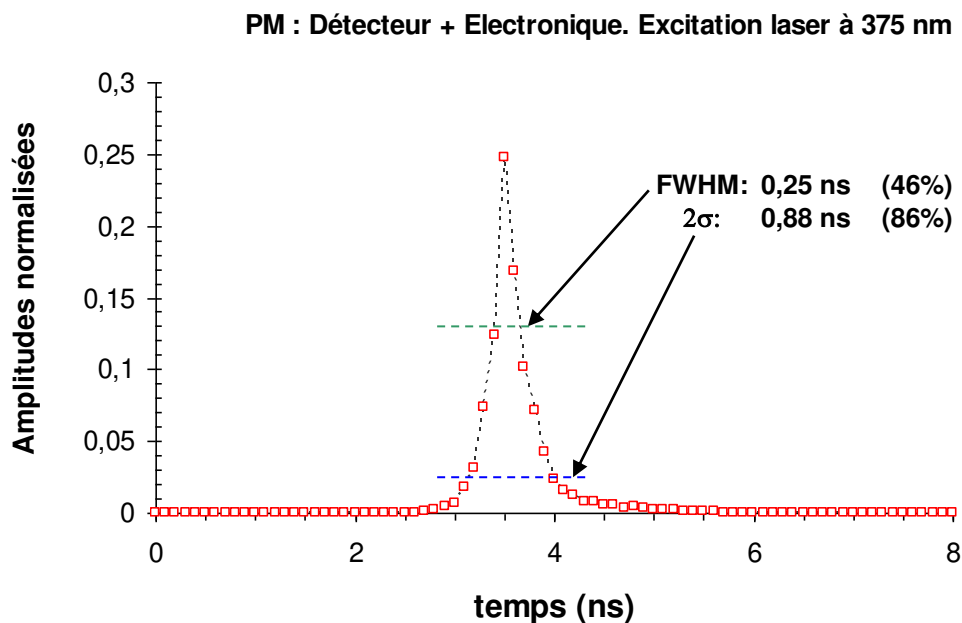


FIGURE 3-15- Réponse impulsionnelle de l'ensemble PM (détection) et électronique

²¹ Correspond à un calcul grossier de trajet sur l'axe optique et trajet en bord de miroir de diamètre 70 mm (cf. chapitre 2).

3-3-2-4- Détecteur d'ions

La dispersion en temps issue du détecteur d'ions prend en compte le temps de collecte des électrons émis par la feuille d'aluminium jusqu'aux galettes de microcanaux, de loi de distribution dc_j et le temps de transfert à travers les galettes de loi dg_j . Il a déjà été mentionné qu'en l'absence de source à bande étroite susceptible d'exciter l'ensemble du détecteur, une mesure directe de cette dispersion était difficile à obtenir. On peut cependant tenter d'en obtenir une représentation convenable par deux moyens différents : d'abord par l'exploitation des spectres soustraits s_{21} correspondant à la v.a. $S_{21} = Ti_2 - Ti_1$, différence entre les temps d'arrivée sur le second et le premier détecteur, ensuite, par comparaison de ce résultat à un modèle simple de collecte des électrons.

- Exploitation du spectre soustrait s_{21}

Les spectres de soustraction s_{j0} –ie. ayant pour référence le signal HF (voie 0)- bénéficient de l'excellente résolution du signal haute fréquence, ils restent néanmoins dépendants de la distribution initiale du faisceau supposée inconnue ou mal connue. Il en va de même pour les spectres de différence d_1 ou d_2 . Le spectre de soustraction $ion_2 - ion_1$ permet en revanche de s'abstraire de cette distribution initiale. En reprenant les notations du paragraphe 3-3-1, on peut alors écrire :

$$s_{21}(t) = x_2(t) * x_1(-t) = x_2(t) * x_1'(t) \quad (3.29)$$

avec :

$$\begin{aligned} x_1(t) &= el(t) * di_1(t) \\ x_2(t) &= el(t) * di_2(t) * h(t) \end{aligned}$$

Pour simplifier le calcul, on négligera par la suite les contributions de l'électronique $el(t)$ et du transfert $h(t)$ de distributions beaucoup plus étroites que celle du détecteur d'ions. De plus, on fera l'hypothèse, que l'on justifiera a posteriori par l'étude de la collecte des électrons, que les distributions di_1 et di_2 sont équivalentes. L'expression du spectre de soustraction se ramène alors à :

$$s_{21}(t) = di_2(t) * di_1(-t) = di(t) * di(-t) \quad (3.30)$$

La transformée de Fourier $S(\nu)$ de $s_{21}(t)$ s'écrit alors (cf. Annexe 1) :

$$S(\nu) = Di(\nu)^2 \quad (3.31)$$

où $Di(\nu)$ la transformée de Fourier de $di(t)$. Si on note R la racine de S , alors en ayant pris soin de filtrer les hautes fréquences, on vérifie que :

$$\begin{aligned} r(t) &= TF^{-1}(R) = TF^{-1}(|Di(v)|) = di(t) \\ R(v) &= \sqrt{S(v)} \end{aligned} \tag{3.32}$$

La figure 3-16 montre que l'on peut également constater graphiquement la proximité de s_{21} et de l'équivalent reconstitué à partir de r de sorte que :

$$r(t) * r(-t) \cong s_{21}(t) \tag{3.33}$$

Le résultat laisse apparaître un profil asymétrique de largeur à mi hauteur de 2,4 ns et d'écart-type 2σ de 2,1 ns. Avec ces valeurs, la dispersion due au détecteur d'ions constitue la contribution majeure au profil instrumental.

Comme on pourra le constater dans les chapitres suivants, la méthode de déconvolution faisant appel à la transformée de Fourier n'est pas la plus appropriée, elle est cependant utile lorsque l'on ne dispose que de la fonction résultat de la convolution. Mais elle n'est réalisable qu'au prix d'un filtrage des signaux, qui a tendance à élargir légèrement le profil.

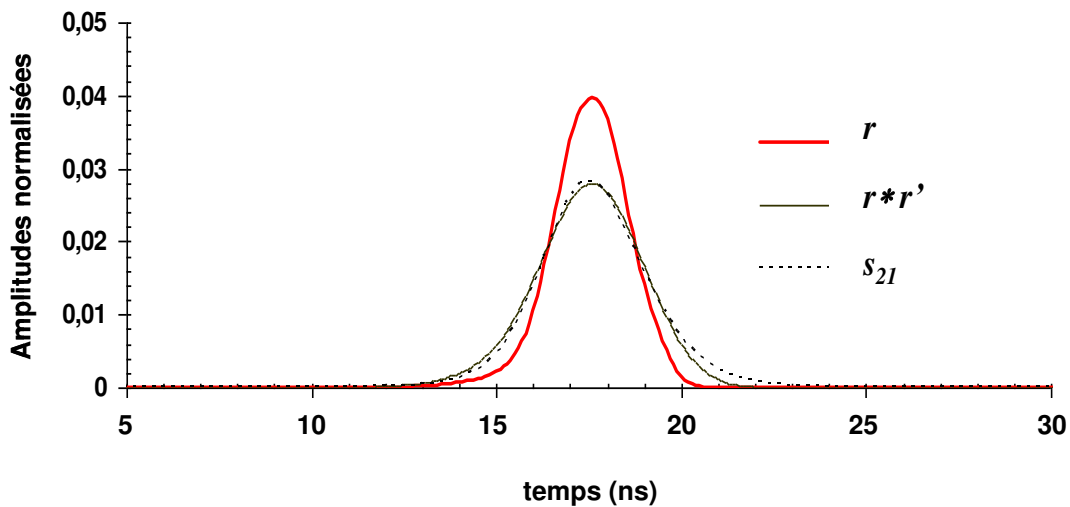


FIGURE 3-16- Exploitation du spectre soustrait s_{21} pour estimer la dispersion du détecteur d'ion $r(t)$. On peut vérifier que l'on a bien $s_{21} \approx r * r'$

- Détails des détecteurs d'ions

Afin de recouper l'information précédente issue du calcul de $r(t)$, on peut entrer dans le détail de la constitution du détecteur d'ion à savoir la collecte des électrons secondaires éjectés de la

feuille vers les galettes de microcanaux, $dc_j(t)$, et la phase de transfert et amplifications du signal à travers les galettes, $dg_j(t)$.

Pour ce qui est du signal galettes, la littérature donne une dispersion en temps qui varie globalement entre 100 et 300 ps²² (Akatsu, [122], Zhang,[123]). Zhang propose une approximation de la largeur à mi-hauteur de la dispersion en temps (précédemment formulées par Fraser [124] et Eberhardt [125]) :

$$\Delta t_{MCP} = M^{1/2} \cdot L \cdot \left(\frac{2m}{eV_{app}} \right)^{1/2} \quad (3.34)$$

où m et e représentent la masse et la charge de l'électron, M le nombre de galettes, L l'épaisseur d'une galette et V_{app} la tension appliquée à chacune des galettes.

Appliqué aux deux détecteurs d'ions utilisés dans ce travail, le calcul précédent mène à :

$$\Delta t_{MCP} = 143 \text{ ps}$$

Résultat cohérent vis-à-vis des résultats présentés dans les articles cités, mais beaucoup plus faible que les résultats issus de $r(t)$. On a donc quelques raisons de supposer que la phase de collecte des électrons impose la dispersion la plus importante, ce que l'on va aborder maintenant.

Il est possible d'accéder à la distribution temporelle de la collecte des électrons issus de la feuille d'aluminium vers les galettes de microcanaux, en procédant à une simulation très simple basée sur le calcul de la durée de trajectoire d'un électron dans un champ électrostatique quasi homogène à partir du centre de la feuille. Les équations du mouvement donnent donc (voir figure 3-17):

$$\begin{cases} x = \frac{eV}{2md} t^2 + v_0 \cos(\alpha)t \\ y = v_0 \sin(\alpha)t \end{cases} \quad (3.35)$$

Les conditions initiales sont la vitesse initiale v_0 et l'angle α entre la vitesse et l'axe ($x'Ox$). On réalise alors N trajectoires pour lesquelles on fait varier les conditions initiales par N tirages aléatoires suivant les lois de distribution de v_0 et α . On reconstruit ainsi la distribution en temps correspondante dans le plan $x=d$ pour toutes les trajectoires admissibles, i.e. atteignant la zone des galettes ($|y| \leq Rg$, rayon des galettes).

²² Pour un gain total du détecteur de l'ordre de $3 \cdot 10^5$

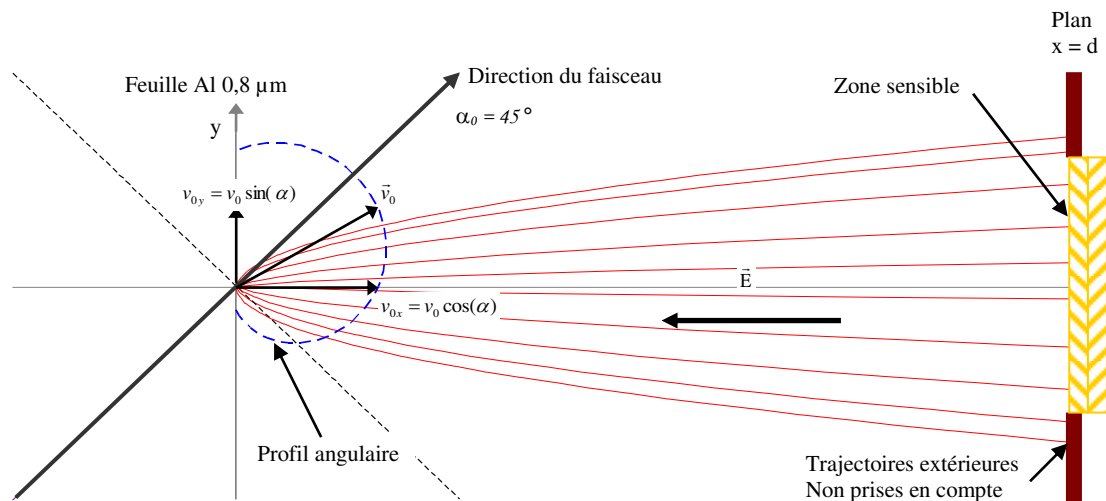


FIGURE 3-17-Modélisation du parcours des électrons secondaires depuis la feuille Al jusqu'aux galettes de microcanaux.

Reste donc à évaluer les distributions des électrons éjectés de la feuille en vitesse et en angle. Pour ce qui est de la distribution angulaire, une simple loi en $\cos(\theta)$, θ étant l'angle formé par la direction du faisceau et celle de l'électron, semble satisfaire aux observations en première approximation (Hasselkamp,[126]).

En ce qui concerne la distribution en vitesse, différents résultats extraits de la littérature laissent apparaître des comportements très proches les uns des autres [129-131], comme l'illustre la figure 3-18. Ces résultats présentent tous, dans des contextes très variés, un maximum d'émission de l'ordre de quelques eV, et nous incitent à penser que l'essentiel des électrons récupérés sont des électrons de basses énergies issus de cascades secondaires. Il y a généralement lieu de discerner les électrons récupérés en amont de la feuille (« backward ») de ceux récupérés en aval (« forward »), ces derniers faisant clairement apparaître dans le spectre de vitesse des pics correspondant aux impacts binaires ou aux « électrons de convoi ». Cependant, dans le cas présent, on ne s'intéresse pas au rendement absolu en électrons, mais aux distributions normalisées, qui elles, ont un caractère similaire. En revanche, ces événements rapides nous permettent de borner l'étude en vitesse. En effet, la vitesse maximale transmise à un électron dans un impact binaire est: $ve_{\max} = 2v_i$, v_i étant la vitesse de l'ion. (Rothard,[128])

On peut donc procéder de la sorte : à partir des résultats présentés en figure 3-18, on construit une courbe moyenne présentée en figure 3-19, que l'on peut paramétrer afin de modifier la valeur du maximum d'émission. On mène ensuite l'étude pour des vitesses comprises entre 0 (ou presque) et ve_{\max} .

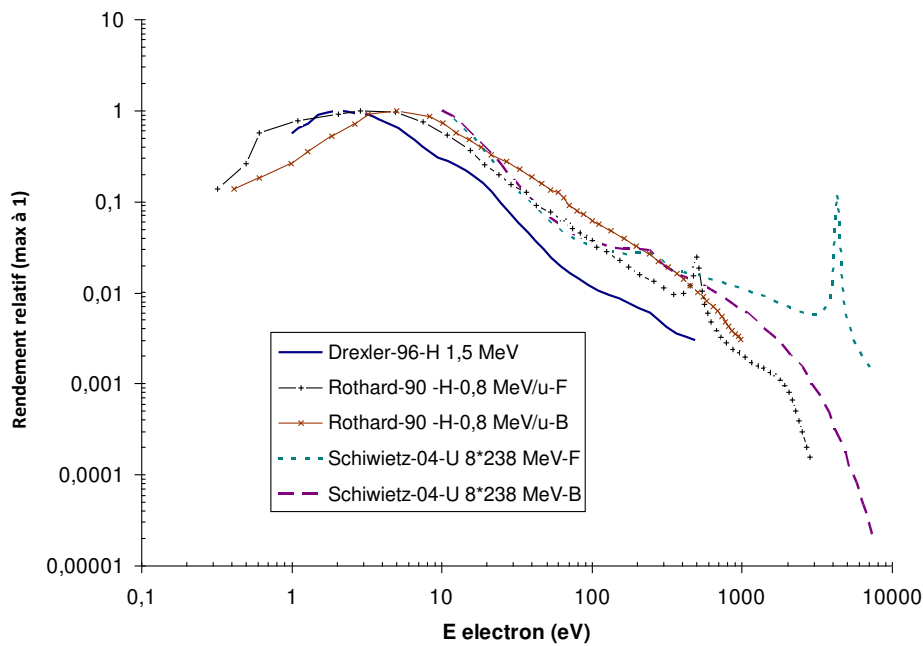


FIGURE 3-18- *Quelques distributions de vitesses des électrons pour différentes énergies des ions et différentes épaisseurs de feuilles. Le maximum de chaque courbe a été fixé à 1 pour comparaison. F : « forward », B : « backward ». En dépit de la disparité de contextes, on constate une grande similarité de comportements: [129-131].*

Pour chaque valeur de vitesse choisie, on réalise N tirages en suivant la distribution angulaire. On somme ensuite toutes les contributions des vitesses affectées du poids de chacune.

Les résultats de la simulation exposés en figure 3-20 semblent montrer que si le profil angulaire affecte assez peu l'issue des tirages, la position de l'émission maximum joue un rôle important dans la résolution temporelle des signaux.

Ainsi, au prix d'un ajustement sur une distribution modèle de vitesse présentant un maximum pour une énergie de 6,8 eV, la figure 3-21 montre une très bonne correspondance entre le résultat de la simulation et le résultat $r(t)$ des signaux déconvolués, calculé au paragraphe précédent.

Ce résultat est donc à la fois cohérent avec les mesures et confirme la prépondérance de la phase de collecte des électrons dans la résolution temporelle du détecteur d'ion.

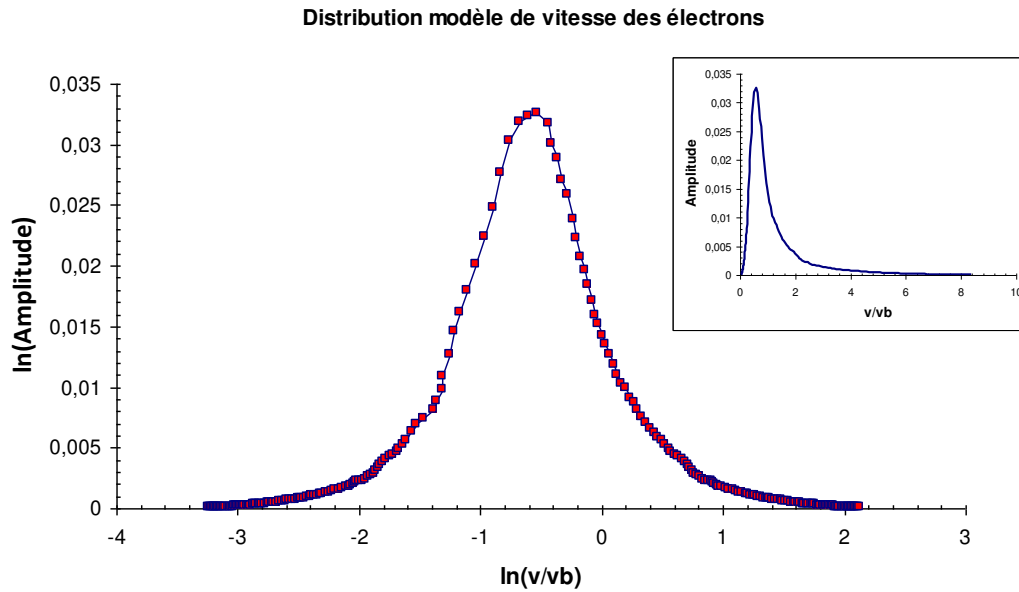


FIGURE 3-19- Construction de la distribution modèle des vitesses des électrons. v_b représente la vitesse de Bohr. Les valeurs aux faibles vitesses ont été construites arbitrairement par symétrie et dans la continuité des valeurs expérimentales basses.

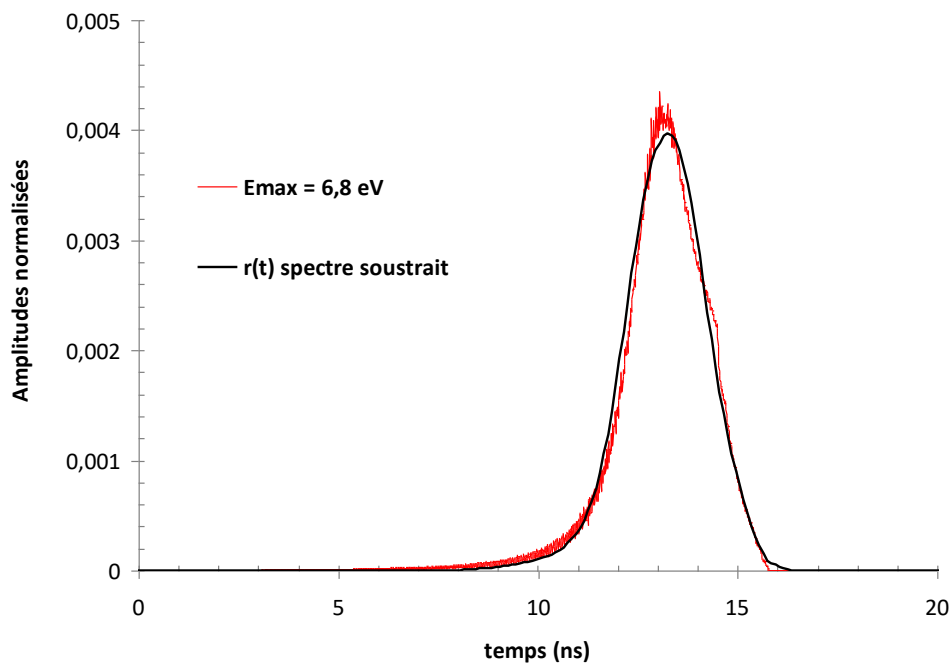


FIGURE 3-21- Correspondance entre la simulation ajustée sur un modèle présentant un maximum à 6,8 eV et la dispersion temporelle $r(t)$ issue de la déconvolution des mesures

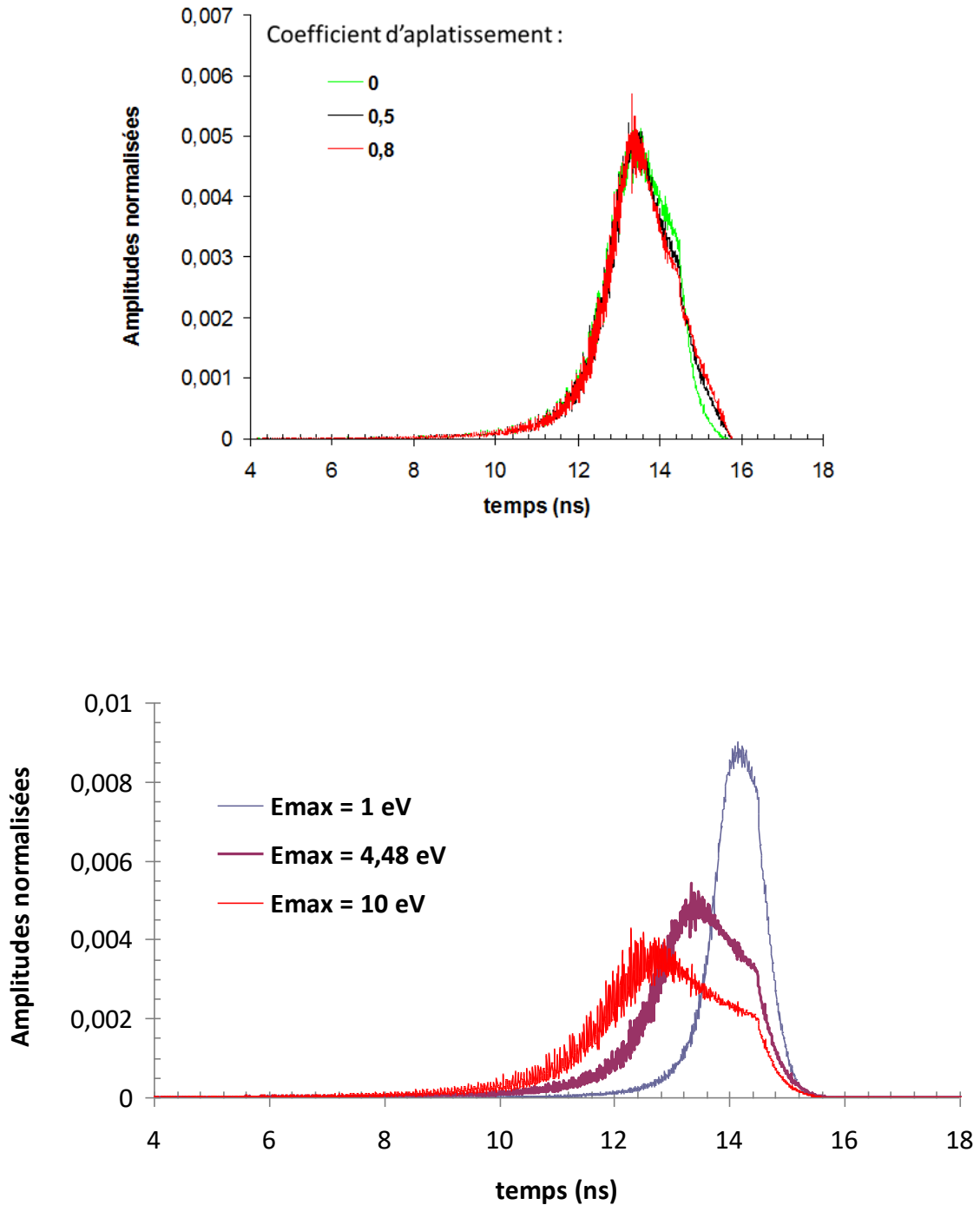


FIGURE 3-20- Haut : distribution temporelle observée en fonction du coefficient d'aplatissement du profil angulaire de type $a \cdot \cos(\theta) + b$ (valeur min/valeur max). **Bas :** Influence de la position en vitesse ou énergie du maximum d'émission dans la distribution de vitesses. Chacune des courbes est construite avec 50000 tirages par valeur de vitesse et 400 points de vitesse compris entre 0 et $3 \cdot 10^7$ m/s.

3-3-2-5- Construction de la fonction d'instrument

Une fois caractérisé en temps l'ensemble des étapes de l'acquisition, il est possible de construire la fonction d'instrument $FI(t)$ correspondant aux données fournies par un spectre soustrait S_{kj} « Photon-ion de référence ». En reprenant les notations du paragraphe 3-3-1, on pourra écrire la loi correspondante $s_{jk}(t)$:

$$s_{kj}(t) = y_k(t) * x_j(-t) \quad (3.36)$$

avec, on le rappelle :

$$\begin{aligned} y_k &= ea * ec * dp * tr * h * h * g \\ x_1 &= ea * ec * di_1 \\ x_2 &= ea * ec * di_2 * h \end{aligned}$$

Le tableau 3-2 résume les résultats des paragraphes précédents et permet de hiérarchiser le poids de chacune des étapes. Ainsi, il apparaît clairement que l'étape la plus « dispersive » est constituée par la détection des ions, et singulièrement par la phase de collecte des électrons secondaires. Vient ensuite l'étape de détection des photons par le PM. A l'opposé, les étapes de dispersion, $h(t)$, ou de transport, $tr(t)$, pourront avantageusement être négligées, le cas échéant. Il en va de même pour les étapes « électroniques », mais dont les effets sont de toute manière déjà intégrés dans l'évaluation de $pm(t)$ ou de $di_j(t)$, de sorte que l'expression de s_{kj} se résume à :

$$s_{kj}(t) = pm(t) * g(t) * di_j(-t) \quad (3.37)$$

ou encore, le produit de convolution étant commutatif :

$$s_{kj}(t) = pm(t) * di_j(-t) * g(t) \quad (3.38)$$

On peut donc définir une fonction d'instrument $FI(t)$ telle que :

$$FI(t) = pm(t) * di_j(-t) \quad (3.39)$$

bloc ou signal	loi	Dispersion- écart-type
Dispersion	h	~ 70 ps (67)
Collecte j	dcj	~ 1000 ps
MCP : Transfert galettes j	dgj	FWHM ~ 150 ps
Détecteur d'ion : Collecte + MCP	dij	FWHM ~ 2400 ps $2\sigma \sim 2100$ ps
Transport	tr	< 10 ps
PM	dp	FWHM ~ 250 ps $2\sigma \sim 880$ ps
Eln	ea	< 10 ps
	ec	~ 40 ps (38,8)

j = 1 (détecteur 1) ou 2 (détecteur 2)

TABLEAU 3-2- Bilan des différentes sources de dispersions temporelles impliquées dans l'instrument SPORT

La figure 3-22 détaille la construction de $FI(t)$, fonction à partir de laquelle l'extraction des signaux physiques $g(t)$ est à réaliser par déconvolution des résultats expérimentaux s_{kj} .

