



Université BORDEAUX 1

Département de physique

BALSAMELLI Julien

Spécialité : Master 1 Physique Recherche

**Spectroscopie de fluorescence résolue temporellement
de verres phosphate photosensibles contenant de
l'argent:
Etude paramétrique en fonction de la concentration
d'argent.**

Maître de stage : Yannick PETIT

Période du stage : du 8 Avril 2013 au 31 Mai 2013

Lieu de stage : Equipe « Matériaux pour l'Optique » - ICMCB

Sommaire

I. Introduction.....	3
II. Démarche expérimentale.....	4
II.1. Famille d'échantillons à l'étude	4
II.2. Spectroscopies	4
II.2.1. Spectroscopie résolue temporellement	4
II.2.2. Spectroscopie en régime permanent	9
III. Résultats : synthèse des durées de vie des sites A et B	10
IV. Conclusion et ouverture.....	11
V. Annexes.....	12
V.1. Spectroscopie d'excitation des matériaux vierges et irradiés	12
V.2. Spectroscopie d'émission des matériaux vierges et irradiés.....	12
V.3. Spectroscopie différentielle d'absorption post-irradiation.....	13
V.4. Bibliographie.....	13

I. Introduction

Les caractéristiques optiques telles que l'indice de réfraction, l'absorption ou la fluorescence peuvent être contrôlées lors de la composition des nouveaux matériaux composites. Pour cela, il faut combiner les propriétés optiques initiales, ainsi que les propriétés modifiées localement par structuration externe. Un des objectifs est d'optimiser la composition des nouveaux verres photosensibles ainsi que de comprendre l'influence de la concentration en ions argent, responsables de la photosensibilité. Celle-ci est un phénomène connu et utilisé depuis longtemps. En effet, une utilisation répandue est l'utilisation dans le domaine de la photographie argentique. Les ions argent absorbent les photons pour donner une image latente qui n'est autre qu'un négatif. Puis, par traitement chimique, l'image est ensuite révélée.

Afin de déterminer l'effet de la concentration d'argent sur les propriétés optiques de notre matériau, nous allons le soumettre à différents tests avant et après irradiation laser. Nous commencerons par effectuer différents types de spectroscopies (absorption, émission et excitation) sur chaque matrice vitreuse en notre possession. Puis, nous les irradierons à une longueur d'onde de 266nm. Nous referons les différentes spectroscopies et comparerons nos mesures avant et après irradiation. Cela nous permettra entre autre, d'obtenir les durées de vie des ions argent.

Nous commencerons par détailler notre démarche expérimentale en présentant les différents échantillons mis à notre disposition ainsi que les différentes techniques de spectroscopie utilisées. Nous continuerons ensuite par expliquer nos différents résultats expérimentaux ce qui nous permettra de conclure.

II. Démarche expérimentale

Nous allons commencer par présenter les différents échantillons que nous avons étudiés. Nous détaillerons ensuite les études spectroscopiques menées résolues temporellement, puis en régime permanent, faisant suite à une irradiation laser UV à 266nm.

II.1. Famille d'échantillons à l'étude

Les différents échantillons utilisés sont des verres phosphate de zinc contenant de l'argent. La composition initiale est la suivante : $40\text{P}_2\text{O}_5-1\text{Ag}_2\text{O}-55\text{ZnO}-1\text{Ga}_2\text{O}_3$ (fractions en % des composants exprimés en concentrations molaires de chaque oxyde). Différentes concentrations molaires d'argent ont été étudiées, avec les rapports suivants : 1%, 2.8%, 5.5% et 8%. Ces échantillons seront notés par la suite PZnGaAg-x%. Ces échantillons sont synthétisés à partir de poudres d'oxydes constitutifs portées à fusion, ensuite coulés et solidifiés par trempe thermique, puis recuits pour relaxer d'éventuelles contraintes mécaniques qui fragilisent le verre, puis découpés et polis au sein de l'équipe [1 et 2]. Nous étudions tout spécifiquement les propriétés de fluorescence de l'ion Ag^+ dans cette matrice vitreuse phosphate, pour différentes concentrations. Comme illustré par la figure 1 [1], nous savons qu'il existe 2 environnements dans lequel l'ion Ag^+ a tendance à se placer, avec comme site préférentiel les sites A et B pour les faibles et forts dopages, respectivement [3]. Nous allons donc étudier l'effet de cette concentration sur les propriétés optiques du matériau telles que les spectroscopies d'excitation, d'émission de fluorescence et les temps de vie radiatifs associés.

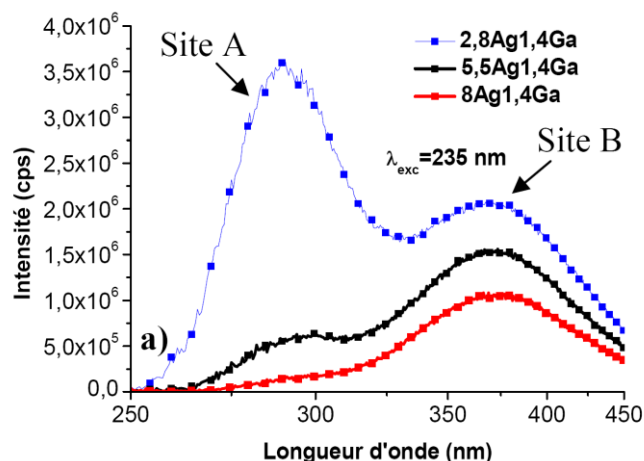


Figure 1 : Spectres d'émission de fluorescence de verres PZnGaAg-x%, excités à 235nm : existence de 2 bandes d'émission distinctes associées à l'existence de 2 sites A et B dont l'occupation relative dépend de la concentration d'ions Ag^+ .

