N°d'ordre : 197-2012 Année 2012

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON

Délivrée par

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

ECOLE DOCTORALE PHAST

DIPLOME DE DOCTORAT

(arrêté du 7 août 2006)

soutenue publiquement le 25 Octobre 2012

par

M. DIOUF Mouhamed

TITRE : Synthèse de nanoparticules par ablation laser en liquide et étude de leurs propriétés optiques

Composition du jury

Président :	M. YU Jin
Rapporteurs :	M. CANIONI Lionel
	M. MARINE Wladimir
Examinatrice :	M. ITINA Tatiana
Directeur de thèse :	M. LEDOUX Gilles
Co-directeur de thèse :	M. AMANS David
Invité :	M. CHAPUT Frédéric

Résumé en français : De nombreux domaines, tels que le biomédical, la micro-fluidique ou l'optique quantique, sont demandeurs de nanoparticules présentant des propriétés optiques spécifiques. L'ablation laser en liquide, PLAL (Pulsed Laser Ablation induced in Liquid) est une méthode de synthèse permettant d'élaborer rapidement des nanoparticules dans une large gamme de matériaux, et donc de tester la conservation ou la modification des propriétés optiques originales identifiées dans certains matériaux lorsque l'on passe aux tailles nanométriques (scintillation, thermoluminescence, photo-stimulation, haut rendement de luminescence...).
Dans ce travail de thèse la synthèse, la caractérisation optique et structurale de nanoparticules dopées a été développé. Différents types de matériaux ont été testés dont l'oxyde de gadolinium dopé, l'yttrium aluminium garnet (YAG), l'alumine etc. Cela a permis de montrer la faisabilité et la potentialité de cette technique d'élaboration sur différents matériaux. Par ailleurs un outil de diagnostic du plasma par spectroscopie optique résolue en temps a été mis en place afin de comprendre les processus des croissances des particules formées.

Titre en anglais : Synthesis of nanoparticles by laser ablation in liquid and their study optical properties.

Résumé en anglais : Many domains, such as biomedical, micro-fluidic or quantum optics, applications are in need of nanoparticles with specific optical properties. Laser ablation in liquid PLAL is a synthesis method that can rapidly screen nanoparticles in a wide range of materials, and thus test the preservation or modification of the optical properties, identified in the bulk material, when downsizing to nanometers (scintillation, thermo-luminescence, photo-stimulation, high luminescence efficiency ...).
In this work doped nanoparticles were synthesized and characterized both optically and structurally. Different materials were tested, including doped gadolinium oxide, yttrium aluminum garnet (YAG), alumina etc. This showed the feasibility and potential of this technique developed on different materials. Also this research activity is focused on the development of a diagnostic tool for plasma, by time-resolved optical spectroscopy, to understand the growth process of the particles formed.

Discipline : Physique

Mots-clés :

– ablation, liquide, nanoparticules, plasma, spectroscopie.
– ablation, liquid, nanoparticles, plasma, spectroscopy.

Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents (LPCML), UMR 5620 Bâtiment Alfred Kastler - 10 rue Ada BYRON 69622 Villeurbanne cedex.

Remerciements

Je voudrais tout d'abord remercier M. Wladimir Marine et M. Lionel Canioni d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce manuscrit ainsi que M. Jin Yu, Mme Tatiana Itina, M. Frédéric Chaput d'avoir accepté de participer au jury de cette thèse.
Je voudrais également remercier la directrice du Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents, Mme Marie-France Joubert, de m'avoir permis d'effectuer ce travail en m'y accueillant.
Ce travail de thèse ne serait possible sans l'aide précieuse de mes directeurs de thèse Gilles Ledoux et David Amans, à qui j'exprime ma gratitude. Vous avez toujours été disponible pour des questions, des manipulations, des discussions, entre autres...
David, je tiens à te remercier pleinement de m'avoir fait partager tes connaissances, de m'avoir appris beaucoup choses. Un grand merci à toi.
Gilles, tu as été un directeur de thèse modèle pour moi. Tes connaissances en tant que chercheur m'ont permis d'avancer dans mes travaux de recherche sans oublier parfois tes idées très pertinentes. J'ai tant appris avec toi ; aussi bien du point de vue professionnel qu'humain. Je te remercie vivement sans oublier Amina pour ses encouragements.
Christophe Dujardin, je te remercie pour tes conseils, tes connaissances scientifiques, qui m'ont été bénéfiques dans la réalisation de ce travail. J'ai beaucoup aimé et apprécié la façon dont vous travaillez ensemble (Gilles et David et toi). Ces trois années ont été très agréables à vos côtés, et je tiens beaucoup à vous remercier.
Je remercie l'ensemble des membres du LPCML sans oublier : Gérald Breton, Yann Guillin, Guillaume Alombert Goget, Anne Laure Bulin, Julien Lam, sans oublier Cédric Mancini à qui, j'ai eu à faire des discussions scientifiques enrichissantes au début de ma thèse.
Je ne saurai finir mes remerciements sans pour autant dire un grand merci à ma femme Elima pour sa patience, son aide et sa présence dans les meilleurs et pires moments. Une pensée forte à ma famille, je vous remercie pour votre soutien.

Table des matières

Introduction **8**

1 Partie expérimentale **10**

1.1 Pourquoi l'ablation laser en liquide (PLAL) 10

1.1.1 Techniques de synthèse de nanoparticules 11

1.2 État de l'art 16

1.2.1 PLAL : Approche bottom-up 16

1.2.2 PLAL : Méthode en pleine croissance 17

1.3 Techniques expérimentales de caractérisations utilisées 19

1.3.1 Spectroscopie de photoluminescence 19

1.3.2 Microscope confocal achromatique 20

1.3.3 Microscopie électronique en transmission (TEM) 22

1.3.4 Microscopie Atomique à force atomique (AFM) 24

1.3.5 Spectroscopie d'absorption infrarouge 24

1.3.6 Diffraction des rayons X 26

1.4 Fonctionnement et mécanismes du PLAL 28

1.4.1 Montage et Principe 28

1.4.2 Mécanismes de l'ablation laser 30

1.4.3 Procédés de traitement après synthèse des particules 32

2 Synthèse de nanomatériaux **36**

2.1 Potentialité du PLAL 36

2.1.1 Spécificité des isolants dopés lanthanides 36

2.1.2 Oxydes de gadolinium dopées lanthanides (Gd_2O_3 :TR^{3+}) 38

2.1.3 YAG :Ce^{3+} 49

2.1.4 Conclusion 55
2.2 Molécules complexantes 55
2.2.1 Effet de la taille : cas sur la synthèse des oxydes dopées 56
2.2.2 Type de liaison chimique : cas sur les nanoparticules isolantes . . 58
2.3 Effet de la fluence sur la taille des particules 62

3 Étude de la thermodynamique du plasma 65
3.1 Objectifs 65
3.1.1 Compréhension du processus de croissance des particules : cas des nano-diamants 65
3.1.2 Moyen de diagnostic du plasma induit par laser : la spectroscopie LIBS 71
3.2 Système de Swan de la molécule C_2 74
3.2.1 États électroniques du système de Swan de la molécule C_2 74
3.2.2 L'énergie totale de la molécule C_2 75
3.2.3 Spectres simulés de la molécule C_2 : Cas du système de Swan . 76
3.3 Montage Expérimental 84
3.4 Comparaison des mesures Air/Eau 86
3.4.1 Discussion 94

4 Impact de molécules complexantes sur les phases de particules formées : Cas de l'alumine Al_2O_3 96
4.1 Intérêt de l'étude 96
4.1.1 Propriétés de luminescence du rubis $Al_2O_3 : Cr^{3+}$ à l'état massif . 98
4.2 Obtention de phases métastables à partir de l'alumine α 99
4.2.1 Synthèse de nanoparticules d'alumine dans l'eau pure 99
4.2.2 Synthèse dans l'eau pure en présence de molécule complexante : $Al_2O_3 : Cr^{3+}$ 101
4.3 Étude optique du plasma 107
4.3.1 Espèces détectées 107

Introduction

Avec le développement des nanosciences et des nanotechnologies, on a assisté ces dernières années à une explosion des axes thématiques, en recherche scientifique, portant sur l'étude des objets de taille nanométrique et en particulier les nanoparticules. De nombreux dispositifs capables d'élaborer et d'explorer ce monde "nano" sont apparus au cours de ces dernières années.
Dans le même temps, avec la démocratisation des lasers à durée d'impulsion courtes, les techniques d'ablation laser ont été de plus en plus étudiées. Les scientifiques ont cherché à étudier et à comprendre les mécanismes d'interaction entre la matière et la lumière, et par la suite de nouvelles perspectives sont apparues dont la synthèse de nanoparticules par ablation.
Dans le but de s'affranchir de certaines problématiques rencontrées par d'autres procédés de synthèses de nanoparticules, mais aussi pour des phases cristallographiques nécessitant des conditions de hautes pressions et de hautes températures, on a mis en place au laboratoire une technique d'élaboration des nanoparticules appelée ablation laser en liquide (en anglais : Pulsed Laser Ablation in Liquid ou PLAL).

Mon travail de thèse constitue l'aboutissement de trois ans de recherche au sein du Laboratoire de physico-chimie des matériaux luminescents, où j'ai essayé d'améliorer notre compréhension du processus de synthèse de nanoparticules par PLAL. L'objectif initial de cette thèse était de chercher à comprendre l'évolution du plasma produit par l'ablation d'une cible en liquide et de corréler cette évolution avec les produits finaux synthétisés. Le laboratoire ayant une forte expérience dans les matériaux luminescents, nous nous sommes concentrés sur ce type de matériau afin d'avoir des diagnostics supplémentaires, via les propriétés de luminescence, sur les nanoparticules synthétisées. Dans ce manuscrit, plusieurs aspects scientifiques et différents types de matériaux sont décrits dans le but de mieux comprendre le mécanisme de croissance lors de l'ablation laser en liquide, ainsi que le comportement optique des nanoparticules produites.

Il s'agira d'abord au premier chapitre de relater les raisons qui nous ont poussées à favoriser cet outil de synthèse par rapport aux autres types d'élaborations tout en mettant un accent sur sa particularité. Il s'ensuivra, au sein de ce chapitre, un rappel sur l'historique du PLAL, et son évolution jusqu'à nos jours. Une description des techniques expérimentales utilisées pour caractériser nos nano-objets et le montage expérimental du PLAL sera

aussi abordé.

Le deuxième chapitre est essentiellement consacrée à la potentialité et l'adaptabilité de cette technique sur différents types de matériaux dont les oxydes de terres dopés lanthanides. Dans cette partie, on abordera la production, l'étude des propriétés optiques et structurales des nanoparticules. Au cours de cette partie du travail il est apparu que le processus de croissance pouvait être maîtrisé en partie par l'ajout d'élément réactif dans le solvant. Dans ce chapitre je présente aussi le contrôle de la taille des particules en faisant appel aux outils de la chimie.

Le troisième chapitre intitulé "la thermodynamique du plasma" constitue un des points clés de cette thèse. Les processus mis en jeu en PLAL sont encore peu ou pas décrits. Une compréhension du mécanisme de croissance des particules conduirait à un meilleur contrôle de la synthèse. Cette partie nous permettra d'évoquer la corrélation entre les nanoparticules produites et les conditions thermodynamiques du plasma initial.

Enfin dans le dernier chapitre je présente une étude complète sur une cible d'alumine. Cette étude résume à mon sens, bien l'esprit de cette thèse. Pour ce matériau il a été possible d'une part, de suivre l'évolution de certains paramètres thermodynamiques du plasma et, d'autre part de jouer sur les phases obtenues en changeant les molécules complexantes présentes dans le plasma. Cette étude montre aussi que le processus de croissance des nanoparticules en PLAL est beaucoup plus complexe qu'on l'imaginait au départ. Il existe plusieurs étapes dans le processus de croissance et toutes jouent un rôle important.
La complexité du processus qui est apparue au cours de cette thèse nous laisse envisager un certain nombre de pistes pour contrôler et maîtriser les matériaux synthétisés. Ces pistes sont évoquées dans les conclusions et perspectives de ce travail.

Chapitre 1

Partie expérimentale

Sommaire

1.1 Pourquoi l'ablation laser en liquide (PLAL) 10
1.1.1 Techniques de synthèse de nanoparticules 11
1.2 État de l'art 16
1.2.1 PLAL : Approche bottom-up 16
1.2.2 PLAL : Méthode en pleine croissance 17
1.3 Techniques expérimentales de caractérisations utilisées 19
1.3.1 Spectroscopie de photoluminescence 19
1.3.2 Microscope confocal achromatique 20
1.3.3 Microscopie électronique en transmission (TEM) 22
1.3.4 Microscopie Atomique à force atomique (AFM) 24
1.3.5 Spectroscopie d'absorption infrarouge 24
1.3.6 Diffraction des rayons X 26
1.4 Fonctionnement et mécanismes du PLAL 28
1.4.1 Montage et Principe 28
1.4.2 Mécanismes de l'ablation laser 30
1.4.3 Procédés de traitement après synthèse des particules 32

1.1 Pourquoi l'ablation laser en liquide (PLAL)

De nombreux domaines, tels que le biomédical [1],[2], [3],[4],[5],[6], la micro-fluidique [7], ou l'optique quantique [8], sont demandeurs de nanoparticules présentant des propriétés optiques originales et innovantes. Dès lors, il est nécessaire de trouver un outil de synthèse de nanoparticules capable de répondre aux attentes de ces domaines d'applications. En ce sens, l'ablation laser en liquide (PLAL) constitue un outil attractif avec des spécificités intéressantes et difficilement accessibles par les autres voies de synthèses, physiques ou chimiques. Elle permet d'élaborer rapidement des nanoparticules dans une

large gamme de matériaux, et donc de tester, la conservation ou la modification de propriétés optiques originales identifiées dans certains massifs, lorsque l'on passe aux tailles nanométriques (scintillation, thermoluminescence, photo-stimulation, haut rendement de luminescence etc.). Son adaptabilité à différents types de matériaux et sa mise en œuvre dans différents solvants lui confère des propriétés intermédiaires entre les voies de synthèses physiques et chimiques.

1.1.1 Techniques de synthèse de nanoparticules

Les méthodes de synthèses décrites ci-dessous ne sont pas exhaustives, mais elles permettent de faire ressortir la particularité et le positionnement de l'ablation laser en liquide et de montrer ses avantages et ses inconvénients. En particulier, l'équipe a travaillé au cours des années avec ces différentes méthodes, ce qui nous a permis de comparer plus directement les résultats obtenus en PLAL.

Dépôt par ablation laser

Le dépôt par ablation laser ou PLD consiste à bombarder une cible de matériau placée dans une enceinte sous vide, ou sous atmosphère contrôlée, par un laser impulsionnel très intense. Cela se traduit par une éjection de matière suivie de la formation d'une "plume" de plasma qui vient se déposer sur un substrat placé généralement parallèle à la cible dans l'enceinte (figure1.1). La synthèse de nanoparticules, ou la formation de films nanostructurés, est fortement dépendante du processus d'interaction laser-matière et plus particulièrement des conditions expérimentales (densité d'énergie, durée d'impulsion laser, substrat et surtout pression du gaz...). Les tailles des nanoparticules obtenues peuvent aller de 2 nm à 100 nm par condensation dans la phase gaz ou par coalescence sur le substrat.
Cette méthode de synthèse présente un certain nombre d'avantages, dont la conservation de la stœchiométrie des éléments de la cible, même pour les matériaux complexes, la pureté et la cristallisation des produits [9]. Néanmoins elle souffre de deux principaux inconvénients qui limitent son intérêt dans des applications industrielles. Il s'agit du faible taux de production et du dépôt de petites particules, appelés "droplets", de dimension allant de quelques dizaines de nanomètres à plusieurs microns, sur la surface du film formé. Ces particules difficilement contrôlables, sont issues des mécanismes intrinsèques liés à l'ablation laser en régime nanoseconde [10].