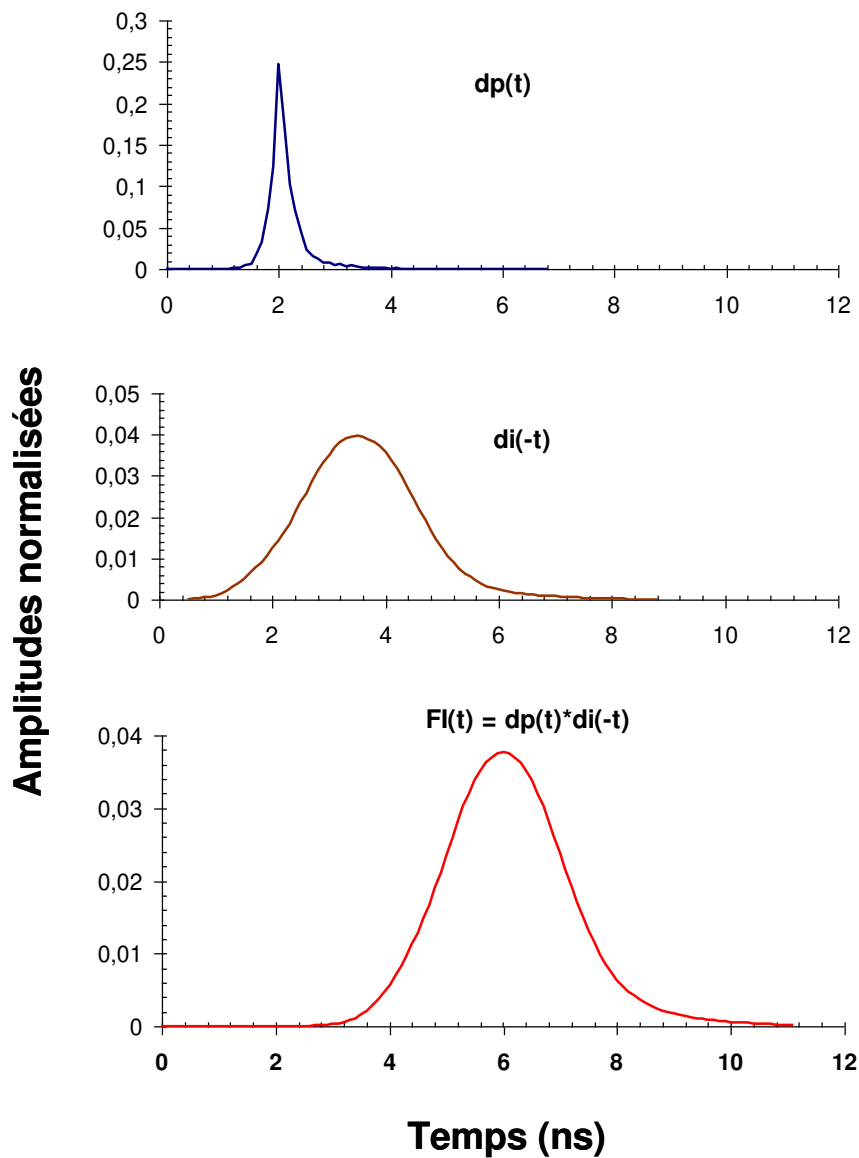


FIGURE 3-22- Construction de la fonction d'instrument $FI(t)$ à partir de l'analyse des composantes de l'instrument

3-3-2-6- Identification directe et recherche d'un modèle gaussien pour FI

Avant de s'intéresser aux méthodes de déconvolution utilisées dans ce travail, il convient de s'arrêter un instant sur une méthode directe utilisée ici en matière de comparaison. La méthode directe, ou « naïve », consiste à évaluer les signaux physiques $g(t)$ à l'aune de l'étude de la partie décroissante du signal expérimental s_{kj} (O'Connor [49], Lakovicz [50]). On fait alors l'hypothèse que la durée de la fonction d'instrument est plus

courte que celle de la réponse physique et que la fin de la décroissance de la courbe expérimentale est entièrement gouvernée par la réponse physique. On cherche alors le meilleur ajustement pour cette partie de la courbe, suivant un modèle connu a priori. La figure 3-23 illustre graphiquement cette méthode pour un modèle à une exponentielle décroissante, puis deux exponentielles décroissantes.

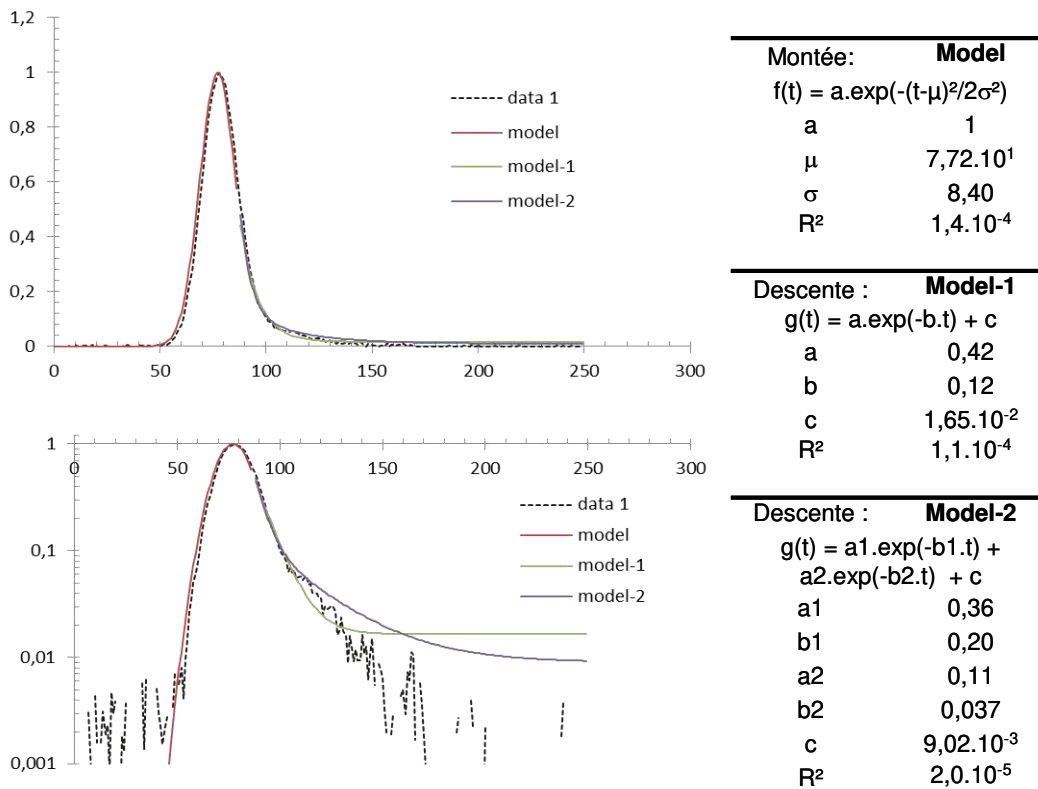


FIGURE 3-23- Méthode d'identification directe

Dans le prochain chapitre, les résultats de l'identification directe seront comparés aux données issues de la déconvolution.

Il est également possible d'exploiter la « montée » du spectre. En effet, dans ce cas, on associera cette montée à la fonction d'instrument, ce qui donne un autre moyen de tester les méthodes de déconvolution : d'une part, avec la fonction d'instrument construite à partir de l'analyse de l'instrument et d'autre part, en ajustant la montée du spectre à une gaussienne, que l'on identifiera à un modèle de fonction d'instrument. En effet la distribution normale, très peu informative, a la propriété d'être également la moins biaisée, sans autre connaissances a priori de cette distribution (Conrad, [127]). Il est à noter toutefois, que dans

ce cas il est nécessaire de calculer une fonction d'instrument gaussienne pour chaque spectre, ce qui confère à la méthode une part d'arbitraire. En effet avec ces hypothèses, la largeur de la fonction d'instrument ne peut être supérieure à la partie correspondante dans la zone montante du spectre. La figure 3-24 donne un aperçu de la méthode qui sera utilisée dans les prochains chapitres.

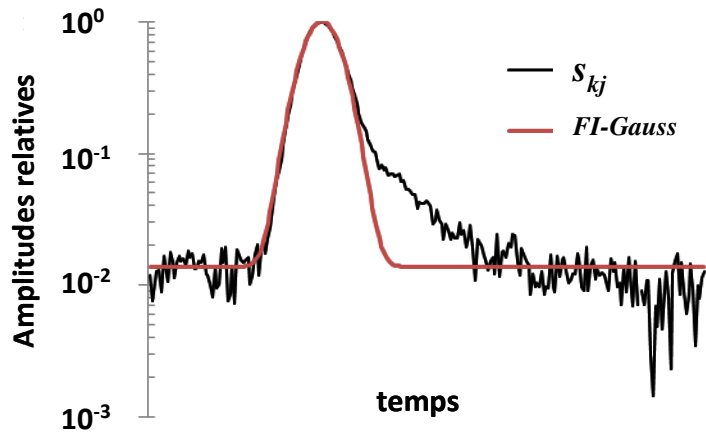


FIGURE 3-24- Construction d'une fonction d'instrument gaussienne. Un ajustement sur la partie montante du spectre permet d'obtenir les paramètres du modèle gaussien.

Partie C : Méthodes

3-4 Méthodes de déconvolution et simulations

3-4-1- Position du problème

La partie A de ce chapitre présentait quelques critères simples basés sur l'asymétrie permettant de juger de la pertinence d'une déconvolution. Dans la partie B, nous nous sommes attachés à construire un profil instrumental. Nous pouvons donc maintenant aborder le problème de la déconvolution.

En reprenant les notations du début de chapitre, et en les reliant aux développements de la partie B, nous écrirons:

$$I(t) = P(t) * G(t) = \int_0^t P(t') \cdot G(t-t') dt' \quad (3.40)$$

avec :

- $I(t) = s_{kj}(t)$ Signal expérimental – Mesure
- $P(t) = FI(t)$ Fonction d'instrument ou profil instrumental
- $G(t) = g(t)$ Signal physique recherché

Connaissant I et P , le problème revient à trouver l'équation inverse de convolution permettant de calculer G . On pourrait alors être naturellement tenté d'avoir recours à la transformée de Fourier. On aurait alors :

$$TF(I)(\nu) = TF(P)(\nu) \cdot TF(G)(\nu) \quad (3.41)$$

La solution s'écrirait donc :

$$G(t) = TF^{-1} \left(\frac{TF(I)(\nu)}{TF(P)(\nu)} \right) \quad (3.42)$$

Cependant, cette solution est en général inexploitable et ceci pour au moins trois raisons [116]:

En premier lieu, la solution revient à trouver un filtre inverse P_I tel que $G(t) = P_I(t) * I(t)$, or rien dans cette formulation ne nous assure que ledit filtre inverse soit causal.

Ensuite, il apparaît clairement que cette méthode appliquée aux signaux réels et bruités engendre des solutions instables. Toute incertitude sur des valeurs faibles de P crée de grandes fluctuations sur G .

Enfin, d'une façon plus générale mais dans le même ordre d'esprit, la déconvolution correspond à ce que les mathématiciens appellent un « problème mal posé » [132]. En effet, le filtre P est nécessairement un filtre passe-bas et on attend pour G une réponse sur une bande de fréquence beaucoup plus large. Ce manque d'information crée une contradiction que la méthode ne peut pas lever. La simulation proposée en figure 3-25 illustre cet aspect des choses : pour une même décroissance exponentielle de demi-vie $\tau_{1/2}$ (courbe f), on réalise une convolution avec un signal gaussien (courbe h) d'écart-type σ de valeur comparable à τ , puis avec un autre signal gaussien d'écart-type beaucoup plus faible. La reconstruction des signaux convolués se fait par transformée de Fourier. On constate aisément que la bande passante trop courte de h dans le premier cas ne permet pas une reconstruction correcte de f , tandis que cette reconstruction est possible dans le second cas.

La méthode de déconvolution faisant appel à la transformée de Fourier reste donc une option envisageable lorsque le temps caractéristique de la fonction d'instrument est plus court que celui de la fonction cible à déconvoluer. N'étant pas dans cette situation, cette méthode a été écartée de ce travail. Pour l'optimisation de la méthode par filtrage optimum et filtres de Wiener, on pourra se reporter à Demas [133] ou O'Connor et Phillips [49].

La liste des méthodes de déconvolution est vaste (O'Connor [49], Eaton [134], Biraud [135], Madden [136]). Dans l'analyse de la décroissance des signaux de fluorescence, les principales méthodes²³ utilisées sont la méthode des moments (Solie [137], Isenberg [142]), la méthode des fonctions modulantes (Valeur et Moirez [140], Valeur [141]), la méthode des moindres carrés (O'Connor [49], Grinvald [143], Isenberg [138], Ware [139]), enfin introduite plus récemment, la méthode du maximum d'entropie (Jaynes [144,145], Livesey et Brochon [146]). Notre choix s'est porté sur ces deux dernières méthodes, les moindres carrés étant la méthode la plus largement utilisée et le maximum d'entropie représentant une méthode prometteuse et complémentaire de la précédente.

²³ Il va de soi que cette liste est très loin d'être exhaustive

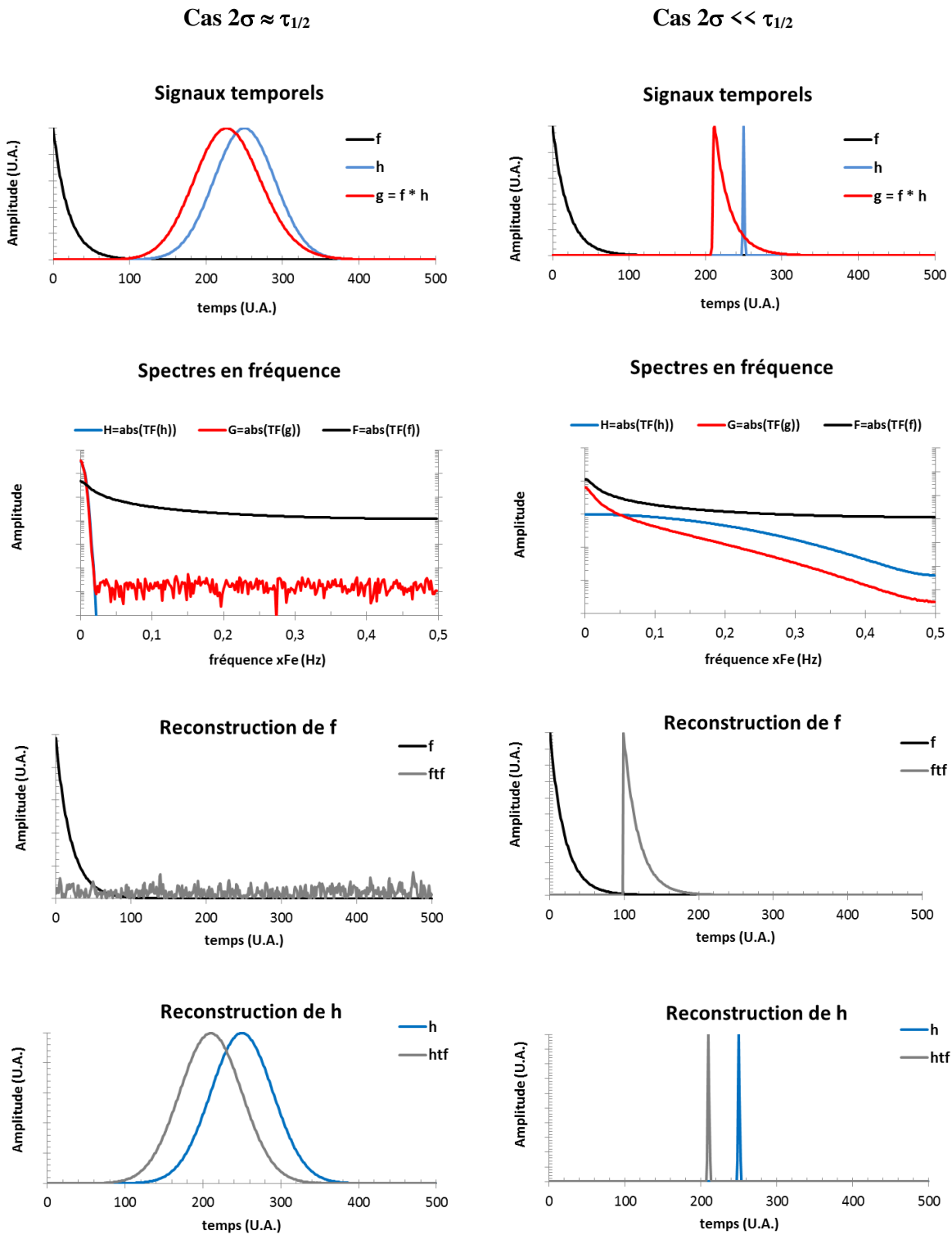


FIGURE 3-25- Exemples de déconvolution par transformée de Fourier dans deux cas de figure : à gauche les signaux f et h ont des temps caractéristiques équivalents, à droite la fonction h est beaucoup plus « rapide » que la fonction f .

3-4-2- Méthode des Moindres Carrés (MMC)

La méthode des moindres carrés est une des méthodes les plus anciennement utilisées, ainsi qu'une des plus largement utilisées à en juger par la littérature abondante qui y est consacrée (Demas, O'Connor, Valeur, Lakovicz, Becker[147]). Il s'agit d'une méthode indirecte de déconvolution par ajustement de courbe. A partir d'une hypothèse sur la nature de la fonction $G(t)$ à rechercher et de la connaissance du profil instrumental $P(t)$, on compare de façon itérative le signal expérimental $I(t)$ à celui $Y(t)$ produit par la convolution de G et P . Le critère de comparaison peut être construit à partir d'un calcul de type χ^2 , ce qui sera développé dans ce travail, ou par le calcul d'un estimateur du maximum de vraisemblance (Bajzer, [148]). En reprenant les notations de O'Connor [49], l'expression du χ^2 pour n points du signal est:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(I(t_i) - Y(t_i))^2}{\sigma_i^2} \quad (3.43)$$

Chaque point t_i correspond également au $i^{\text{ème}}$ canal du TDC dont la mesure est affectée d'un écart-type σ_i . Dans le cas des mesures par photon unique, on peut généralement considérer que le nombre de photons reçus dans chaque canal pendant la durée de la fenêtre de coïncidences, suit une loi de Poisson, ce qui permet d'évaluer σ_i comme la racine de la valeur moyenne, soit :

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(I(t_i) - Y(t_i))^2}{I(t_i)} \quad (3.44)$$

Se référant à de nombreux auteurs, O'Connor recommande d'utiliser autant que possible au numérateur, la forme la moins bruitée de $I(t)$. Il faut aussi remarquer que cette expression est basée sur l'hypothèse d'un profil instrumental connu et dépourvu d'incertitude.

L'évaluation $Y(t)$ de $I(t)$ dépend du modèle choisi pour G , dans notre cas une somme d'exponentielles décroissantes :

$$G(t) = a_1 e^{-t/a_2} + a_3 e^{-t/a_4} + \dots \quad (3.45)$$

La recherche des paramètres a_k se fait par minimisation du χ^2 qui mène au système d'équations :

$$\frac{\partial \chi^2}{\partial a_k} = 0 \quad (3.46)$$

Dans la pratique, la solution n'est pas calculable directement, et la résolution doit faire appel à une méthode itérative, de type méthode de Gauss-Newton (Nocedal, [149]).

Pour cela, on réalise un développement en série de Taylor au premier ordre de $Y(t)$, de telle sorte que :

$$Y(t_i) = Y^0(t_i) + \sum_{j=1}^l \left(\frac{\partial Y^0(t_i)}{\partial a_j} \right) \delta a_j + o(\delta a_j) \quad (3.47)$$

L'expression 3.44 devient alors (3.48):

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \left\{ \frac{(I(t_i) - Y^0(t_i))^2}{I(t_i)} - 2 \frac{I(t_i) - Y^0(t_i)}{I(t_i)} \sum_{j=1}^l \left(\frac{\partial Y^0(t_i)}{\partial a_j} \right) \delta a_j + \frac{1}{I(t_i)} \left(\sum_{j=1}^l \left(\frac{\partial Y^0(t_i)}{\partial a_j} \right) \delta a_j \right)^2 \right\}$$

La relation 3.46 de minimisation du χ^2 mène alors à une relation matricielle de la forme :

$$A_k = \sum_{j=1}^l \delta a_j B_{jk} \quad (3.49)$$

avec :

$$\begin{cases} A_k = \sum_{i=1}^n \left\{ \left(\frac{I(t_i) - Y^0(t_i)}{I(t_i)} \right) \left(\frac{\partial Y^0(t_i)}{\partial a_k} \right) \right\} \\ B_{jk} = \sum_{i=1}^n \left\{ \frac{1}{I(t_i)} \left(\frac{\partial Y^0(t_i)}{\partial a_k} \right) \left(\frac{\partial Y^0(t_i)}{\partial a_j} \right) \right\} \end{cases}$$

A est un vecteur de dimension l et **B** est une matrice de dimension $l \times l$, inversible de telle sorte que $\mathbf{C} = \mathbf{B}^{-1}$, ce qui permet d'écrire par la suite :

$$\delta a_j = \sum_{k=1}^l A_k C_{kj} \quad (3.50)$$

Cette dernière expression permet à son tour l'itération des paramètres a_j par la relation :

$$a_j^{\text{nouveau}} = a_j^{\text{précédent}} + \delta a_j \quad (3.51)$$

On peut alors recommencer le calcul de $Y(t)$ et de χ^2 , jusqu'à la convergence souhaitée, correspondant à un critère d'arrêt imposé sur le χ^2 , qui peut être soit le minimum, soit une valeur fixée a priori. On remarquera qu'à chaque itération, c'est l'ensemble des éléments du vecteur a des paramètres qui est modifié.

A priori le vecteur initial a^0 peut être quelconque, en prenant toutefois soin de ne pas introduire de combinaison linéaire des paramètres d'une exponentielle en fonction des autres. Dans la pratique, il est cependant plus efficace de débiter le calcul avec des données ayant déjà fait l'objet d'une estimation par d'autres méthodes (comme l'identification directe par exemple).

Comme on le verra dans le paragraphe 3-4-4, la valeur finale du χ^2 ne permet généralement pas de juger pleinement de la qualité de l'ajustement. Dans la pratique, la qualité de ce dernier est davantage évaluée à partir de la fonction résidu $r(t)$:

$$r(t_i) = \sum_{i=1}^n w_i (I(t_i) - Y(t_i)) \quad (3.52)$$

Le facteur de pondération w_i dépend des auteurs (voir O'connor [49], pour une discussion sur le sujet), il peut être pris égal à l'unité ou à l'inverse d'un bruit gaussien ou d'un bruit poissonnien. La définition 3.52 du résidu appelle plusieurs commentaires :

- en premier lieu, le résidu est généralement défini à partir de $I_0(t)$ et non $I(t)$, c'est-à-dire à partir du signal expérimental libéré du bruit. Dans la pratique, il est clair que cette expression est inconnue et qu'on utilisera donc $I(t)$, corrigé, le cas échéant, de sa ligne de base, mais généralement pas davantage afin de ne pas altérer le signal temporel. Aussi, si avec l'expression $I_0(t) - Y(t)$, on avait bien accès aux performances de la déconvolution seule, l'expression utilisant $I(t)$ incorpore également le bruit sur le signal.
- L'expression $I(t) - Y(t)$, mesure donc les écarts absolus pour chaque point entre la mesure et le modèle. A priori, on s'attend donc à obtenir pour $r(t)$ une série aléatoire dont l'amplitude est la plus proche possible du bruit expérimental, et centrée autour de zéro. Un signal d'amplitude bien supérieure au bruit laisse penser que l'ajustement n'est pas optimum, et inversement un signal dont l'amplitude est plus faible que le bruit incorpore indument le bruit en tant que signal. On peut également souhaiter observer les écarts relatifs entre les écarts signal-modèle et le bruit du signal ; c'est là où la pondération w_i intervient.
- Enfin, il convient de rester prudent dans l'interprétation du résidu. En effet à titre d'exemple, la différence entre une oscillation due à un mauvais ajustement ou due à un très léger décalage des deux séries I et Y sur un bon ajustement est assez ténue et l'interprétation non immédiate.

Afin de juger de la qualité d'un ajustement, on ne se contente donc généralement pas du résidu, mais on procède également au calcul de la fonction d'autocorrélation $C_{rr}(t)$ de ce dernier (ou à sa densité spectrale de puissance²⁴) qui fournit quelques informations sur la nature aléatoire du résidu :

D'après cette définition, on attend d'un bon ajustement que les points du résidu soient distribués de façon aléatoire autour de zéro. Afin de quantifier l'aspect aléatoire de ce signal, on peut également procéder au calcul de sa fonction d'autocorrélation $C_{rr}(t)$ (ou à sa densité spectrale de puissance) :

$$C_{rr}(j) = \frac{1}{2n-1} \sum_{i=-n}^n r(i)r(i+j) \quad (3.53)$$

L'autocorrélation d'un signal aléatoire est sensée n'avoir qu'une seule valeur $C_{rr}(0)$ au dessus du bruit pour un décalage j nul, c'est-à-dire uniquement lorsque les deux expressions de r sont superposées. Il va de soi que les séries de valeurs expérimentales étant naturellement tronquées, le signal d'autocorrélation fait toujours apparaître une oscillation résiduelle. Une utilisation du résidu ainsi que de son autocorrélation seront illustrées au paragraphe 3-4-4.

3-4-3- Méthode de l'Entropie Maximale (MEM)

Initialement développée dans les années 1950 par Jaynes [145, 146], la théorie du maximum d'entropie et ses applications à l'analyse des données expérimentales a connu par la suite de vifs succès dans les domaines de l'analyse d'image et de l'astronomie (Gull et Skilling [150], Cornwell et Evans [151]), de la spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (Lade 1985 [152]), et plus récemment en spectroscopie résolue en temps (Livesey et Brochon [146], Brochon [147])

La méthode consiste à évaluer, en l'absence de l'intégralité des données disponibles, la distribution de probabilité la plus plausible répondant au problème, c'est-à-dire la distribution la moins informative, la moins biaisée et donc la moins susceptible d'introduire de fausses corrélations, et qui soit également compatible avec les contraintes dudit problème. Pour une variable aléatoire pouvant prendre les valeurs $\{x_i\}$ avec les probabilités $\{p_i\}$, ceci revient à rechercher le maximum de l'entropie de Shannon S :

$$S = -\sum_i p_i \ln(p_i) \quad (3.54)$$

²⁴ On rappelle que le théorème de Wiener-Khinchine stipule que la densité spectrale de puissance d'un signal aléatoire est la transformée de Fourier de sa fonction d'autocorrélation

On pourra se référer à Livesey et Brochon [146] pour une discussion sur le type d'expression utilisable en tant qu'entropie. Les contraintes dépendent du problème présent. En matière de déconvolution, on pourra par exemple choisir la relation de normalisation de la distribution des $\{p_i\}$, ainsi que l'expression du χ^2 :

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_i p_i = 1 \\ \chi^2 = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \frac{(d_i - e_i)^2}{\sigma_i^2} \approx 1 \\ \text{et } e_i = \sum_{j=0}^M p_j h_{i-j} \end{array} \right. \quad (3.55)$$

Afin d'éviter toute confusion avec la méthode précédente, on utilisera les notations suivantes :

- données expérimentales : $d(t_i) = d_i$ au lieu de $I(t_i)$
- profil instrumental : $h(t_i) = h_i$ au lieu de $P(t_i)$
- la distribution des $\{p_i\}$ représente bien entendu la réponse physique recherchée.