II.2. Spectroscopies

II.2.1. Spectroscopie résolue temporellement

II.2.1.1. Dispositif instrumental

Nous disposons d'un laser Nd:YAG impulsionnel de longueur d'onde fondamentale $\lambda=1064\text{nm}$, ainsi que les second, troisième et quatrième harmoniques à 532nm, 355nm et 266nm, respectivement. Pour étudier cette famille de verres, nous avons travaillé uniquement avec le faisceau à 266nm car il s'agit d'une longueur d'onde de très forte excitation des ions Ag^+ , ce qui nous permettra de sonder simultanément les 2 sites A et B via leur fluorescence. Les impulsions émises à la fréquence de 10Hz durent entre 5ns et 7ns, ce qui permet d'avoir une excitation très brève de la fluorescence, celle-ci

étant plutôt de type microseconde. Les verres étudiés étant photosensibles, nous tentons de limiter la modification induite par laser lorsque nous faisons une excitation ns à 266nm de la fluorescence. Pour cela, nous avons travaillé avec une énergie par impulsion d'environ 25μJ, distribuée sur un faisceau d'environ 7mm de diamètre. La fluorescence émise est directement collectée par une fibre optique connectée à un spectromètre ORIEL avec une caméra déclenché à porte temporelle (caméra ANDOR IStart). Un ordinateur permet de paramétrer les conditions d'acquisitions et de réaliser les mesures de déclin de fluorescence (Figure 2).

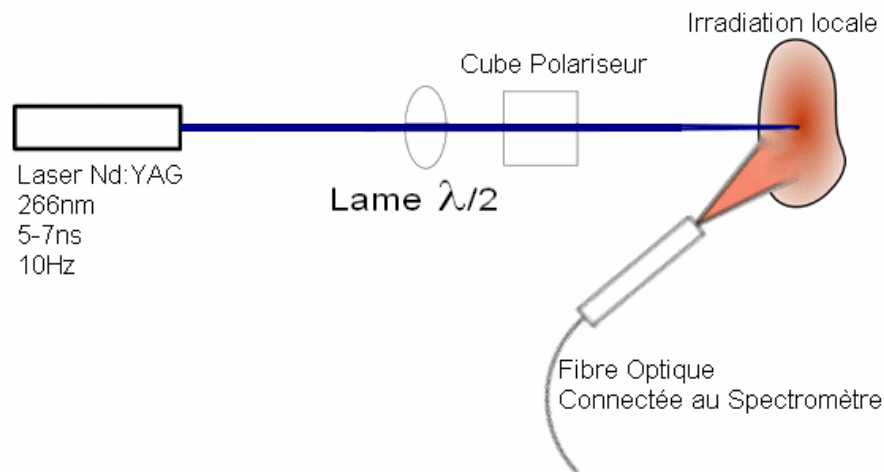


Figure 2 : Schéma du dispositif expérimental d'acquisition de spectroscopie résolue temporellement.

II.2.1.2. Calibration du spectromètre

Avant de commencer les acquisitions, il y a deux étapes de calibration à exécuter au préalable. Il faut s'assurer (1) de l'étalonnage en longueur d'onde, et (2) de la réponse spectrale en amplitude. Ceci doit permettre d'observer des spectres bien positionnés en longueur d'onde, et de corriger la réponse spectrale de la chaîne de détection (transport + réponse spectrale du détecteur).

Pour l'étalonnage en longueur d'onde, nous utilisons un échantillon de référence que nous pouvons exciter sur notre banc d'étude et dont le spectre d'émission est connu. Durant ce stage, nous avons utilisé un premier échantillon dopé europium $Y_2O_3:Eu^{3+}$ excité à 355nm. Nous repérons plusieurs raies d'émission de l'europium dans la partie orange-rouge du spectre. Nous repérons également le laser à 355nm, ce qui nous rajoute un point d'étalonnage dans l'UV. Nous repérons enfin le faisceau à 355nm issu de la diffraction du 2^{ème} ordre du réseau du spectromètre, ce qui donne une raie laser apparente à 710nm : ceci nous donne un point supplémentaire dans la partie rouge du spectre pour finaliser l'étalonnage en longueur d'onde de la chaîne de détection. Toutes ces longueurs d'onde permettent un étalonnage à +/-1nm sur le proche-UV et VIS, ce qui est adapté à nos spectres d'émission de fluorescence « large bande » d' Ag^+ dans ces verres.