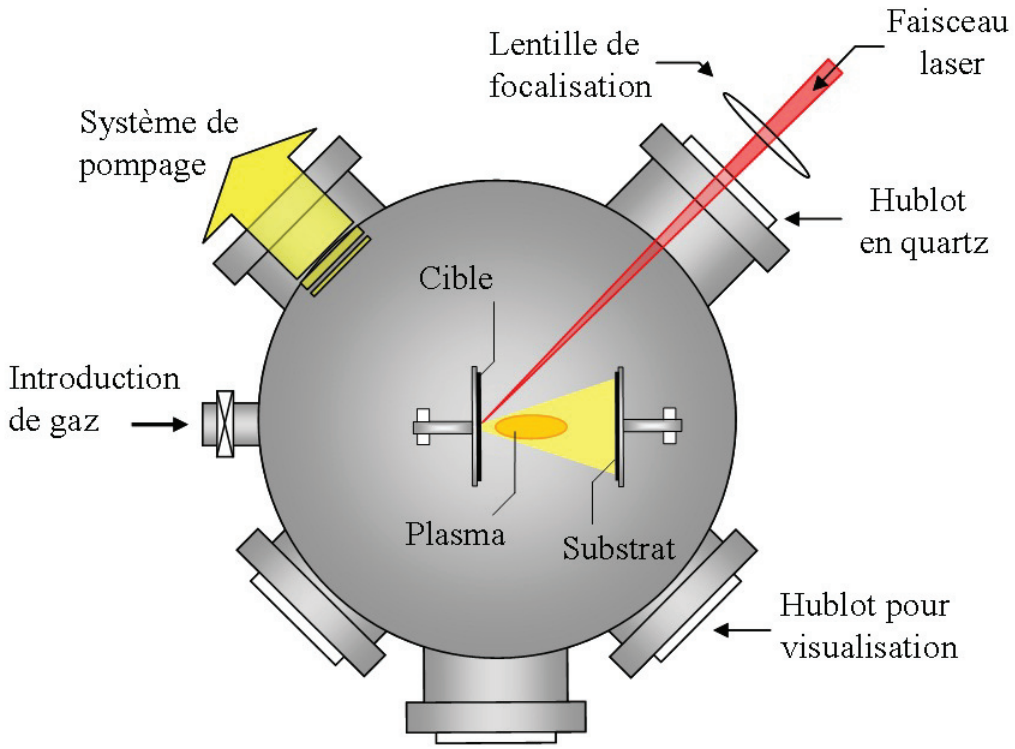

FIGURE 1.1 – *Schéma descriptif de la PLD*

Dépôts d'agrégats de basse énergie ou LECBD (*Low Energy Cluster Beam Deposition*)

Comme pour la plupart des autres méthodes de dépôts physiques existantes, ce processus consiste à vaporiser une cible solide grâce à l'utilisation d'un faisceau laser impulsionnel (par exemple du YAG : Nd à 532 nm d'une durée 10 ns et d'une énergie de 20 mJ par impulsion). Cette énergie du laser rassemblée sur une petite zone, et sur une courte durée permet d'arracher des atomes, et des ions de la surface de la cible puis d'induire la formation d'un plasma d'une stœchiométrie similaire à celle de la cible de base. Un gaz d'hélium sous pression, et à température ambiante, est injecté dans la chambre de nucléation de façon synchrone avec l'impulsion laser. Il se produit alors un refroidissement et une condensation du plasma par le gaz, conduisant à la formation d'agrégats. Le mélange gaz/agrégats est ensuite collimaté par passage dans diverses chambres à des pressions de plus en plus faibles pour former un jet moléculaire d'agrégats. Ceux-ci peuvent être, soit étudiés par spectrométrie de masse à temps de vol pour accéder à la taille des particules, soit déposés sur un substrat placé face au jet pour d'autres analyses *ex-situ* (figure1.2). Cette technique se caractérise par la possibilité de contrôler finement la taille et la dispersion des tailles d'agrégats mais également par l'obtention de phases pures. Toutefois, ce processus présente des inconvénients dont la limitation de la taille des agrégats (inférieures à 10 nm), et la faible quantité de matière produite (de 10 à 100 nm d'épaisseur

équivalente par heure de dépôt) [11].

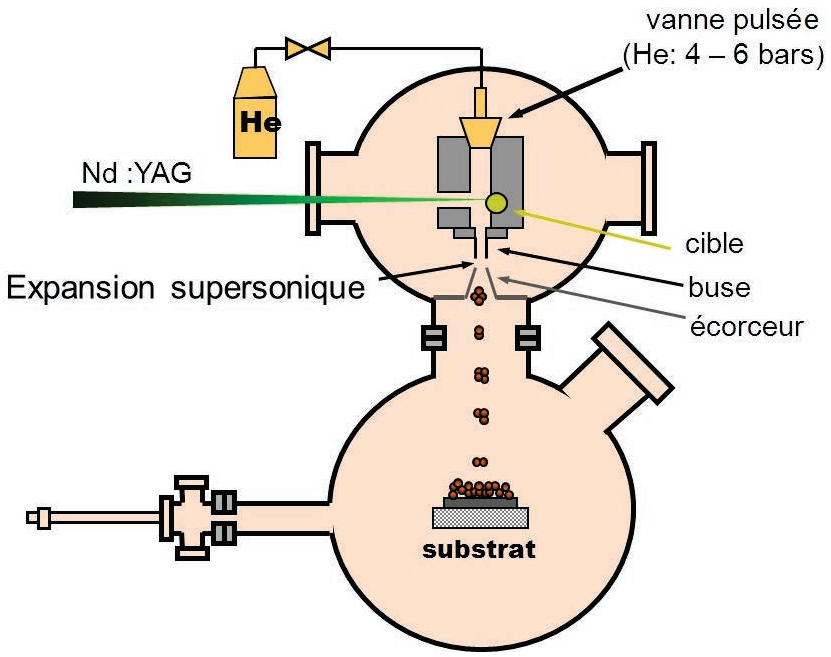

FIGURE 1.2 – *Enceinte de dépôts d'agrégats, au centre d'agrégats UCB Lyon1*

Pyrolyse laser

La pyrolyse laser repose sur l'interaction entre l'émission d'un laser infrarouge CO_2 et un précurseur gazeux ou liquide présent dans le réacteur (figure1.3). Cette interaction nécessite un transfert d'énergie résonante entre l'émission du laser et le spectre d'absorption du réactif, conduisant à une élévation rapide de la température du réactif. L'ensemble du milieu réactionnel est rapidement thermalisé suite à un transfert collisionnel d'énergie. Les réactifs sont dissociés et une flamme se forme dans la zone d'interaction laser/réactif. Dans cette flamme germent des nanoparticules qui croissent avant de subir un effet de trempe en sortie de flamme. Ces nanoparticules sont ensuite transportées hors de la zone de réaction par un flux gazeux et collectées sur des barrières métalliques.
Ce procédé présente des caractéristiques intéressantes à savoir une quantité de matière très significative de poudre nanométrique de l'ordre 100g/heure à l'échelle du laboratoire, une bonne cristallinité, et une homogénéité des produits formés avec des tailles variant de 4 à 25 nm [12]. Elle a été utilisée pour la fabrication de divers nanomatériaux en particulier $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ [13], [14], $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$ [13], [12], TiO_2 [15], TiC [16], Si [15], SiC [17] etc....
La principale contrainte de cette technique réside dans la nécessité d'une résonance entre le laser et le réactif. Son principal défaut est la large distribution de taille obtenue ($\sim$ 10 nm).

équivalente par heure de dépôt) [11].

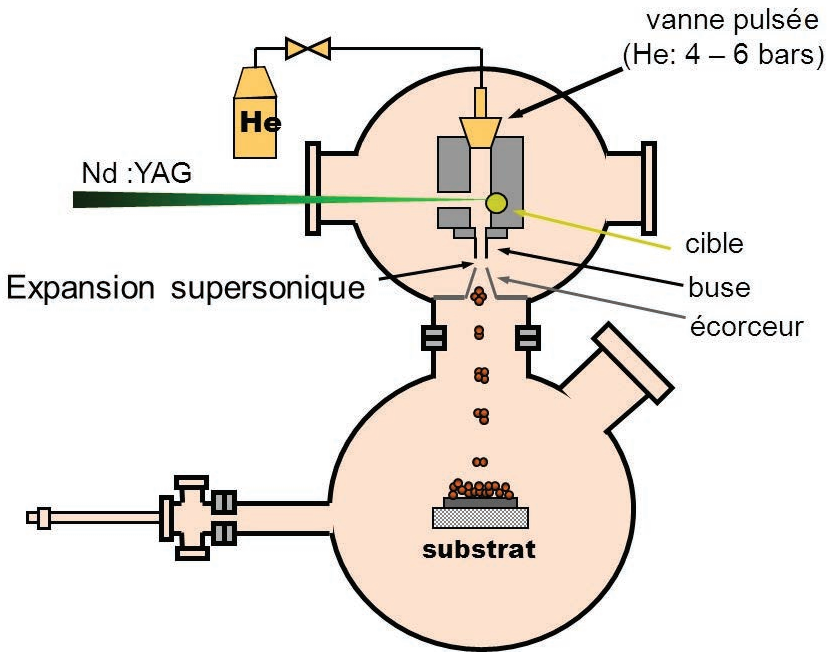

FIGURE 1.2 – *Enceinte de dépôts d'agrégats, au centre d'agrégats UCB Lyon1*

Pyrolyse laser

La pyrolyse laser repose sur l'interaction entre l'émission d'un laser infrarouge CO_2 et un précurseur gazeux ou liquide présent dans le réacteur (figure1.3). Cette interaction nécessite un transfert d'énergie résonante entre l'émission du laser et le spectre d'absorption du réactif, conduisant à une élévation rapide de la température du réactif. L'ensemble du milieu réactionnel est rapidement thermalisé suite à un transfert collisionnel d'énergie. Les réactifs sont dissociés et une flamme se forme dans la zone d'interaction laser/réactif. Dans cette flamme germent des nanoparticules qui croissent avant de subir un effet de trempe en sortie de flamme. Ces nanoparticules sont ensuite transportées hors de la zone de réaction par un flux gazeux et collectées sur des barrières métalliques.
Ce procédé présente des caractéristiques intéressantes à savoir une quantité de matière très significative de poudre nanométrique de l'ordre 100g/heure à l'échelle du laboratoire, une bonne cristallinité, et une homogénéité des produits formés avec des tailles variant de 4 à 25 nm [12]. Elle a été utilisée pour la fabrication de divers nanomatériaux en particulier $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ [13], [14], $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$ [13], [12], TiO_2 [15], TiC [16], Si [15], SiC [17] etc....
La principale contrainte de cette technique réside dans la nécessité d'une résonance entre le laser et le réactif. Son principal défaut est la large distribution de taille obtenue ($\sim$ 10 nm).

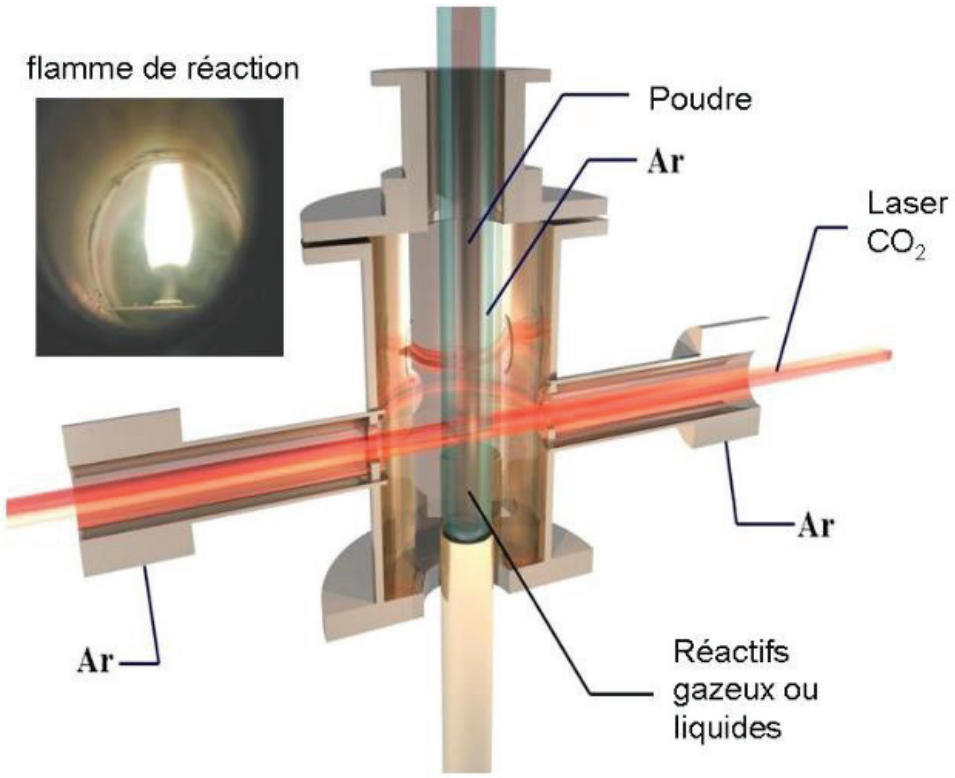

FIGURE 1.3 – *Dispositif expérimental de synthèse de nanopoudre par pyrolyse laser [http ://iramis.cea.fr/]*

Sol-lyophilisation

Développé au laboratoire par le groupe FENNEC (formation, élaboration de nanomatériaux et cristaux) pour les oxydes de terre rare, ce procédé chimique permet d'élaborer des nanoparticules en grande quantité par précipitation. Elle consiste à précipiter deux précurseurs ; par exemple des matériaux à base de terres rares $Gd(NO_3)_3$ et $Eu(NO_3)_3$ dans une solution acide, pour aboutir à la formation de nanoparticules d'hydroxydes de terres rares allongées. Ces dernières, après lyophilisation, conduisent à des poudres nanométriques d'hydroxydes de gadolinium qui, à leur tour, vont subir des traitement thermiques appropriés afin de transformer l'hydroxyde en oxyde et ainsi former des nanoparticules de gadolinium dopées, de phase cubique, avec une taille de 6 à 100 nm [18]. Comme toute technique de synthèse, elle présente un inconvénient : la dispersion en taille est large ce qui limite son intérêt pour certaines études de propriétés optiques et aussi pour certaines applications. Par ailleurs, on obtient des particules allongées avec un facteur de forme de l'ordre de 3.

Procédé polyol

Mis en œuvre il y a plus d'une vingtaine d'année, cette technique de synthèse a été initialement testée pour l'élaboration des particules métalliques notamment l'argent, le platine, le nickel, le cuivre, le plomb. Dans ce procédé on se sert des propriétés réductrices des polyols [19]. Depuis quelques années, elle a commencé à être utilisée dans la fabrication des nanoparticules à base d'oxydes telles que : Y_2O_3 et $Y_2O_3 : Eu^{3+}$ [20], α-Fe_2O_3 [21], Al_2O_3 , $MgAl_2O_4$, Bi_2O_3 [22], [23], $CoAl_2O_4$ [24], [22], TiO2, Cu2O [25], LaPO4 : Ce^{3+} [26], ZnO [27]. Ce procédé consiste en une précipitation directe dans une solution de type polyacool (ou polyol) des précurseurs métalliques, ou à base de terres rares, et cela à une température inférieure à 200°C, pour aboutir à la formation des nanoparticules colloïdales. Cette technique a été développée dans notre laboratoire par l'équipe FENNEC par R. Bazzi dans son travail de thèse [28] pour l'élaboration de nanoparticules de $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$. L'obtention des nanoparticules colloïdales en suspension s'est faite en utilisant comme solvant le diéthyléne glycol(DEG) et comme précurseurs les chlorures de terres rares ($TRCl_3$). Elle peut être considérée comme une succession de plusieurs étapes :

▷ la première étape est une dissolution préalable du précurseur dans le polyol,

$$2(TRCl_3, nH_2O) \longrightarrow 2TR^{3+} + 6Cl^{-} + 2nH_2O$$

▷ Cette étape est suivie d'une réaction chimique entre les espèces présentes en solution

$$2TR^{3+} + 3H_2O \longrightarrow TR_2O_3 + 6H^{+}$$

avec possibilité d'une réaction concurrente devenant négligeable à haute température,

$$TR^{3+} + 3H_2O \longrightarrow TR(OH)_3 + 3H^{+}$$

▷ La dernière étape est une précipitation/cristallisation de particules qu'on pourra traduire comme la somme de deux processus : la nucléation de la phase solide et la croissance des cristaux.

L'avantage de ce procédé réside dans l'obtention de particules en suspension colloïdale relativement monodisperse à basse température($\prec$ 200 °C) avec de très petites tailles (de 2 à 6 nm). En revanche, le solvant utilisé, le diéthyléne glycol, a une forte absorption dans l'UV ce qui rend difficile l'étude spectroscopique de la matrice hôte (Gd_2O_3) [12].

Bilan comparatif de ces différentes méthodes par rapport au PLAL

En résumé, les méthodes de synthèse physique développées ci-dessus demandent la nécessité d'une enceinte expérimentale appropriée, plus difficile à mettre en œuvre surtout si d'autres techniques de caractérisations *in situ* sont couplées avec le dispositif. Les conditions d'élaboration de nanomatériaux avec de tels dispositifs conduisent à être sous

vide pour éviter une quelconque réaction entre les particules et le milieu environnant pouvant modifier les propriétés optiques ou structurales des produits. D'autre part, les particules sont obtenues sous forme de films, ce qui limite leur utilisation. En PLAL, le fait d'être dans un milieu liquide nous permet d'obtenir des produits purs sans besoin d'être dans certaines conditions de pression.
Pour le cas des méthodes chimiques, la production des nanoparticules est plus facile puisqu'elle se base en général sur l'association de flux de réactifs en présence d'une solution. D'autre part, elles sont aussi facilitées en terme de mise en place comparée à certaines méthodes physiques avec l'emploi de gros dispositifs (figures 1.1, 1.2). Néanmoins, elles souffrent de certains points négatifs fondamentaux en particulier la contamination de la surface des produits formés qui limite leurs potentiels dans les études optiques et dans certaines applications. Et là, les solvants utilisées par exemple l'eau dans la génération des nanomatériaux en PLAL constitue une solution aux problèmes rencontrés par les voies chimiques, qui demandent en plus des temps d'optimisation importants pour chaque nouvelle synthèse.
L'ablation laser en liquide est présentée également comme une méthode verte de par l'absence de réducteurs ou de solvants toxiques. Le PLAL se présente alors comme une méthode intermédiaire aux voies physiques et chimiques et capables de répondre à certains besoins de types matériaux. Ainsi pour certains matériaux, et en particulier des matériaux complexes à obtenir comme c'est le cas du diamant, il présente une alternative intéressante. Sa facilité de mise en œuvre en fait une technique qui permet par ailleurs, un "screening" de compositions.