Une des méthodes les plus utilisées pour traiter des problèmes d'optimisation sous contraintes est la méthode des multiplicateurs de Lagrange [127]. Ainsi, une fonction de plusieurs variables $F(x_i)$ étant soumise à plusieurs contraintes $f_k(x_i) = 0$ est maximisée en introduisant une fonction $L(x_i, \lambda_k)$ telle que :

$$L(x_i, \lambda_k) = F + \sum_k \lambda_k f_k \quad (3.56)$$

L'optimisation correspond aux solutions des équations :

$$\frac{\partial L}{\partial x_i} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial L}{\partial \lambda_k} = 0 \quad (3.57)$$

Dans le cas présent, la fonction de Lagrange peut donc s'écrire :

$$L = S + \lambda_0 \left(\sum_i p_i - 1 \right) + \lambda_1 (\chi^2 - 1) \quad (3.58)$$

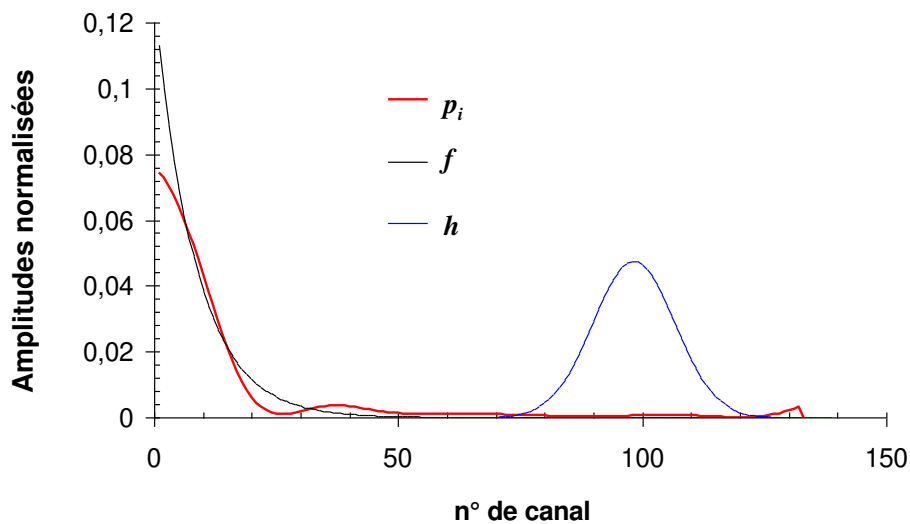


FIGURE 3-26- Simulation MEM sans *a priori* sur la fonction f à trouver. La bande passante trop faible de h ne permet pas une reconstruction correcte.

La méthode de l'entropie maximale permet donc de construire la distribution des $\{p_i\}$ la plus plausible correspondant aux contraintes et dans le cas présent identifiée comme la réponse physique $G(t)$ déconvoluée. Cette méthode présente le très grand avantage de ne pas avoir à faire d'hypothèses *a priori* sur la réponse cherchée. Cependant, pour intéressante et efficace qu'elle soit, elle n'est pas magique et la contrainte d'un profil instrumental « large » nous fait vite retomber dans les travers déjà croisés lors du traitement par transformée de Fourier. Là aussi, le manque d'information sur les hautes fréquences ne permet pas une reconstruction acceptable de $G(t)$ (voir figure 3-26). Nous ne développerons donc pas davantage cette version du traitement.

Afin d'exploiter de façon satisfaisante la méthode de l'entropie maximale, il est donc nécessaire de contraindre davantage le problème, en identifiant la réponse attendue à une somme d'exponentielles décroissantes. Aussi, quitte à abandonner en partie la méconnaissance *a priori* de la réponse $G(t)$, il est possible de procéder autrement en effectuant l'optimisation non pas sur la distribution des $\{p_i\}$, mais plutôt sur la distribution $\{\alpha_i\}$ des temps de vies de la série d'exponentielles :

$$G(t) = \sum_{k=1}^N \alpha_k \cdot e^{-\frac{t}{\tau_k}} \quad (3.59)$$

Cette description en une distribution quasi continue de temps de vie constitue aujourd'hui un modèle très largement employé dans les études de spectrométrie de fluorescence des

molécules biologiques (Lakovicz [50], Brochon [153], Smith [154], Henry [155], Esposito [156])²⁵. On obtient alors un spectre des temps de vies τ dans un domaine défini.

En reprenant la MEM et en s'inspirant du traitement et du formalisme proposés par Esposito, l'estimation $e(t)$ de la mesure expérimentale devient:

$$\begin{aligned} e(t_m) &= \sum_{i=1}^M h(t_i).G(t_m - t_i) \\ &= \sum_{k=1}^N C_{m,k} \alpha_k \end{aligned} \quad (3.60)$$

avec
$$C_{m,k} = \sum_{i=1}^M h(t_i).e^{-\frac{t_m-t_i}{\tau_k}}$$

L'expression (3.54) de l'entropie à évaluer devient à son tour :

$$S = -\sum_{k=1}^N \alpha_k \ln(\alpha_k) \quad (3.61)$$

et la fonction de Lagrange :

$$L(\alpha_k, \lambda) = -S(\alpha_k) + \lambda(\chi^2 - 1) \quad (3.62)$$

On remarquera ici que maximiser S revient à minimiser -S. Pour simplifier les notations, on pourra écrire x le vecteur de dimension N+1 et de composantes $(\alpha_k; \lambda)$. Trouver le minimum de la fonction de Lagrange consiste à résoudre les équations :

$$F = \nabla L = 0$$

Où F est le gradient de L , ce qui revient à écrire :

$$\left\{ \begin{array}{l} F_k = \frac{\partial L}{\partial \alpha_k} = \frac{\partial}{\partial \alpha_k} \left(\sum_{i=1}^N \alpha_i \cdot \ln(\alpha_i) \right) + \lambda \frac{\partial \chi^2}{\partial \alpha_k} = 0 \quad k \in [1; n] \\ F_{N+1} = \frac{\partial L}{\partial \lambda} = \chi^2 - 1 = 0 \end{array} \right. \quad (3.63)$$

Afin de ne pas surcharger ce paragraphe, les détails de calculs sont reportés à l'Annexe 3

²⁵ Quelques exemples représentatifs, la liste est loin d'être exhaustive étant donnée l'ampleur du sujet

Il s'agit alors de trouver les racines de F . Historiquement, pour des raisons de limitation des capacités de calcul, l'algorithme de résolution adopté a longtemps été la méthode du gradient, ou toute autre méthode itérative ne faisant appel qu'aux dérivées premières de la fonction à optimiser [157]. Les méthodes de type Newton, ou Newton-Raphson, font intervenir le calcul des dérivées secondes (matrice Hessienne); elles sont plus performantes mais plus gourmandes en temps de calcul [156] et pour cette raison ont été introduites plus tardivement dans ce type de traitement. Cornwell et Evans [151] l'ont utilisée dans une version simplifiée pour laquelle la matrice Hessienne est diagonale. Il y a longtemps eu ainsi un compromis à trouver entre rapidité et performances. De nos jours, comme le souligne Esposito, les performances de calculs et la taille des mémoires vives des ordinateurs de bureau permettent raisonnablement d'utiliser la méthode pour un millier de points sans durée de traitement démesurée.

En notant H la matrice Hessienne, un développement de Taylor au premier ordre de F s'écrit :

$$F(x + \delta x) = F(x) + H.\delta x + o(\delta x) \quad (3.64)$$

La construction de l'algorithme impose de fixer $F(x + \delta x)$ à zéro, ce qui permet d'obtenir l'équation de correction du pas de calcul :

$$F + H.\delta x = 0$$

soit :
$$\delta x = H^{-1}.F \quad (3.65)$$

Et de façon similaire à l'équation (3.51), l'itération est alors décrite par :

$$x^{nouveau} = x^{précédent} + \delta x \quad (3.66)$$

Il est souvent nécessaire de modérer l'amplitude du pas afin d'assurer la convergence du calcul itératif en tempérant le pas par un facteur ε :

$$x^{nouveau} = x^{précédent} + \varepsilon.\delta x \quad (3.67)$$

Enfin, le critère d'arrêt correspond au minimum de la norme euclidienne de F :

$$\eta = \|F\| = \left(\sum_{k=1}^{N+1} \left(\frac{\partial L}{\partial x_k} \right)^2 \right)^{1/2} \quad (3.68)$$

3-4-4- Tests et comparaisons

Avant d'appliquer les méthodes de déconvolution développées ici, aux spectres du titanate de strontium et au BC400, il est maintenant possible de procéder à quelques simulations et comparaisons des deux méthodes et tester les programmes développés.

Les deux programmes MMC et MEM ont été testés dans les mêmes conditions avec un profil instrumental gaussien de largeur très proche de celle obtenue sur les résultats expérimentaux et un signal physique constitué de deux composantes à 0.8 ns et 25 ns pour temps de vie et des amplitudes respectives de 0,9 et 0,1. Un bruit gaussien a été rajouté au signal $I(t)$ simulé, issu de la convolution, de variance proche de celle évaluée sur les signaux enregistrés par SPORT.

Le programme mettant en œuvre la méthode des moindres carrés a l'avantage de converger rapidement, en quelques dizaines d'itérations. Afin d'optimiser la convergence, il est parfois utile de modérer cette dernière en modérant par un facteur ϵ le pas d'incrément. Le minimum de χ^2 a été choisi comme critère d'arrêt. La méthode est très sensible au bruit et la précision des paramètres d'ajustement obtenus est directement liée à la valeur du bruit sur le signal convolué. C'est ce qu'illustre la figure 3-27 où est représentée l'estimation des paramètres de la fonction physique $G(t)$ déconvoluée, en fonction de la valeur de bruit de $I(t)$. Le tableau 3-3 donne ainsi une estimation de l'incertitude à laquelle il faut s'attendre pour un bruit expérimental dont la variance est elle-même estimée entre 10^{-5} et 10^{-6}

	A1	T1	A2	T2
	0,1	25	0,9	0,8
σ/μ	0,12	0,33	0,032	0,043

TABLEAU 3-3- Incertitudes relatives (écart-type sur valeur moyenne) associées à chaque paramètre pour un bruit $\sigma = 0,001$. On rappelle que le modèle est de la forme :

$$G(t) = A_1 \cdot e^{-t/T_1} + A_2 \cdot e^{-t/T_2}$$

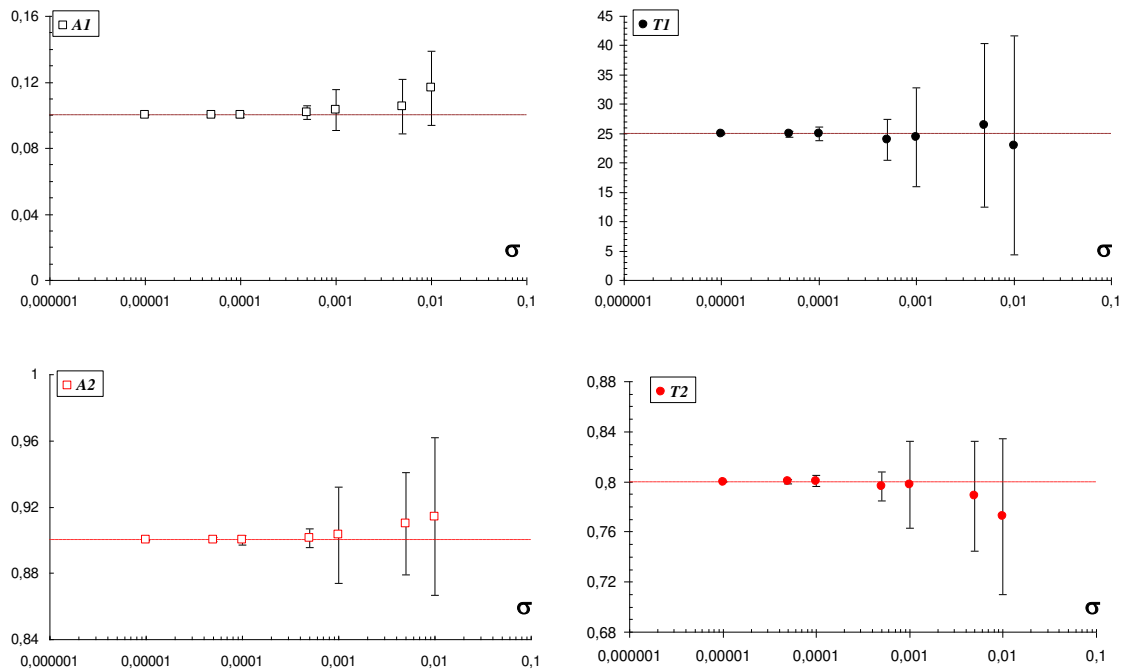


FIGURE 3-27- MMC : Influence du bruit expérimental (écart-type σ) sur l'estimation des paramètres a_i . Pour chaque point, la moyenne et l'écart-type σ_{ai} sont issus de 100 tests. Les droites représentent les valeurs cibles de chaque paramètre.

La méthode des moindres carrés faisant appel à une connaissance a priori du modèle, il est donc intéressant d'observer les résultats qui découlent d'une erreur de modèle. Les résultats suivants présentent les tentatives d'ajustement de la fonction $G(t)$ précédente à deux décroissances avec des modèles à une, deux et trois décroissances. La comparaison entre la représentation graphique de la fonction G de référence et les fonctions reconstruites par déconvolution laisse clairement apparaître l'inadéquation entre le modèle à une composante (une exponentielle décroissante) et l'original (figure 3-28 haut). La différence entre les modèles à deux composantes et à trois composantes est en revanche beaucoup plus subtile et l'allure des deux reconstructions pourrait paraître acceptable (figure 3-28 bas). C'est généralement dans ce cas que l'on se retourne vers les informations fournies par le résidu et l'autocorrélation du résidu. Cependant, là encore, si le résidu peut nous permettre de juger de la qualité d'un ajustement, il permet difficilement de trancher en faveur d'un modèle ou d'un autre.. La figure 3-29 montre en effet que si le résultat est sans équivoque en ce qui concerne le modèle à une composante, le traitement et la décision entre les deux autres modèles requièrent une analyse fine et un œil expérimenté. C'est également le constat que font Smith et ses collaborateurs, dans un article comparatif de différentes méthodes de traitement des données en comptage de photon unique [154]

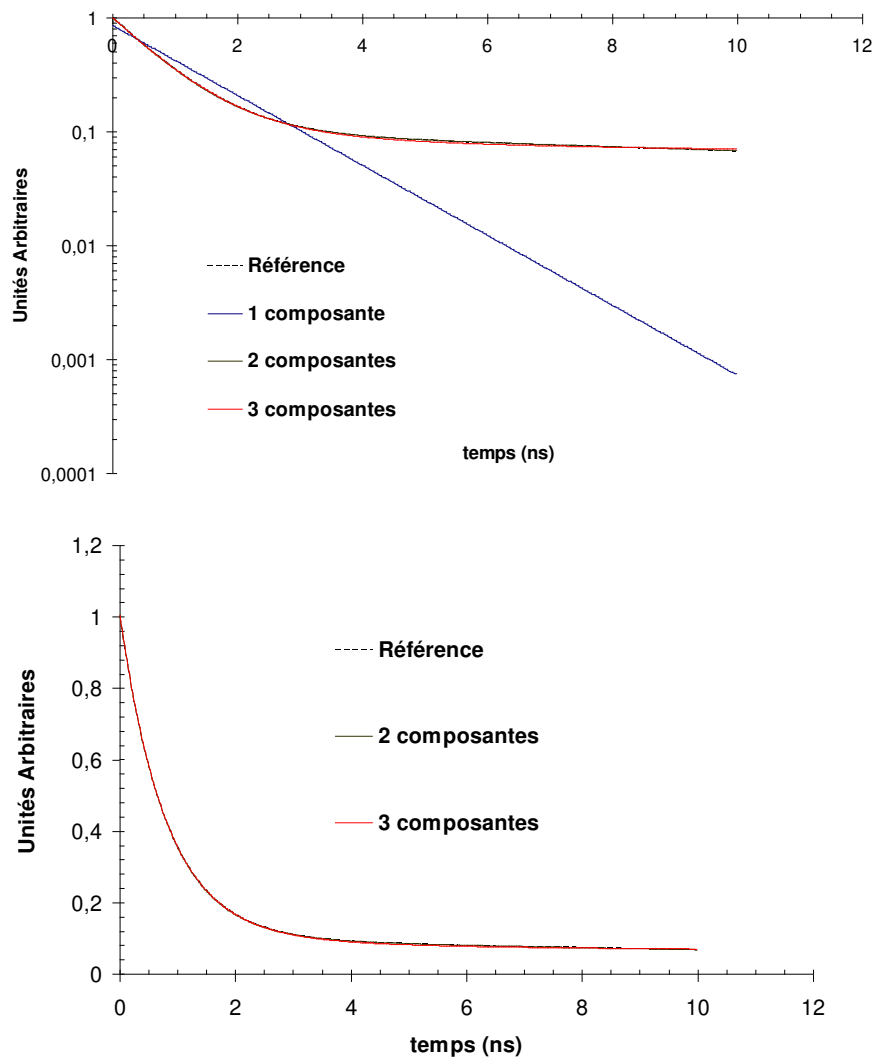


FIGURE 3-28- Déconvolution par méthode MMC et reconstruction du signal physique selon différents modèles à 1, 2 ou trois exponentielles décroissantes. La référence est un signal à deux exponentielles décroissantes. On voit que si l'on peut d'emblée écarter le modèle à une composante, il n'en va pas de même pour départager les deux autres.

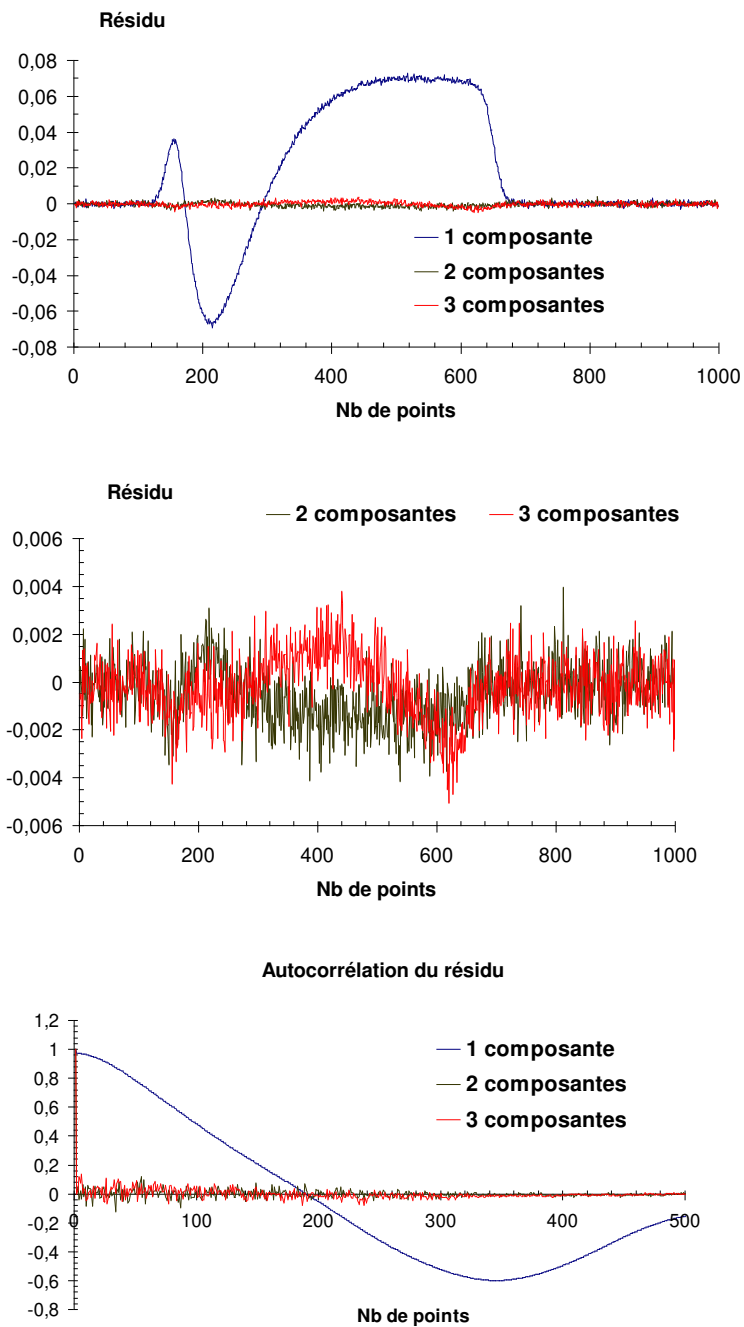


FIGURE 3-29- Résidus et autocorrélation des résidus correspondant aux modèles précédents. Le résidu correspond à la différence simple entre données initiales et calculées, sans pondération. Résidus comme autocorrélations montrent la difficulté de départager les modèles à deux ou trois composantes.

On voit donc là tout l'intérêt de comparer ces derniers résultats avec une autre méthode de type MEM qui reste moins exigeante en connaissances a priori.

Les figures suivantes présentent les résultats en MEM de la simulation précédemment réalisée en MMC avec une fonction G à deux composantes (voir tableau 3-3) et le même profil instrumental gaussien assez large ($\sigma = 12$ ns) c'est-à-dire pour lequel on a $2\sigma \approx \tau_{1/2}$.

La superposition visiblement assez bonne entre la courbe convoluée $d(t)$ et sa reconstruction $e(t)$ laisse supposer à première vue un ajustement acceptable (figure 3-30). La distribution des temps de vie $p(\tau)$ sur la gamme $[0,01, ;100]$ calculée sur 200 points régulièrement espacés en $\ln(\tau)$, (figure 3-31) confirment cette impression en mettant en évidence la présence de deux composantes pour lesquelles on mesure la valeur du temps caractéristique comme l'espérance de chaque pic:

$$E(\tau_1) = 0,82 \text{ ns} \qquad E(\tau_2) = 25,0 \text{ ns}$$

Le nombre de coups total sous chaque pic permet d'accéder aux amplitudes relatives, qui dans le cas présent donnent :

$$A_1 = 0,896 \qquad A_2 = 0,104$$

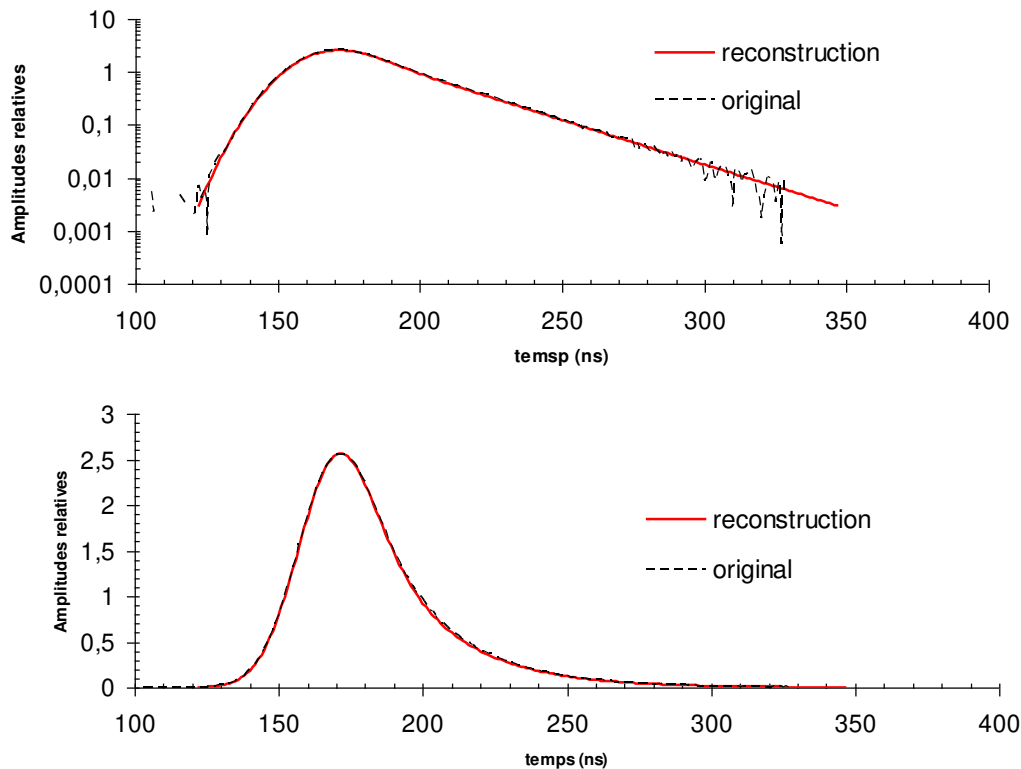


FIGURE 3-30- Comparaison entre le signal convolué initial $d(t)$, constitué de deux composantes à 0,8 et 25 ns, et la reconstruction $e(t)$ par la méthode MEM.

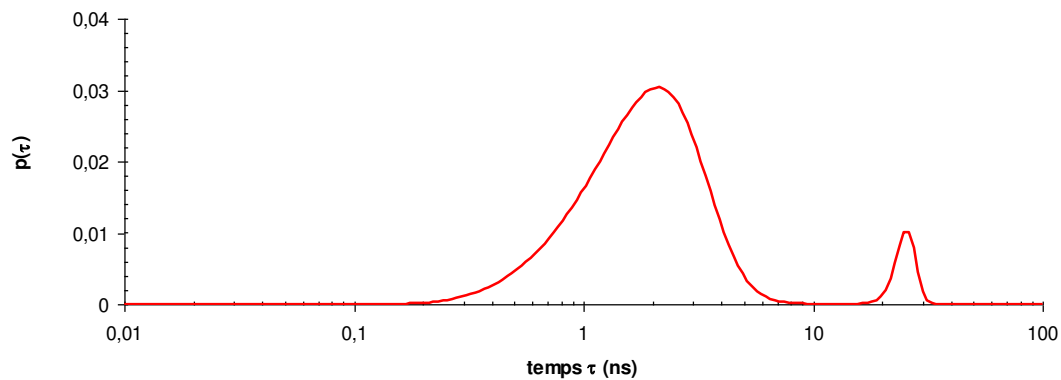


FIGURE 3-31- Spectre des temps de décroissance τ , entre 0,01 et 100 ns, sur 200 points. La moyenne de chacun des pics donne le temps caractéristique et l'aire sous les pics informe sur l'amplitude de chacune des composantes.

On obtient donc de bons résultats que reflètent cependant mal les calculs de résidus et/ou d'autocorrélation (figure 3-32). En effet dans le cas présent, plus qu'un mauvais ajustement, les résidus mettent en évidence un problème récurrent de légers décalages temporels (de l'ordre de quelques dixièmes de durée d'un canal) entre les signaux $d(t)$ et $e(t)$. Dans ce travail, il a été décidé de présenter les résultats en l'état, sans tentative de correction, afin de ne pas introduire de potentiels biais.