L'étalonnage de la réponse spectrale en amplitude est réalisé à partir de spectres d'émission connus d'un 2^{ème} échantillon de référence (verre CuCl). Nous avons fait l'acquisition de ce même spectre sur notre banc de mesure, et par comparaison de ces 2 mesures, nous obtenons un fichier de correction qui devrait être sur nos toutes prochaines acquisitions. Pour l'heure, ce fichier n'étant pas encore au point pour des questions de gestion de la ligne de base des 2 spectres : nous ne l'utiliserons donc pas dans la suite de ce rapport, ce qui heureusement n'affecte pas nos mesures de temps de vie.

II.2.1.3. Les paramètres d'acquisition

Avant toute mesure spectrale résolue temporellement, nous devons paramétrer le logiciel de la caméra, en choisissant les différents modes d'acquisition et paramètres utilisés. Les différents modes disponibles sont :

- Mode Real Time : le signal s'affiche en temps réel. Cela qui nous permet, entre autre, de positionner la fibre optique de manière à obtenir le maximum de signal de fluorescence.
- Mode Accumulate : le spectre obtenu est la somme de N impulsions (N à définir), afin de moyennner les fluctuations de mesures sur le signal de fluorescence.
- Mode KineticRun : ce mode est en fait le mode Accumulate, pour lequel il est possible de déplacer progressivement la porte temporelle d'intégration de la caméra. Il faut donc définir la durée de la porte temporelle, le pas temporel δt de déplacement de cette dernière, et le nombre total de pas temporels effectués pour balayer tout le déclin de la fluorescence à l'étude. Il s'agit donc de faire l'accumulation de N impulsions du signal à un instant t puis de déplacer la fenêtre d'intégration d'un pas δt pour ensuite faire une nouvelle accumulation à l'instant t+ δt , et ce jusqu'à la fin du signal.

Nous réglons ensuite les paramètres suivants :

- Run : il s'agit du nombre de spectre à acquérir sachant que l'acquisition de chaque spectre est distante temporellement de la valeur du pas.
- Accumulate : il s'agit du nombre de spectres à accumuler pour une fenêtre temporelle fixée.
- Delay : délai avant le déclenchement de l'acquisition.
- Gate width : durée d'intégration c'est-à-dire la durée pendant laquelle la caméra fait une acquisition unique.
- Step : il s'agit du pas temporel de déplacement de la fenêtre temporelle de mesure.

II.2.1.4. Traitement des données

II.2.1.4.a. Mise en forme initiale des données

Nos données expérimentales de déclin de fluorescence présentent un bruit électronique non négligeable d'un pixel à l'autre de la caméra. Pour palier ce bruit non physique, nous effectuons un lissage spectral de nos spectres en effectuant une moyenne glissante sur une largeur typique de 5nm. Une telle largeur est pertinente puisqu'elle reste négligeable devant la grande largeur d'émission spectrale d'Ag⁺ dans ces verres. Nous obtenons alors des données typiques, comme illustrées sur la figure 3.

Une fois les données lissées et normalisées, nous effectuons sous MatLab deux types de traitements de déclin de fluorescence pour déterminer les temps de vie: (1) la méthode « longueur d'onde par longueur d'onde » et (2) la méthode des « aires ».

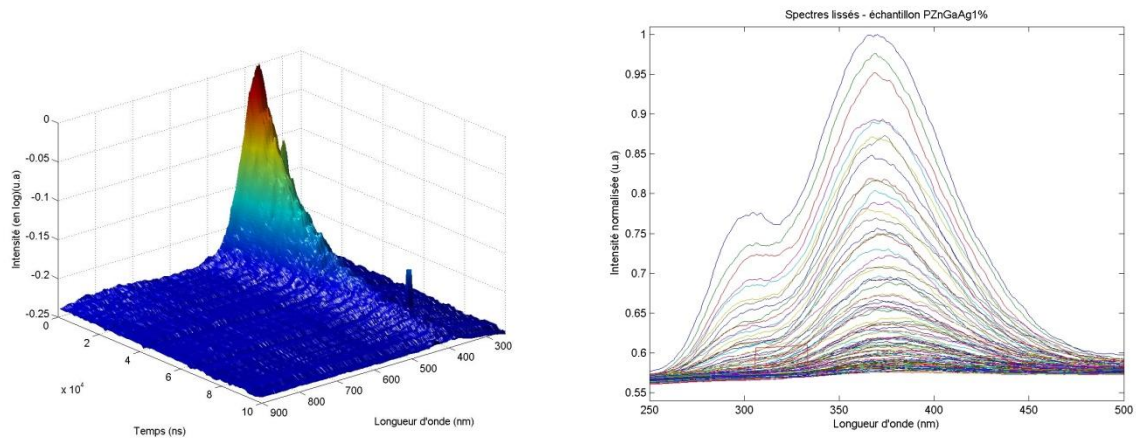


Figure 3 : Données lissées d'émission de fluorescence de PZnGaAg1% excitée à 266nm, pour une accumulation de 200 spectres par position temporelle, pour une porte temporelle de 500 ns, un pas temporel de 500 ns, et une acquisition totale sur 200 pas sur 100µs : (gauche) Représentation spectrale/temporelle 3D; (droite) Représentation spectrale projetée.