1.2 État de l'art

1.2.1 PLAL : Approche bottom-up

L'ablation laser "classique" a vu le jour vers les années 1960 avec le développement des lasers rubis [29]. Ce n'est qu'en 1965 qu'elle a été testée pour la première fois pour l'élaboration de films minces par la méthode de dépôt de films par Smith et Turner [30]. Dés lors, le dépôt par ablation laser (PLD) n'a cessé d'attirer beaucoup de chercheurs et a mené à des avancées scientifiques et technologiques surtout avec l'apparition des lasers à impulsions courtes de très forte densité d'énergie. Par la suite, la PLD a donné naissance à une variante : l'ablation laser en liquide.
L'ablation laser réalisée en milieu liquide fut pour la première fois utilisée en 1993 par Fojtik et Henglein [31] pour la formation des colloïdes sans aucune contamination de leur surface. Elle constitue alors une alternative aux problèmes rencontrés par les procédés chimiques. A son introduction, elle a été utilisée comme un procédé de fragmentation de microparticules ("top-down") [32], [33],[34], [35]. La fragmentation laser consiste à synthétiser des nanoparticules en irradiant des microparticules en suspension dans un liquide par un faisceau laser focalisé ou non. Le taux de production des particules avec l'approche

"top-down" [36], [37], [38] est bien supérieure à celui de l'approche "bottom-up" que nous étudions ici (PLAL). Mais cette approche est principalement utilisée pour les métaux et difficilement transposable à des matériaux transparents. C'est pourquoi l'ablation laser en liquide ou approche "bottom-up" a été développée dans cette thèse. Elle consiste à focaliser un faisceau laser impulsionnel d'une forte fluence sur une cible solide plongée dans un liquide. Le solvant utilisé doit être transparent à la longueur d'onde utilisée pour éviter une éventuelle absorption de ce dernier donc une baisse de la puissance laser sur la cible. Il se produit comme dans le cas de la PLD, une éjection de matière (atomes,ions, molécules) suivie de la formation d'un plasma. Le refroidissement de ce plasma va conduire à la formation de particules colloïdales stables.
Toutefois, sans utilisation de molécules complexantes et une fois les particules dispersées en liquide, des études ont montrées la présence d'un phénomène d'agrégation des particules conduisant à des tailles importantes ($\sim$ 20-100 nm) et une dispersion en taille très larges [39], [40], [41]. Par ailleurs, comme la synthèse est réalisée dans un solvant, la fonctionnalisation des nanoparticules est possible en faisant appel aux outils de la chimie : surfactants [42], [43], biomolécules [44], ou polymères [45], [46].

1.2.2 PLAL : Méthode en pleine croissance

Avant l'apparition du PLAL, l'ablation laser servait essentiellement comme méthode de dépôt pour la formation de couches nanostructurées (PLD) [30], [47] ainsi que pour des traitements de surfaces de matériaux [48]. Ce n'est qu'en 1993, que des nanoparticules métalliques ont été produites pour la première fois [31], suivi de l'analyse spectroscopique du plasma induit par laser en milieu liquide en 1997. A partir de 1998, des phases hautes pressions [49], [50], [51] et des phases complexes ont été obtenues [52]. C'est en 1998 que le solvant a été utilisé comme source de précurseurs [52]. Les publications traitant de la production de nanoparticules semi-conductrices [53] , et d'oxydes [54], [55], [56] en liquide se sont ensuite multipliées. Il faut noter que cette technique avait deux dénominations avant l'utilisation par Fojtik et Henglein du sigle PLAL. Il s'agit :
• du PLIIR (pulsed-laser induced liquid–solid interface reaction), réaction à interface liquide-solide induit par un laser impulsionnel avec la synthèse du diamant[50] et du nitrure de carbone C_3N_4 [52], [57].
• du PLIRQ (pulsed laser induced reactive quenching), trempe réactive induite par un laser impusionnel avec la synthèse de diamant [49].
Cette évolution chronologique de l'ablation laser en liquide est représentée sur la figure 1.5. Bien que relativement jeune, cette thématique est en forte croissance, comme le démontre le nombre de publications et de citations répertoriées sur « isi web of knowledge ». Parmi ces références, on trouve la production de particules métalliques, d'oxydes, de semi-conducteurs et de phases hautes pressions, mais très peu sont dédiées à l'étude de nanoparticules luminescentes et à l'étude des processus thermodynamiques, les deux thèmes de mon travail.

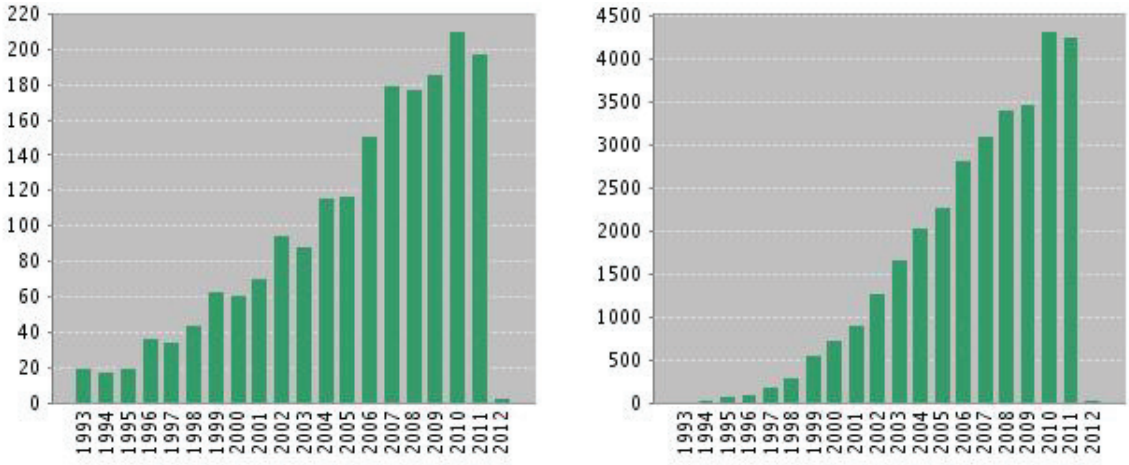

FIGURE 1.4 – *Nombre de publications(à gauche) et de citations(à droite) par année sur l'ablation laser en liquide, recherche faite sur ISI web of knowledge le 15 janvier 2012*

Sur le plan européen, on peut distinguer deux projets d'importance : Un laboratoire de l'université di Catania qui travaille sur les particules métalliques. Un projet fédérateur en Allemagne piloté par l'Université de Duisburg-Essen, portant sur la production en masse de particules. Le record actuel de taux de production de nanoparticules métallique est de l'ordre de quelques grammes par heures [58]. Enfin, deux conférences entièrement dédiées à l'ablation laser en liquide ont eu lieu en juin 2010 et en mai 2012 : « EOS Conference on Laser Ablation and Nanoparticle Generation in Liquids » [www.myeos.org/angel2010 et www.myeos.org/events/angel2012].
Dans le rapport Photonique et Horizons publié en mars 2010 par l'Institut des sciences de l'ingénierie et des systèmes (INSIS) sur la situation nationale de la recherche académique en photonique, l'intérêt de l'ablation laser en liquide est relevé. Le PLAL est décrit en ces termes (INSIS) : « Ce procédé toujours en cours de développement permet la réalisation de nanoagrégats quasi mono-disperse et d'une très grande pureté comparée aux méthodes de production chimique. De plus, en cours de procédé la surface des agrégats présente une réactivité inconnue pour le même matériau sous forme massive. Cette dernière propriété ouvre la voie vers des possibilités de passivation, de greffage de molécules, de fonctionnalisation des nano-agrégats absolument inégalées. Les nano-objets directement produits en milieu liquide sont d'une très grande facilité d'emploi notamment par les biologistes. Les principales applications visées aujourd'hui par les chercheurs sont dans le domaine des sciences du vivant (traceurs, agents de contraste, thérapie photodynamique, traitement du cancer) mais en concernent bien d'autres (capteurs, optiques, micro-électroniques, etc...)».
Tout ceci montre la potentialité et la performance de cette technique d'élaboration de nanoparticules, qui en effet ne cesse d'intéresser et d'attirer des chercheurs jusqu'à l'aboutissement de la création d'une communauté internationale dédiée à cette thématique. Elle constitue une technique prometteuse dans le contrôle de la croissance des particules en vue de contrôler le type d'objets élaborés mais également dans l'obtention en grande quantité de tous types de nanomatériaux pour différentes applications.

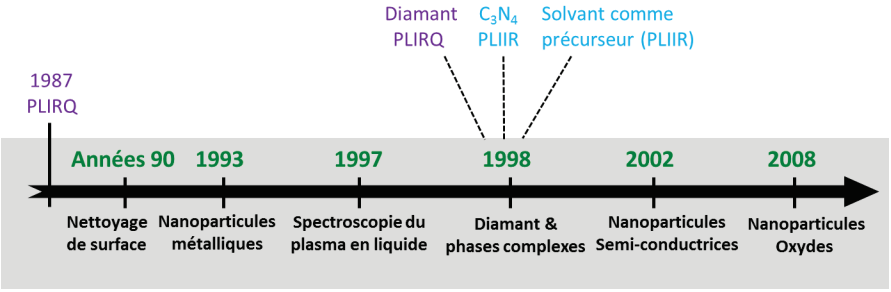

FIGURE 1.5 – *Chronologie de l'historique de l'ablation laser en liquide*

1.3 Techniques expérimentales de caractérisations utilisées

1.3.1 Spectroscopie de photoluminescence

Généralités

La luminescence est décrite comme une émission de lumière par un corps suite à une excitation. L'excitation peut être un faisceau d'électron (cathodoluminescence), de photons (photo-luminescence), une action mécanique (triboluminescence)... Dans notre cas, la source excitatrice est d'origine photonique d'où le nom de photoluminescence ou fluorescence. Nous distinguons deux sortes de photoluminescence :

⋆ la luminescence intrinsèque, trouvée dans la plupart des semi-conducteurs à gap direct, qui se traduit par une excitation d'énergie supérieure ou égale au gap du matériau (entre bande de valence et bande de conduction), suivie d'une émission radiative spontanée d'énergie égale à l'énergie de l'exciton.

⋆ la luminescence extrinsèque, particulièrement présente dans les matériaux inorganiques tels que les oxydes de lanthanides dopées d'ions terres rares, où l'excitation peut se produire aussi bien dans le gap de la matrice que dans les états électroniques du défaut ou ions dopants. Dans de tels matériaux, la fluorescence est presque toujours caractéristique du dopant.

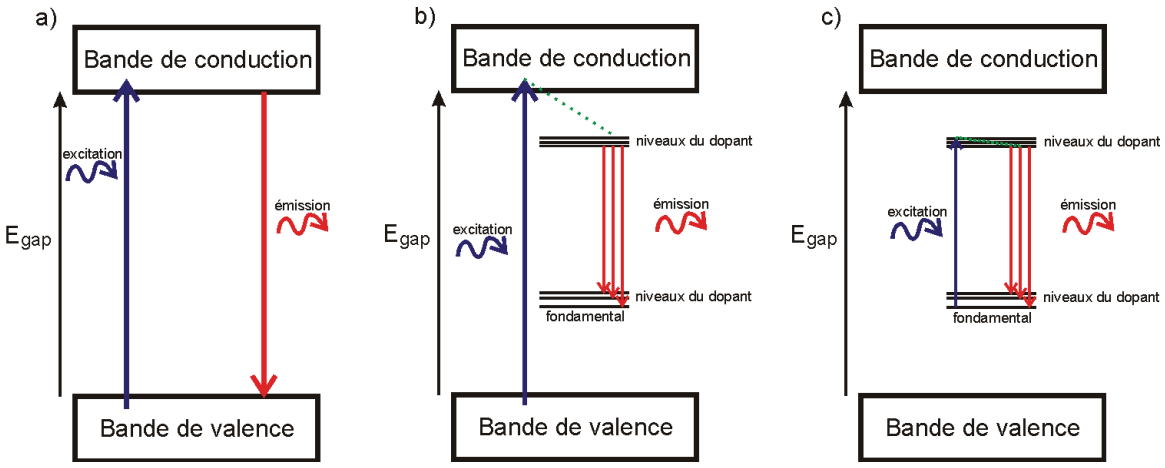

FIGURE 1.6 – *Schémas du processus de la photoluminescence dans le cas d'une : a) fluorescence intrinsèque. b) fluorescence extrinsèque avec excitation de la matrice. c) fluorescence extrinsèque avec excitation directe du dopant [59].*

Appareillage

Pour réaliser des mesures de spectres d'excitation et d'émission d'un échantillon, nous disposons au laboratoire d'un montage de spectroscopie de luminescence classique. Il est composé d'une lampe Xenon de 450 W, utilisée en tant que source d'excitation, couvrant la gamme de longueur d'onde de 200 nm à plus de 800 nm. Celle-ci, couplée à un monochromateur Gemini 180 de Jobin Yvon avec une dispersion de 2 nm/mm de fente, nous permet de sélectionner la longueur d'onde d'excitation. Une fibre optique collecte la fluorescence émise par l'échantillon, et est connectée à un monochromateur Triax 320 Jobin Yvon (muni de deux réseaux de 1200 traits/mm et un de 300 traits/mm de dispersion respective 2,64 nm/mm et 10,56 nm/mm de fente) couplé à deux détecteurs différents : une caméra CCD et un photomultiplicateur. Pour éliminer le deuxième ordre de la longueur d'onde d'excitation, nous disposons de filtres passe-haut placés devant le monochromateur Triax. Tout ce système est piloté par le logiciel Labview, permettant de choisir le détecteur, le réseau d'émission et les tailles des différentes fentes. Dans ce travail, les mesures d'excitation et d'émission de lumière par les nanoparticules isolantes synthétisées par PLAL telles que $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$, YAG : Ce^{3+}, ont été réalisées avec ce dispositif optique. Une technique de spectroscopie de luminescence de particules uniques, le microscope confocal achromatique, a été également utilisée.

1.3.2 Microscope confocal achromatique

Le microscope confocal achromatique est une technique de spectroscopie permettant de localiser spatialement la zone d'excitation et la zone de collection de lumière par l'utilisation de filtres spatiaux. Elle est donc adapté à l'obtention de la spectroscopie de particules uniques luminescentes. Le dispositif expérimental est représenté sur la figure1.7.

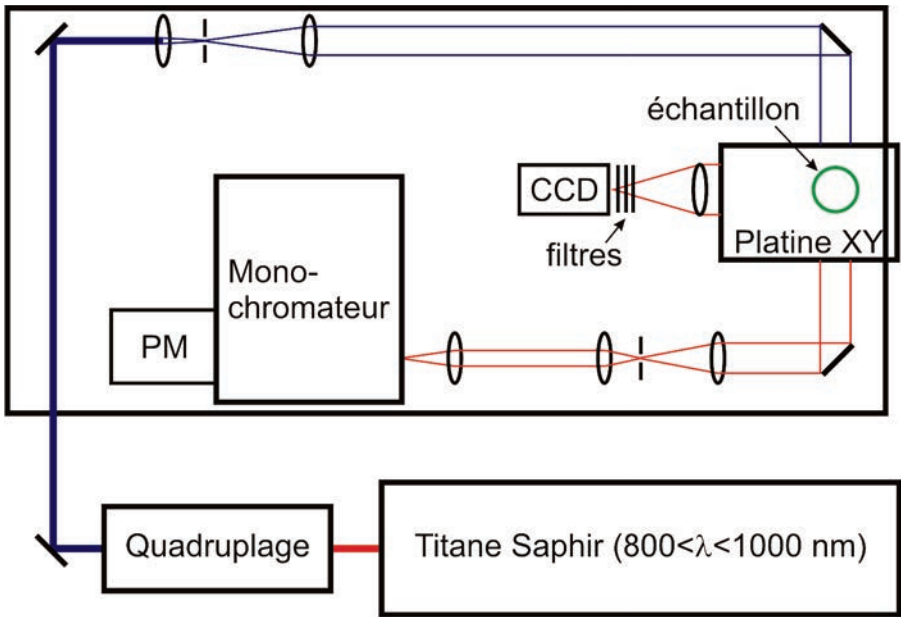

FIGURE 1.7 – *Montage du microscope confocal achromatique en vus de dessus [59].*

Développé par Cédric Mancini au cours de sa thèse [59] , Son principe de fonctionnement se base sur l'utilisation, dans notre cas, d'une source laser accordable Titane-Saphir de longueur d'onde comprise entre 800-1000 nm en régime pulsé femtoseconde avec une cadence de 82 MHz et une largeur spectrale d'environ 15 nm. Ce faisceau infrarouge peut être doublé ou quadruplé en fréquence grâce à des cristaux non linéaires de BBO (beta baryum borate) pour aboutir à un faisceau ultra-violet de longueur d'onde 223 nm avec une puissance d'environ 2 mW. Ce dernier est focalisé sur l'échantillon, placé sur une platine de translation XYZ, à l'aide d'un objectif Cassegrain. La luminescence émise par l'échantillon est envoyée vers deux systèmes de détection (figure1.7). L'un des systèmes est une caméra CCD, placé en épifluorescence, qui permet de réaliser une pré-visualisation sur une zone de l'échantillon avec une résolution spatiale de 800 nm. L'autre ligne de détection est composée d'un photomultiplicatteur de modèle R943-02 de chez Hamamatsu couplé avec un monochromateur SR303i de chez Andor permettant d'avoir une résolution spectrale de l'ordre de 2,6 nm par mm de largeur de fente. On essaye ainsi de détecter les nano-objets étudiés par leurs spectres d'émissions mais aussi, et surtout, d'être capables de mettre en évidence un quelconque déplacement des raies d'émissions de ces particules. L'intérêt de cette technique se base sur l'observation de particules ou d'objets uniques contrairement aux autres dispositifs de caractérisation où l'on observe un ensemble de particules. Un problème de quantité de signal est également à noter avec ce dispositif vue la taille des particules étudiées (faible nombre de dopant et faible absorption) et les temps de vie des transitions f-f dans les lanthanides. Il n'est parfois pas possible d'observer une particule individuelle mais plutôt un nombre restreint de particules [59].