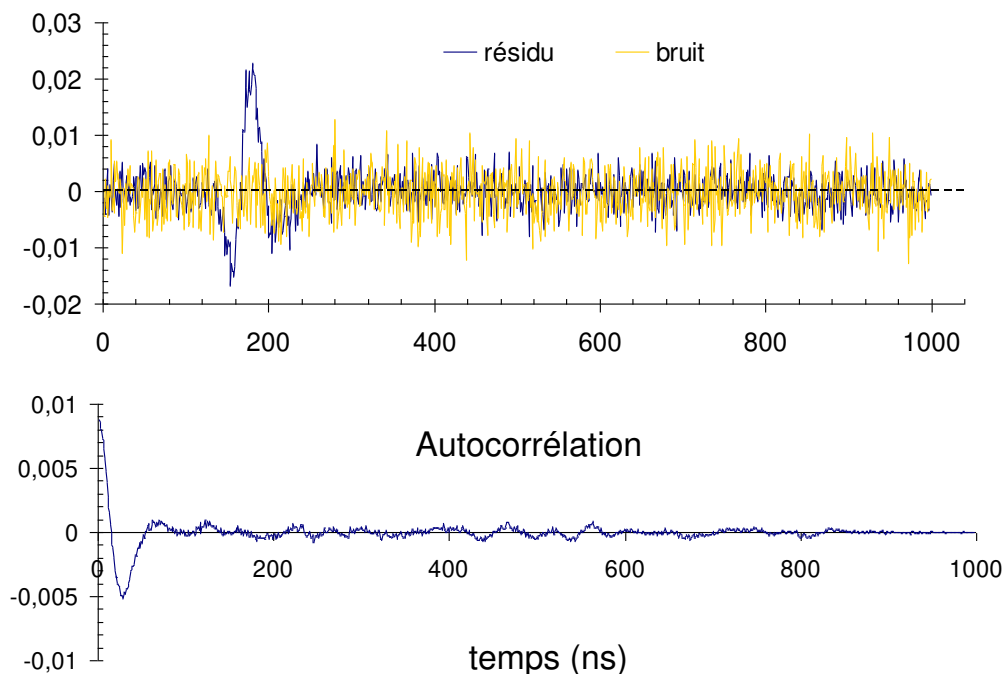


FIGURE 3-32- Résidu $r(t) = e(t) - d(t)$ des signaux convolués et autocorrélation correspondante. Le bruit correspond au bruit ajouté sur le signal test $d(t)$

On remarquera cependant que même s'il n'est pas totalement aléatoire, le niveau moyen du résidu est comparable à celui du bruit gaussien ajouté au signal à déconvoluer $d(t)$, ce qui reste satisfaisant dans le cadre de notre analyse.

En ce qui concerne la capacité de la méthode à séparer deux pics proches, les résultats sont en revanche assez décevants. Une simulation simple du même type que la précédente avec un profil instrumental pourtant plus court ($\sigma = 3$ ns), un même niveau de bruit et deux composantes à retrouver à 2 et 7 ns échoue en ne donnant qu'un seul pic à 4,33 ns (figure 3-33). Il faut signaler que le spectre des recherches qui s'étend de $\tau = 0,01$ à 100, sur 200 points, n'est vraisemblablement pas suffisant dans le cas présent. Etendre la recherche sur un nombre de points n plus importants augmente de façon importante un temps le temps de calcul d'un programme dont on peut estimer la complexité de l'algorithme très grossièrement à n^2 . Dans l'immédiat, il y a donc un compromis à trouver entre résolution et temps de traitement. Il est également clair qu'une optimisation du programme doit être à considérer pour le futur.

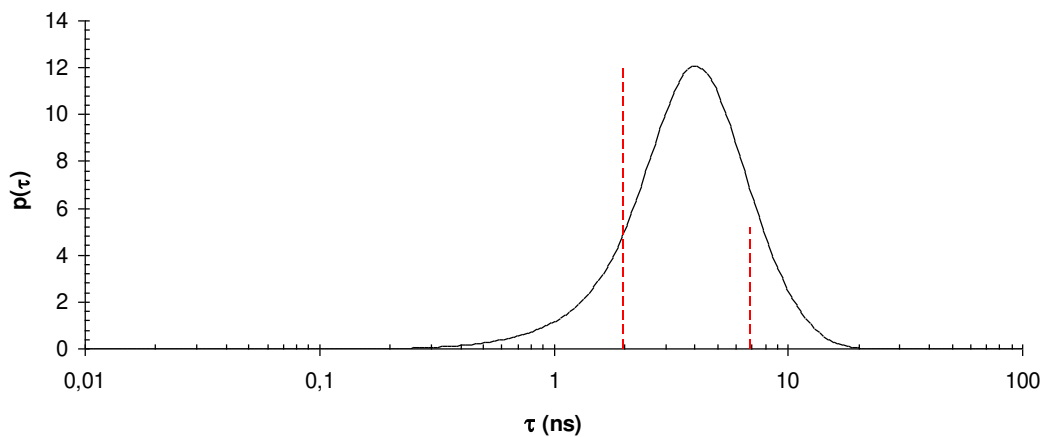


FIGURE 3-33- Recherche de deux composantes à 2 ns et 7 ns (tirets rouges). Le programme échoue à séparer les deux pics.

Il apparaît donc que les deux méthodes MMC et MEM permettent de confirmer un résultat tout en le complétant des points fort spécifiques à chaque méthode : rapidité de traitement et calcul des paramètres pour MMC et estimation du modèle (du nombre de composantes) et confirmations des paramètres pour MEM. On dispose donc maintenant des outils nécessaires pour traiter les données issues de SPORT.

CHAPITRE IV - Résultats et Interprétation: SPECTRES TEMPS ET ENERGIE

Introduction

I- Contexte/Etat de l'art

II- SPORT : Ensemble expérimental

III- Traitement des données

IV- Résultats et Interprétation: spectres Temps et Energie

4-1 Aspect énergétique : spectres d'émission

4-1-1 Titanate de Strontium

4-1-2 BC400

4-2 Réponse temporelle

4-2-1 Test des programmes de déconvolution

4-2-2 Titanate de Strontium

4-2-3 BC400

4-3 Discussion et perspectives

4-3-1- Commentaires sur les résultats

4-3-2- Evolution de l'instrument

Après avoir développé les outils nécessaires à l'extraction et l'exploitation des données, il est maintenant possible d'en vérifier les apports par l'étude des deux composés mentionnés au premier chapitre. Nous avons donc concentré notre attention et nos efforts sur un échantillon de titanate de Strontium, SrTiO_3 , monocristal (100) de 1 mm d'épaisseur, fourni par la société SurfaceNet GmbH (Rheine, Allemagne [158]), ainsi que sur un échantillon de 2 mm d'épaisseur de scintillateur plastique BC400, produit par la société Saint-Gobain [87]. On rappelle ici que le choix de ces deux composés permet d'illustrer deux applications possibles des méthodes de luminescence induites par faisceaux d'ions résolues en temps, la première étant l'étude de la dynamique de la création de traces et la seconde l'étude de l'endommagement du matériau et l'altération de ses propriétés sous irradiation d'ions lourds rapides. Le dispositif SPORT nous permet d'observer la luminescence à la fois sous son aspect énergétique et son spectre d'émission, et sous son aspect temporel.

4-1- Aspect énergétique : spectres d'émission

Les spectres d'émission sont construits à partir des 16 voies du PM, ils ont donc une résolution assez pauvre (voir chapitre 2). Cependant, la possibilité de régler à l'aide d'une vis micrométrique la position du PM permet de cibler une longueur d'onde particulière, une fois celle-ci identifiée.

On peut construire deux types de spectres : en temps résolu ou en temps intégré. En effet, la figure 3-4, page 69, nous montre un spectre de photon constitué d'un pic posé sur un plateau. Comme il a été mentionné au chapitre 3, ce plateau est également potentiellement porteur d'information, de composantes de décroissance plus lentes que celles ciblées par la fenêtre du TDC. Ainsi la prise en compte des coups constituant le plateau permet d'accéder à ces composantes plus lentes, non liées par les coïncidences, en ayant pris soin le cas échéant de soustraire les coups liés au bruit « thermique ».

4-1-1- Titanate de Strontium

On retrouve la présence d'informations supplémentaires sur le plateau du spectre dans le cas du titanate de strontium. La figure 4-1-A présente ce type de spectres. On y observe à 300 K une large bande d'émission dans le bleu, autour de 2,8 eV et une bonne correspondance entre spectre résolu et spectre intégré, indiquant la seule présence de composantes rapides (inférieures à la durée d'ouverture de la fenêtre TDC). Le spectre à basse température présente en revanche un profil différent en temps résolu et temps intégré, avec principalement un pic résolu à 3.2 eV et une bande large vers 2,5 eV sur le spectre intégré. Ces résultats présentent de grandes similitudes avec les données issues de mesures en photoluminescence réalisées par Y. Kanemitsu et ses collaborateurs [83]²⁶, tant sur les positions des pics que sur l'allure générale des courbes (voir figure 4-1-B).

²⁶ Mesures réalisées avec un laser pulsé femtoseconde à 3.54 eV et fournissant une énergie de 8.9 mJ/cm²

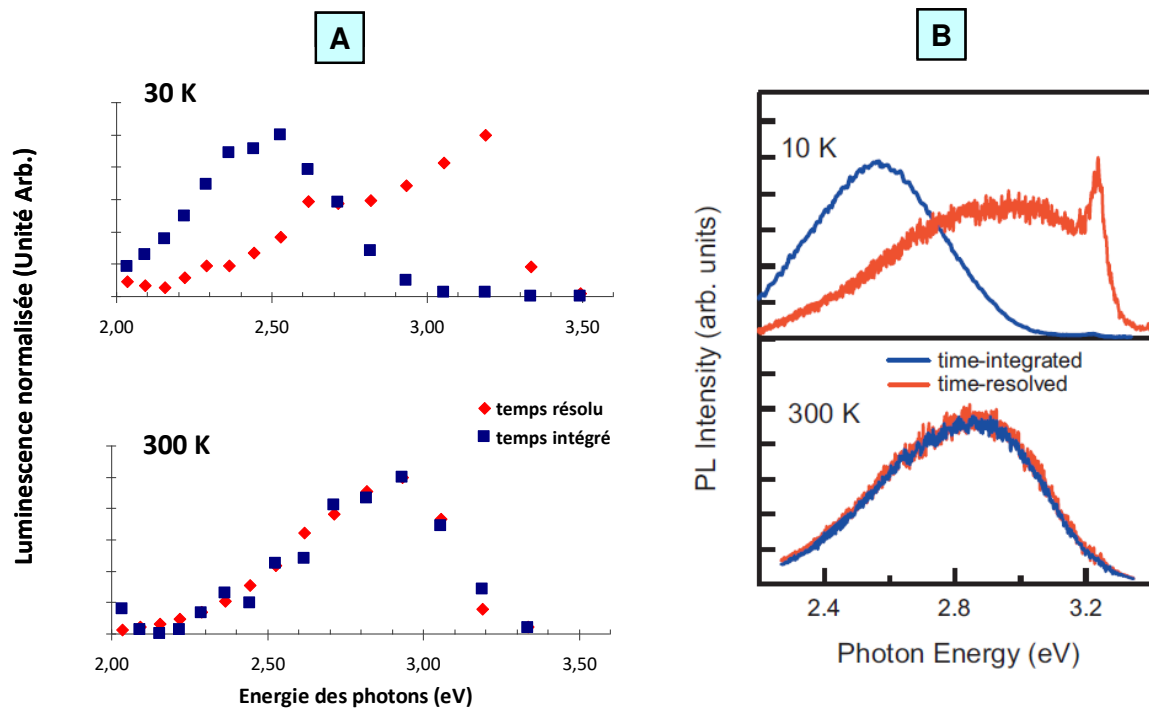


FIGURE 4-1- A : Spectre SrTiO₃ résolu en temps et intégré mesuré sur SPORT (faisceau Ar à 27 MeV). **B :** Même spectres en photoluminescence [83] (pulse 150fs à 3.54 eV, 8.9 mJ/cm²)

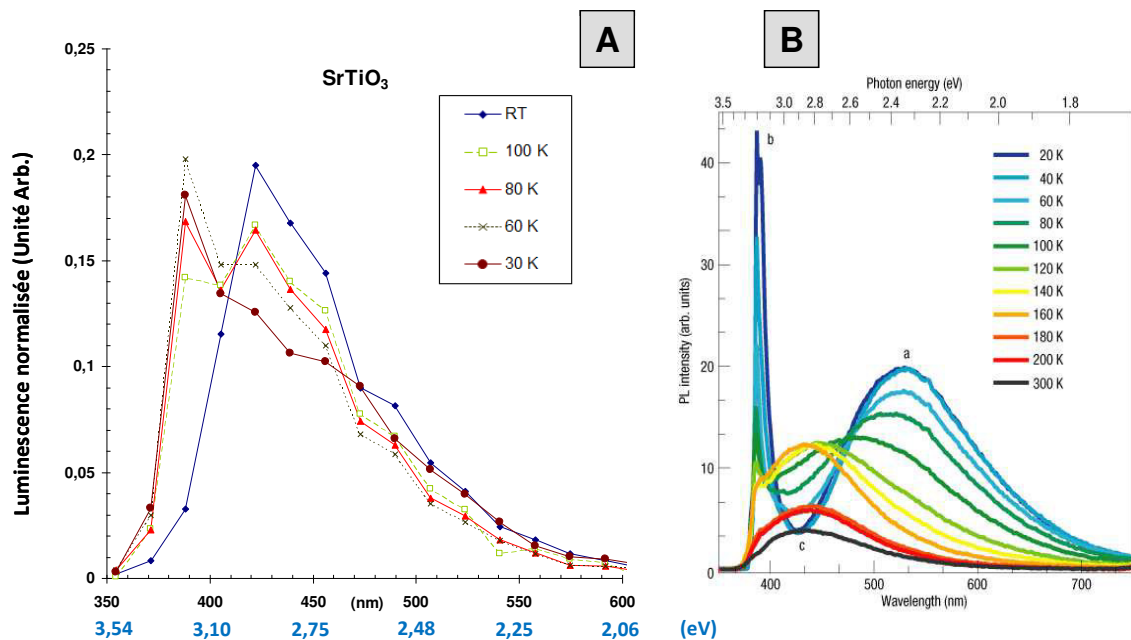


FIGURE 4-2- A : Etude en température de la luminescence résolue en temps mesurée sur SPORT (faisceau Ar à 27 MeV). Spectre normalisé, qui ne préjuge en rien de l'amplitude totale de chaque spectre. **B :** Mesure en photoluminescence (laser 325 nm à 5 W/cm²) [79]

De ce point de vue, l'excitation électronique intense créée par le faisceau d'ion ne semble pas apporter de modification particulière et n'est pas de nature à réévaluer l'interprétation exposée au cours du premier chapitre.

L'analyse du spectre résolu en fonction de la température (figure 4-2), présente également des résultats tout à fait semblables à ceux publiés par Kan et al. [79], portant sur la photoluminescence (laser 325 nm à 5 W/cm²) de titanate de strontium préalablement irradiés par un faisceau d'Ar⁺ (autour de 300 eV). Ces travaux, tout comme ceux de Leonelli [81] ou Hasegawa [82], font état d'une extinction de la bande bleue à 422 nm (2,8 eV) en dessous de 50 K, ce que nous observons également sur la figure 4-2-A.

On remarquera que les spectres de la figure 4-2-A sont normalisés, ce qui permet d'évaluer l'évolution « interne » des spectres, mais ne préjuge en rien de l'intensité totale de chaque spectre. Les résultats présentés ici ont été réalisés avant l'intégration au dispositif d'une mesure de flux et de temps de l'irradiation (précise à la seconde). Il est donc difficile de « remonter » à l'intensité totale. On peut cependant en avoir un aperçu par la méthode approximative suivante :

En premier lieu il est possible d'évaluer le nombre de coups de bruit total pour chaque spectre. En effet une mesure de bruit sur les voies du PM, avant enregistrement du spectre, donne à température ambiante une moyenne de 1200 coups/s par voie. Le nombre de coups de bruit effectivement compté suit alors une loi de Poisson mesurée sur un intervalle de temps correspondant à l'ouverture de la fenêtre TDC, soit une valeur moyenne de $3,610^{-4}$ pour une fenêtre de 300 ns et 6.10^{-4} pour une fenêtre de 500 ns, fenêtres utilisées pour la plupart des enregistrements. En intégrant sur le nombre total de coïncidences de l'enregistrement, on constate que le nombre de coups de bruit ne dépasse jamais 1% du nombre de coup total pour chaque voie. Sur chaque spectre, on a donc négligé la valeur du bruit.

Pour chacun de ces spectres, on dispose également de deux autres informations ponctuelles que sont la valeur du nombre de coïncidences par seconde, nc , et le nombre d'ions détectés par seconde, ni . En comparant pour chaque spectre la valeur nc/ni , on obtient une image approximative de l'efficacité de luminescence. En appliquant ce calcul aux spectres de la figure 4-2-A, on obtient le résultat présenté en figure 4-3. Le résultat n'est pas sans rappeler celui de la figure 4-2-B. Bien que la méthode soit rudimentaire, amendable et à considérer avec quelques précautions, elle permet cependant de considérer les ordres de grandeur et de constater que l'émission à 388 nm (3.2 eV) autour de 30 K est plus intense que l'émission à 422 nm (2,8 eV) à température ambiante.

Si les spectres précédents peuvent rassurer quant au bon fonctionnement du dispositif expérimental, ils ne font pas apparaître de changements importants entre excitation laser et irradiation avec des ions lourds.

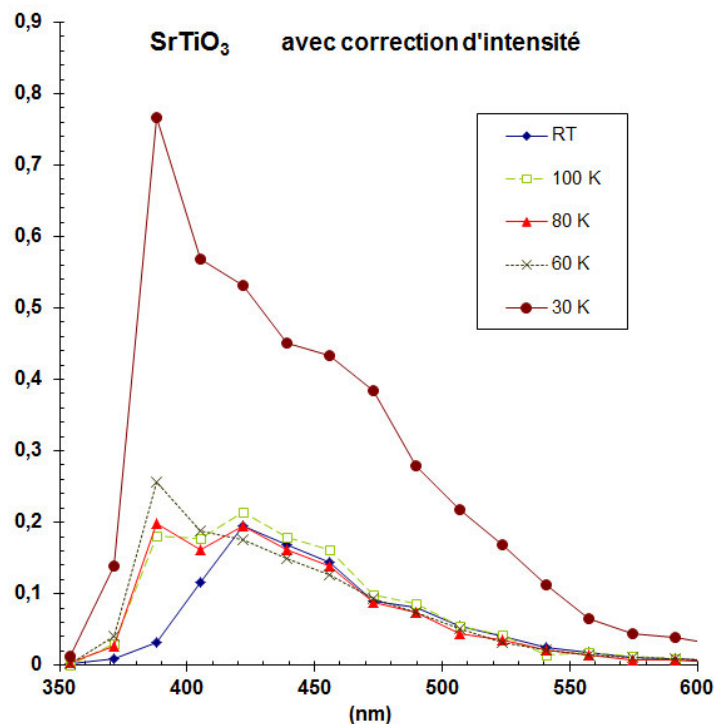


FIGURE 4-3- Etude en température de la luminescence résolue en temps mesurée sur SPORT (faisceau Ar à 27 MeV). Tentative de correction de l'intensité (pondération par nc/ni)

4-1-2- BC400

Comme mentionné au premier chapitre, le spectre du BC400 présente, sur la gamme 290 nm – 540 nm, deux pics clairement identifiables, le premier à 338 nm, attribué au p-T, et le second lié au POPOP, à 423 nm (Quantara, [88,159]). La similitude entre spectre résolu et spectre intégré confirme l'absence de composante lente. De fait ce type de scintillateur est largement utilisé en tant que détecteur rapide [111].

Les scintillateurs plastiques sont également connus pour avoir une très faible réponse en température [111]. Ceci semble être effectivement le cas ici, avec une légère décroissance de l'intensité, qui ne dépasse pas 15% entre 300 K et 30 K.

Le point important à considérer en détails concerne la dépendance du signal de luminescence du BC400 avec la fluence. C'est en effet de ce point de vue que l'on observe les modifications les plus importantes. L'évolution des spectres est présentée en figure 4-6, pour des fluences allant de 10^8 à 10^{12} ions/cm². La fluence de 10^8 correspond à l'irradiation d'un échantillon

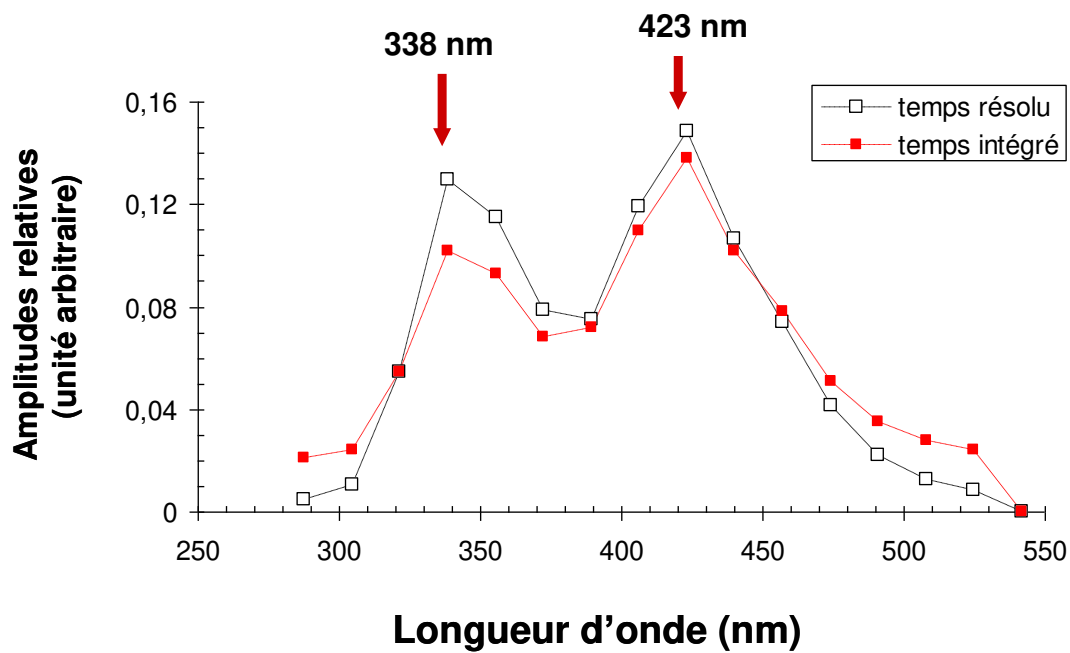


FIGURE 4-4- Spectre de luminescence du BC400 en temps résolu et temps intégré pour une fluence de l'ordre de 10^8 ions/cm²

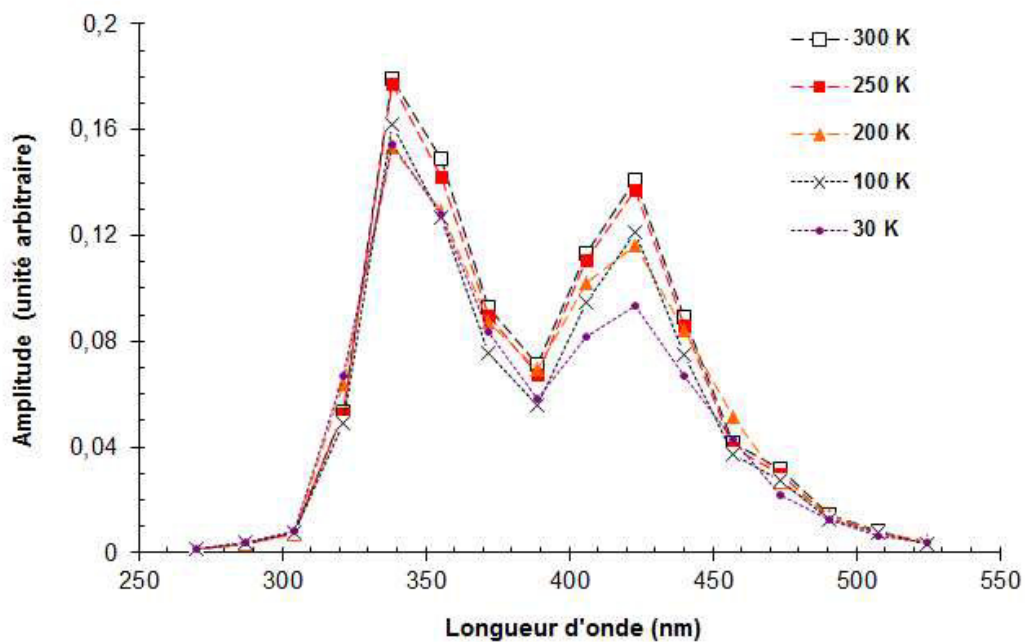


FIGURE 4-5- Influence de la température sur le spectre de luminescence du BC400. Intensités corrigées

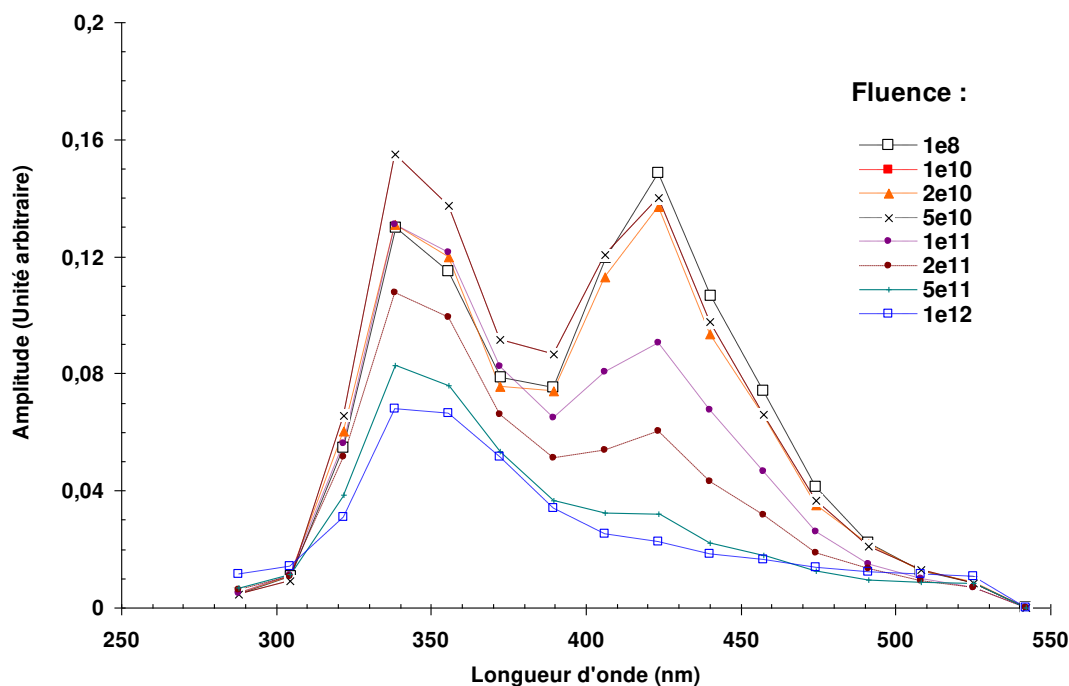


FIGURE 4-6- Evolution du spectre de luminescence du BC400 en fonction de la fluence (temps intégré)

neuf. Pour les autres fluences, des échantillons ont été pré irradiés avant mesure. Le faisceau était constitué d'ion ^{20}Ne ayant une énergie de 14 MeV. On constate en effet que les propriétés du BC400 sont très vite dégradées. A la fluence de 10^{12} ions/cm² l'intensité globale a chuté de 60% et la bande d'émission à 423 nm disparaît dès $5 \cdot 10^{11}$ ions/cm². Ce sont les mesures en temps qui permettront de fournir davantage d'informations.

4-2 Réponse temporelle

Les simulations du chapitre précédent ont permis de s'assurer que les méthodes et les programmes de déconvolution fonctionnaient correctement dans un environnement proche de l'idéal. Il s'agit maintenant, d'évaluer en « grandeur nature » leurs performances sur de véritables mesures et d'apprécier la qualité de l'information que ces méthodes peuvent apporter.