II.2.1.4.a. La méthode « longueur d'onde par longueur d'onde »

L'acquisition donne des amplitudes de fluorescence par pixel de la caméra, et donc par longueur d'onde après étalonnage spectral. Pour ce 1^{er} type de traitement, nous travaillons en sélectionnant un intervalle de longueur d'onde de largeur faible devant les largeurs de bande, par exemple de 10nm de large. Pour chaque plage de longueur d'onde de largeur de 10nm, nous étudions le déclin de fluorescence, en modélisant l'évolution temporelle de l'amplitude du signal en fonction du temps par des cinétiques d'ordre 1, c'est-à-dire des exponentielles décroissantes. Comme nous avons 2 sites A et B, le modèle a priori le plus adapté – et qui fournit des résultats pertinents - est un modèle à deux exponentielles écrit par l'équation 1 :

$$I_i(t; \lambda) = A_1(\lambda).e^{t/\tau_1} + A_2(\lambda).e^{t/\tau_2} + B \quad (\text{Eq. 1})$$

Les coefficients A_i décrivent l'amplitude des spectres associés aux temps de vie τ_i , et le coefficient B traduit la ligne de base du signal. La figure 4 ci-dessous illustre ce type de modélisation.

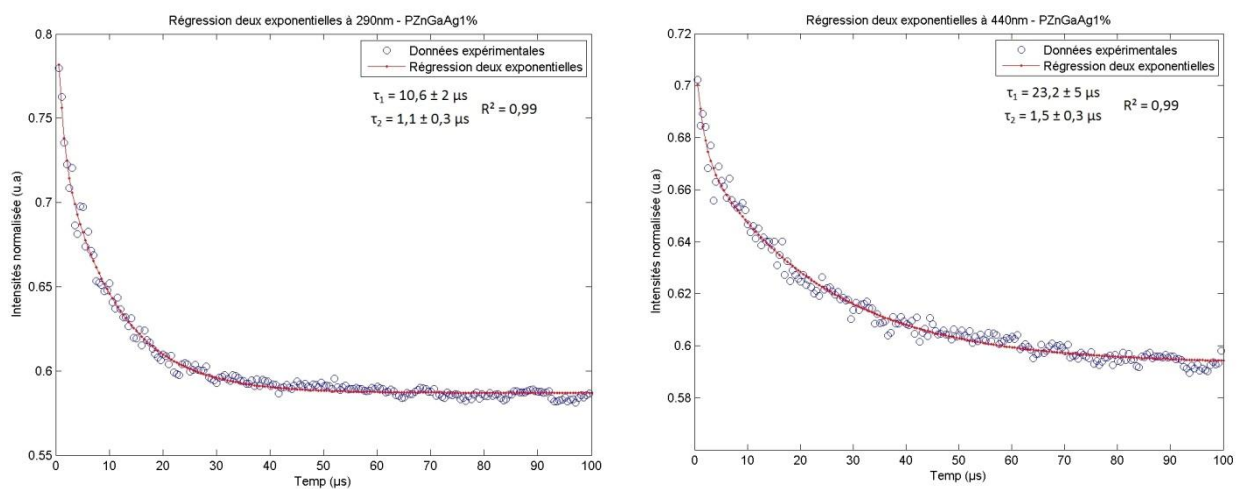


Figure 4 : Données expérimentales et modélisation à de l'évolution temporelle pour la tranche spectrale centrée sur 290nm (gauche) et sur 440nm (droite), de PZnGaAg1% excitée à 266nm, pour une accumulation de 200 spectres par position temporelle, pour une porte temporelle de 500 ns, un pas temporel de 500 ns, et une acquisition totale sur 200 pas sur 100 μ s.

Cette modélisation fournit deux temps de vie, un court et un long (intervalle de confiance de 95%). Le temps court est inattendu, de l'ordre de $\sim 1\mu$ s, tandis que le temps long évalué varie entre ~ 10 et 25μ s. De plus, sachant que nous sommes en présence de deux sites, nous devons déterminer les temps de vie pour chaque bande d'émission de façon indépendante. Nous modélisons donc les temps de vie associés aux sites A et B, en utilisant 2 fenêtres spectrales sur chacune des 2 extrémités des spectres afin de n'avoir aucune influence d'un site sur un autre pour le calcul des durées de vie.

Un problème avec cette méthode persiste tout de même : pour certaines longueurs d'onde dans la partie centrale du spectre, les 2 bandes d'émission se recouvrent. Il faudrait donc appliquer un modèle à 3 exponentielles, permettant la modélisation des temps de vie longs des 2 sites ainsi que le temps de vie court de $\sim 1\mu$ s pourrait être associé à des défauts vraisemblablement créés dans le verre par l'irradiation laser à 266nm. Nous allons donc comparer les temps de vie mesurés sur des tranches spectrales sur les extrémités du spectre avec ceux mesurés par la méthode des « aires ».