1.3.3 Microscopie électronique en transmission (TEM)

Principe

La microscopie électronique en transmission est une technique de microscopie basée sur l'interaction entre les électrons, et la matière. La longueur d'onde des électrons grandement inférieure à celle des photons utilisés dans le cas d'un microscope optique, permet d'atteindre une résolution spatiale de l'ordre de l'échelle atomique(Å). Cette technique s'opère sur des échantillons minces et avec une résolution atomique. Elle donne accès à la structure cristalline, la taille et la forme. On peut aussi avoir accès à la composition chimique de l'échantillon via la technique EDX (Energy Dispersive X-ray Spectrometry). Les électrons produits par un canon à électrons sont accélérés puis, ils entrent dans un système condenseur qui permet une modification du mode d'éclairement de l'échantillon. Les différents mécanismes d'interactions produits sont illustrés sur la figure 1.8.

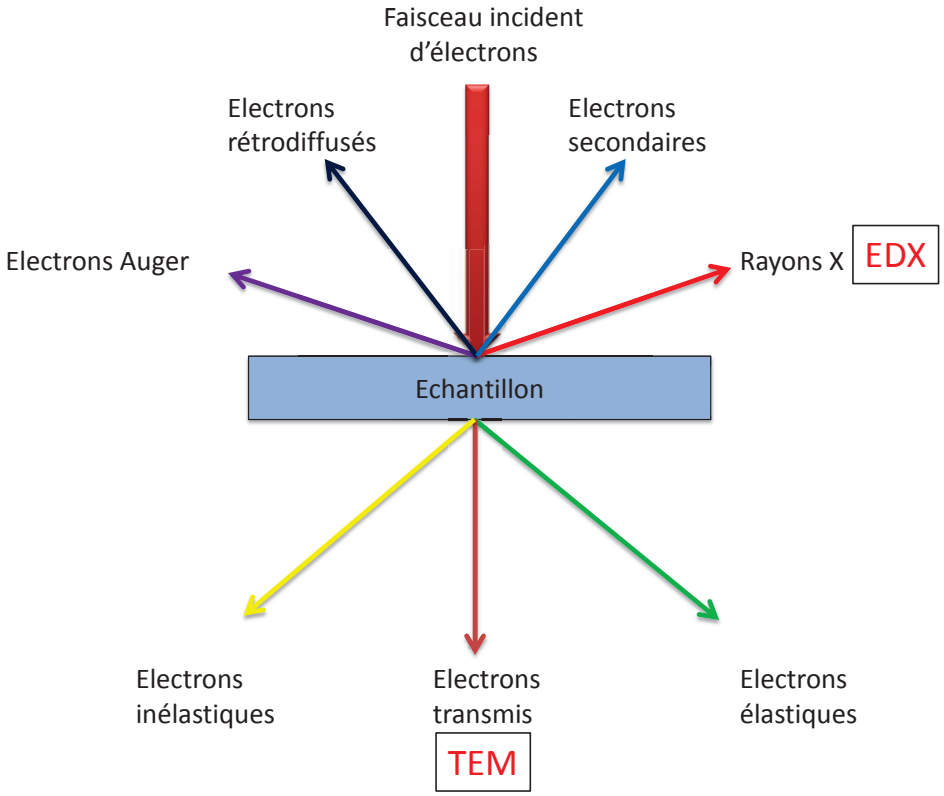

FIGURE 1.8 – *Types d'interactions entre le faisceau d'électron et la matière et techniques associées. Dans notre cas, la microscopie électronique à transmission et la spectroscopie d'émission de rayons X par dispersion d'énergie (EDX).*

La formation d'images dans le cas du microscope électronique en transmission résulte de l'analyse des électrons traversant l'échantillon. Les électrons transmis de façon élastique sont utilisés en TEM pour faire de l'imagerie. Les rayons X permettent d'avoir

l'information sur les éléments chimiques constituants l'échantillon grâce à la spectroscopie d'EDX.

Microscopes utilisés

Au cours de cette thèse, Les nanoparticules élaborées par ablation laser en liquide ont été analysées dans deux différents microscopes électroniques en transmission ayant approximativement la même résolution spatiale (0,2 Å). Il s'agit :
- du microscope TOPCON EM-002B disposant d'une pointe de type d'hexaborure de lanthane (LaB6) et opérant à une haute tension de 200kV que j'ai pu opérer moi-même.
- du microscope JEOL 2010F avec une haute tension de 200 kV et équipé d'une pointe à émission de champ de type Schottky et d'un spectrométre EDX (Energy Dispersive X-ray Spectrometry) Pentafet Link-Isis d'Oxford Instruments.
Après élaboration des nanoparticules en solution colloïdale, une goutte de la solution de 10μL en volume, est déposée sur une grille de cuivre recouverte d'une fine couche de carbone trouée (S147-3 de Agor Scientific). La grille est laissée sécher à l'air libre ou parfois séchée sous une lampe blanche pour diminuer le temps de séchage.

TEM en haute Résolution (HR-TEM)

Dans ce travail pour caractériser nos échantillons produits en PLAL, nous avons toujours utilisé le mode d'imagerie à haute résolution. Ce type d'imagerie basée sur le principe de contraste de phase se traduit par des interférences de plusieurs ondes diffractées par les atomes constituants l'échantillon. Seuls les électrons diffusés élastiquement par l'échantillon interviennent et donnent lieu à des tâches lumineuses dans le cliché de diffraction d'après la loi de Bragg ($2dsin\theta = \lambda$; avec d = distance entre deux plans atomiques, θ = angle de diffraction , λ = longueur d'onde associée aux électrons). Par conséquent avec ce mode d'imagerie, on peut identifier les plans atomiques, les distances et les angles interréticulaires des nanoparticules pour enfin déterminer leur structure cristallographique et leur taille. Avec les faibles quantités de matière produites en PLAL, la microscopie électronique en transmission a été utilisée pour obtenir des informations :
$*$ sur la distribution de taille (car nous n'avons pas suffisamment de matière pour faire de la granulométrie)
$*$ sur la phase cristallographique.
Pour cela, nous avons utilisé le logiciel Carine, et les fichiers JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) pour construire les mailles des différentes structures soupçonnées et ainsi étudier les images TEM. Toutefois, les objets produits étant souvent petits, l'interprétation des images est compliquée et toutes les phases ne diffractent pas forcément en "nano". Ainsi selon certains axes cristallographiques il n'y a pas toujours assez d'atomes pour avoir une diffraction efficace. C'est pourquoi le couplage avec l'EDX est impératif pour contrôler la composition des particules observées en contraste

et les inclure dans les statistiques sur les tailles. De plus, ne pas observer une phase sous TEM, ne signifie pas forcément qu'elle n'est pas présente dans l'échantillon.

1.3.4 Microscopie Atomique à force atomique (AFM)

Principe de fonctionnement

La microscopie à force atomique est une technique de microscopie qui consiste à faire la topographie de la surface d'un échantillon. Elle se base sur l'interaction entre la surface de l'échantillon et une pointe montée sur un micro-levier. On distingue deux modes d'utilisation de l'AFM :
- mode contact : la pointe est en contact avec la surface, elle est repoussée du fait des forces répulsives entres les atomes de surface et la pointe. On fait directement une image topographique mais il peut y avoir une interaction avec la pointe, par exemple, dans notre cas, les nanoparticules peuvent être déplacées.
- mode tapping : appelé aussi mode contact intermittent où la pointe balaye la surface en oscillant verticalement avec la fréquence propre de résonance du levier et une certaine amplitude. Lorsque la pointe s'approche de la surface, du fait des interactions avec celle ci, la fréquence propre de la pointe change. Il s'agit alors de garder la distance moyenne pointe/surface constante en restant toujours à la même fréquence tout en bougeant l'échantillon selon X, Y et Z. On reconstitue alors une information topographique en évitant au maximum les interactions entre la pointe et la surface.
La mesure de la déviation du levier se fait via une réflexion laser sur ce dernier ce qui permet d'accéder aux forces d'interactions entre la pointe et la surface. Dans la caractérisation de nos nanoparticules par AFM, nous avons opté pour travailler en mode tapping. Le microscope utilisé est le modèle easyscan2 de chez Nanosurf et la résolution atteinte avec ce dispositif est donnée par la pointe, qui est de l'ordre de quelques nanomètres.

1.3.5 Spectroscopie d'absorption infrarouge

Principe

C'est une méthode d'analyse chimique basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau à caractériser. L'analyse s'effectue à l'aide d'un interféromètre de Michelson qui permet de mesurer les longueurs d'onde et les intensités d'absorption du matériau (figure 1.9). Ceci nous permet d'identifier la structure et la nature des liaisons chimiques entre les nanoparticules et les molécules complexantes utilisées.
Le PLAL générant une faible quantité de matière sous forme de poudre, il a été nécessaire d'opter pour des dispositifs adaptés :
∗ mesure sous microscope pour observer une faible quantité de matière,
∗ mesure par ATR (réflexion totale atténuée) pour s'affranchir de la diffusion des particules.

Les échantillons ont été analysés par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR) soit en utilisant un équipement Perkin-Elmer à microscope GX FTIR (figure1.9), soit en utilisant un ATR.
Pour l'étude sous microscope, une faible quantité sèche de matière déposée sur un substrat de silicium est placée au point focal objectif du microscope s'opérant en transmission ou en réflexion avec une résolution spectrale de 4 cm^{-1} (figure 1.9) afin d'avoir des mesures résolues spectralement capables d'identifier les bandes d'absorption de l'échantillon étudié.
Le principe de l'ATR (figure 1.10) consiste à faire propager un faisceau infrarouge (IR) à l'interface entre l'échantillon à analyser et un cristal transparent dans l'IR dont l'indice de réfraction est supérieur à celui de l'échantillon. Ce faisceau subit des réflexions totales au delà d'un certain angle d'incidence à l'interface cristal-échantillon puis est envoyé vers le détecteur. En réalité, ce phénomène est perturbé par une onde évanescente qui émerge du cristal et est absorbée par l'échantillon. C'est cette onde évanescente qui est responsable du spectre infrarouge et dont l'ordre de grandeur de la profondeur de pénétration dans l'échantillon est de quelques micromètres [60] ce qui fournit une information de surface. C'est une technique très reproductible qui se prête notamment très bien à l'analyse quantitative et qui est particulièrement adaptée pour l'analyse des poudres pures, des liquides, et surtout des produits pâteux. Elle permet de s'affranchir de la diffusion des particules.
Dans ce travail, les solutions colloïdales traitées par lyophilisation pour générer une quantité de poudre suffisante sont analysées par la technique ATR de résolution spectrale 2 cm^{-1}.

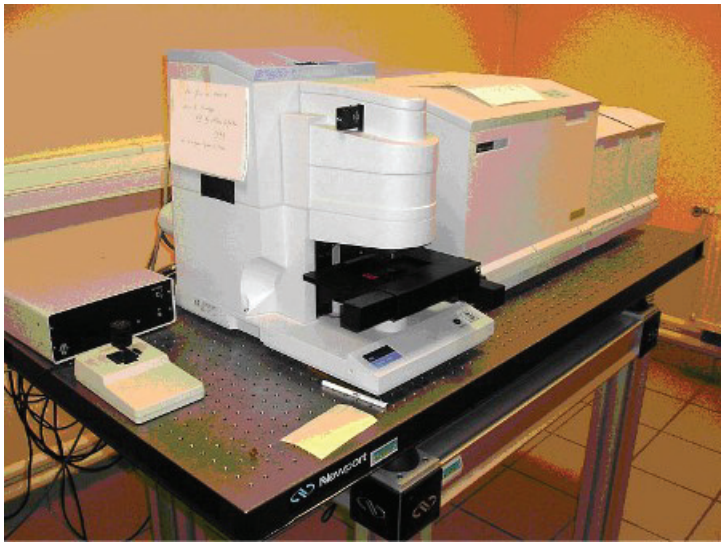

FIGURE 1.9 – *Spectrométre infrarouge de Perkin-Elmer utilisé, LPMCL-équipe SOPRANO*

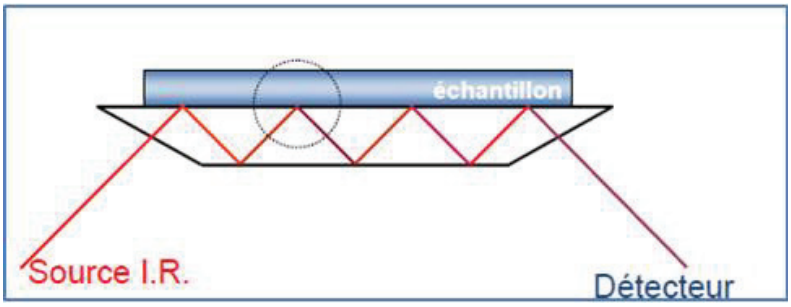

FIGURE 1.10 – *Principe de fonctionnement de la réflexion totale atténuée (ATR)*

1.3.6 Diffraction des rayons X

Principe de fonctionnement

C'est une technique d'analyse qualitative qui consiste à envoyer un faisceau de rayonnement X monochromatique sur l'échantillon à analyser et à observer ce qui est renvoyé par celui-ci selon la loi de Bragg (figure 1.11) :

$$2dsin\theta = \lambda$$

avec d = distance inter-réticulaire, θ = angle de diffraction , λ = longueur d'onde de la source de rayonnement X.
La représentation des intensités relatives émises par l'échantillon à analyser en fonction de l'angle de diffraction (généralement en 2θ) se traduit par le diagramme de diffraction X. Cette technique de caractérisation, non destructive, nous renseigne sur la cristallinité et permet aussi de distinguer les différentes phases pouvant exister dans un matériau. Nos mesures de diffraction X ont été effectuées au Centre de diffractométrie Henri LongChambon de l'Université de Lyon 1. Le diffractomètre Bruker D8 Advance, équipé d'un tube de rayons X avec une anticathode en cuivre (Cu) et de résolution 0,05°, est utilisé pour caractériser nos cibles de matériaux solides et parfois les produits synthétisés en ablation laser en liquide, lorsque la quantité de produits en poudre obtenue après lyophilisation est suffisante.
Pour une faible quantité de matière produite, c'est le diffractomètre pour monocristal qui a plutôt été utilisé pour analyser nos produits. La poudre de matière est déposée sur un lasso fait de nylon, qui est ensuite monté sur le diffractomètre de type Gemini S Ultra, de source de rayonnement X avec une anode molybdène (Mo). La longueur d'onde est alors de 0,07093 nm et le faisceau est focalisé sur un spot estimé à 300 μm. L'ensemble est fixé sur une tête goniométrique comme on peut le voir sur la figure 1.12, ce qui va permettre de faire tourner le cristal dans les 3 dimensions de l'espace et faire varier l'angle θ. La canne de réfrigération mentionnée dans la figure sert à envoyer un flux d'azote liquide pour une étude à la fois à basse température, et sous atmosphère inerte. Dans notre cas toutes nos mesures ont été faites à température ambiante. Les mesures en 4Π stéradian sont ensuite converties en 2θ par intégration sur des cercles.