4-2-1 Test des programmes de déconvolution

On rappelle ici rapidement qu'afin de recouper les résultats et de juger de la méthode la plus appropriée au traitement des données, nous avons procédé à la déconvolution des signaux, spectres de photons soustraits, par MMC et MEM, ceci pour deux types de profils

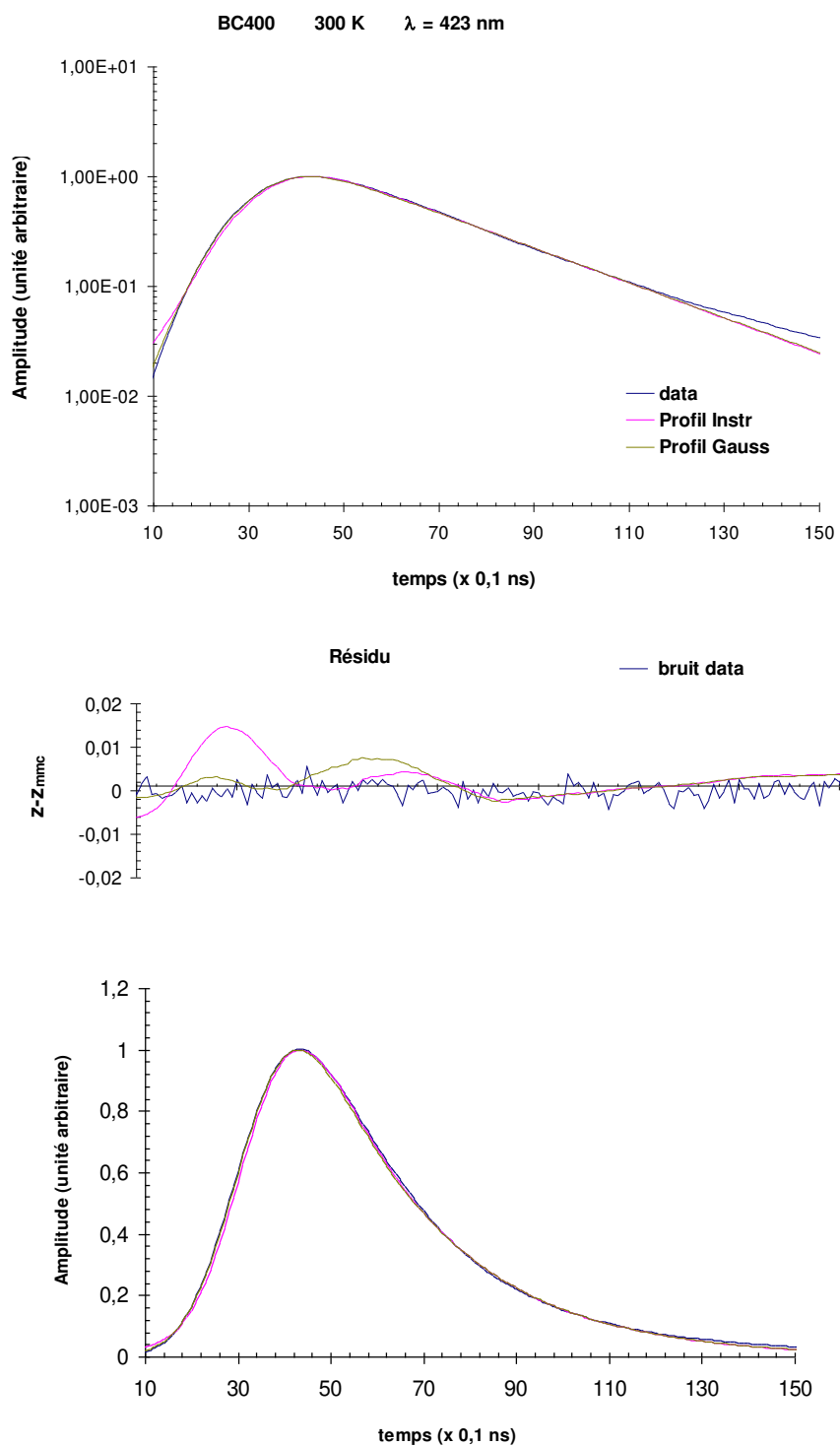


FIGURE 4-7- Exemple de déconvolution d'un signal de BC400 par MMC

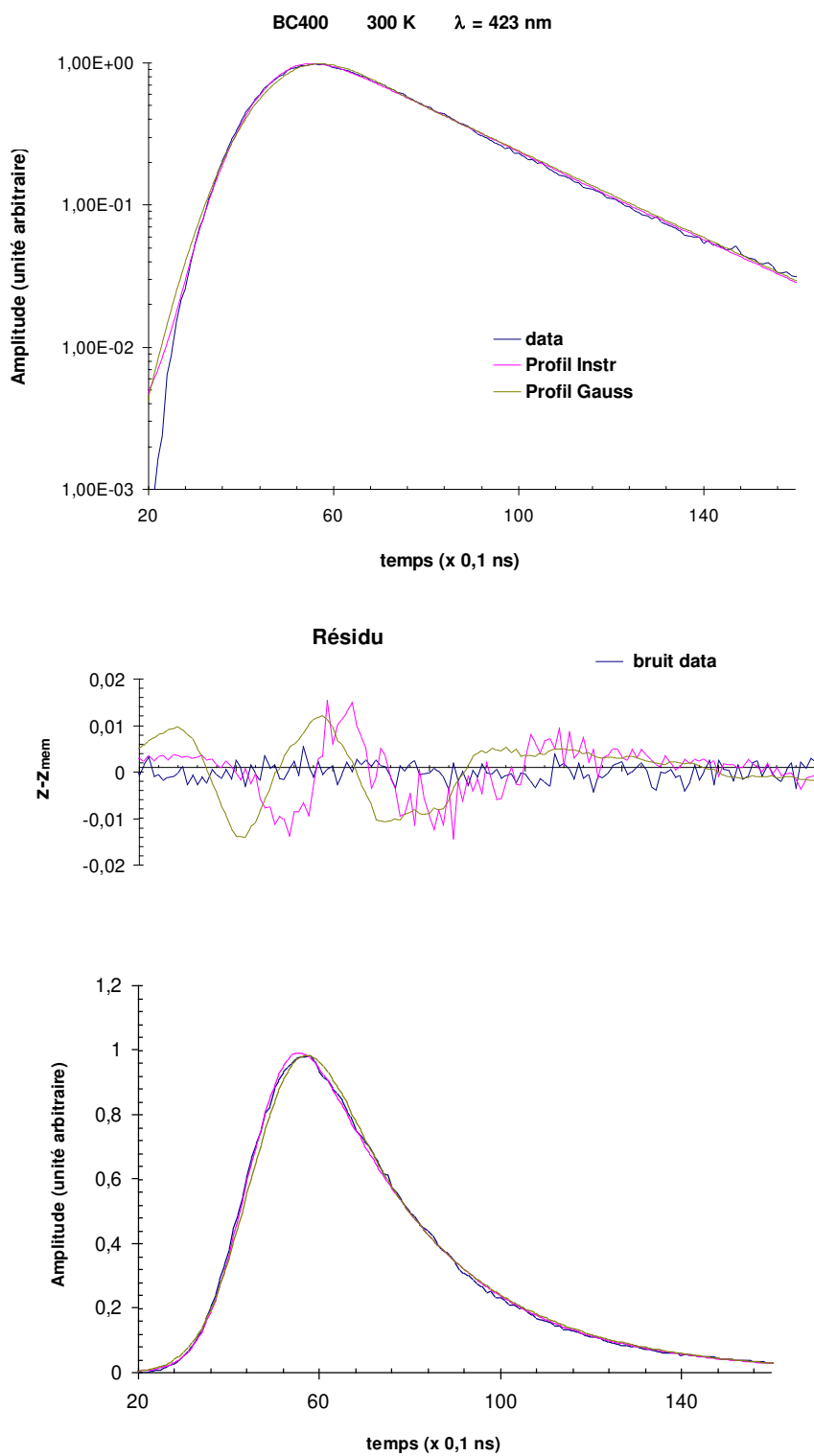


FIGURE 4-8- Exemple de déconvolution d'un signal de BC400 par MEM

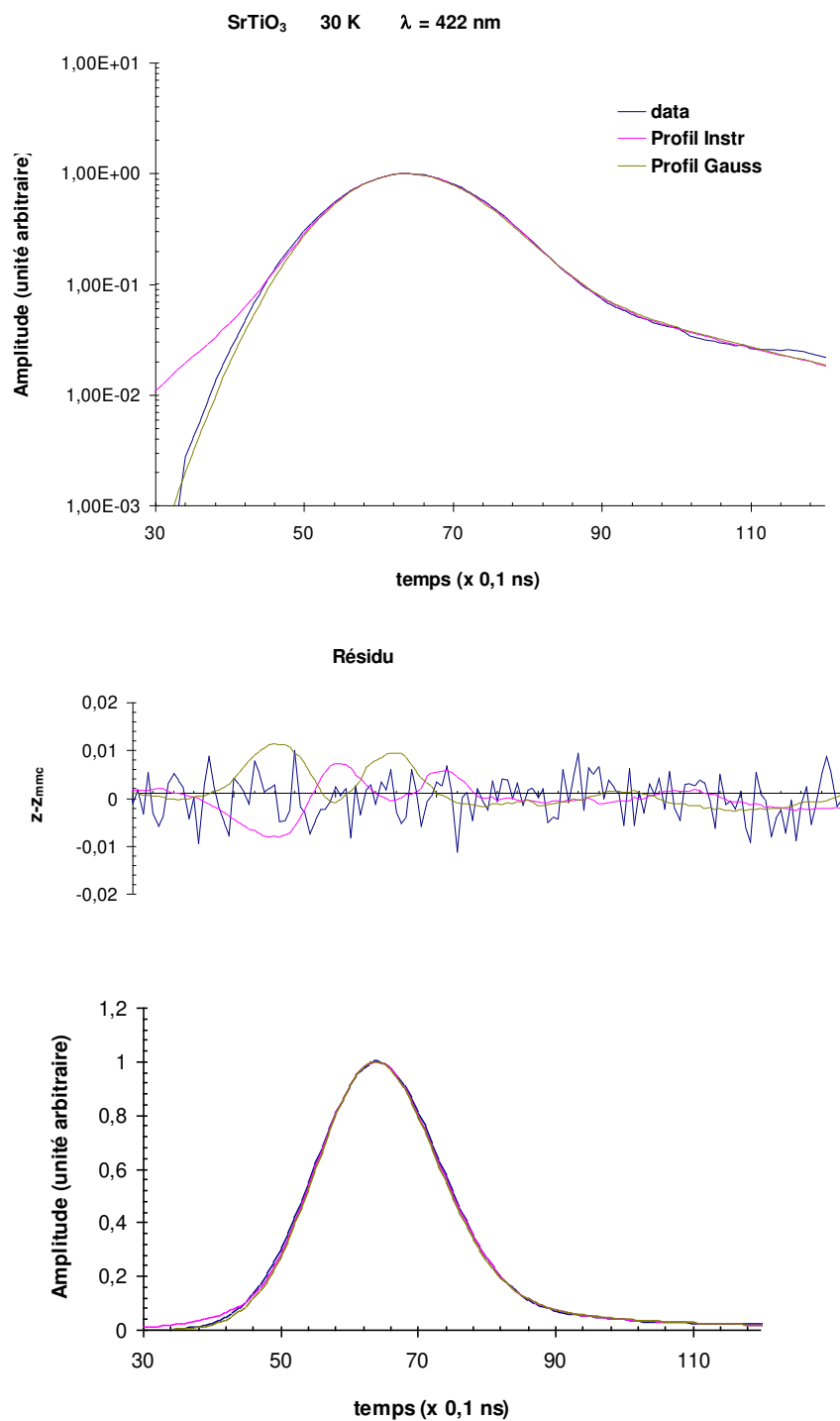


FIGURE 4-9- Exemple de déconvolution d'un signal de SrTiO₃ par MMC

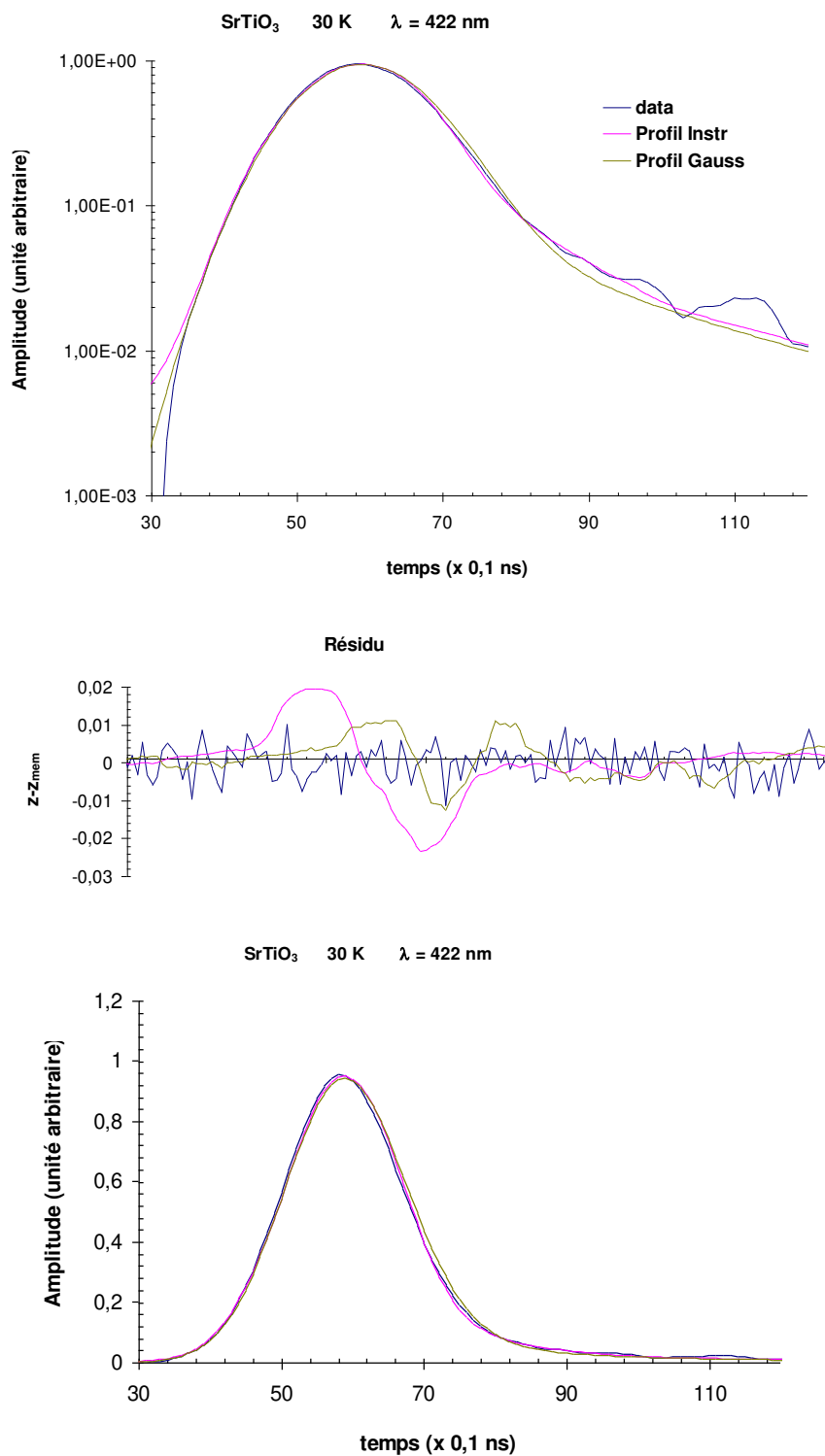


FIGURE 4-10- Exemple de déconvolution d'un signal de SrTiO₃ par MEM

instrumentaux, un profil gaussien adapté à chaque spectre et un profil « expérimental » construit à partir de l'analyse de la dispersion temporelle de l'instrument SPORT. Ces résultats sont également comparés aux constantes de décroissance calculées sur un ajustement de la partie décroissante des spectres, méthode d'identification directe.

Premières observations :

Dans les deux méthodes, on compare les données expérimentales, ie le signal convolué, z , avec la capacité du programme à reconstruire ces données (z_{mmc} ou z_{mem}). Les quatre figures 4-7 à 4-10 illustrent ces comparaisons dans les différents cas de figure que sont SrTiO₃ et BC400 en MMC et MEM. On constate à première vue une bonne adéquation entre données initiales et reconstruites que ce soit en représentation linéaire ou logarithmique. Le résidu est calculé à partir des différences $z - z_{mmc}$ et $z - z_{mem}$, puis il est comparé au bruit du signal. Ce dernier est calculé sur les derniers points de z . Dans tous les cas, le résidu ne dépasse pas 2 à 3 fois l'amplitude du bruit et les oscillations observées correspondent davantage au problème de décalage mentionné au chapitre précédent qu'à un défaut d'ajustement. Les deux méthodes semblent offrir des performances similaires.

Comparaison des mesures de temps de décroissance :

L'ensemble des résultats est résumé dans les figures 4-11 à 4-14. Pour plus de lisibilité, les tableaux de valeurs correspondant sont reportés en fin de chapitre. Seules les valeurs moyennes des constantes de décroissance ont été mentionnées dans ces graphiques en bâtons. Après déconvolution, on constate clairement et majoritairement une décroissance en deux exponentielles avec un composante « lente », entre 2 et 4 ns, et une composante « rapide » inférieure à 0.5 ns. On pourrait a priori être tenté d'émettre quelques réserves quant à la réalité de cette composante rapide, cependant, les simulations présentées au chapitre 3 permettent d'écarter l'hypothèse de l'artefact. En effet, nous avons montré au chapitre précédent la capacité des programmes à restituer deux composantes simulées. Après l'obtention de ces résultats sur SrTiO₃ et BC400, nous avons également testé la capacité des programmes à restituer une seule composante autour de 3 ns. Le résultat des tests a montré que la composante à 3 ns est bien restituée seule sans aucune trace de composante parasite « rapide ». Il y a donc tout lieu de penser que ces décroissances rapides ont un sens physique, sur lequel on reviendra dans les paragraphes suivants.

On constate également une bonne cohérence entre les deux méthodes. Les écarts observés entre résultats MMC et MEM ne dépassent jamais 30% et au sein d'une même méthode les écarts entre l'utilisation d'un profil instrumental gaussien et un profil expérimental ne dépassent pas 12%. On peut raisonnablement penser que cet écart peut être réduit en augmentant le nombre de points d'évaluation des temps τ en MEM. Ce qui laisse à penser qu'à défaut d'autre information, l'emploi d'un profil instrumental gaussien général peut être une option acceptable qui ne semble pas introduire de biais.

La méthode d'identification directe ne se comporte pas de manière systématiquement mauvaise, elle est parfois capable d'identifier une composante, mais elle peine à détecter les deux composantes et fournit souvent alors une constante de valeur intermédiaire.

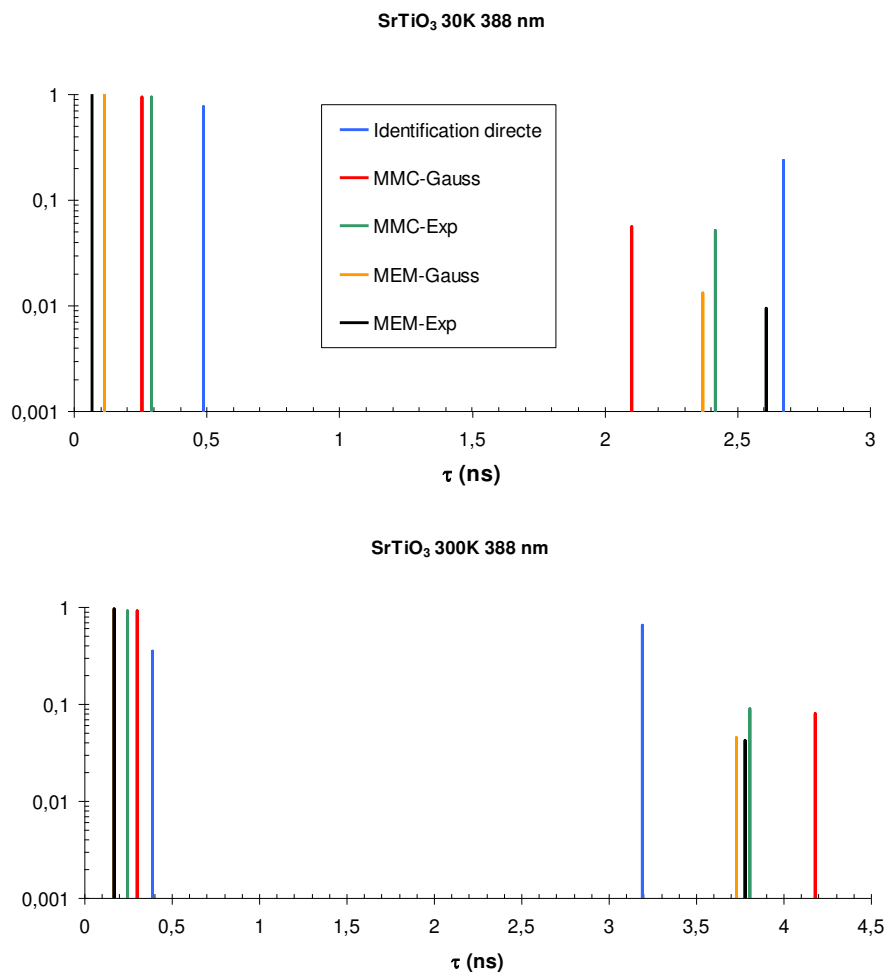


FIGURE 4-11-Bilan des distributions des constantes de décroissances obtenues pour SrTiO₃ à 388 nm

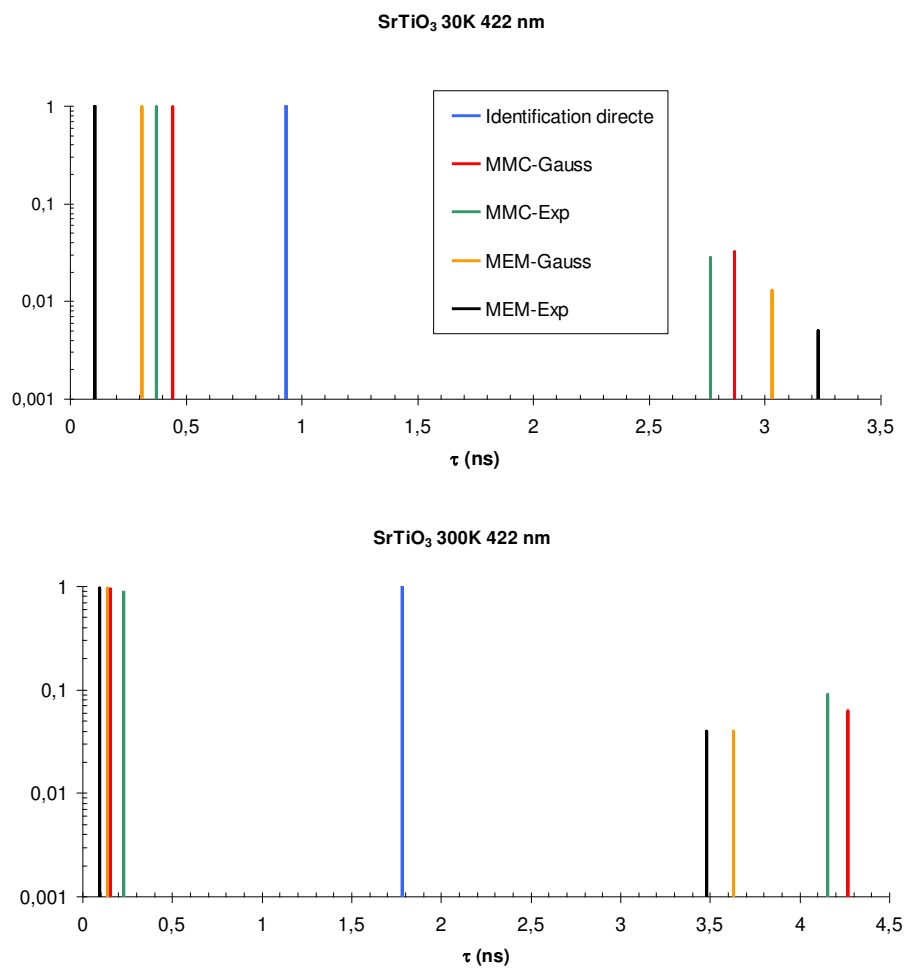


FIGURE 4-12- Bilan des distributions des constantes de décroissances obtenues pour SrTiO₃ à 422 nm

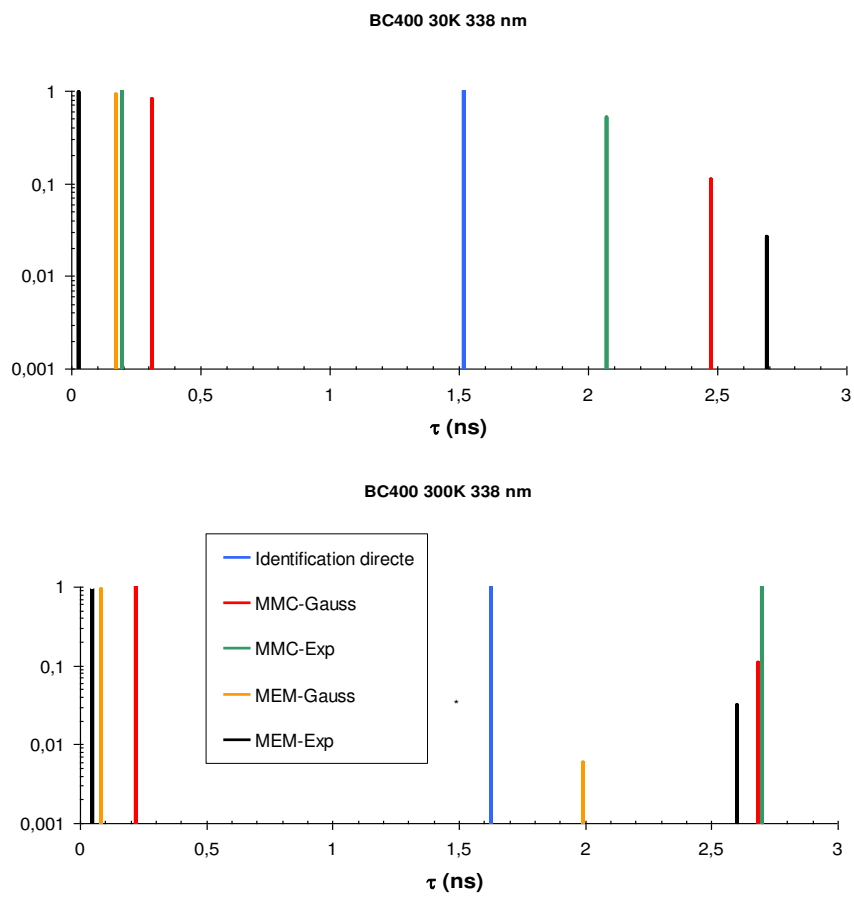


FIGURE 4-13- Bilan des distributions des constantes de décroissances obtenues pour BC400 à 338 nm

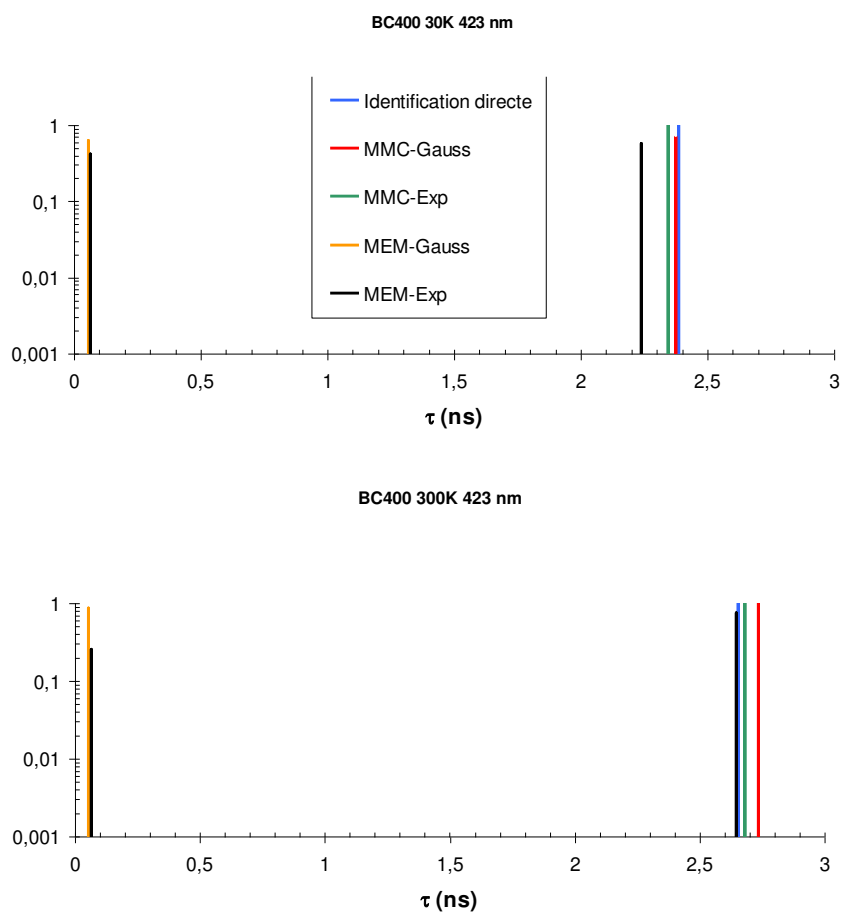


FIGURE 4-14- Bilan des distributions des constantes de décroissances obtenues pour BC400 à 423 nm

Cette méthode peut aussi être employée en premier lieu afin de fournir rapidement aux autres méthodes des conditions initiales pour les calculs.