II.2.1.4.b. La méthode des « aires »

Cette méthode repose sur la variation de l'aire totale du spectre d'émission en fonction du temps, ce qui correspond à l'évolution de l'intégration de tout le spectre (et donc la prise en compte simultanée de tout le spectre). En effet, l'amplitude de la fluorescence décroît dans le temps et par conséquent, l'aire de sa courbe décroît également, ce qui traduit également les temps de vie typiques existants. Sur la figure 5, nous traçons les valeurs des aires en fonction du temps et nous obtenons la courbe suivante :

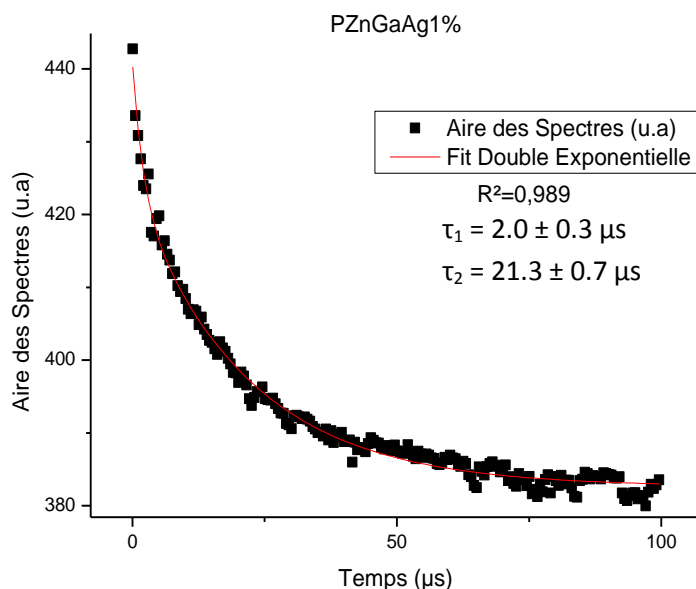


Figure 5 : Aire issue de l'intégration complète des spectres et modélisation associée de l'évolution temporelle, de PZnGaAg1% excitée à 266nm, pour une accumulation de 200 spectres par position temporelle, pour une porte temporelle de 500 ns, un pas temporel de 500 ns, et une acquisition totale sur 200 pas sur 100 μ s.

Là encore, nous obtenons une courbe qui prend la forme de deux exponentielles et cela nous donnera donc les temps de vie en fonction de l'échantillon étudié.

Remarque : Une autre hypothèse que nous avons retenue est que le temps court de $\sim 1\mu\text{s}$ serait dû au dispositif de mesure. Afin de vérifier cette hypothèse, nous faisons une régression à trois exponentielles et nous fixons ce temps de $1\mu\text{s}$: nous obtenons des résultats cohérents avec nos premières estimations.

II.2.2. Spectroscopie en régime permanent

Afin de compléter la connaissance optique des propriétés spectrales de nos échantillons en fonction de la concentration en Ag^+ , nous avons fait l'acquisition des spectres d'excitation, d'émission et d'absorption, pour chaque échantillon avant et après irradiation à 266nm.

II.2.2.2. Spectroscopie d'excitation des ions Ag^+

Nous avons vu sur les spectres d'émission (figure 3) que 405nm est une longueur d'onde d'émission pertinente du site B d' Ag^+ . Nous réalisons donc ici la spectroscopie d'excitation des ions Ag^+ , pour une émission fixée à 405nm. La figure 6 montre clairement l'influence de la concentration en Ag^+ , avec une bande d'excitation qui se déplace de 240nm (site A uniquement, pour $x=1\%$) vers 270nm (site B uniquement, pour $x=8\%$), ce qui est en accord avec le constat initial de la figure 1. Pour 2.8 et 5.5%, la contribution des 2 sites est visible.

Les centres colorés sont connus pour émettre dans le rouge, typiquement sur une large bande centrée sur 620nm. Leur spectroscopie d'excitation est donc reportée en annexe A.