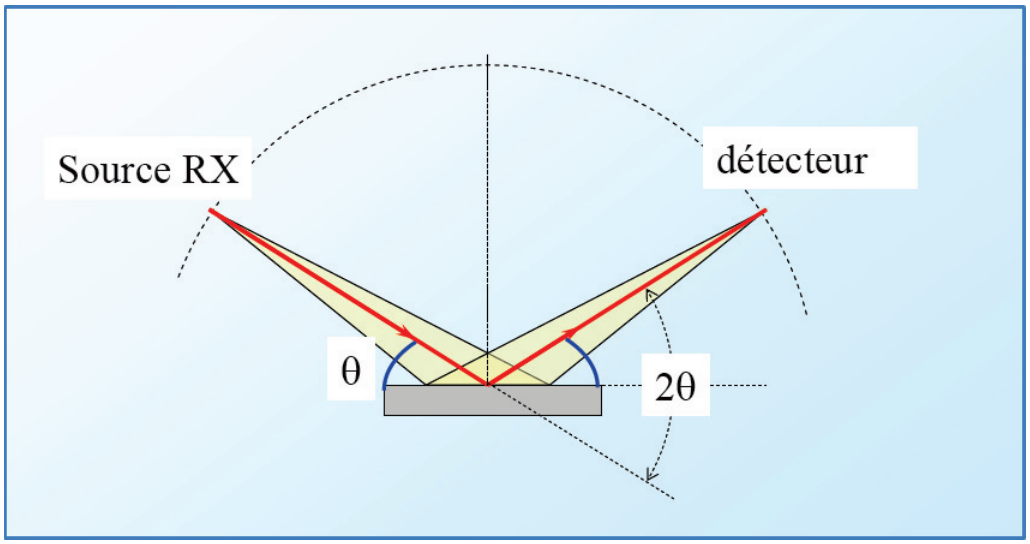

FIGURE 1.11 – *Principe de fonctionnement de la diffraction des rayons X*

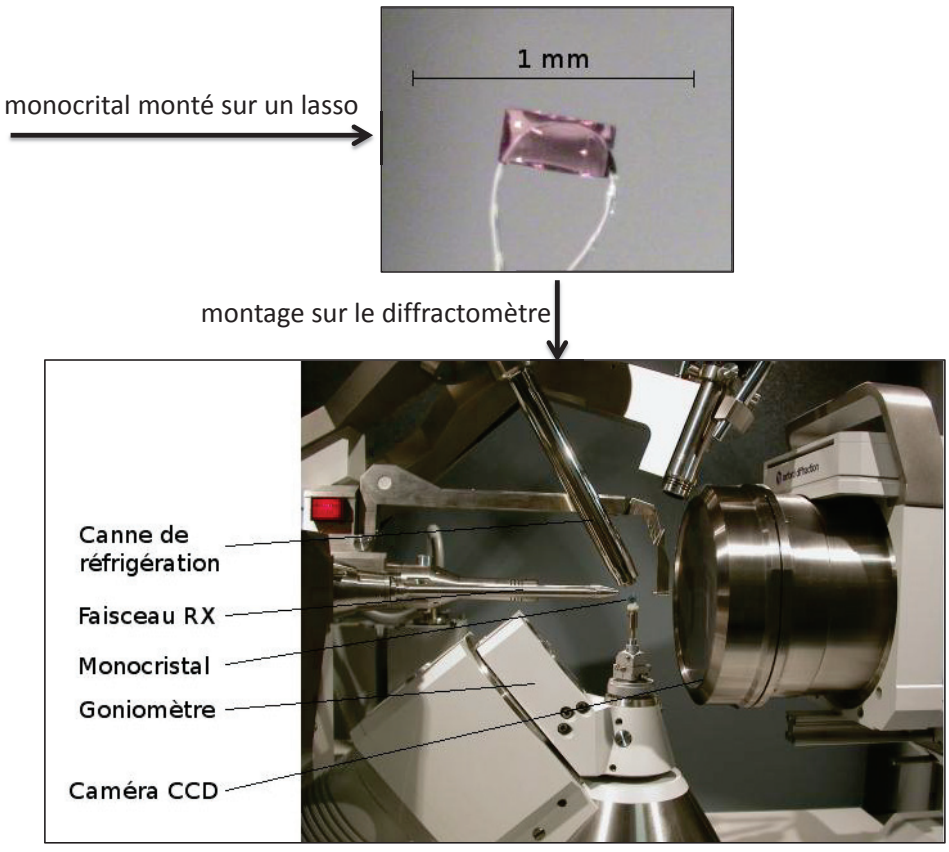

FIGURE 1.12 – *Monocristal monté sur un diffractomètre à l'aide d'un lasso (centre de diffraction de Henri LongChambon)*

1.4 Fonctionnement et mécanismes du PLAL

1.4.1 Montage et Principe

L'ablation d'une cible dépend de la longueur d'onde, du flux et de la durée d'impulsion. Au cours des mécanismes d'interaction entre la lumière et la matière, il est rapporté l'existence de différentes catégories de processus qui varient en fonction de l'intensité et de la durée d'interaction [61].
Le graphe représenté ci-dessous (figure 1.13) montre l'influence de l'irradiance en fonction de la durée d'impulsion du laser. On peut y distinguer 6 régimes différents. Il s'agit : des processus non invasifs, photochimique, par effets thermiques, par photo-ablation, par ablation induite par plasma et par effets mécaniques.
Dans notre cas, on se trouve dans le régime de photo-ablation, vu les paramètres physiques utilisés, avec une densité de puissance se situant entre 10^9 et 10^{11} W/cm^2 (selon la focalisation) et une durée d'impulsion de la nanoseconde.

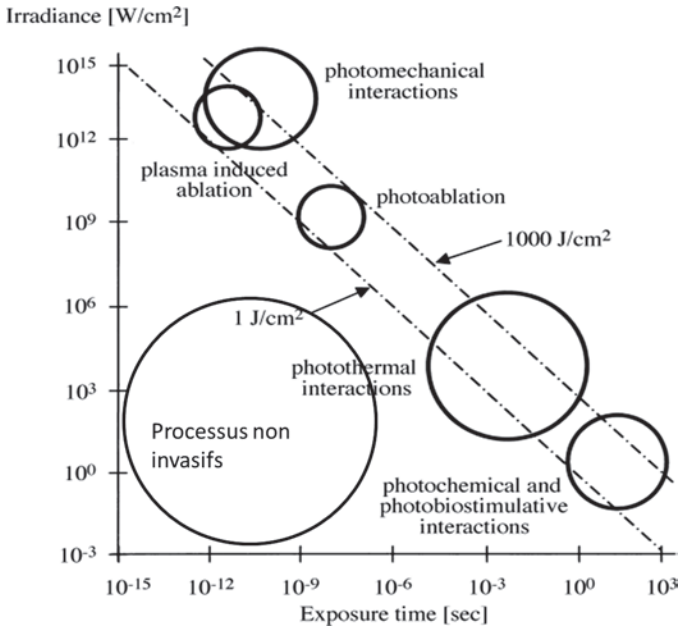

FIGURE 1.13 – *Les différents processus d'interaction entre la lumière et la matière [61]*

Au laboratoire, nous disposons d'un faisceau laser Nd^{3+} :YAG (grenat d'aluminium et d'yttrium dopés d'ions de néodymes) pompé par lampe flash, de longueur d'onde 1064 nm. Étant donné que nous travaillons avec des oxydes de terres rares dopés dont les bandes d'absorption se situent dans l'UV, nous avons plutôt utilisé la troisième harmonique du 1064 nm, soit 355 nm. Avec un régime impulsionnel nanoseconde, ce laser dispose des caractéristiques physiques satisfaisantes pour interagir et arracher de la matière à partir des cibles de matériaux utilisés.

Au cours de ce travail de thèse, la longueur d'onde du laser utilisée est de 355 nm. Ce laser dispose d'une durée d'impulsion de 5 ns, d'une fréquence de 10 Hz, d'une énergie par impulsion en sortie de 80 mJ/impulsion soit une puissance crête maximale de 16 MW qui seront les caractéristiques physiques du faisceau laser. Le montage expérimental de l'ablation laser en liquide développé, est illustré sur la figure 1.14.
Le faisceau laser est envoyé vers des miroirs dichroïques à 355 nm, placées à 45˚par rapport à l'axe optique. Ces miroirs permettent d'éliminer le reste du 532 nm et du 1064 nm et de convoyer le faisceau vers la cible. Après s'être réfléchis sur ces miroirs, le faisceau est dilaté spatialement par une lentille divergente de focale -50 mm avant d'être collimaté par une lentille convergente puis focalisé sur la cible de matériau grâce à une lentille de focale 100 mm. L'extension spatiale du faisceau permet d'éviter le claquage à l'interface air/eau, et de favoriser la focalisation du laser sur la cible menant à une diminution de la taille du spot laser donc à une forte densité de puissance sur la zone d'interaction laser-cible.

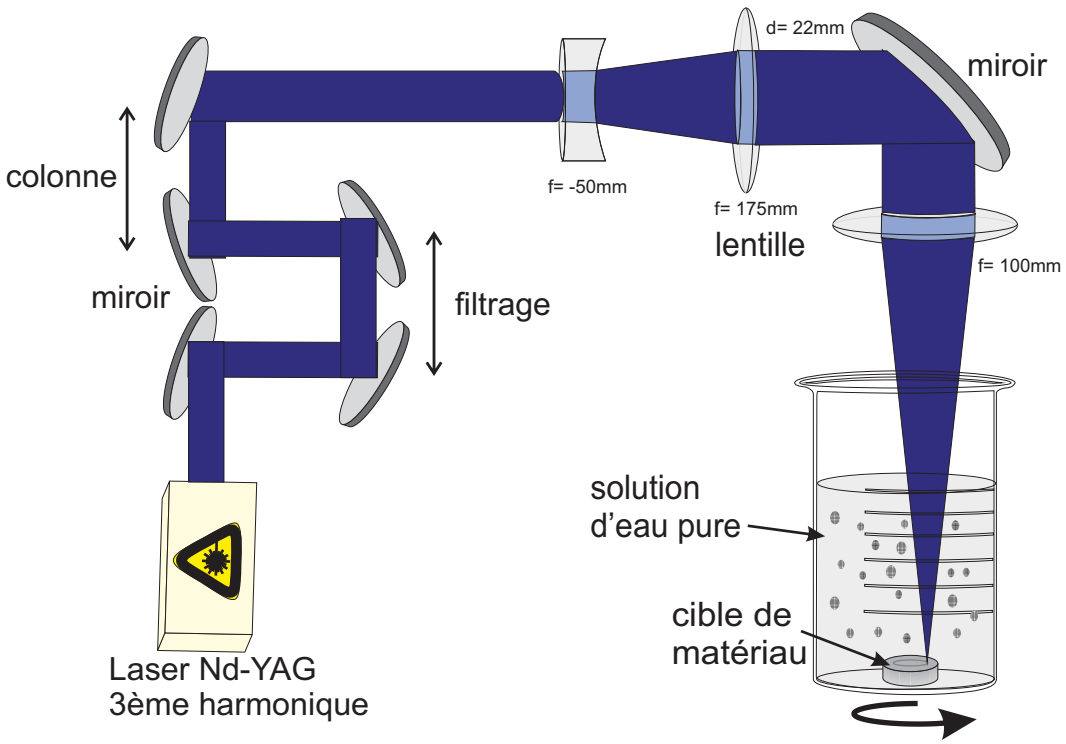

FIGURE 1.14 – *Montage expérimental de l'ablation laser en liquide*

Suite à la forte fluence du faisceau laser, une quantité de matière est arrachée de la cible entraînant la formation d'un plasma. Pour ne pas endommager le matériau trop rapidement, nous faisons bouger celui-ci à l'aide d'une platine de translation à deux axes (par exemple x = 3 mm, y = 3 mm, de pas égale 0,2 mm) piloté par un ordinateur.
La demi-largeur à mi-hauteur ou taille d'un faisceau gaussien peut s'exprimer sous la

forme :

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

avec D le diamètre avant focalisation, λ la longueur d'onde du laser et f la distance focale de la lentille de focalisation.
Le calcul théorique de la taille du spot laser sur la cible donne 1,13 μm mais il est plus raisonnable de penser que la taille du spot est bien supérieure. D'abord parce que l'on passe une interface air/liquide et ensuite parce que l'on n'a pas de contrôle continu du spot laser sur la cible. La taille réelle est plutôt de l'ordre de quelques dizaines de microns sur la cible. L'évolution de ce plasma constitué essentiellement de particules chargées et neutres sera à l'origine de la formation des nanoparticules en solution. La focalisation est réalisée à faible puissance, et est liée à l'apparition auditive caractéristique de l'onde de choc.
Dans cette thèse, nous avons utilisé l'eau pure comme solvant, elle est bien transparente à la longueur d'onde du laser (355 nm). En plus, pour mieux contrôler la croissance des particules formées, nous pouvons ajouter en solution une molécule complexante.
Le liquide a une grande influence dans la thermodynamique, l'évolution du plasma et la formation des particules en solution. Il va confiner la plume de plasma formée, en générant ainsi de hautes pressions et températures, pouvant peut être expliquer la synthèse des particules de diamant [51], [62], ou de nitrure de bore [63]. Ceci constitue une différence très importante entre l'ablation laser d'un solide dans un liquide et sous vide ou sous pression contrôlée de gaz. La compréhension des processus physiques et chimiques intervenant lors de l'ablation laser en liquide est un sujet très mal connu.

1.4.2 Mécanismes de l'ablation laser

L'évolution d'un plasma généré lors du couplage du faisceau laser et la cible de matériau est grandement influencée par son environnement. Ainsi les processus intervenant lors de l'évolution du plasma dans un liquide sont complètement différents de ceux dans un environnement sous vide ou gazeux. Il est important, donc de comprendre les aspects physico-chimiques impliqués dans un plasma par le confinement du liquide. On peut distinguer quatre grandes étapes mises en jeu lors de la formation d'un plasma et illustrées dans la figure1.15 se résumant par : la formation d'un plasma, puis d'une bulle de cavitation, l'effondrement de la bulle de cavitation et pour finir l'éjection de matière dans le liquide.

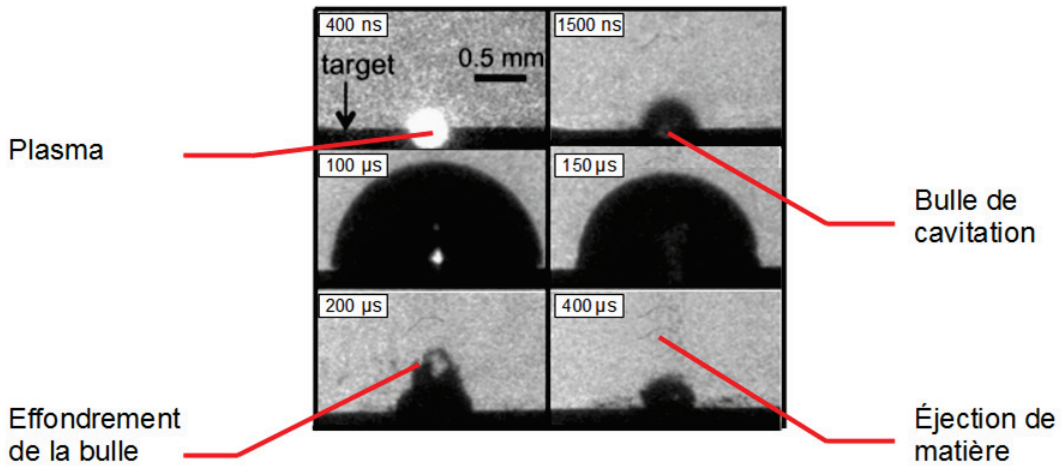

FIGURE 1.15 – *Étapes mises en jeu lors de l'ablation laser en liquide [64].*

Lorsque le faisceau laser atteint la cible immergée dans un liquide, un jet de particules est éjectée de la cible pour former un plasma sous forme de panache (pendant quelques centaines de ns après l'impulsion laser). Au bout de 1500 ns, le plasma disparait et laisse place à la formation d'une bulle de cavitation. Cette bulle va ensuite s'étendre en volume et en taille avant de s'effondrer vers 200μs. Cet effondrement conduit à la libération d'une quantité de matière dans la solution pour des éventuelles réactions chimiques avec les molécules présentes dans le liquide.
La présence du liquide entraine le confinement du plasma, et le pousse dans un état thermodynamique différent de celui d'un plasma induit par une ablation laser sous vide ou en milieu gazeux. Par la suite, les particules constituant le plasma vont évoluer et peuvent réagir dans le plasma, dans l'interface solide-liquide et éventuellement dans le liquide [65], [66]. En présence de ce liquide, une partie du plasma se dépose sur la surface de la cible de matériau pour l'obtention d'une cible revêtue et l'autre partie se disperse dans le liquide pour une seconde étape de croissance des particules [66].
Générée lors de l'expansion du plasma, l'onde de choc va conduire à une pression supplémentaire dans le plasma induit par laser. Ainsi, l'augmentation de la pression du plasma par l'onde de choc mène à une augmentation de température et densité du plasma. Des études ont été consacrées à la caractérisation de l'onde de choc. C'est ainsi que Fabbro dans ses travaux de développement des techniques de caractérisation de l'onde de choc a montré que cette dernière est créée lors de l'expansion du plasma induit par laser par le confinement du liquide. L'expansion du plasma se fait de façon adiabatique et avec une vitesse supersonique pour induire l'onde de choc [67], [68]. Il estime que la pression générée par un plasma en confinement liquide induit par un laser peut se mettre sous cette forme [69] :

$$P(GPa) = 0.01\sqrt{\frac{\alpha}{\alpha+3}}\sqrt{Z(g.cm^{-2}.s^{-1})}\sqrt{I_0(GW/cm^2)} \quad (1.1)$$

α est la fraction de l'énergie interne convertie en énergie thermique typiquement égale à ~ 0.25,
I_0 est la densité de puissance incidente,
Z est l'impédance de choc réduite entre la cible et l'eau définie par la relation :

$$\frac{2}{Z} = \frac{1}{Z_{water}} + \frac{1}{Z_{cible}} \quad (1.2)$$

avec Z_{water}, Z_{cible} les impédances de choc respectives de l'eau et de la cible. Par exemple pour une cible d'aluminium $Z_{aluminium} = 1.5*10^6$ g.cm^{-2}.s^{-1} et $Z_{water} = 0.165*10^6$ g.cm^{-2}.s^{-1}

En caractérisant l'onde de choc, Berthe a montré que la pression maximale dans un plasma induit par l'ablation laser d'un matériau aluminium dans l'eau est de l'ordre de 5.5 GPa pour un faisceau laser de longueur d'onde 1064nm, de durée d'impulsion de 50ns et une densité de puissance de 10 GW/cm^2 [69], [70],[71],[72],[73]. Dû à l'effet d'écrantage de l'impulsion laser par le plasma, la pression est plus élevée pour des lasers de courte durée. Cette étude à été réalisée en comparant 3 ns et 30 ns. Par conséquent la longueur d'onde, la densité de puissance ainsi que la durée d'impulsion peuvent fortement influencer la pression induit par le laser sous l'effet du liquide de confinement. L'ablation d'une cible de graphite dans l'eau avec un laser Nd^{3+} :YAG à 1064 nm, de durée d'impulsion de 20 ns et d'une fluence de 10 J/cm^2 a aussi montré et confirmé l'obtention d'un plasma de très hautes pressions estimée à 10^9Pa [74], et d'une forte densité électronique d'environ 10^{21}cm^{-3} [74]. Également de très hautes températures de l'ordre de 4000-6000 K, sont obtenues lors de l'ablation du graphite dans l'eau avec une fluence laser de 60 GW/cm^2 [75]. Sous l'effet du liquide de confinement, un plasma avec ces conditions thermodynamiques est bien favorable à la formation de matériaux nécessitant des hautes pressions et températures (cas du diamant). Cet aspect thermodynamique du plasma généré en PLAL sera plus développé au chapitre 3.