4-1-1- Titanate de Strontium

Le traitement de déconvolution des réponses temporelles a été réalisé sur les deux pics d'émission à 388 nm et à 422 nm. Comme il est dit précédemment, ces derniers sont constitués de deux composantes :

- une composante « lente », de quelques ns qui varie légèrement avec la température : Ainsi pour l'émission à 388 la constante évolue de 3,8 ns à 300K à 2,3 ns à 30 K. De même la constante de décroissance de la bande à 422 nm est mesurée en moyenne à 3,9 ns à 300K et à 2,9 ns à 30 K (voir figure 4-15). La décroissance semble être plus rapide lorsque la température décroît. Une transition lente faisant intervenir des phonons devrait être favorisée avec la température, on peut donc penser qu'il s'agit bien de mécanismes directes singlet-singlet. Comme mentionné au chapitre 1, Kan et ses collaborateurs [79], se basant également sur d'autres travaux, attribue cette émission aux lacunes d'oxygène créées par l'irradiation.
- A cette composante, se superpose une émission « rapide » subnanoseconde de constante moyenne entre 100 ps et 200 ps. On mesure en moyenne 0,22 ns à 300 K et 0,18 ns à 30 K pour la composante à 388 nm et 0,15 ns à 300 K et 0,30 ns à 30 K pour la composante à 422 nm. Etant données les barres d'erreurs attachées à ces mesures (voir figure 4-15), il ne semble pas y avoir de dépendance en température de ces composantes rapides.

4-1-2- BC400

Dans le cas du BC400, on observe également une décroissance à deux exponentielles. La composante lente a une moyenne de 2.5 ns pour la raie 338 nm à 300 K et 2.6 ns pour la raie 423 nm à 300. Ces valeurs sont compatibles avec les données existantes sur le BC400 [62] et correspondent bien à l'utilisation que l'on fait habituellement de ce composé en tant que détecteur rapide. A 30 K, on observe une constante moyenne de décroissance de 2,3 ns pour les deux longueurs d'onde. Comme dans le cas du SrTiO₃, ces temps sont légèrement plus faibles lorsque la température diminue, cependant, là encore, la prise en compte des incertitudes nous incite à la prudence (voir figure 4-16).

L'émission subnanoseconde, est peu présente à 423 nm mais forte à 338 nm. Les temps caractéristiques sont très faibles : 0,12 ns à 300 K et 0,17 à 30K pour 338 nm et 0,06 ns à 300 K et 30K pour 423 nm. Il ne semble pas y avoir d'évolution avec la température.

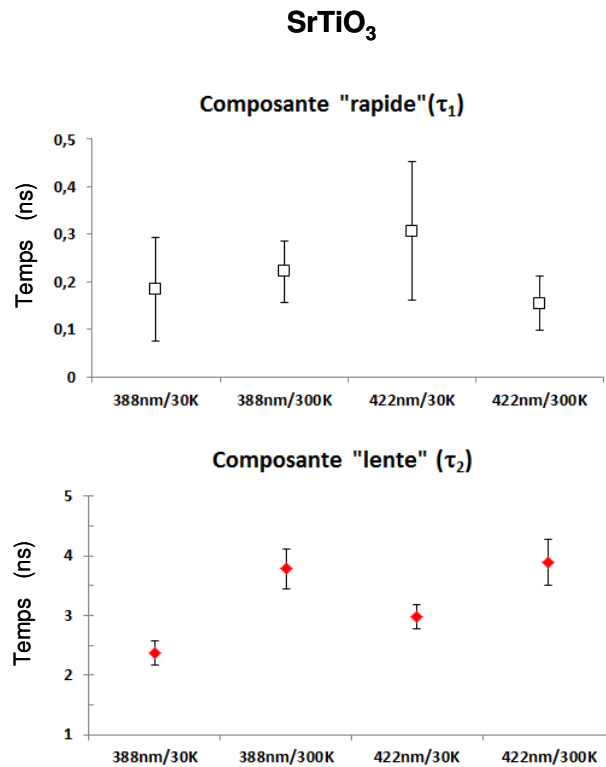


FIGURE 4-15- SrTiO₃, Distribution MEM des deux composantes d'émissions à 388 nm et 422 nm

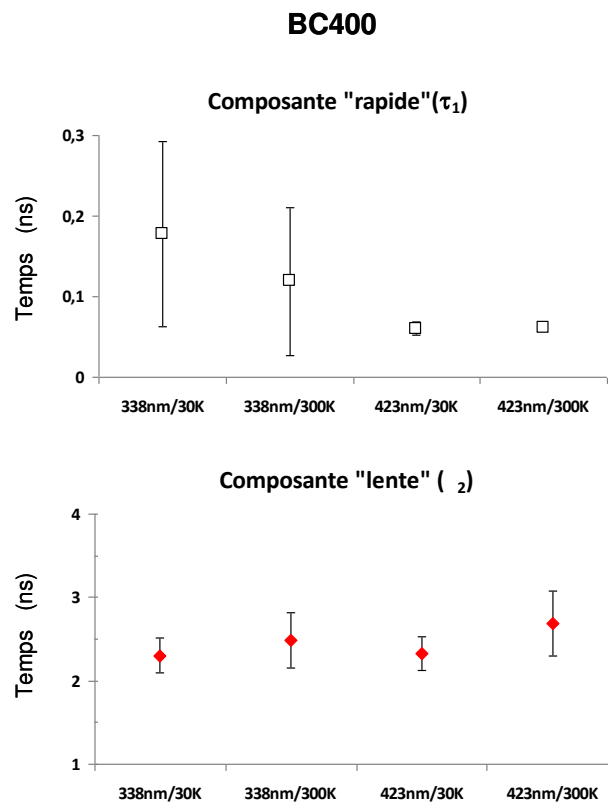


FIGURE 4-16- BC400, Distribution MEM des deux composantes d'émissions à 388 nm et 422 nm à température ambiante

Les mesures en temps vont permettre de compléter l'étude de l'évolution du spectre d'énergie avec la fluence initiée au paragraphe précédent. On peut alors reprendre en grande partie, pour le compléter, le canevas de l'analyse faite antérieurement sur le BC400 avec SPORT [62].

La figure 4-17 montre l'évolution des constantes de temps en fonction de la fluence. Il est possible d'ajuster une loi de Stern-Volmer sur la composante nanoseconde de l'émission à 423 nm et sur la même composante à 338 nm, bien que le résultat soit davantage discutable dans ce cas aux vues des incertitudes importantes sur ces mesures. On obtient alors les sections efficaces du mode dynamique (collision entre luminophores et atomes ou molécules) :

$$\sigma_d(423\text{nm}) = 1,05 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^{-2} \quad \text{et} \quad \sigma_d(338\text{nm}) = 1,05 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^{-2}$$

Dans les mêmes conditions, pour un faisceau d'Argon à 27 MeV, la valeur obtenue dans le précédent travail était de $8,2 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^{-2}$ [62]

Les composantes subnanosecondes à 423 nm et à 338 nm ont pour leur part des valeurs de sections efficaces très faibles et négatives. Etant donné les barres d'erreurs présentes, on peut émettre l'hypothèse que le rapport des temps de décroissance est constant, ce qui signifie, d'après Stern-Volmer, que la section efficace d'extinction dynamique est très faible, et par conséquent que l'extinction de cette émission serait essentiellement statique. (Formation d'un complexe stable entre le luminophore et une molécule de son voisinage).

Avec les précautions qui conviennent dans l'usage de l'intensité de luminescence (discutées au paragraphe précédent), on peut représenter l'évolution de l'intensité avec la fluence. Sans surprise, puisqu'il s'agit sensiblement des mêmes données, on retrouve l'extinction plus rapide de la bande à 423 nm attribuée au POPOP. On peut alors tester le modèle décrivant l'extinction statique et dynamique [84], utilisé dans le précédent travail et rappelé au premier chapitre. La figure 4-18 Bas, montre cependant un accord assez médiocre de l'ajustement avec les données. En revanche, la figure 4-18-Haut nous permet d'évaluer la valeur de fluence pour laquelle l'intensité de luminescence diminue de moitié $\Phi_{1/2}$.

Pour le faisceau de ^{20}Ne à 14 MeV employé, on peut alors compléter le diagramme proposé dans Gardés et al. [62], que l'on a reproduit en figure **4-19**. Ce diagramme met assez clairement en évidence la corrélation existante entre la fluence à mi-extinction et le pouvoir d'arrêt électronique du faisceau utilisé. La relation empirique qui relie ces différents points de mesure est du type :

$$\Phi_{1/2} = k \cdot S_e^\alpha$$

k étant une constante de proportionnalité quelconque.

Avec $\alpha = -1,6$ dans ce travail. (-1,7 dans le précédent [62])

Cette corrélation tend à confirmer que le scintillateur se dégrade d'autant plus vite que l'ion est lourd et/ou que le faisceau est rapide.

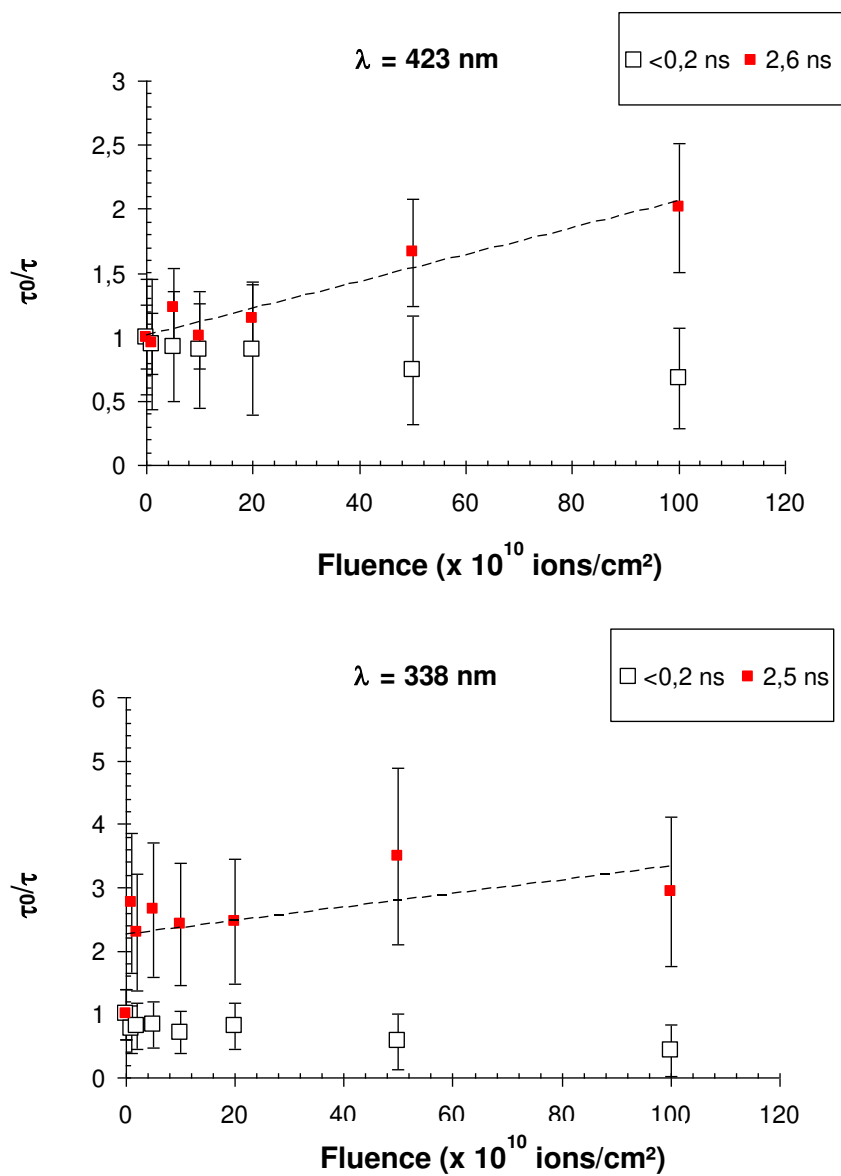


FIGURE-4-17- BC400 : évolution des constantes de temps en fonction de la fluence

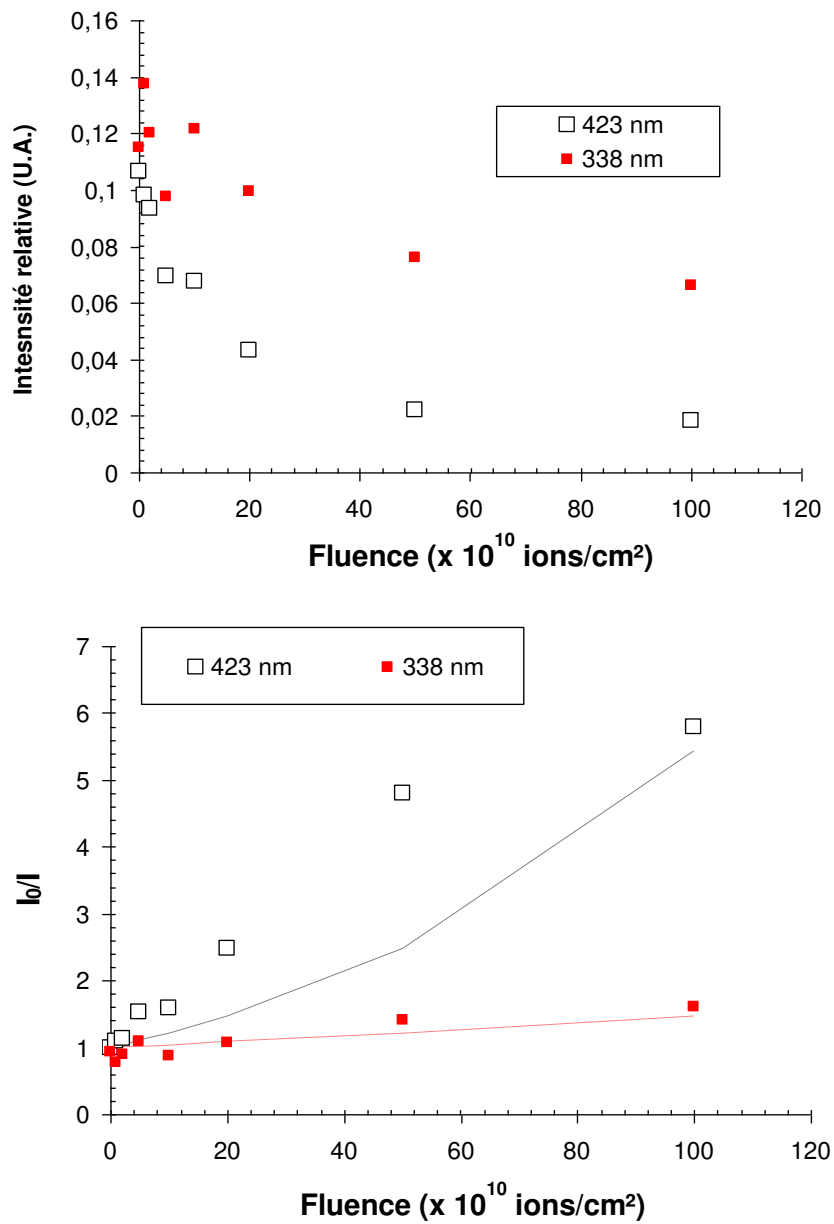


FIGURE-4-18- Haut : Diminution de la luminescence avec la fluence. Bas : Ajustement à l'expression 1-16, page 37 décrite par B. Valeur [84] et utilisée dans le précédent travail sur SPORT

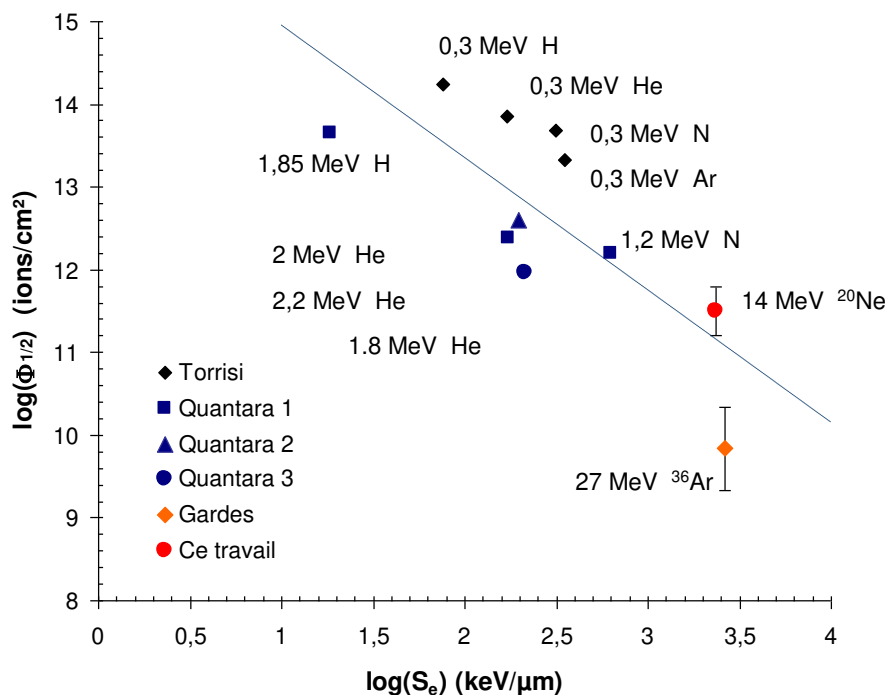


FIGURE-4-19- Evolution de la fluence à mi-émission en fonction du pouvoir d'arrêt électronique du faisceau références :Torrissi [160], Quantara 1 [88],Quantara 2 [159],Quantara 3 [161],Gardés [62]

4-3 Discussion et perspectives

Dans les perspectives et l'évolution de ce travail, il convient de séparer les aspects techniques liés à l'instrument et les résultats obtenus.

4-3-1- Commentaires sur les résultats

Pour SrTiO_3 , les figures 4-1 mettent en évidence une grande similarité entre les spectres de luminescence dûs aux excitations laser d'une part et aux ions lourds d'autre part. La densité d'excitation importante causée par les ions lourds ne semble pas faire apparaître de nouvelles émissions et donc de nouvelles bandes dans le spectre. On pourrait souhaiter avoir pour chaque enregistrement un spectre de luminescence, non résolu en temps, mais un peu mieux résolu en énergie que celui dont nous disposons. Actuellement, le pas d'échantillonnage du spectre est de 17 nm, ce qui en toute rigueur interdit l'accès à toute manifestation dont la largeur en longueur d'onde est inférieure à 34 nm.

La résolution en temps et en particulier l'existence de deux composantes de décroissance, fournit un autre moyen de comparaison. En photoluminescence, et pour l'émission à 422 nm

(2,9 eV), Y. Kanemitsu et ses collaborateurs [83] font état d'émissions subnanosecondes liées aux fortes densités de porteurs de charges. Ils constatent en effet des similitudes entre un signal de luminescence de titanate de strontium dopés (La ou Nb), donc riche en électrons, et un signal de luminescence de titanate de strontium non dopé mais fortement excité. Ils montrent également que la valeur de la constante de temps « lente » est directement liée à l'énergie d'excitation : seule et stable jusqu'à une densité d'excitation de 3 mJ/cm², elle décroît ensuite et s'accompagne de l'apparition de la composante « rapide ». Ils proposent ensuite un modèle dans lequel la dynamique de cette émission est gouvernée par les recombinaisons Auger. Ils montrent aussi que la constante « lente » décroît lorsque la température diminue [78]. En ce qui concerne l'émission à 388 nm (ou 3,2 eV), ils montrent qu'elle correspond à une transition interbande [78] et que cette émission dépend également fortement de la densité d'excitation.

De son côté K. Kimura [53-58], travaillant sur des semi-conducteurs à grands gap, isolants ou oxydes²⁷, a pu mettre en évidence par des mesures résolues en temps de luminescence induite par ions lourds rapides, une décroissance de la luminescence en deux composantes « lente » de l'ordre de quelques ns et une « rapide » dont la constante de temps est proche ou inférieure à 100 ps. Il prétend dans un premier temps que cette émission est dissociée des recombinaisons Auger, affirmation qu'il abandonne cependant très tôt et qui n'apparaît plus par la suite. Dans une série d'articles qui s'étalent sur une dizaine d'années, il s'attache en revanche à détailler et caractériser davantage cette émission subnanoseconde en énergie, en température et en densité d'excitation. Il décrit alors cette composante « rapide » comme étant à bande large et dont le spectre est légèrement différent du spectre de la composante « lente ». En irradiant avec des ions de masses différentes, il met en évidence la dépendance en TEL²⁸, donc en densité d'excitation, de la composante rapide. Il montre aussi que sur tous les composés étudiés, la constante « lente » décroît lorsque la température décroît tandis que la composante « rapide » n'est pas affectée. Il attribue l'origine de cette émission à la création d'un plasma électrons-trous au sein de la trace dans les premières phases de l'interaction entre l'ion et le matériau.

Ces deux descriptions de photoluminescence du SrTiO₃ et de la luminescence résolue en temps de semi-conducteurs à grands gap, isolants ou oxydes présentent de nombreux points communs, que l'on retrouve également dans ce travail : la présence d'une décroissance à deux composantes dont l'une « rapide » subnanoseconde, ou leur dépendance en température. A partir de ce constat il est tentant de se poser la question d'une possible convergence entre ces descriptions. Ceci sort du cadre de ce travail mais dessine les contours d'une suite possible. Nous avons déjà installé un laser picoseconde sur le dispositif pour en mesurer la réponse impulsionnelle de la voie « photon ». Nous avons donc la possibilité d'étudier sur le même dispositif le signal de luminescence dû à l'irradiation aux ions lourds ou aux photons.

²⁷ LiF, NaF, NaCl, KCl, KBr, KI, RbI, CsCl, CsBr, CsI, Al₂O₃, MgO [ref kimura 2001]

²⁸ TEL, transfert d'énergie linéique est défini comme l'intégrale du pouvoir d'arrêt électronique divisé par le parcours projeté (range).

En premier lieu, il apparaît clairement que la résolution temporelle est ici d'un très grand secours et que l'on peut s'intéresser davantage à la composante rapide de l'expression de la décroissance. Il faut donc maintenant étudier systématiquement le spectre, et non seulement les pics du spectre comme nous l'avons fait ici, afin d'observer si le spectre de la composante rapide est ou non différent de la composante lente. C'est en effet un des points de différence de description entre le travail de Kimura et celui de Kanemitsu : s'agit-il de l'expression de la dynamique d'une seule et même émission ou s'agit-il d'une autre émission comme semble le suggérer Kimura ? Du côté de la photoluminescence, on doit également tenter de retrouver et caractériser cette composante rapide.

Le second point important concerne la dépendance à la densité d'excitation. Du point de vue des ions, il semble important de poursuivre les expériences en utilisant des ions de masses différentes (Ne, Ar, Kr, Xe) et ainsi d'établir la relation entre valeur des constantes de temps et pouvoir d'arrêt. Tant que la détection des ions le permet, on peut également dégrader l'énergie d'un même faisceau afin de se rapprocher des densités d'énergie laser.

De la même manière en ce qui concerne, le BC400, la figure 4.19 suggère une relation forte entre $\Phi_{1/2}$, la fluence à mi-extinction et le TEL. C'est une relation que l'on conçoit assez bien de façon intuitive, mais qui manque encore de précision. Etant donnée l'importance pratique que revêt l'utilisation des scintillateurs plastiques dans des applications de dosimétrie, en particulier dans le cadre des études en radiobiologie ou traitement en radiothérapie, il semble important de poursuivre et compléter ce travail par des mesures répétées, en faisant varier le pouvoir d'arrêt. Ce travail peut être réalisé en prenant davantage de soin dans l'évaluation du TEL. En effet, dans les expériences menées ici, le faisceau est arrêté dans l'échantillon d'une épaisseur suffisante (les échantillons de BC400 ont une épaisseur de 2 mm environ). La mesure intègre donc les grandes variations de pouvoir d'arrêt que connaît le faisceau tout le long de son parcours. Dans les expériences suivantes, afin de remédier à ce problème, on peut envisager pour chaque faisceau d'ions de réaliser les mesures à deux énergies différentes, mais proches, (en interposant une feuille sur le trajet du faisceau faisant office de dégradeur d'énergie). De cette manière la soustraction des deux signaux de luminescence donne accès à la mesure équivalente entre les deux énergies. Ces énergies peuvent d'ailleurs être précisément mesurées avec une petite chambre d'ionisation développée pour la ligne IRRSUD²⁹.

Cette opération s'avère nécessaire car on peut difficilement affiner l'échantillon par des processus chimiques, voire mécaniques, sans risquer d'altérer ses propriétés (En particulier il faut veiller à ne pas modifier la distribution initiale des fluorophores dans la matrice PVT)

Comme dans le cas du SrTiO₃, pour obtenir différents pouvoirs d'arrêt, il est nécessaire de réaliser plusieurs expériences avec des ions de masses différentes.

²⁹ Petite chambre d'isobutane possédant une fenêtre de Si₃N₄ de 80nm d'épaisseur, qui affecte très peu le faisceau d'IRRSUD.