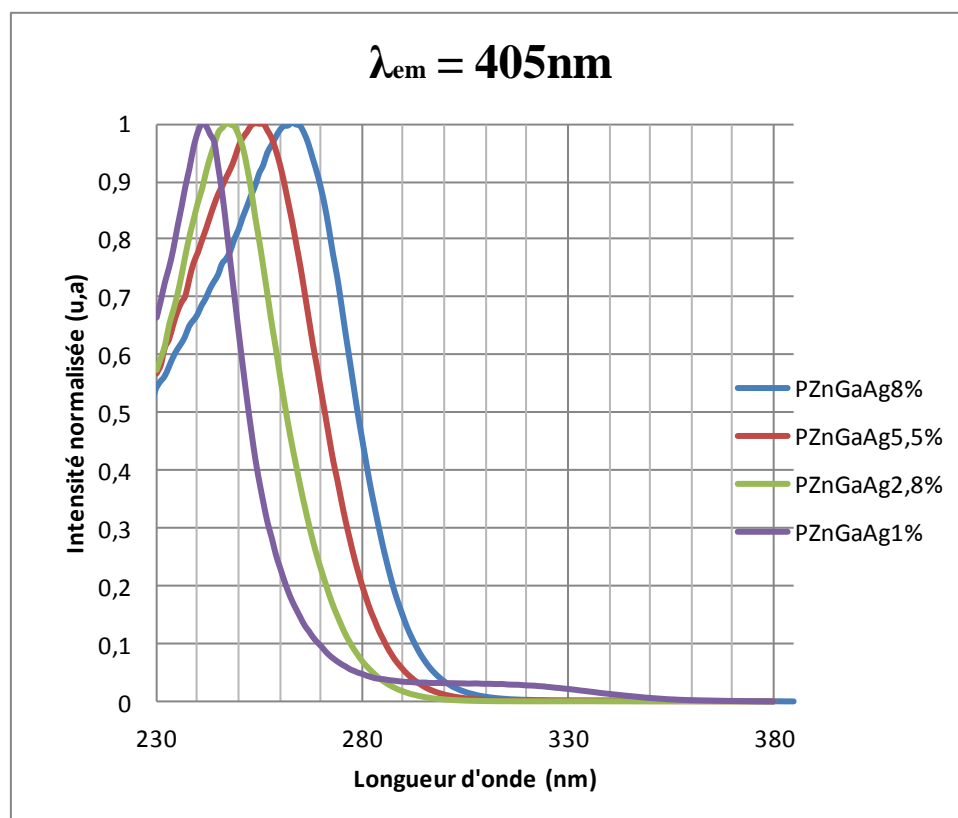


Figure 6 : Spectroscopie d'excitation de fluorescence des échantillons PZGA-x% ($x = 1, 2.8, 5.5$ et 8%), pour une émission collectée à 405nm.

II.2.2.2. Spectroscopie d'émission

La spectroscopie d'émission des différents échantillons avant et après irradiation à 266nm met en évidence l'apparition de nouvelles bandes d'émission, typiquement caractéristiques de défauts photo-induits dans le verre et correspondant à des centres colorés (c'est-à-dire des charges déplacées et piégées dans le matériau). La spectroscopie d'émission de fluorescence résolue temporellement avait montré au cours d'un stage précédent que les centres colorés sont associés à 2 émissions de temps de vie respectifs $0.6 \pm 0.2\mu\text{s}$ et $3.6 \pm 0.4\mu\text{s}$. Il apparaît possible que le temps court de $\sim 1\mu\text{s}$ observé au cours de ce stage corresponde à une fluorescence associée à ces défauts induits.

La spectroscopie d'émission en régime permanent montre principalement les modifications des matériaux. Nous reportons donc les résultats en annexe B.

II.2.2.3. Spectroscopie d'absorption

La spectroscopie d'absorption des différents échantillons avant et après irradiation à 266nm met en évidence l'apparition de nouvelles bandes d'absorption, typiquement caractéristiques de défauts photo-induits. Une estimation de la mesure différentielle du coefficient d'absorption est reportée en annexe C.

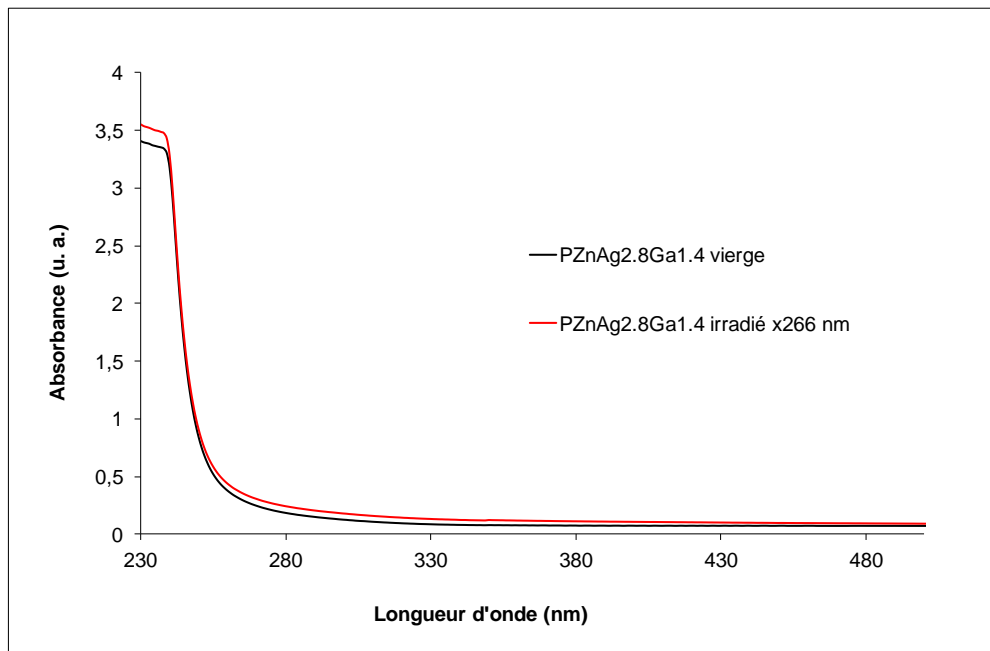


Figure 7 : Spectroscopie d'absorption de l'échantillon PZnGaAg-2.8% avant et après irradiation. Les bandes d'absorption qui apparaissent se situent entre 250nm et 480nm.

III. Résultats : synthèse des durées de vie des sites A et B

Nous présenterons les différents résultats obtenus concernant les temps de vie typiques obtenus. Ceux-ci proviennent des 2 méthodes (« longueurs d'onde par longueur d'onde » et « aires »). Les différentes mesures sont comparées.