1.4.3 Procédés de traitement après synthèse des particules

Centrifugation

A la fin de la synthèse, la solution constituée de particules en suspension dans le liquide (eau distillée) est collectée pour une décantation d'une heure dans le but de séparer les grosses particules des petites. Il est également possible de réaliser une centrifugation. La centrifugation est une technique destinée à séparer les composés d'un mélange qu'il soit liquide-liquide ou solide-liquide sous l'action de la force centrifuge dans un mouvement de rotation d'un appareil tournant à une vitesse de 4000tr/mn, et de durée 10mn. La

séparation des résidus microscopiques des particules nanométriques est particulièrement critique pour les études macroscopiques telles que la diffraction des rayons X, la luminescence ou l'infrarouge. Un seul objet microscopique de 1μm représente la même quantité de matière qu'un million de particules de 10 nm.

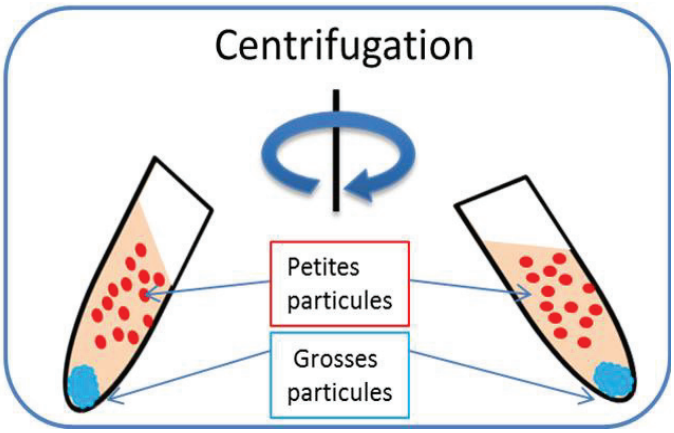

FIGURE 1.16 – *Schéma de principe de la centrifugation*

Lyophilisation

La quantité de matière produite lors de l'ablation laser en liquide est faible en comparaison de la quantité de solvant, à cause de la faible fréquence du laser 10Hz et afin de rester dans des conditions où la solution ne modifie pas les paramètres d'ablation. Or certaines techniques de caractérisations de particules demandent d'avoir une quantité de matière importante pour pouvoir analyser des particules aussi petites ; c'est le cas de la diffraction des rayons X (DRX), raison pour laquelle nous nous sommes équipés d'un lyophilisateur pour concentrer les particules.
La lyophilisation est un procédé qui consiste à extraire l'eau d'un produit initialement congelé par le phénomène physique de sublimation c'est à dire le passage de l'état solide à l'état de vapeur. Cette opération est effectuée dans une chambre de dessiccation à vide d'environ 0,12 mbar de pression et à des températures avoisinant les -55°C. Cette pression et notre appareillage ne permettent que d'effectuer une dessication primaire sur l'eau. Nous ne pouvions malheureusement pas effectuer de lyophilisation sur tous les solvants comme les alcools, par exemple l'éthanol où le point triple est observé à -123,15°C pour une pression de $4{,}3.10^{-4}$ Pa et donc il faut des outils adaptés pour obtenir de telles conditions. Ce qui nous limite dans l'utilisation d'autres solvants. Cette technique permet au final d'obtenir une matière sèche tout en conservant les propriétés intrinsèques de nos produits initiaux.



FIGURE 1.17 – *Appareil de lyophilisation*

Méthodes de dépôts de particules : dépôts simple et Spin-Coating

Selon la technique de caractérisation des particules visée après synthèse, nous utilisons deux méthodes de dépôts de la solution, décantée, ou centrifugée, sur des substrats non luminescents de silicium. Il s'agit d'un dépôt simple d'une goutte de la solution sur le substrat de silicium qu'on laisse évaporer à l'air (figure1.18). Il se forme alors une couche mince de particules concentrées sur une région du substrat. Lors de ce séchage, les particules déposées ont tendance à se regrouper pour former des agrégats moins dispersés malgré la présence ou non des molécules complexantes. Ce type de dépôt est plutôt approprié pour le dispositif de luminescence classique.

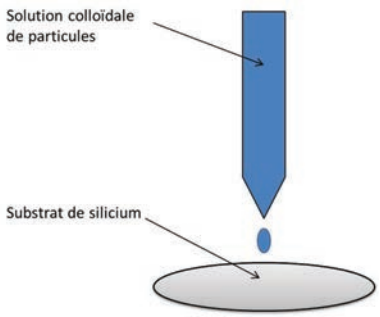

FIGURE 1.18 – *Schéma de principe du dépôt simple*

Lorsque nous nous intéressons aux études de luminescence de particules uniques avec la technique du microscope confocal [59], il est plus intéressant de disperser les particules à l'aide d'un "spin-coating". La technique du spin-coating consiste à déposer une goutte de la solution colloïdale sur le substrat de silicium que l'on fait tourner avec des paramètres réglables (vitesse, accélération, temps) afin d'étaler complètement la solution sous l'action de la force centrifuge. L'eau s'évapore et les particules sont dispersées selon un film (figure1.19). On évite ainsi en grande partie les phénomènes d'agglomération.

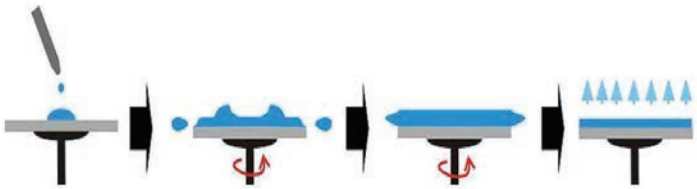

FIGURE 1.19 – *Schéma de principe du dépôt par spin-coating [59].*

Chapitre 2

Synthèse de nanomatériaux

Sommaire

2.1 Potentialité du PLAL 36
2.1.1 Spécificité des isolants dopés lanthanides 36
2.1.2 Oxydes de gadolinium dopées lanthanides (Gd_2O_3 :TR^{3+}) . . . 38
2.1.3 YAG :Ce^{3+} 49
2.1.4 Conclusion 55
2.2 Molécules complexantes 55
2.2.1 Effet de la taille : cas sur la synthèse des oxydes dopées 56
2.2.2 Type de liaison chimique : cas sur les nanoparticules isolantes . 58
2.3 Effet de la fluence sur la taille des particules 62

2.1 Potentialité du PLAL : propriétés optiques et structurales des nanoparticules

2.1.1 Spécificité des isolants dopés lanthanides

De part leurs propriétés optiques de luminescence très intéressantes, les semi-conducteurs ont suscités beaucoup d'intérêt, notamment en optique quantique, en opto-électronique ou comme traceurs. A l'échelle nanométrique, une modification de la bande interdite par l'effet de confinement quantique est remarquée dans ces matériaux. Cela se traduit par un changement des spectres d'émission et d'absorption en fonction des tailles des particules. Toutefois, les particules semi-conductrices souffrent du problème de photo-blanchiment à l'échelle nanométrique, ce qui limite leurs potentialités dans certaines applications notamment en bio-détection [76], [77].
Une autre classe de matériaux luminescents existe, les isolants dopés. Ils ont montré leur particularité de par leur dopage avec un ion de terre rare ou de métal de transition pour procurer des propriétés optiques exceptionnelles. On peut citer notamment l'utilisation

de l'ion néodyme Nd^{3+} dans les lasers et l'ion d'erbium Er^{3+} en tant qu'amplificateur optique dans les applications en télécommunications. Même si l'effet de confinement est moins visible dans les matériaux isolants [78], l'idée de mettre un dopant ou un activateur dans une matrice isolante nanométrique permet d'avoir des propriétés luminescentes bien différentes selon le dopant.

Se distinguant des semi-conducteurs, les matériaux isolants dopés présentent un grand gap de l'ordre de plusieurs eV, comme c'est le cas de l'oxyde de gadolinium, avec 5.4 eV à l'état massif. Ceci correspond à des longueurs d'onde bien inférieures à celle du visible, ce qui permet d'exciter, soit les niveaux d'énergies du dopant avec une faible bande d'absorption suivi d'une émission de lumière, soit la matrice qui se caractérise par une forte bande d'absorption, et qui transfère par désexcitation de l'énergie au dopant qui émet de la lumière. L'excitation par la matrice se traduit par un découplage des spectres d'absorption et d'émission.
En effet, les transitions radiatives qui gouvernent les propriétés optiques dans les ions de lanthanides proviennent pour la plupart des niveaux électroniques de la couche 4f, protégées de l'extérieur par les couches pleines 5s et 5p. A l'état d'atome neutre, la configuration électronique d'un ion terre rare se présente sous la forme (Xe) $6s^2$ $5d^1$ $4f^n$ dans laquelle (Xe) correspond à la configuration du Xénon et n un entier allant de 0 à 14. Lorsqu'il est trivalent, les trois électrons participant à leur liaison chimique sont pris depuis les orbitales 6s et 5d, ce qui leur confère une configuration électronique de la forme (Kr) $4d^{10}$ $4f^n$ $5s^2$ $5p^6$ où (Kr) est la configuration du krypton.

Lorsque l'ion terre rare est dans une matrice, il subit de la part des ions qui l'entourent un champ électrique appelé champ cristallin, qui produit une décomposition des niveaux d'énergies du dopant. Le fait que les niveaux 4f soient protégés par les couches pleines 5s et 5p impliquent une faible influence de la matrice sur l'éclatement de Stark des niveaux électroniques de l'ion dopant. Dans ce cas-ci, les énergies des niveaux électroniques sont déterminées par la méthode des perturbations en considérant le champ cristallin comme perturbateur dans l'hamiltonien de l'ion terre rare. Les transitions entre les niveaux électroniques au sein de la couche 4f, pour un ion dopant libre, sont interdites à cause des règles de sélection. Mais du fait qu'il est inséré dans une matrice, ses transitions intra-configurationnelles deviennent partiellement permises. La protection de la couche 4f par les couches externes 5s et 5p fait que les niveaux électroniques de l'ion lanthanide sont peu sensibles aux fluctuations venant des atomes voisins de la matrice. Ceci se traduit par un faible couplage électron-phonon, entrainant ainsi des transitions électroniques avec des spectres de raies fines. C'est le cas par exemple de l'europium Eu^{3+} dans l'oxyde de gadolinium que nous allons détailler plus tard dans ce travail. A l'opposé dans le cas de l'ion Ce^{3+} dans une matrice YAG, où les transitions radiatives intervenant sont du type inter-configurationnel et proviennent des orbitales 5d non protégées, il y a des interactions fortes, électrons-phonons, d'où l'observation de spectres de bandes larges.

2.1.2 Oxydes de gadolinium dopées lanthanides (Gd_2O_3 :TR^{3+})

Dans le but de montrer l'adaptabilité du PLAL à tous types de matériaux, nous avons dans un premier temps testé les oxydes de terres rares dopés avec comme matrice l'oxyde de gadolinium. Les cibles ont été obtenues à l'état massif par la technique de réaction à l'état solide (chauffage dans un four à 1400˚C d'un mélange de poudre constituant les composés de la matrice et du dopant après broyage dans un mortier) et le dopage s'effectue par la substitution d'un ion gadolinium de la matrice par l'ion dopant. Ceci nous permet d'avoir une cible solide réduisant ainsi la fragmentation par les ondes de choc générées à chaque impulsion.
Le rendement quantique global d'un isolant dopé à l'état massif dépend de la concentration du dopant, c'est ainsi que nous avons choisi pour chaque dopant développé dans ce travail de thèse la concentration optimale à l'état massif. Il s'agit des dopants comme le dysprosium, le terbium, et l'europium dans une matrice de gadolinium. Comme le montre le spectre d'excitation présenté dans la figure 2.1, l'absorption de $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$ montre trois zones distinctes d'efficacité décroissante : absorption dans le gap ($\prec$ 230 nm), absorption dans la bande de transfert de charge (230 nm $\leftrightarrow$ 260 nm) et excitation directe des transitions f-f.
Un des problèmes lié à l'observation de l'émission des particules étant l'efficacité de l'excitation, il est donc préférable de travailler dans l'UV (dans le gap ou dans la bande de transfert de charge).

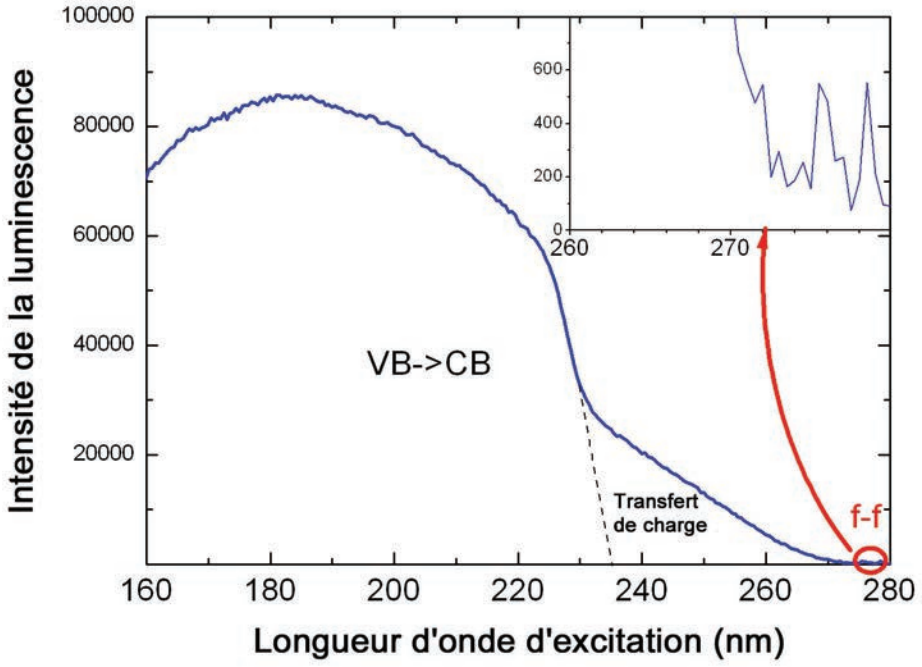

FIGURE 2.1 – *Spectre d'excitation de $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$ (10%), mesure effectuée sur le synchrotron de Hambourg (Allemagne)[59]*

Cela suppose de disposer d'une source d'excitation capable d'exciter dans la bande interdite de la matrice ou dans la bande de transfert de charge. Le microscope confocal achromatique développé au sein de l'équipe par Cédric Mancini durant sa thèse a été utilisé (figure1.7). Il dispose d'une source à 223 nm.

Dans les sesquioxydes de terres rares, on peut distinguer plusieurs phases cristallographiques. L'oxyde de gadolinium existe sous une forme cristallographique stable à température ambiante qui est la phase cubique (figure2.2). Cette structure présente deux sites non équivalents. On peut citer le site de symétrie S_6 provenant d'un manque de 2 lacunes d'oxygène sur la diagonale centrale d'un cube de la structure et présentant un centre d'inversion de symétrie tandis que le site de symétrie C_2, lui est créé à partir de 2 lacunes d'oxygènes sur la diagonale faciale du cube. Par ailleurs, ce matériau peut se présenter sous forme monoclinique correspondant à une déformation de la structure cristalline cubique avec des paramètres de mailles différents (figure2.2). Cette nouvelle structure possède trois sites différents mais correspondant tous à la même symétrie de type C_s.