Ce travail a montré l'existence d'une décroissance à deux composantes, une composante lente (quelques ns) et une composante rapide dont la valeur est comme dans le cas du SrTiO₃, inférieure à 0,5 ns. De nombreuses études sur les scintillateurs plastiques rapportent une décroissance en plusieurs exponentielles [162], souvent à deux composantes. Elles font cependant rarement état d'une composante subnanoseconde. Dans un travail sur la caractérisation des temps de décroissance de luminescence des scintillateurs PPO³⁰, Hamel [163] décrit une décroissance à deux exponentielles dont le rapport des temps caractéristiques dépend de la concentration en fluorophore. Ainsi, pour une concentration à 0.05%, il obtient des temps caractéristiques de 0,56 ns et 2 ns. Ici aussi, on peut se poser la question de savoir si cette composante rapide n'est que la traduction d'une dynamique commune avec la composante lente ou si elle dispose d'un spectre propre correspondant à une émission particulière. Ici aussi il convient donc de commencer par un traitement systématique des spectres déjà à notre disposition. Ces résultats se répercutent directement sur la caractérisation des mécanismes d'extinction de la luminescence dans le BC400. En effet, les mesures réalisées dans ce travail ne sont pas entièrement satisfaisantes. Les mesures de l'évolution du temps caractéristique en fonction de la fluence, présentées en figure 4-17, montrent des constantes dynamiques faibles ou nulles avec des comportements différents entre composante rapide et lente. Mais ces résultats ne sont pas entièrement confirmés par l'évaluation des constantes statiques (voir figure 4-18). Il est vrai que l'on ne dispose pas des valeurs d'incertitudes pour les intensités de luminescence, ce qui est un manque technique qu'il nous faut palier pour l'avenir.

4-3-2- Evolution de l'instrument

Les expériences à venir exigent cependant quelques évolutions du dispositif. La première d'entre elles concerne les détecteurs d'ions dont il convient d'améliorer les performances en diminuant le temps de détection. Pour cela il suffit a priori, c'est-à-dire comme le montre notre modèle très simple développé au chapitre 3, d'augmenter la tension de collection des ions entre la feuille et les gallettes. On peut d'ailleurs remarquer que K. Kimura [55] et ses collaborateurs utilisent le même type de détecteur avec une tension collectrice de 5 kV (contre quelques centaines de volts dans notre cas). Cette modification simple en apparence, nécessite toutefois de repenser entièrement la structure de notre détecteur.

La seconde modification importante concerne l'enregistrement de la fluence. Une première modification a été réalisée en mesurant en parallèle d'un enregistrement classique la valeur du flux à chaque seconde. Il faudrait maintenant intégrer ces mesures au système d'acquisition afin d'être en mesure de proposer une mesure, au moins relative, de l'efficacité de luminescence. Par ailleurs un enregistrement du temps absolu de chaque évènement (du type « time stamp ») donnera également une très grande souplesse dans le traitement des fichiers d'acquisition.

³⁰ PPO : 2,5 Diphenyloxazole

L'écriture des programmes de déconvolution, le MEM en particulier, est à optimiser afin de diminuer le temps de calcul, de façon à pouvoir augmenter le nombre de points à traiter, et donc augmenter la résolution.

Enfin, nous avons présenté ici deux applications possibles de la résolution en temps du signal de luminescence. Dans ce travail, il s'agissait principalement de caractériser des modes de décroissances a priori inconnus. Il est alors naturel de travailler sur des méthodes d'obtention de ces informations, et donc focaliser en grande partie ce travail sur les méthodes de déconvolution. Il existe cependant une autre manière d'utiliser la résolution en temps, qui consiste à utiliser le dispositif en analyse. Dans ce cas, les constantes de décroissance sont connues et on souhaite être capable de les détecter avec le moins de coups possibles. Pour cela un travail de simulation a déjà été initié consistant à optimiser les méthodes pour une détection la plus rapide, la question étant : de combien d'évènements avons-nous besoin pour détecter une composante avec une incertitude donnée.

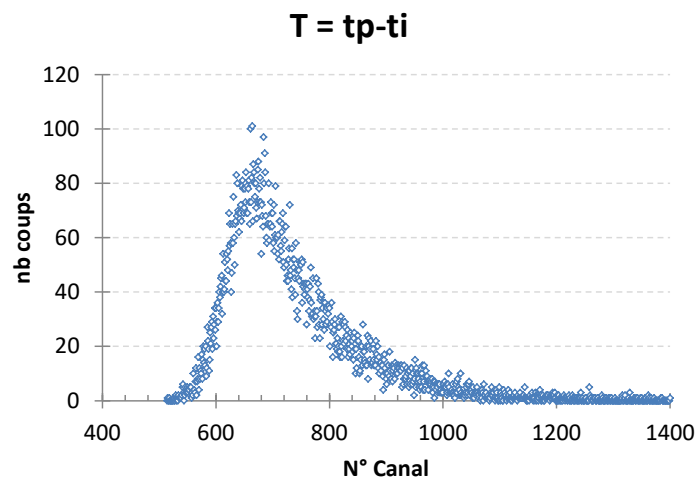


FIGURE 4-20- Simulation (par tirage aléatoire type Monte Carlo) de l'ensemble du dispositif (en cours). L'objectif final est de pouvoir plus rapidement paramétrer le dispositif et évaluer le nombre minimal d'évènements nécessaire pour une identification d'une bande d'émission.

**Tableau des valeurs correspondants aux résultats présentés sur les figures
4-11 à 4-14**

SrTiO₃

Identification directe

30K 388 nm				
			V coeff	R2 model
modèle 1 exp	τ_1	0,833	6,25E-06	1,10E-04
modèle 2 exp	τ_1	0,488	1,18E-05	2,04E-05
	τ_2	2,674	4,58E-05	
300K 388 nm				
			V coeff	R2 model
modèle 1 exp	τ_1	2,532	0,00021727	4,20E-04
modèle 2 exp	τ_1	0,391	0,01481628	3,60E-04
	τ_2	3,195	0,0008911	
30K 422 nm				
			V coeff	R2 model
modèle 1 exp	τ_1	0,935	3,14E-06	4,00E-04
300K 422 nm				
			V coeff	R2 model
modèle 1 exp	τ_1	1,786	4,24E-06	4,30E-04

SrTiO₃

Méthode des Moindres Carrés

Profil gaussien

	30K 388 nm	300K 388 nm	30K 422 nm	300K 422 nm
a0	1,075	0,132	0,786	0,002
τ_1	0,257	0,037	0,304	0,004
a2	0,064	0,007	0,067	0,004
τ_2	2,104	0,136	4,184	0,489
R2	7,03E-05	3,10E-04	4,28E-05	2,36E-04

Profil

expérimental

	30K 388 nm	300K 388 nm	30K 422 nm	300K 422 nm
a0	0,984	0,042	1,085	0,192
τ_1	0,295	0,012	0,249	0,046
a2	0,053	0,001	0,106	0,013
τ_2	2,417	0,104	3,810	0,331
R2	1,08E-04	5,82E-04	3,73E-05	5,36E-04

SrTiO₃

Méthode de l'Entropie Maximum

Profil gaussien

	30K 388 nm	300K 388 nm	30K 422 nm	300K 422 nm
a0	0,987	0,955	0,987	0,960
τ_1	0,114 0,042	0,169 0,065	0,310 0,106	0,138 0,050
a2	0,013	0,045	0,013	0,040
τ_2	2,370 0,300	3,730 0,458	3,030 0,444	3,630 0,322
R2	3,84E-05	7,20E-05	4,40E-05	6,40E-05

Profil

expérimental

	30K 388 nm	300K 388 nm	30K 422 nm	300K 422 nm
a0	0,991	0,958	0,995	0,960
τ_1	0,069 0,024	0,168 0,070	0,108 0,040	0,095 0,036
a2	0,009	0,042	0,005	0,040
τ_2	2,610 0,223	3,780 0,500	3,230 0,395	3,480 0,711
R2	2,52E-05	8,80E-05	4,00E-05	4,00E-05

BC400

Identification directe

30K 338 nm				
			V coeff	R2 model
modèle 1 exp	τ_1	1,517	1,58E-06	
modèle 2 exp	τ_1	0,943	9,43E-07	
	τ_2	3,774	3,25E-06	
30K 423 nm				
			V coeff	R2 model
modèle 1 exp	τ_1	2,387	1,4468E-07	
modèle 2 exp	τ_1			
	τ_2			
300K 338 nm				
			V coeff	R2 model
modèle 1 exp	τ_1	1,626	1,09E-06	
modèle 2 exp	τ_1	1,209	2,00E-06	
	τ_2	4,926	2,65E-05	
300K 423 nm				
			V coeff	R2 model
modèle 1 exp	τ_1	2,653	1,6042E-07	
modèle 2 exp	τ_1	232,558	0,6381828	
	τ_2	2,506	8,7939E-07	

BC400

Méthode des Moindres Carrés

Profil gaussien

	30K 338 nm		30K 423 nm		300K 338 nm		300K 423 nm	
a0	0,824	0,105	0,729	0,464	1,060	0,417	1,462	
τ_1	0,313	0,047	2,375	0,051	0,222	0,083	2,735	
a2	0,112	0,016			0,108	0,033		
τ_2	2,474	0,169			2,687	0,210		
R2	5,02E-05		2,99E-04		9,95E-05		4,67E-05	

**Profil
expérimental**

	30K 338 nm		30K 423 nm		300K 338 nm		300K 423 nm	
a0	3,482	1,490	1,072		1,488	0,48	1,936	0,64
τ_1	0,195	0,052	2,344	0,000	2,702	0,023	2,683	0,075
a2	0,520	0,120						
τ_2	2,074	0,104						
R2	1,78E-04		2,51E-04		2,37E-04		3,71E-04	

BC400

Méthode de l'Entropie Maximum

Profil gaussien

	30K 338 nm		30K 423 nm		300K 338 nm		300K 423 nm	
a0	0,922		0,62		0,95		0,87	
τ_1	0,174	0,024	0,056	0,018	0,085	0,029	0,054	0,018
a2	0,078		0,37		0,04		0,13	
τ_2	1,987	0,117	2,37	0,224	1,99	0,197	2,71	0,204
a3					0,006			
τ_3					5,410	0,483		
R2	7,67E-05		1,67E-05		2,50E-05		5,36E-05	

Profil

expérimental

	30K 338 nm		30K 423 nm		300K 338 nm		300K 423 nm	
a0	0,973		0,420		0,968		0,252	
τ_1	0,031	0,008	0,064	0,022	0,049	0,016	0,067	0,036
a2	0,027		0,580		0,032		0,748	
τ_2	2,690	0,180	2,240	0,264	2,600	0,284	2,647	0,304
R2	1,67E-04		3,00E-05		2,21E-04		6,07E-05	

CONCLUSION

La luminescence induite par faisceaux d'ions lourds rapides résolue en temps est une méthode très efficace pour traiter de différents aspects de l'irradiation de matériaux par ces mêmes faisceaux d'ions lourds, qu'il s'agisse de l'observation de la dynamique de la création de traces ou de défauts, ou bien encore de l'étude du vieillissement d'un matériau avec la fluence. On rappellera ici les grandes étapes de ce travail et les résultats qui en découlent.

D'un point de vue technique, le CIMAP dispose d'un équipement dont on peut énoncer les grandes caractéristiques et les performances. L'ensemble SPORT, permet la mesure simultanée d'un spectre de luminescence en longueur d'onde défini sur 16 voies, avec un pas de 17 nm et de l'enregistrement en temps sur chacune de ces voies sur une fenêtre maximale de 2 μ s avec une résolution de 100 ps par canal. Un mode de fonctionnement du TDC, non encore testé, permet a priori une résolution de 25 ps sur 8 voies. Les échantillons sont placés sur un doigt froid régulé en température permettant des mesures allant de la température ambiante jusqu'à 20K, le tout étant placé dans une chambre ultra vide dont la pression n'excède pas 10^{-8} mbar.

Dans ce travail, nous nous sommes particulièrement focalisés sur les mesures de temps. Celles-ci sont réalisées par une méthode de coïncidence entre un photon unique et un ion unique. La réponse temporelle de luminance de l'échantillon étudié est reconstruite de façon statistique événement par événement. Cette méthode présente l'avantage de présenter une grande immunité au bruit, qui se paye en retour par une durée d'acquisition longue, qui est augmentée par la nécessité de fonctionner avec un faisceau d'ions à faible flux afin de ne pas saturer l'acquisition et de limiter les fausses coïncidences (fausses ou non désirées).

Dans la gamme des durées de décroissances mesurées, de la nanoseconde à quelques dizaines de nanosecondes, la dispersion temporelle du dispositif et des détecteurs est cruciale. L'ensemble du système a donc été modélisé et chaque partie caractérisée. Il est ainsi apparu que l'élément limitant était le détecteur d'ions, dont la dispersion temporelle est de loin la plus importante avec une largeur à mi-hauteur de l'ordre de 2,4 ns. Une simulation très simple a permis d'identifier l'étape limitante comme étant la collecte des électrons depuis la feuille d'aluminium du détecteur vers les galettes de microcanaux. Cette même simulation permet d'envisager des solutions pour remédier à ce problème, ou pour le moins de limiter la dispersion du détecteur.

Dans le contexte présent, il est également apparu qu'il était nécessaire de déconvoluer les données récupérées pour une identification et une mesure convenable des temps de décroissance. L'analyse systématique des éléments de l'acquisition a permis de construire un profil instrumental, qui a pu être comparé à un profil gaussien standard. Par ailleurs deux méthodes de déconvolution ont été implémentées :

-
- une méthode très classique des moindres carrés qui présente l'avantage d'être très largement documentée, et de converger assez rapidement. Cette méthode requiert cependant une connaissance a priori de la réponse attendue.
 - Une méthode dite du maximum d'entropie dont la stratégie consiste à trouver le maximum d'entropie de l'expression à évaluer (la convolution dans notre cas), c'est-à-dire à trouver la réponse au problème la moins biaisée compte tenu des connaissances que l'on a du problème. Cette méthode est moins restrictive quant aux connaissances a priori de la réponse attendue. Ce qui permet de l'utiliser pour évaluer le nombre de composantes présentes dans une réponse, puis d'utiliser les moindres carrés pour confirmer. La méthode présente cependant l'inconvénient de converger lentement. Aussi une fois le bon fonctionnement du programme établi, il convient de s'attacher à l'optimisation du code.

Les méthodes ont été testées sur deux matériaux un semi conducteur à gap indirect, le titanate de strontium, et un scintillateur plastique, le BC400. Les tests ont montré qu'il était nécessaire d'envisager un mode d'enregistrement du flux du faisceau pendant l'irradiation. Le test des méthodes a montré qu'à défaut de toute autre information, le profil instrumental gaussien répondait convenablement au problème, au prix de quelques approximations

Du point de vue des matériaux testés, l'étude des spectres en énergie a permis de montrer pour le SrTiO₃ les similitudes existantes entre spectre de photoluminescence et spectre issu de l'irradiation par faisceau d'ion Ar à 27 MeV. Dans le cas du BC400, l'étude de l'évolution des spectres en fluence a permis de confirmer le rapide endommagement du scintillateur soumis à un faisceau d'ions lourds rapides.

L'étude en temps et en particulier la déconvolution des signaux a mis en évidence la présence d'une décroissance du signal de luminescence à deux exponentielles, c'est-à-dire à deux composantes de décroissance, une composante « lente », de l'ordre de la nanoseconde, et une composante « rapide », en dessous de 0,5 ns. La littérature concernant la luminescence du SrTiO₃ fait état de l'existence de cette composante rapide, en ionoluminescence sur d'autres composés, ainsi qu'en photoluminescence. On constate également des similitudes de comportement de ces deux composantes en excitation laser ou ion lourds. On voit ainsi que le dispositif SPORT permet de tester un même composé dans les mêmes conditions soit en photoluminescence, soit par irradiation aux ions lourds.

Dans le cas du BC400, l'évolution des constantes de décroissance en fonction de la fluence permet d'obtenir des informations intéressantes sur les mécanismes d'extinction de la luminescence des fluorophores, même si le comportement des composantes lentes et rapides reste encore à élucider.

La confrontation directe des résultats obtenus à la littérature existante nourrit la réflexion et met à jour de nouvelles questions, des idées d'expériences et de nouveaux projets qui marquent définitivement le lancement d'un instrument promis à un brillant avenir.

ANNEXE 1 : Définitions pratiques : Convolution, corrélation, somme et différence de variables aléatoires

On rappelle ici quelques définitions utilisées dans le développement de ce travail. On se place dans le cadre de variables discrètes représentant des séries expérimentales réelles.

- La convolution z d'une série x de N_x points avec une série y de N_y points s'écrit :

$$z(k) = \sum_{i=0}^{M-1} x(i).y(k-i) = \sum_{i=0}^{M-1} y(i).x(k-i)$$

La série z est composée de $N_z = N_x + N_y - 1$ points au minimum. Le nombre de termes de la somme M est généralement pris égal à N_z , mais on peut constater qu'en toute rigueur $M = \min(N_x, N_y)$.

- De la même manière, la corrélation C_{xy} de x et y s'écrit :

$$C_{xy}(k) = \frac{1}{M} \sum_{i=0}^{M-1} x(i).y(k+i)$$

- Somme et différence de variables aléatoires : X et Y sont deux v.a. indépendantes de lois x et y alors :

- La loi z de $X + Y$ s'écrit :

$$P(X + Y = k) = \sum_{i=0}^{n-1} P(X = i).P(Y = k + i)$$

soit :
$$z(k) = \sum_{i=0}^{n-1} x(i).y(k-i) = (x * y)(k)$$

- La loi w de $X - Y$ s'écrit :

$$P(X - Y = k) = \sum_{i=0}^{n-1} P(X = i).P(Y = k + i)$$

Ou encore :

$$w(k) = \sum_{i=0}^{n-1} x(i).y(k+i)$$

Ce que l'on peut rapprocher de la fonction de corrélation C_{xy} :

$$C_{xy}(k) = \frac{1}{M} \sum_{i=0}^{M-1} x(i).y(i+k)$$

Cette situation correspond au calcul des spectres soustraits. Elle est bien évidemment applicable également aux spectres de différence :

Supposons en effet que T_1 soit la variable aléatoire qui traduise le temps d'arrivée d'un hit dans une période HF et T_2 la variable aléatoire correspondant au temps d'arrivée dans la

période suivante. T_1 et T_2 sont indépendantes et suivent la même loi g définie sur $[0 ; THF]$.
La loi y de $T_2 - T_1$, de s'écrit donc :

$$P(T_2 - T_1 = k) = \sum_{i=0}^{n-1} P(T_1 = i) \cdot P(T_2 = k + i)$$

Ou encore :

$$y(k) = \sum_{i=0}^{n-1} g(i) \cdot g(k + i)$$

Ce que l'on peut rapprocher de la fonction d'autocorrélation C_{xx} d'un signal x :

$$C_{xx}(j) = \frac{1}{N} \sum_{i=0}^{n-1} x(i) \cdot x(i + j)$$

ANNEXE 2 : Détails du calcul de la méthode MMC

On rappelle que dans la méthode MMC, les paramètres de la courbe déconvoluée sont obtenus en ajustant les données expérimentales $I(t_i)$ aux données calculées $Y(t_i)$, issues de la convolution du profil instrumental $P_0(t_i)$ avec un modèle physique $G(t_i)$, dont la forme est connue a priori. On a donc :

$$Y(t_i) = (P_0 * G)(t_i)$$

Avec :
$$G(t) = a_1 e^{-t/a_2} + a_3 e^{-t/a_4} + \dots$$

On choisit généralement le χ^2 comme critère d'évaluation de l'ajustement :

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(I(t_i) - Y(t_i))^2}{I(t_i)}$$

Et l'optimisation des paramètres a_k se fait par minimisation du χ^2 qui mène au système d'équations :

$$\frac{\partial \chi^2}{\partial a_k} = 0$$

Dans la pratique, la résolution fait appel à une méthode itérative, de type méthode de Gauss-Newton (Nocedal, [149]).

Pour cela, on réalise un développement en série de Taylor au premier ordre de $Y(t)$, de telle sorte que :

$$Y(t_i) = Y^0(t_i) + \sum_{j=1}^l \left(\frac{\partial Y^0(t_i)}{\partial a_j} \right) \delta a_j + o(\delta a_j)$$

L'expression du χ^2 devient alors:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \left\{ \frac{(I(t_i) - Y^0(t_i))^2}{I(t_i)} - 2 \frac{I(t_i) - Y^0(t_i)}{I(t_i)} \sum_{j=1}^l \left(\frac{\partial Y^0(t_i)}{\partial a_j} \right) \delta a_j + \frac{1}{I(t_i)} \left(\sum_{j=1}^l \left(\frac{\partial Y^0(t_i)}{\partial a_j} \right) \delta a_j \right)^2 \right\}$$

En notant $D_i = I(t_i) - Y_0(t_i)$ et $I_i = I(t_i)$, on peut réécrire la relation précédente :

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \left\{ \underbrace{-2 \frac{D_i}{I_i} \frac{\partial}{\partial a_k} \left(\sum_{j=1}^l \left(\frac{\partial Y_i^0}{\partial a_j} \right) \delta a_j \right)}_{-A_k} + \underbrace{\frac{1}{I_i} \frac{\partial}{\partial a_k} \left(\left(\sum_{j=1}^l \left(\frac{\partial Y_i^0}{\partial a_j} \right) \delta a_j \right)^2 \right)}_{B_k} \right\}$$

En regroupant cette expression en deux termes A_k et B_k on obtient :

$$A_k = \sum_{i=1}^n \left\{ 2 \frac{D_i}{I_i} \frac{\partial}{\partial a_k} \left(\sum_{j=1}^l \left(\frac{\partial Y_i^0}{\partial a_j} \right) \delta a_j \right) \right\}$$

$$A_k = 2 \sum_{i=1}^n \frac{D_i}{I_i} \left(\sum_{j=1}^l \left(\frac{\partial Y_i^0}{\partial a_j} \right) \left(\frac{\partial \delta a_j}{\partial a_k} \right) \right)$$

$$A_k = 2 \sum_{i=1}^n \frac{D_i}{I_i} \left(\frac{\partial Y_i^0}{\partial a_k} \right)$$

Et de même :

$$B_k = \sum_{i=1}^n \left\{ \frac{1}{I_i} \frac{\partial}{\partial a_k} \left(\left(\sum_{j=1}^l \left(\frac{\partial Y_i^0}{\partial a_j} \right) \delta a_j \right)^2 \right) \right\}$$

$$B_k = 2 \sum_{i=1}^n \left\{ \frac{1}{I_i} \left(\frac{\partial Y_i^0}{\partial a_k} \right) \sum_{j=1}^l \left(\frac{\partial Y_i^0}{\partial a_j} \right) \delta a_j \right\}$$

$$B_k = 2 \sum_{i=1}^n \left\{ \sum_{j=1}^l \frac{1}{I_i} \left(\frac{\partial Y_i^0}{\partial a_k} \right) \left(\frac{\partial Y_i^0}{\partial a_j} \right) \delta a_j \right\}$$

$$B_k = 2 \sum_{j=1}^l \delta a_j \left(\sum_{i=1}^n \frac{1}{I_i} \left(\frac{\partial Y_i^0}{\partial a_k} \right) \left(\frac{\partial Y_i^0}{\partial a_j} \right) \right)$$

En notant $B_{jk} = \sum_{i=1}^n \frac{1}{I_i} \left(\frac{\partial Y_i^0}{\partial a_k} \right) \left(\frac{\partial Y_i^0}{\partial a_j} \right)$

la relation $\frac{\partial \chi^2}{\partial a_k} = 0$ même à $-A_k + \sum_{j=1}^l \delta a_j B_{jk} = 0$

On retrouve alors la relation matricielle **3.49** :

$$A_k = \sum_{j=1}^l \delta a_j B_{jk}$$

ANNEXE 3 : MEM : calcul des éléments de la matrice Hessienne

Une fois établie la fonction de Lagrange :

$$L(\alpha_k, \lambda) = -S(\alpha_k) + \lambda(\chi^2 - 1)$$

l'objectif de la méthode du maximum d'entropie consiste à minimiser le lagrangien :

$$F = \nabla L = 0$$

ce qui mène aux relations suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} F_k = \frac{\partial L}{\partial \alpha_k} = \frac{\partial}{\partial \alpha_k} \left(\sum_{i=1}^N \alpha_k \cdot \ln(\alpha_k) \right) + \lambda \frac{\partial \chi^2}{\partial \alpha_k} = 0 \\ F_{N+1} = \frac{\partial L}{\partial \lambda} = \chi^2 - 1 = 0 \end{array} \right.$$

que l'on peut expliciter davantage en calculant la dérivée du χ^2 :

$$\frac{\partial \chi^2}{\partial \alpha_k} = \frac{1}{M} \frac{\partial}{\partial \alpha_k} \left(\sum_{m=1}^M \frac{(d_m - e_m)^2}{\sigma_m^2} \right)$$

$$\frac{\partial \chi^2}{\partial \alpha_k} = \frac{-2}{M} \sum_{m=1}^M \left(\frac{\partial e_m}{\partial \alpha_k} \right) \frac{(d_m - e_m)}{\sigma_m^2}$$

et

$$\frac{\partial e_m}{\partial \alpha_k} = \frac{\partial}{\partial \alpha_k} \sum_{j=1}^N C_{mj} \alpha_j = C_{mk}$$

de sorte que :

$$\frac{\partial \chi^2}{\partial \alpha_k} = \frac{-2}{M} \sum_{m=1}^M C_{mk} \frac{(d_m - e_m)}{\sigma_m^2}$$

Et finalement :

$$\left\{ \begin{array}{l} F_k = 1 + \ln(\alpha_k) - \frac{2\lambda}{M} \sum_{m=1}^M C_{mk} \frac{(d_m - e_m)}{\sigma_m^2} \\ F_{N+1} = \chi^2 - 1 \end{array} \right.$$

L'algorithme de Newton-Raphson permet de manière efficace d'évaluer les racines de F. Il impose cependant le calcul des dérivées partielles secondes de L, c'est-à-dire la matrice Hessienne de dimension (n+1, n+1) :

$$H_{ij}(L) = \frac{\partial^2 L}{\partial x_i \partial x_j} \quad (x_{i,j} = \alpha_1, \dots, \alpha_n, \lambda)$$

La matrice est symétrique, ses coefficients sont calculés à partir du gradient F

$$\frac{\partial F_k}{\partial \alpha_j} = \frac{\delta_{jk}}{\alpha_j} - \frac{2\lambda}{M} \sum_{m=1}^M C_{mk} \frac{\partial}{\partial \alpha_j} \left(\frac{(d_m - e_m)}{\sigma_m^2} \right) \quad \text{pour } k, j \in [1; n]$$

Soit :

$$H_{jk} = H_{kj} = \frac{\delta_{jk}}{\alpha_j} + \frac{2\lambda}{M} \sum_{m=1}^M \frac{C_{mk} C_{mj}}{\sigma_m^2} \quad k, j \in [1; n]$$