Echantillon	$\tau_1 \pm \Delta\tau_1$ (μs)	$\tau_2 \pm \Delta\tau_2$ (μs)	a_1	a_2	Poids Statistique a_1 (%)	Poids Statistique a_2 (%)
PZnGaAg1%	11 \pm 2	23 \pm 5	0,14	0,08	64	36
PZnGaAg2,8%	10 \pm 2	21 \pm 5	0,04	0,09	31	69
PZnGaAg5,5%	12 \pm 2	18 \pm 3	0,04	0,25	14	86
PZnGaAg8%	13 \pm 2	20 \pm 3	0,03	0,067	31	69

Tableau 1 : Temps de vie obtenus par la méthode « longueur d'onde par longueur d'onde ».

Echantillon	$\tau_1 \pm \Delta\tau_1$ (μs)	$\tau_2 \pm \Delta\tau_2$ (μs)	a_1	a_2	Poids Statistique a_1 (%)	Poids Statistique a_2 (%)
PZnGaAg1%	8 \pm 1	26 \pm 2	17	31	35	65
PZnGaAg2,8%	9 \pm 2	23 \pm 2	25	43	37	63
PZnGaAg5,5%	14 \pm 2	36 \pm 10	53	14	79	21
PZnGaAg8%	9 \pm 2	25 \pm 3	31	29	52	48

Tableau 2 : Temps de vie obtenus par la méthode « des aires ».

Nous obtenons relativement des temps de vie du même ordre de grandeur pour chaque échantillon quelque soit la méthode utilisée. Cependant, bien que les poids statistiques soient eux aussi du même ordre de grandeur, ils apparaissent inversés d'une méthode à l'autre. Les temps de vie correspondent bien à ce que l'on attendait.

IV. Conclusion et ouverture

Notre principal objectif était de déterminer les durées de vie des sites A et B pour les différents échantillons mis à notre disposition. Pour cela, nous devons au préalable calibrer notre banc d'acquisition, que ce soit en longueur d'onde ou spectralement. Seul le calibrage spectral nous pose encore un problème mais fort heureusement, il n'est pas nécessaire pour la détermination des temps de vie. Les temps de vie obtenus sont de l'ordre de 13 μs pour le site A et 25 μs pour le site B. Puis, nous devons observer l'effet de la concentration en argent et l'irradiation laser sur les propriétés optiques du matériau. Pour cela, nous avons effectué différents types de spectroscopie et nous avons constaté que la bande d'excitation se déplace avec la concentration et qu'une nouvelle bande d'absorption est créée suite à l'irradiation laser.

Ce qu'il reste à faire aujourd'hui : bien que nos mesures soient cohérentes, il faut encore les affiner. Pour cela, les acquisitions résolues temporellement doivent subir une correction spectrale pour ensuite être en mesure de déterminer plus précisément les temps de vie.

V. Annexes

V.1. Spectroscopie d'excitation des matériaux vierges et irradiés

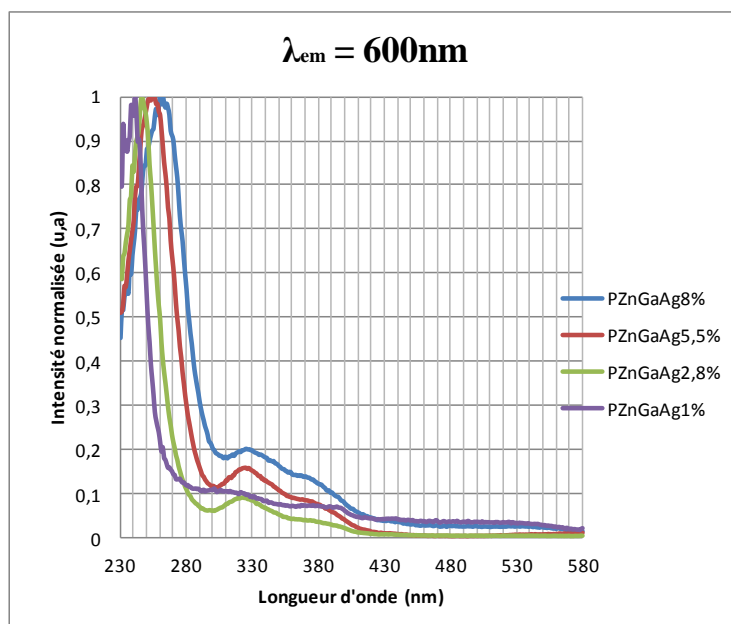


Figure 8 : Spectroscopie d'excitation de fluorescence des échantillons PZGA-x% (x = 1, 2.8, 5.5 et 8%), pour une émission collectée à 600nm.

Nous observons bien une bande centrée sur 322nm ainsi qu'un épaulement à 360nm. De plus, nous constatons que l'intensité de ces bandes varie suivant la concentration en argent.