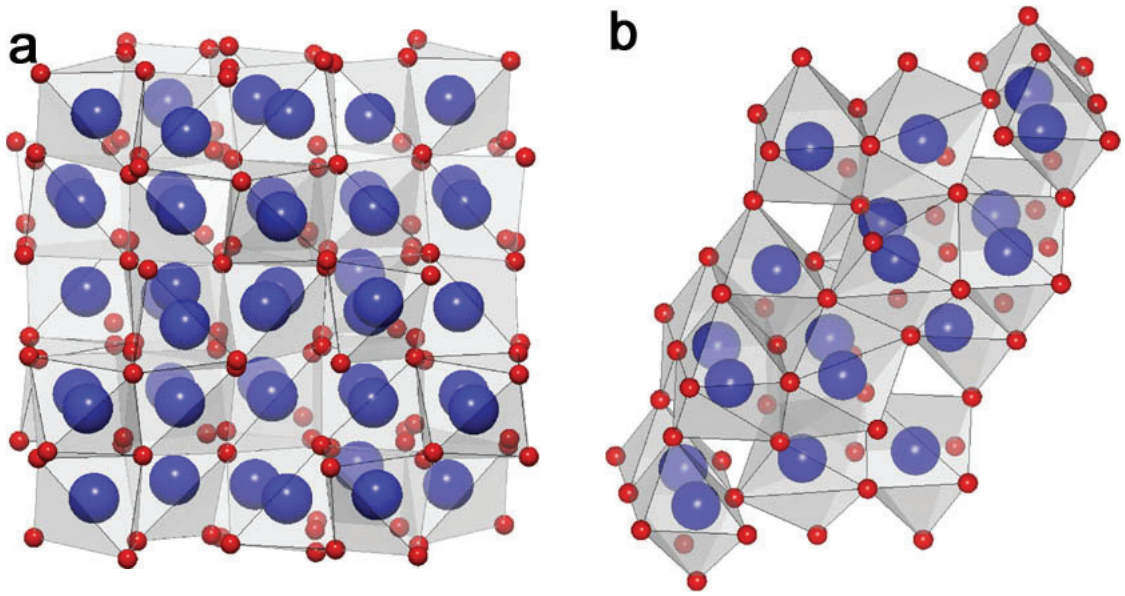

FIGURE 2.2 – *Organisation en 3 dimensions des atomes Gd et O dans une structure cubique (type C, à gauche) et dans une structure monoclinique (type B, à droite) de Gd_2O_3 ; les grosses et petites sphères représentent respectivement les atomes de Gd et O [79]*

Ainsi lorsque les ions europiums sont incorporés dans la matrice cubique de gadolinium pour substituer les ions Gd^{3+}, les sites C_2 sont plus occupés par les ions europium, étant donné que les sites de symétrie C_2 sont majoritaires par rapport aux sites S_6 dans la structure cubique. Ceci se traduit du point de vue optique, par une émission de raie fine très intense à 611nm à l'état massif. Par ailleurs, dans la structure monoclinique, la non équivalence des sites conduit à l'apparition des deux raies spécifiques à des longueurs de 615nm et 624nm. Ces signatures spectrales présentées dans la figure 2.3 illustrent la différence à l'état massif des propriétés de luminescence de l'europium dans ces 2 différentes structures.

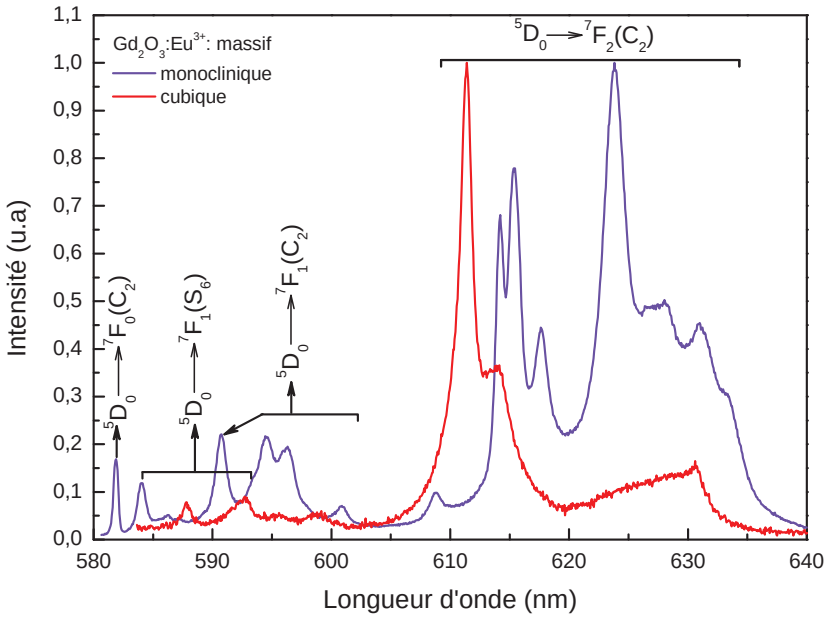

FIGURE 2.3 – *Spectre de luminescence de l'europium dans des structures cubique et monoclinique de Gd_2O_3 à l'état massif, mesures faites avec le système de spectroscopie de luminescence classique décrit au chapitre 1, sous excitation avec la lampe Xenon à 260 nm et une résolution spectrale de 0.5nm.*

Les raies principales observées dans ce spectre aussi bien dans la structure cubique que monoclinique proviennent des transitions entre les niveaux $^5D_0$—>$^7F_{0,1,2}$ de la configuration 4f de l'europium trivalent. Comme cela a été dit plus tôt dans ce chapitre, les états d'énergie électronique de l'europium sont peu sensibles au champ cristallin à cause de l'écrantage de la couche 4f par les couches 5s et 5p. Cette différence de photoluminescence provient plutôt de la symétrie environnant les ions europiums comme d'une phase à une autre les sites de symétries sont différents dans la matrice de Gd_2O_3, provoquant une différence dans les probabilités de transitions.

Dans les synthèses des nanoparticules colloïdales à base d'oxyde de gadolinium dopées, la maîtrise de la croissance des particules lors de l'ablation laser en liquide s'est faite par l'utilisation d'une molécule complexante de diminutif MEEAA (figure 2.4). Une molécule complexante est une molécule qui vient s'accrocher directement aux nanoparticules synthétisées en PLAL, contrairement à d'autres types de molécules telles que les surfactants, beaucoup utilisées en PLAL, qui ont eux une affinité particulière avec le solvant présent et non avec les nanoparticules. Le choix de prendre cette molécule complexante porte beaucoup plus sur une question d'affinité avec les oxydes. Son effet sur les nanoparticules formées sera plus détaillé dans la suite de ce chapitre.

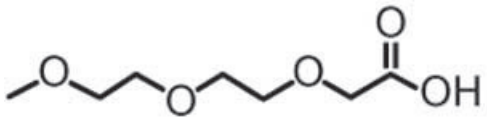

FIGURE 2.4 – *Formule chimique de la molécule complexante (MEEAA) : 2-[2-(2-méthoxyéthoxy)éthoxy]acétique.*

Propriétés optiques et structurales de Gd_2O_3 : Eu^{3+}

Nous avons synthétisés des particules de Gd_2O_3 : Eu^{3+}(10%) par PLAL en présence de la molécule complexante MEEAA avec une concentration de 10^{-2} mol.L^{-1} sous une puissance de 17 mJ/impulsion. Il est très intéressant d'identifier après synthèse, la structure cristallographique des particules synthétisées. En ce sens, nous utilisons deux méthodes complémentaires : l'ion europium en tant que sonde locale de structure cristallographique et la microscopie électronique en transmission pour accéder à la structure, à la forme et à la taille des particules élaborées. Les particules sont analysées après dépôt sur une grille de carbone à l'aide du microscope électronique en transmission TOPCON 002B décrit au chapitre 1. L'analyse montre la présence de particules présentant des structures cristallisées comme le montre la figure 2.5.

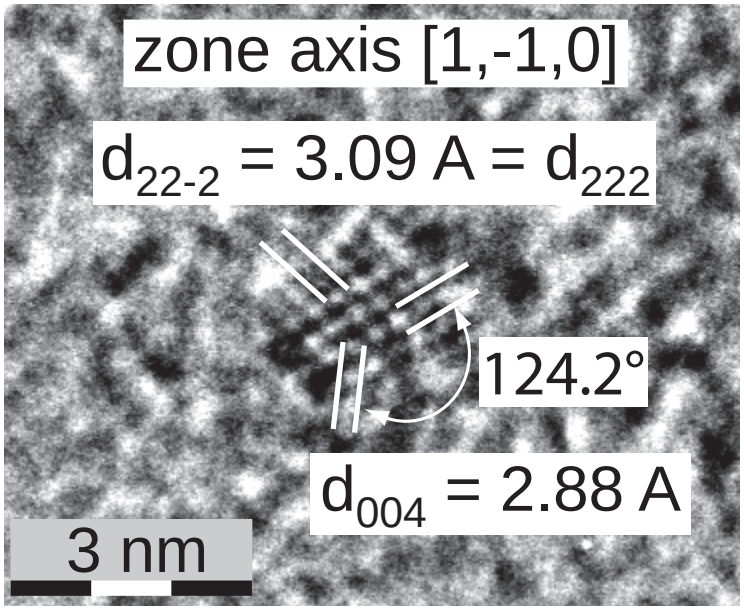

FIGURE 2.5 – *Image en haute résolution d'une particule de Gd_2O_3 : Eu^{3+}(10%) dans une phase cubique*

Sur cette image, on peut observer les plans réticulaires avec leurs indexations suivant l'axe de zone [1,-1,0] dans l'espace réciproque. Les distances inter-plans d_{22-2} et d_{222} correspondent bien à 3,09 $\pm$ 0,2 Å, ce qui est en accord avec la valeur théorique (fichier JCPDS 40-003-4699) estimée à 3,11 Å pour un matériau massif de structure cubique. La

distance d_{004} estimée à 2,8 $\pm$ 0,2 Å reste elle aussi en accord avec la valeur théorique de 2.69 Å. Enfin, l'angle mesuré entre les plans (004) et (222) d'une valeur de 124,2 $\pm$ 5˚corrobore bien avec la théorie (125,3 ˚). Ceci justifie de l'existence d'une nanoparticule cristallisée dans une phase cristallographique cubique avec un diamètre d'environ 2.2 nm. D'ailleurs, toutes les synthèses de nanoparticules $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$ réalisées dans ce travail par PLAL ont montrées et confirmées la présence de cette structure et les tailles de particules obtenues sont de l'ordre de 2 à 4 nm (figure 2.6).

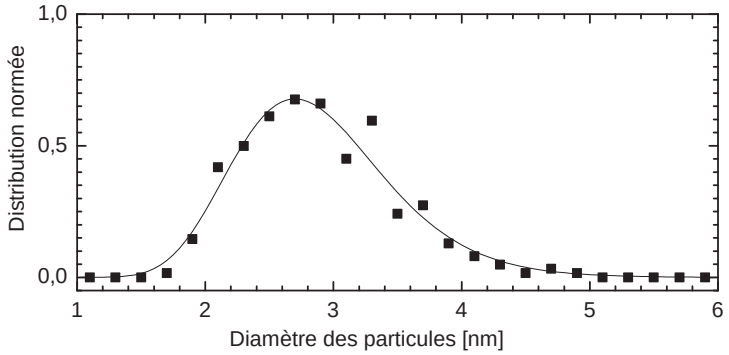

FIGURE 2.6 – *Distribution de la taille des particules de $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$ faite sur l'observation de 305 particules (référence de la figure 2.3 de numéro de synthèse #3).*

Parallèlement, cette étude de microscopie électronique à transmission est complétée par la suite par d'autres techniques de caractérisations notamment de la microscopie à force atomique. Ceci nous permet d'avoir une idée sur les particules observées ainsi que leur taille au microscope confocal (figure 1.7) .

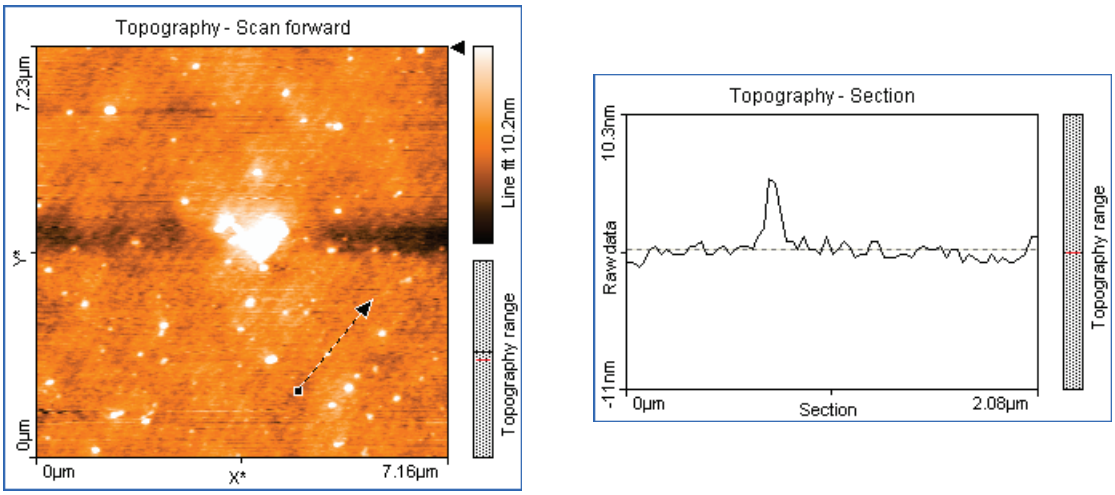

FIGURE 2.7 – *Topographie par AFM d'un substrat de silicium sur lequel ont été déposées des nanoparticules de Gd_2O_3 :Eu^{3+}(10%) synthétisées sous une puissance de 63 mJ/impulsion avec complexant par spincoating (à gauche), coupe sur une particule au niveau de l'image (à droite). La hauteur mesurée ici vaut $\sim$ 5 nm.*

Sur cette image, on peut voir des tâches blanches constituants les particules synthétisées par PLAL et dispersées sur le substrat de silicium de façon non uniforme. On observe en effet que les tailles et la distribution de taille des particules sont réparties de façon inhomogène. La coupe d'une zone de l'image faite sur une particule montre la synthèse et la présence de particules dont la taille est d'environ 5 nm.
Du fait de leur petite taille, la pression de Gibbs est assez importante pour générer des perturbations au sein de la particule. Celle-ci est décrite par la formule suivante :

$$\Delta P = 2\gamma/R$$

avec γ l'énergie de surface typiquement estimée à 2.25 N.m^{-1} pour les oxydes [11], R est le diamètre de la particule. Cette pression se définit comme une énergie de surface qui agit depuis la surface vers le cœur de la particule. Pour une taille de particule de 2.2 nm, nous obtenons une pression ΔP de l'ordre de 2 GPa, ce qui est tout de même non négligeable et capable de générer une perturbation de la maille cristalline de Gd_2O_3 : Eu^{3+}. Le désordre induit par la pression de Gibbs, les défauts de cristallisation et les sites de surface peut être caractérisée en faisant de la spectroscopie de luminescence de cette particule contenant les ions europiums.
La synthèse d'agrégats de Gd_2O_3 :Eu^{3+}(10%) par D. Nicolas [11] par la méthode LECBD décrit au chapitre 1, en partant de la même cible utilisée en PLAL, a montré l'existence d'une transition de phase en fonction de la taille des particules [80] avec un diamètre critique de 2,8 nm. Il a démontré aussi une augmentation de la raie d'émission à 615 nm typique d'une phase monoclinique avec la diminution de la taille, ce qui révèle la présence d'une transition de phase cubique vers monoclinique. De tels changements structuraux ont été observés dans les nanoparticules de ZrO [81], de Lu_2O_3 [82] et sont attribués généralement à la pression de Gibbs. Même s'il montre que pour des tailles de moins 2,8 nm,

les particules se cristallisent sous une phase monoclinique et celles de plus grandes tailles sous forme cubique à température ambiante, ceci n'est pas toujours évident car dans notre cas c'est la phase cubique qui est observée en TEM par PLAL. Cette différence pourrait probablement s'expliquer par les conditions thermodynamiques de formation et d'évolution du plasma crée dans les deux méthodes. Dans le cas du PLAL, comme on le verra par la suite (figure 3.17), le plasma est refroidi beaucoup plus vite que dans le cas de la LECBD ce qui peut stabiliser des phases hors équilibre plus facilement. D'autre part dans notre cas les particules sont fonctionnalisées en surface par la molécule de MEEAA qui peut modifier les conditions d'énergie de surface des particules et favoriser la présence de la phase cubique.

La solution contenant les particules de Gd_2O_3 :Eu^{3+} est lyophilisée pour étudier l'effet du recuit via l'étude des propriétés de luminescence. La poudre pâteuse (à cause d'un surplus de complexant MEEAA) obtenue après lyophilisation est déposée sur un substrat de silicium placé sur une platine chauffante, pour être analysée avec le même dispositif de luminescence classique et dans les mêmes conditions que pour le matériau massif. Le même échantillon est recuit successivement à différentes températures durant 15mn, et analysé optiquement à température ambiante. Les spectres de luminescence obtenus sont représentés sur la figure 2.8.