De même :

$$H_{n+1,j} = H_{j,n+1} = -\frac{2}{M} \sum_{m=1}^M C_{mj} \frac{(d_m - e_m)}{\sigma_m^2}$$

$$H_{n+1,n+1} = 0$$

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Balanzat E., Bouffard S., “Basic phenomena of the particle-matter interaction”, Material under Irradiation, Solid State Phenomena Volumes 30&31, Ed. A. Dunlop, F. Rullier-Albenque, C. Jaouen, C. Templier and J. Davenas, Trans Tech Publications, 1993
- [2] L’Hoir A., “Processus de création de défauts sous irradiation”, Comprendre les irradiations, Ecole CNRS La Londe les Maures, 24-30 mai 2000
- [3] Sigmund P., “Stopping of Heavy Ions, a theoretical approach”, Springer (2004)
- [4] Bohr N., “The penetration of atomic particles through matter”, Mat. Fis. Medd. Dan. Vid. Selsk. 18,8,1-144 (1948)
- [5] Thomas, L. H., "The calculation of atomic fields". Proc. Cambridge Phil. Soc. **23** (5): 542–548(1927).
- [6] Fermi, E., “Un metodo statistico per la determinazione di alcune priorieta dell’atome”, Rend. Accad. Naz. Lincei 6 (1927), 602-607.
- [7] Lieb, E. H., “Thomas-Fermi and related theories of atoms and molecules”, Rev. Mod. Phys. 53(1981),603-641. Errata 54 (1982), 311.
- [8] Firsov O. B., “A qualitative interpretation of the mean electron excitation energy I atomic collisions”, Zh. Eksp. Toer. Fiz. 36, 1517-1523, [English traduction of: Soviet Physics JETP 9 (1959) 1076-1080]
- [9] Lindhard J., Scharff M., Schiøtt H.E., “Range Concepts and heavy ion Ranges”, Danske Videnskabernes Selscab Matematisk-fysiske Meddelelser 33, no. 14 (1963)
- [10] Biersack J.P., Zeitschrift für Physik 211, p 495-501 (1968)
- [11] J. D. Garcia, Phys. Rev. A, 1, 280 (1970) ; ibid.,1 1402 (1970).
- [12] E. Merzbacher and H. Lewis, "Handbuch der Physik," Vol. 34, ed. by S. Flugge, Springer, Berlin, (1958), p. 166.
- [13] Bethe H., “Zur Theorie des Durchgangs schneller Korpuscularstrahlen durch Materie”, Annalen der Physik, 5, 324-400 (1930)
- [14] Barkas W.H., “NuclearResearchEmulsions”, AcademicPress,NewYork,1963.
- [15] Ziegler J., ‘SRIM :<http://www.srim.org>’, 2008
- [16] Helmut P., “Comparing experimental stopping power data for positive ions with stopping tables using statistical analysis”, Nucl. Inst. Meth. B, 273, 15-17 (2012)
- [17] Helmut P., “A critical overview of recent stopping power programs for positive ions in solid elements”. Nucl. Inst. Meth. B., 312, 110-17, 2013
- [18] Hilsch R., Pohl R.W., Z. Phys. 48 (1928) 384
- [19] Frenkel J., Phys. Rev. 37 (1931) 17,1276
- [20] Knox R.S. in : F. Seitz, D. Turnbull (Eds), “Theory of Excitons”, Solid State Physics, Vol. 5, Academic Press, New York, 1963
- [21] Grygiel C. et al., “Online in situ x-ray diffraction setup for structural modification studies during swift heavy ion irradiation.”, Rev Sci Instrum. 2012 Jan;83(1):013902. doi: 10.1063/1.3680106.
- [22] Weber, W.J. et al. “Synergy of elastic and inelastic energy loss on ion track formation in SrTiO3”. Sci. Rep. 5, 7726; DOI:10.1038/srep07726 (2015).
- [23] Stoneham A.M., Itoh N., “Materials modification by electronic excitation”, Applied Surface Science 168 (2000) 186-193

- [24] Itoh N., et al, *J. Phys. : Condens. Matter*, 21, 474205 (2009)
- [25] Aumayr F., Winter HP., “Inelastic interactions of slow ions and atoms with surfaces”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 233 (2005) 111–124
- [26] Schwartz K., Trautmann C., Neumann R., “Electronic excitation and heavy-ion-induced processes in ionic crystals”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 209 (2003) 73-84.
- [27] Fleischer R.L., Price P.B., Walker R.M., Hubbard E.L., “Criterion for Registration in Dielectric Track Detectors”, *Physical Review*, 156 (1967) 353
- [28] Schiwietz G., Czernski K., Roth M., Staufenbiel F., Grande P.L., *Nuclear Instruments and Methods Phys. Res. B* 225,4 (2004)
- [29] Seitz F., Koehler J.S., “Displacement of Atoms During Irradiation”, *Solid State Physics*, vol. 2, Academic Press, New York, p. 305 (1956)
- [30] Dufour C., Audouard A., Beuneu F., Dural J., Girard J.P., Hairie A., Levalois M., Paumier E., Toulemonde M., “A high-resistivity phase induced by swift heavy-ion irradiation of Bi: a probe for thermal spike damage”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, Volume 5, Number 26 (1993)
- [31] Toulemonde M., Dufour C., Meftah A., Paumier E., “Transient Thermal Processes in Heavy Ion Irradiation of Crystalline Inorganic Insulators”, *Nuclear Instruments and Methods Phys. Res. B*, 166-167, (2000), 903
- [32] Kamarou A., Wesch W., Wendler E., Undisz A., Rettenmayr M., “Swift heavy ion irradiation of InP: Thermal Spike modeling of tracks formation”, *Physical Review B*, 73 (2006) 184107.
- [33] Szenes G., “General feature of latent track formation in magnetic insulators irradiated with swift heavy ions”, *Physical Review B*, 51 (1995) 8026.
- [34] Balanzat E., Bouffard S., Cassimi A., Doorhyee E., Protin L., Grandin J.P., Doualan J.L., Margerie J., “Defect creation in alkali-halides under dense electronic excitations: experimental results on NaCl and KBr”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, Vol. 91, 1–4 (1994), 134-139
- [35] Song K.S., Williams R.T., “Self-Trapped Excitons”, 105 Springer Series in Solid-State Physics, 1993
- [36] Jablonski A. 1935, “Über den Mechanismus der Photolumineszenz von Farbstoffphosphoren”, *Z Phys* **94**:38–46
- [37] Hirai M., “Time-resolved studies of photochemistry in alkali halides”, in *Defect processes induced by electronic excitation in insulators*, Ed. N. Itoh, World Scientific, 1989.
- [38] Huddle R., et al., “Ion beam-induced luminescence”, *NIM B*, 261, 2007, 475-476.
- [39] Mathis F., Othmane G., Vrielynck O., Calvo del Castillo H., Chêne G., Dupuis T., Strivay D., “Combined PIXE/PIGE and IBIL with external beam applied to the analysis of Merovingian glass beads”, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* 268 (1–4) (2010) 2078–2082.
- [40] Manfredotti C., Fizzotti F., Polesello P., Vittone E., Truccato M., Lo Giudice A., Jaksic M., Rossi P., “IBIC and IBIL microscopy applied to advanced semiconductor materials”, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B: Beam Interact. Mater. Atoms* 136–138 (1998) 1333–1339.
- [41] Townsend P.D., “Variations on the use of ion beam luminescence”, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* 286 (1) (2012) 35–39.
- [42] Calusi S., Colombo E., Giuntini L., Lo Giudice A., Manfredotti C., Massi M., Pratesi G., Vittone E., “The ionoluminescence apparatus at the Labec external microbeam facility”, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* 266 (10) (2008) 2306–2310.

- [43] Quaranta A., Salomon J., Dran J.C., Tonezzer M., Della Mea G., “Ion beam induced luminescence analysis of painting pigments”, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* 254 (2) (2007) 289–294.
- [44] Colombo E., Calusi S., Cossio R., Giuntini L., LoGiudice A., Mando P.A., Manfredotti C., Massi M., Mirto F.A., Vittone E., “Recent developments of ion beam induced luminescence at the external scanning microbeam facility of the labec laboratory in Florence”, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B: Beam Interact. Mater. Atoms* 266 (8) (2008) 1527–1532.
- [45] Quaranta A., Vomiero A., Carturan S., Maggioni G., Della Mea G., “Polymer film degradation under ion irradiation studied by ion beam induced luminescence (ibil) and optical analyses”, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* 191 (1–4) (2002) 680–684.
- [46] Markovic, N. et al., “Ion beam induced luminescence (IBIL) system for imaging of radiation induced changes in materials”, *NIM B*, 343,2015,167-172.
- [47] J. B. Birks, F. A. Black, *Proceedings of the Physical Society of London*, A64 (1951) 511
- [48] Becker, W., "Advanced Time-Correlated Single Photon Counting Technics", Springer-Verlag 2005. ISBN 978-3-540-28882-4
- [49] O'Connor, D.V., Phillips, V., "Time-Correlated Single Photon Counting", Academic Press, 1984.
- [50] Lakowicz, J., "Principle of Fluorescence Spectroscopy", Plenum Press, New York, 1983.
- [51] Kimura, K., et al., “Stimulated emission and exciton complex in some insulator crystals irradiated by heavy ions”, *NIM B*, 154, 1999, 318-324.
- [52] Koshimizu, M., et al., “Time-resolved luminescence spectra of electron-hole plasma in ion-irradiated CdS”, *NIM B*, 2003, 376-380.
- [53] Kimura, K., “Ultra-fast luminescence in heavy-ion track-cores in insulators: Electron-hole plasma”, *NIM B*, 212, 2003, 123-134.
- [54] Kimura K., Matsuyama t., Kumagai H., “High density excitation by heavy ions: Techniques of fast measurements of emission decay of BaF₂ single crystal”, *Radiat. Phys. Chem.* Vol. 34, No. 4, pp. 575-579, 1989
- [55] Kimura K., “A fast decay measurement of ion-induced luminescence: radiative and nonradiative annihilation of core holes produced in a BaF, single crystal”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 90 (1994) 100-103
- [56] Kimura K., Hong W., “Decay enhancement of self-trapped excitons at high density and low temperature in an ion-irradiated BaF₂ single crystal”, *Phys. Rev. B*, 58,10 (1998)
- [57] Kimura K., Sharma S., Popov A.I., “Novel ultra-fast luminescence from incipient ion tracks of insulator crystals: electron-hole plasma formation in the track core”, *Radiation Measurements* 34 (2001) 99–103
- [58] Kimura K., Sharma S., Popov A.I., “Fast electron-hole plasma luminescence from track-cores in heavy-ion irradiated wide-band-gap crystals”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 191 (2002) 48–53
- [59] Toshima R., Myaramu H., Asahara J., Murasawa T., Takahashi A., “Ion-induced luminescence of Alumina with Time-resolved Spectroscopy”, *J. of Nuclear Science and Technology*, vol. 39, N°1, 15-18(2002).
- [60] Czelusniak C., et al., “Preliminary results on time-resolved ion beam induced luminescence applied to the provenance study of lapis lazuli”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 371 (2016) 336–339
- [61] Zeng H., Durocher G., “Analysis of fluorescence quenching in some antioxidants from non-linear Stern—Volmer plots”, *J. Lumin.* 63 (1995) 75.

- [62] Gardès, E., et al., “SPORT: A new sub-nanosecond time-resolved instrument to study swift heavy ion-beam induced luminescence – Application to luminescence degradation of a fast plastic scintillator”, *Nucl. Instr. Met. B*, 297, 2013, 39-43.
- [63] Sohier Till, “Nouvelle approche de la dosimétrie des rayonnements ionisants par mesure de fluorescence, selon la technique du comptage de photon unique, corrélé en temps, à l’échelle nanoseconde”, thèse soutenue à l’université de Strasbourg, le 16/12/2011.
- [64] Kahn A.H., Leyendecker A.J., “Electronic Energy Bands in Strontium Titanate”, *Phys. Rev.* 135, A1321 (1964)
- [65] Frederikse H.P.R., Thurber W.R., Hosler W.R., “Electronic Transport in Strontium Titanate”, *Phys. Rev.* 134, A442 (1964)
- [66] Tuft O.N., Chapman P.W., “Electron Mobility in Semiconducting Strontium Titanate”, *Phys. Rev.* 155, 796 (1967)
- [67] Schooley J.F., Hosler W.R., Cohen M.L., “Superconductivity in Semiconducting SrTiO₃”, *Phys. Rev. Lett.* 12, 474 (1964)
- [68] Reyren N., Thiel S., Caviglia A.D., Koukoutis L., Hammerl G., Richter C., Schneider C.W., T.Kopp, A.S. Rüetschi, D. Jaccard, M. Gabay, D.A. Muller, J.M. Triscone, J.Mannhart, *Science*, 317, 1196 (2007)
- [69] Caviglia A.D., Gariglio S., Cancellieri C., Sacépé B., Fête A., Reyren N., Gabay M., Morpurgo A.F., Triscone J.-M., *Phys. Rev. Lett.* 105, 236802 (2010)
- [70] Li L., Richter C., Mannhart J., Ashoori R.C., *Nat. Phys.* 7, 762 (2011)
- [71] Muller D.A., Nakagawa N., Ohtomo A., Grazul J.L., Hwang H.Y., *Nature (London)* 430, 657 (2004)
- [72] Muraoka Y., Muramatsu T., Yamaura J., Hiroi Z., *Appl. Phys. Lett.* 85, 2950 (2004)
- [73] Kawasaki M., Takahashi K., Maeda T., Tsuchiya R., Shinohara M., Ishiyama O., Yonezawa T., Yoshimoto M., and Koinuma H., *Science* 266, 1540 (1994).
- [74] Weber W. J., Ewing R. C., Catlow C. R. A., Diaz de la Rubia T., Hobbs L. W., Kinoshita C., Matzke H., Motta A. T., Nastasi M., Salje E. K. H., Vance E. R., and Zinkle S. J., *J. Mater. Res.* 13, 1434 (1998).
- [75] Solanki A., Shrivastava J., Upadhyay S., Sharma V., Sharma P., Kumar P., Gaskell K., Satsangi V. R., Shrivastav R., and Dass S., *Int. J. Hydro. Energy* 36, 5236 (2011).
- [76] Karlusic M., Akcöltekin S., Osmani O., Monnet I., Lebius H., Jaksic M., and Schleberger M., *New J. Phys.* 12, 043009 (2010).
- [77] Akcöltekin E., et al., “Swift heavy ion irradiation of SrTiO₃ under grazing incidence”, *New J. Phys.* 10, 053007 (2008)
- [78] Yamada Y., Kanemitsu Y., “Photocarrier Recombination Dynamics in Perovskite Semiconductor SrTiO₃, in Excitonic and Photonic Processes in Materials”, Ed. Singh J., Williams R.T., Springer, 2015.
- [79] Kan, D., et al., “Blue-light emission at room temperature from Ar⁺ -irradiated SrTiO₃”, *Nature Mat.*, vol 4, nov 2005, 816-819.
- [80] Grabner, L., “Photoluminescence in SrTiO₃”, *Phys. Rev.*, 177,3,1969,1315-1323.
- [81] Leonelli, R., Brebner, J.L., “Time-resolved spectroscopy of the visible emission band in strontium titanate”, *Phys. Rev. B*, 33,12,1986, 8649-8656.
- [82] Hasegawa, T., et al., “Localizing nature of photo-excited states in SrTiO₃”, *J. Lum.* 87- 89, 2000, 1217-1219.
- [83] Kanemitsu, Y., Yamada, Y., “Light emission from SrTiO₃”, *Phys. Stat. Solidi B* 248, N°. 2, 2011, 416-421.

- [84] Valeur, B, "Molecular fluorescence", Wiley, Weinheim, 2002
- [85] Brooks F.D., Nucl. Instr. Meth. 162 (1979) 477.
- [86] Birks J.B., "The Theory and Practice of Scintillation Counting", International Series of Monographs in Electronics and Instrumentation (Volume 27) , Pergamon Press, 1964
- [87] StGobain: <https://www.crystals.saintgobain.com/>
- [88] Quaranta A., Vomiero A., Carturan S., Maggioni G., Della Mea G., Nucl. Instr. Meth. B 191 (2002) 680. id [45]
- [89] Lakowicz J.R. and Weber G., Biochem. 12 (1973) 4161.
- [90] Eftink M.R. and Ghiron CA., Anal. Biochem. 114 (1981) 199.
- [91] <http://cimap.ensicaen.fr/>
- [92] Durantel F. et al., "Dosimetry for radiobiology experiments at GANIL", Nucl. Instr. Meth. A., Vol. 816 (2016) 70
- [93] Baron, E., « Cours sur les Cyclotrons », Ecole GANIL « De la source à la cible », Caen 2-6 fevrier 2004.
- [94] SPIRIT, https://cordis.europa.eu/project/rcn/91096_en.html
- [95] EMIR, Réseau national d'accélérateurs pour les Etudes des Matériaux sous Irradiation, <http://emir.in2p3.fr/>
- [96] Toshima R., Miyamaru H., Asahara J.,Murasawa T., Takahashi A., "Ion-induced Luminescence of Alumina with Time-resolved Spectroscopy", *Journal of Nuclear Science and Technology*, Vol. 39, N°1,P-15-18, Jan. 2002
- [97] Asahara J., Miyamasu H., Takahashi A., "Time-resolved Spectroscopy of Luminescence Induced by a Pulsed Ion Beam", *Journal of Nuclear Science and Technology*, Vol. 36, N°11,P-1098-1100, Nov. 2002
- [98] Sumimoto Cryogenics, <http://www.shicryogenics.com/>
- [99] Lakeshore Cryotronics :
https://www.lakeshore.com/ObsoleteAndResearchDocs/340_Manual.pdf
- [100] <http://www.horiba.com/us/en/scientific/products/diffraction-gratings/>
- [101] Hamamatsu, <https://www.hamamatsu.com/jp/en/index.html>
- [102] J. L. Wiza, Microchannel Plate Detectors, Nuclear Instruments and Methods, Vol. 162, 1979, pages 587 to 601
- [103] W. C. Wiley and C. F. Hendee, IRE Trans. Nucl. Sci. NS-9 (1962) 103.
- [104] Baspik: <http://baspik.com/eng/>
- [105] Mesytec : <https://www.mesytec.com/>
- [106] Caen : <http://www.caen.it/>
- [107] ROOT: <https://root.cern.ch/>
- [108] <http://www.numpy.org/>
- [109] <https://www.scipy.org/>
- [110] <http://www.ni.com/lwcvif/>
- [111] Knoll G. F., "Radiation detection and measurement", 4th ed. Wiley, 2010
- [112] Cartwright B.G., Shirk E.K., Price P.B.,Nuclear Instruments and Methods 153 (2–3) (1978)457.
- [113] Cassou R.M., Benton E.V.,NuclearTrackDetection2(3)(1978)173.
- [114] Bailly I., Champion C., Massiot P., Savarin P., Poncy J.L., Crespin S., Alloy G., Jacob V., Petibon E., Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms187(1)(2002)137

- [115] Fleischer R.L., Price P.B., Walker R.M., “Nuclear Tracks in Solids: Principles and Applications”, University of California Press, 1975.
- [116] Max J., Lacoum J-L., « Méthodes et techniques de traitement du signal », Dunod, 5^e ed., 1996
- [117] id. [49]
- [118] Fox M., “*Optical Properties of Solids*”, *sec. ed.*, Clarendon Press, Oxford, 2010
- [119] Saporta G., *Probabilités, analyse des données et statistique*, (éd. Technip) p. 587
- [120] Brémaud P., *Introduction aux probabilités*, Springer 1988
- [121] Appel W., *Probabilités pour les non probabilistes*, H&K Editions, 2013
- [122] Akatsu M. et al., "MCP-PMT timing property for single photons", Nucl. Instr. Meth. A 528 (2004) 763–775
- [123] Zhang Q. et al., "Determining time resolution of microchannel plate detectors for electron time-of-flight spectrometers", RSI 81, 073112 2010
- [124] Fraser G. W., “The gain, temporal resolution and magnetic-field immunity of microchannel plates”, Nucl. Instr. Meth. A291 (1990) 595-606
- [125] Eberhardt E.H., “An operational model for microchannel plate devices”, IEEE Trans. Nucl. Sci. 28 (1981), 712
- [126] Hasselkamp D., Rothard H., Groeneveld K-O., Kemmler J., Varga P., Winter H., Particle Induced Electron Emission II, *Springer Tracts in Modern Physics, vol. 123, 1992.*
- [127] Conrad Keith, *Probability Distribution and maximum Entropy*, 2018
- [128] Rothard H., Gervais B., “Electron Emission from Solids Irradiated with Swift Ion Beams, in *Ion Beam Science: Solved and Unsolved Problems*, Ed. P. Sigmund, Copenhagen, 1-5 May, 2006.
- [129] Drexler C.G., DuBois R.D., “Energy- and angle-differential yields of electron emission from thin carbon foils after fast proton impact”, Phys. Rev. A 53, 1630, (1996)
- [130] Rothard H. et al., “Secondary-electron velocity spectra and angular distribution from ions penetrating thin solids”, Nucl. Instr. Meth. B48, (1990) 616-620
- [131] Schiwietz G. et al., “Femtosecond dynamics – snapshots of the early ion-track evolution”, Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B225/1-2 (2004) 4-26
- [132] Tikhonov A., Arsénine V., *Méthodes de résolution de problèmes mal posés*, Ed. Mir, 1976.
- [133] Demas J.N., « *Excited State Lifetime Measurements* », Academic Press, New York, 1983
- [134] Eaton D.F., “Recommended Methods for Fluorescence Decay Analysis”, Pure & Appl. Chem., vol. 62, N°8, (1990), 1631-1648
- [135] Biraud Y.G., “Les méthodes de déconvolution et leurs limitations fondamentales”, Revue de Physique Appliquée, tome 11, 1976, 203
- [136] Madden F. N. et al., “A comparison of Six Deconvolution Techniques”, J. Pharmacokinetics Biopharmaceutics, vol. 24, N°3, 1996
- [137] Solie T. N., Small E. W., Isenberg I., “Analysis of non exponential fluorescence decay data by a method of moments”, Biophys. J. Vol 29, 1980, 367-378
- [138] Isenberg I., “Robust estimation in pulse fluorometry”, Biophys. J., vol 43, 1983, 141-148
- [139] Ware R. W., “Deconvolution of Fluorescence and Phosphorescence Decay Curves. A Least-Squares Method”, J. Phys. Chem., vol 77, N°17, 1973
- [140] Valeur B., Moriez J., J. Chem. Phys. 70, 500-506, (1973)
- [141] Valeur B., Chem Phys. 30, 85-93 (1978)

- [142] Isenberg I., Dyson R. D., Hanson, R., “Studies on the analysis of fluorescence decay data by the method of moments“, *Biophys. J.*, vol 13, 1973
- [143] Grinvald A., Steinberg I. Z., “On the analysis of fluorescence decay kinetics by the method of least-square“, *An. Biochem.* 59, 583-598 (1974)
- [144] Jaynes, E. T. (1957). "Information Theory and Statistical Mechanics" *Physical Review. Series II.* 106 (4): 620–630.
- [145] Jaynes, E. T. (1957). "Information Theory and Statistical Mechanics-II", *Physical Review. Series II.* 108 (2): 171–190.
- [146] Livesey, A. K., Brochon, J. C., “Analysing the distribution of decay constants in pulse-fluorimetry using the maximum entropy method“, *Biophys.* Volume 52, 693-706. (1987)
- [147] Becker W., “*Advanced Time-Correlated Single Photon Counting Techniques*”, Springer, 2005
- [148] Bajzer Z., et al., “Maximum likelihood method for the analysis of time-resolved fluorescence decay curves“, *Eur. Biophys. J.* (1991) 20, 247-262
- [149] Nocedal J. and Wright S. T., "Numerical Optimization" Second Edition, Springer, 2006
- [150] Gull, S. F., Skilling J., “Maximum entropy method in image processing“, *IEEE Proc.* 131F, 646-661. (1984)
- [151] Cornwell, T. J., Evans, K.F., (1985), “A simple maximum entropy deconvolution algorithm“, *Astron. Astrophys.* 143,77-83
- [152] Lade, D., Skillings, J., Staunton, J., Sibisi, S., Brerenton, R. G., “Maximum entropy method in nuclear magnetic resonance spectroscopy“, *Journal of Magnetic Resonance*, Volume 62, Issue 3, May 1985, Pages 437-452
- [153] Brochon, J. C., “Maximum Entropy Method of Data Analysis in Time-Resolved Spectroscopy“, *Methods in Enzymology*, Vol. 240 (1994)
- [154] Smith, D. A., McKenzie, G., Jones, A. C., Smith, T. A., “Analysis of time-correlated single photon counting data: a comparative evaluation of deterministic and probabilistic approaches, *Methods Appl. Fluoresc.* 5 (2017) 042001
- [155] Henry E., Deprez E., Brochon J-C., “Maximum entropy analysis of data simulations and practical aspects of time-resolved fluorescence measurements in the study of molecular interactions“, *J. Molecular Structure* 1077 (2014) 77-86
- [156] Esposito R., Altucci C., Velotta R., “Analysis of simulated fluorescence Intensities Decays by a new maximum entropy method algorithm“, *J. Fluoresc.* (2013) 23:203-211
- [157] Skilling, J., Bryan, R., “Maximum entropy image reconstruction general algorithm. *MNRAS* 211(4), 111-124 (1984)
- [158] SurfaceNet GmbH: <http://www.surfacenet.de>
- [159] Quantara A., Vmiero A., Carturan S., Maggiono G., Della Mea G., « New high radiation resistant scintillating thin film », *Sythetic Metals* 138 (2003) 275-279
- [160] Torrisi L., “Radiation damage in polyvinyletoluene (PVT)“, *Rad. Phys. Chem.* 63 (2002) 89-92
- [161] Quantara A., et al., « Radiation hardness of polysiloxane scintillators analyzed by ion beam induced luminescence », *Nucl. Instr. Meth. B* 268 (2010) 3155-3159
- [162] Sjolín P.G., “The scintillation decay of some commercial organic scintillators“, *Nucl. Instr. Meth.* 37 (1965) 45-50
- [163] Hamel M. Trocmé M., Rousseau A., Darbon S., “Red-emitting liquid and plastic scintillators with nanosecond time response“, *J. of Luminescence* 190 (2017) 511-517

Mesure de luminescence induite par faisceaux d'ions lourds rapides résolue en temps à l'échelle picoseconde

Résumé :

Nous avons travaillé sur le développement d'un instrument de mesure de la luminescence induite par un faisceau d'ions lourds (nucléons ≥ 12) et d'énergie de l'ordre du MeV/nuécléons. Basé sur une méthode de comptage de photons uniques obtenus par coïncidences, le dispositif permet d'obtenir sur 16 voies à la fois un spectre en énergie dans le domaine proche UV-visible-proche IR (185-920 nm) et la réponse temporelle sur la gamme ns- μ s, avec un échantillonnage de 100 ps. Des mesures en température peuvent être réalisées depuis la température ambiante jusqu'à 30K.

Ce travail met particulièrement l'accent sur les méthodes d'extraction des données : Une fois montrée la nécessité de déconvoluer les signaux, on s'intéresse dans un premier temps à évaluer différents profils instrumentaux modélisés et reconstruit à partir de mesures. A cet effet, un travail de caractérisation temporelle de chaque constituant du dispositif est mené. Puis ces profils instrumentaux sont utilisés dans deux méthodes de déconvolution par moindres carrés d'abord puis par maximum d'entropie ensuite.

Deux matériaux types sont testés : Le Titanate de Strontium pour l'étude de la dynamique de l'excitation électronique, et un scintillateur plastique commercial, le BC400, pour l'étude du vieillissement et de la baisse des performances en fonction de la fluence. Dans les deux cas on a pu mettre en évidence la présence d'une composante ultra rapide de constante de temps subnanoseconde.

Abstract :

We developed an instrument for measuring the luminescence induced by a heavy ion beam (nucleons ≥ 12) and energy in the range of MeV / nucleon. Based on a single photon counting method obtained by coincidences, the device can provide in the same run a 16-channel energy spectrum in the UV-visible- IR region (185-920 nm) and a time-resolved response in the range of ns up to μ s for each channel. Temperature measurements can be performed from room temperature down to 30K.

This work places particular emphasis on data extraction methods: Once the need to deconvolve the signals demonstrated the evaluation of different instrument profiles (simulated and reconstructed from measurements) leads to a systematic temporal characterization of each component of the device. Then, these instrumental profiles are used in two deconvolution methods: least squares first followed by maximum entropy method.

Two typical materials are tested: the Strontium Titanate for the study of the dynamics of the electronic excitation, and a commercial scintillator, the BC400, for the study of the aging and the decrease of performances with fluence. In both cases, we have been able to highlight the presence of an ultrafast component of subnanosecond time constant.

Mots-clé : _Luminescence, faisceau d'ions, photons uniques, résolution temporelle, déconvolution, maximum d'entropie, SrTiO₃, scintillateur, BC400