V.2. Spectroscopie d'émission des matériaux vierges et irradiés

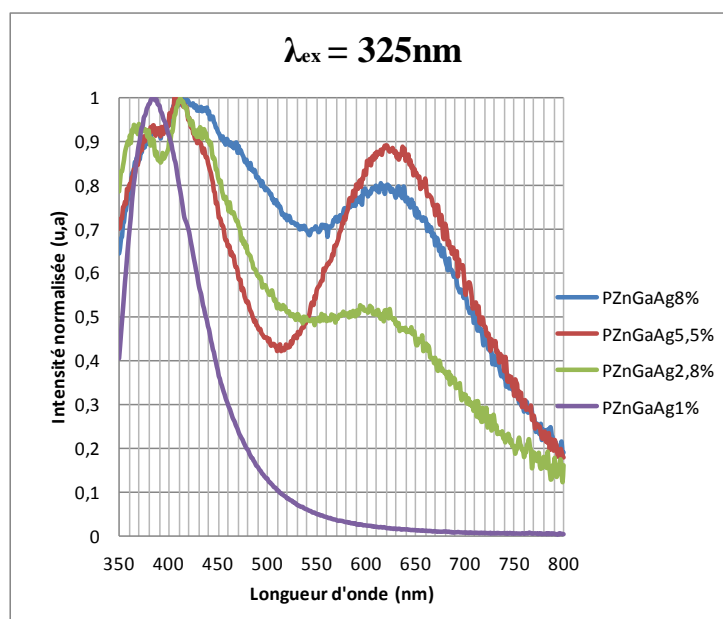


Figure 9 : Spectroscopie d'émission de fluorescence des échantillons PZGA-x% (x = 1, 2.8, 5.5 et 8%), pour une excitation à 325nm.

Nous observons deux larges bandes : une centrée sur 405nm (bleu) et une autre sur 620nm (rouge). De plus, nous observons une augmentation de l'intensité d'excitation suivant l'augmentation de la concentration, mis à part pour l'échantillon PZnGaAg8%. Une nouvelle mesure devrait être faite pour corroborer celle-ci. Par ailleurs, pour l'échantillon PZnGaAg1%, nous observons seulement la bande d'émission de l'argent centrée sur 385nm : le matériau n'a donc pas été modifié pendant l'irradiation laser à 266nm.

V.3. Spectroscopie différentielle d'absorption post-irradiation

Pour chaque spectre d'absorption obtenu, nous avons calculé les valeurs du coefficient d'absorption linéique et nous les avons tracés suivant l'échantillon étudié. Nous obtenons la figure 10. En dessous de 260nm, nous obtenons des valeurs négatives, ce qui correspond à l'absorption des ions Ag^+ .

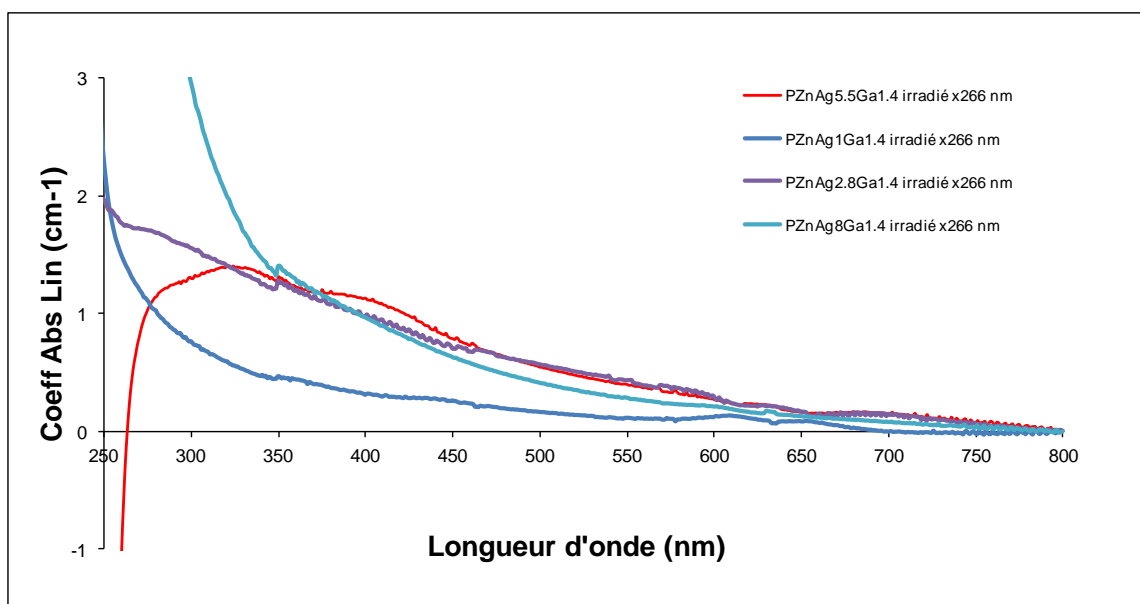


Figure 10 : Spectre d'absorbance différentiel des verres irradiés.

V.4. Bibliographie

- [1] Noor MAKRIA, « Structuration multi-échelle de matériaux vitreux », Rapport de stage de Licence, Université Bordeaux 1 (2011)
- [2] Kevin BOURHIS, « Photostructuration par laser infrarouge femtoseconde de verres photosensibles de phosphates de zinc, d'argent et de gallium », Thèse de Physico-chimie de la Matière Condensée, Université Bordeaux 1 (2011)
- [3] Ilias BELHAROUAK, « Luminescence de l'argent dans les phosphates », Thèse de Chimie du Solide, Sciences des Matériaux, Université Bordeaux 1 (1999)