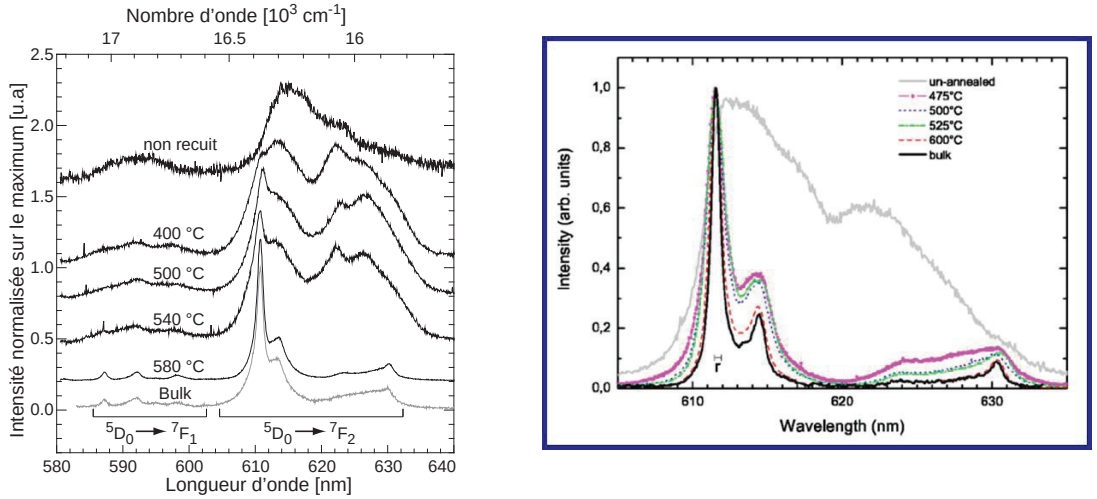

FIGURE 2.8 – *Spectres d'émission de nanoparticules de Gd_2O_3 :Eu^{3+} (10%) synthétisées par PLAL (à gauche, $\lambda_{excitation}$ = 260 nm) et LECBD [83] (à droite, $\lambda_{excitation}$ = 190 nm) [83] après différents traitements par recuits thermiques.*

Dans cette figure, on peut voir un comportement distinct du spectre de luminescence des particules synthétisées par PLAL (à gauche) et par LECBD (à droite). Dans notre cas, le spectre des nanoparticules non recuites montre un élargissement inhomogène dû à leurs petites tailles. Un tel comportement est aussi identifié dans le cas des particules faites par LECBD même si la partie monoclinique vers 624nm est plus large et intense. Ceci est expliqué par 3 effets : la pression de Gibbs, un défaut de cristallisation et les sites présents

en surface.
L'effet de ce désordre fait que l'environnement est légèrement différent d'un ion europium à un autre, ce qui implique une augmentation de l'élargissement inhomogène d'où le spectre large observé. Ceci confirme, dans notre étude par PLAL, que la particule de Gd_2O_3 :Eu^{3+} (figure 2.5) observée en TEM est cristallisée sous une phase cubique mais légèrement désordonnée.
Pour une température de 400˚C, le spectre s'élargit davantage et la bande d'émission typique de la phase monoclinique vers 624 nm est plus visible que dans le spectre non recuit. Ce spectre large à 400˚C pourrait être essentiellement attribuée à une petite réorganisation cristalline des particules et une désorption de l'eau. Au delà de 400˚C, le pic d'émission à 611 nm correspondant à la phase cubique augmente progressivement et celui du monoclinique diminue jusqu'à 580˚C, où le spectre final des nanoparticules est similaire à celui du massif. En réalité, cette croissance du pic d'émission à 611 nm correspond à une amélioration, petit à petit, de la cristallinité des nanoparticules de 400˚C à 540˚C en présence toujours des molécules complexantes qui se dégradent (apparition d'un aspect brun/noir voire d'une carbonisation). A partir de 540˚C les molécules complexantes sont brûlées, les particules s'aggrègent, ce qui génère une meilleure cristallinité des particules d'où le spectre final observé.
Contrairement au cas du LECBD où on observe une chute brutale au delà de 475˚C. Ceci s'explique par l'absence des molécules complexantes dans cette technique donc une agrégation rapide et une croissance des particules, qui se traduit par le pic d'émission à 611 nm. En conclusion, le traitement par recuit de température a permis une recristallisation des nanoparticules de Gd_2O_3 : Eu^{3+} mais provoque un phénomène d'agrégation, tout en les conduisant dans la structure cristallographique stable en massif, la phase cubique. Dans le cas du PLAL, la présence de la molécule complexante nous permet d'améliorer la cristallinité sans avoir de croissance des microcristallites.

Propriétés de luminescence de Gd_2O_3 :Dy^{3+} et Gd_2O_3 :Tb^{3+}

Une solution colloïdale d'oxyde de gadolinium dopé dysprosium (Gd_2O_3 :Dy^{3+}(3%)) est synthétisée par PLAL avec une concentration de molécule complexante MEEAA de 10^{-2} mol.L^{-1} sous une puissance laser de 52 mJ par impulsion. La spectroscopie optique de ces particules avec le dispositif confocal et après dépôt sur le substrat silicium de la partie "surnageant" de la solution a montré la signature optique du dysprosium vers 570 nm. Comme le montre, le spectre 2.9 obtenu sous une puissance moyenne du laser de 540 μW et une longueur d'onde de 223 nm.

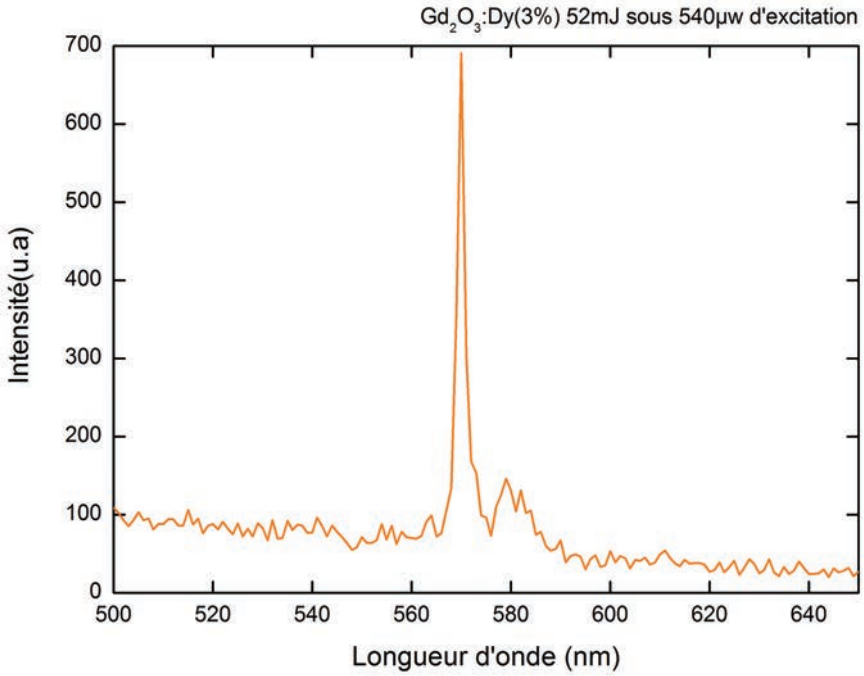

FIGURE 2.9 – *Spectre d'émission d'un amas de particules de Gd_2O_3 :Dy^{3+} sous excitation à 223 nm.*

Le troisième type de matériau de dopage est réalisé avec du terbium (Gd_2O_3 :Tb^{3+}(4%) avec une concentration de molécule complexante MEEAA de 10^{-2} mol.L^{-1}. Là aussi, le microscope confocal a confirmé la validité de la synthèse par l'observation des raies caractéristiques de l'ion du terbium vers 542 nm et 486 nm correspondant aux transitions respectives $^5D_4$-$^7F_5$ et $^5D_4$-$^7F_6$ [84] (figure2.10).

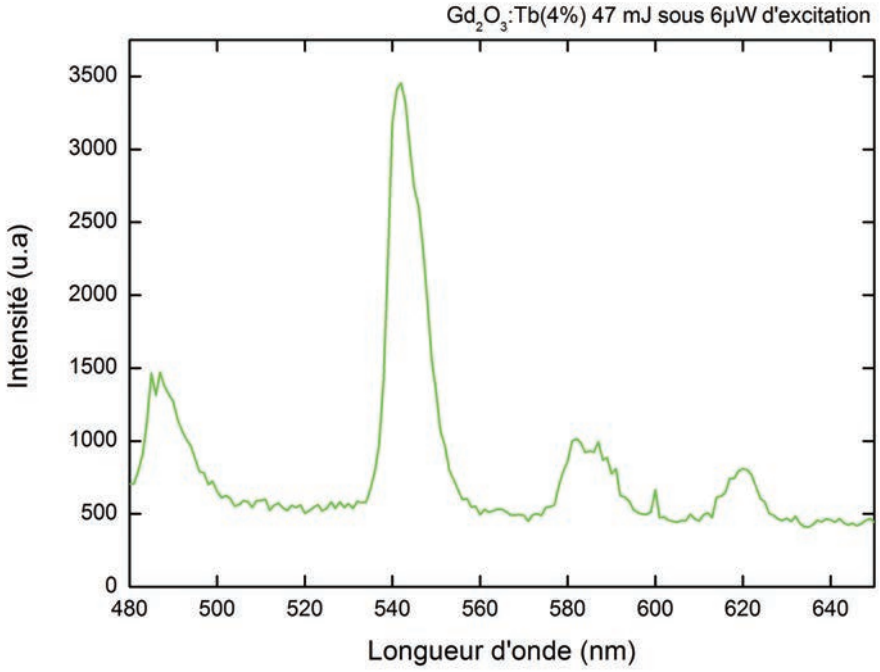

FIGURE 2.10 – *Spectre d'émission d'un amas de particules de Gd_2O_3 :Tb^{3+} sous excitation à 223 nm [84].*

Dans le but de corréler les tailles de particules luminescentes étudiées en microscopie confocal (figure 1.7) avec celles observées par d'autres techniques de caractérisations notamment en microscopie électronique à transmission et en microscopie à force atomique, nous allons dans la suite mettre en évidence, via un calcul, le type et la taille de particule observée et détectée en microscopie confocale.
Cette étude revient donc à évaluer la quantité de signal luminescent détectée au photomultiplicateur (figure 1.7), pour une taille de particule R par exemple de 5 nm. Nous illustrons cette étude, dans le cas des particules de Gd_2O_3 dopées 3% de Dy^{3+}, et élaborées par PLAL avec une émission à 570 nm (figure 2.9).
L'efficacité de détection permettant de caractériser les pertes de signaux relatives à la zone de détection du microscope pour la longueur d'onde d'émission est estimée à 6.10^{-4} [59]. Nous supposons que la particule de Gd_2O_3 : Dy^{3+} de 5 nm est sphérique, donc une fois qu'elle reçoit le faisceau laser de spot d'environ 1,5 μm, elle absorbe puis émet de la lumière. Tenant compte du coefficient d'absorption linéique α de Gd_2O_3 dont son ordre de grandeur est de $1{,}5.10^5$ cm^{-1} pour une longueur d'onde de 223 nm [59], le flux de photons absorbés par la particule est égal à $\sim 3{,}4.10^8$ photons/s. Cette valeur est supposée égale au flux émis par la particule dans l'hypothèse d'une efficacité quantique égale à 1. Elle est importante en terme d'ordre de grandeur de flux et elle n'est pas observée au microscope, même en prenant compte des pertes de signaux générées par les optiques.
Or, pour une particule de 5 nm, on a environ 5000 atomes, ce qui conduit à considérer

que le nombre d'ions de dysprosiums pour un dopage de 3% est égal à $\sim$ 60 ions dysprosiums. On suppose toujours que tous les ions dysprosiums sont excités pour conduire à un rendement quantique égal à 1 et que la particule ne peut émettre qu'un nombre fini de photons par seconde. Un dopant ne peut émettre qu'un photon tous les $1/(\tau_{rad})$ avec τ_{rad} le temps de vie radiatif. Le temps de vie du dysprosium valant environ 1 ms, ceci correspond à une émission de 6.10^4 photons/s. Ceci nous laisse penser que, par rapport au flux de photons absorbés calculé ($\sim 3{,}4.10^8$ photons/s), on est en présence d'une saturation en absorption. Par conséquent, nous allons plutôt considérer l'émission des 6.10^4 photons/s pour une étude plus comparative avec des tailles obtenues en TEM et AFM.
En réalité, le calcul de l'efficacité de détection considérait une émission monochromatique, mais dans notre cas le dysprosium émet à plusieurs longueurs d'onde. Une estimation de l'aire collectée autour de 570 nm et de l'aire totale du spectre lorsque les fentes du monochromateur sont réglées sur 1 mm, permet de conclure que 11% des photons sont collectés autour de 570 nm. Le flux de photons détecté par le photomultiplicateur devrait alors être de 36 photons/s. Si on y ajoute les 11% des photons obtenus autour de 570 nm, le flux de photons reçu au final au niveau détecteur est estimé à 4 photons/s.
Cette valeur de flux trouvé montre que l'on ne peut pas à priori détecter au microscope confocal, une particule de taille de 5 nm. La focalisation d'un laser de spot de 1,5 μm sur l'image AFM (figure 2.7) conduirait probablement à l'observation de plusieurs particules. De plus, dans nos mesures en confocal, on a toujours essayé d'optimiser notre signal de luminescence, ce qui nous laisse penser qu'on sondait plutôt une zone regroupant plusieurs dizaines de particules. Par contre on peut exclure qu'il s'agisse d'une grosse particule micrométrique provenant de notre cible de matériau. Une telle taille de particule impliquerait un flux, 1000 fois plus important que celui observé dans nos mesures.
Contrairement au TEM (figure 2.6), où on arrive à voir majoritairement les particules individuelles de très petites tailles, en microscopie confocal la détection de ces petites particules, s'avère difficile (faible signal du fait de leur petite taille) voire impossible. Par conséquent on n'est pas capable d'observer au microscope confocal une particule unique de taille avoisinant les 5 nm mais plutôt des amas de particules de taille individuelle inférieure à 10 nm, et concentrées sur une surface inférieure à celle du spot d'excitation du laser.

2.1.3 YAG :Ce^{3+}

Plusieurs ions de terres rares tels que Eu^{3+}, Tb^{3+}, Ce^{3+} ont été utilisées pour être incorporés dans la matrice YAG en substituant de l'Y^{3+} dans son site dodécaèdrique pour des études des propriétés de luminescence [85], [86], [87], [88], [89], [90], [91]. L'ion Cérium est un cas particulier car il est connu en tant qu'émetteur rapide dans la matrice YAG d'une durée de vie inférieure à 70 ns à l'état massif. Les particules de YAG :Ce^{3+} sont largement étudiées pour des applications d'éclairage notamment lorsqu'elles sont combinées avec les diodes électroluminescentes bleues (LED) pour la production de lumière blanche, une thématique en pleine essor, [92], [93], [94], [95], [94], [96]. Des études de

luminescence réalisées dans des cristaux de YAG :Ce^{3+} ont montrées que ces matériaux ont un bon rendement quantique et une bonne efficacité de propriétés de scintillations [97], [98]. On s'est intéressé à ces nanoparticules de YAG :Ce^{3+} pour voir dans quelle mesure on est capable d'en faire à toute petite échelle ($\prec$ 10nm), ce qui reste un vrai challenge.
La cible solide de YAG dopé à 2% de Ce^{3+} utilisée dans ce travail, a été obtenue par la méthode traditionnelle de réaction à l'état solide faite A. Petrosyan de l'institut de recherche en physique en Arménie, un laboratoire associé au LPCML dans le cadre de la collaboration internationale associée IRMAS (Interaction de la radiation avec la matière, des atomes aux solides). L'ablation laser sous une puissance de 40 mJ/impulsion de cette cible de YAG :Ce^{3+} dans l'eau avec une concentration de molécule MEEAA de 10^{-3} mol.L^{-1}, a montré l'existence de particules de très petites tailles. En réalité, l'analyse en TEM de ces particules faite avec le microscope JEOL 2010F localisé au Centre Lyonnais de Microscopie de Lyon, a révélé la présence de phases et de stœchiométries différentes. Il s'agit de la phase d'yttrium aluminium perovskite (figure 2.12) ou YAP ($YAlO_3$), celle du YAG (figure 2.11) et enfin de la structure corindon d'oxyde d'aluminium ou α-Al_2O_3 (figure 2.13).

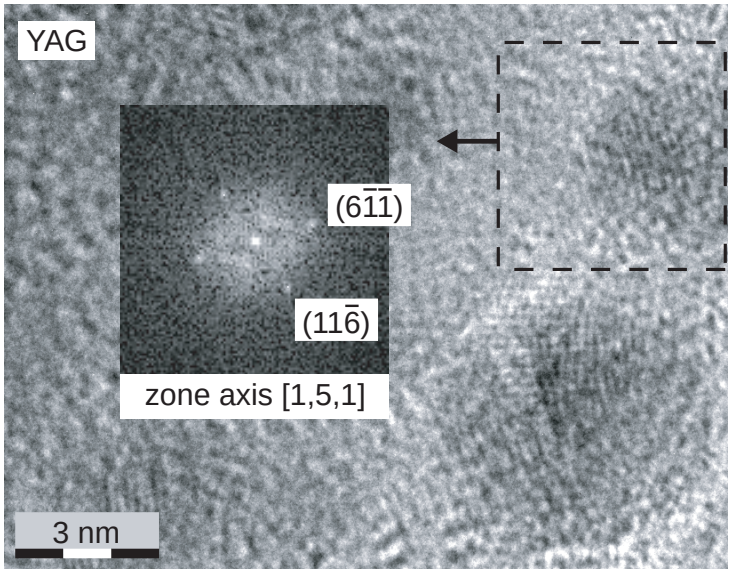

FIGURE 2.11 – *Image en haute résolution de nanoparticules d'yttrium aluminium garnet (YAG)*

Le cliché de diffraction d'une particule de 3.4 nm identifiée ci-dessus montre que suivant le plan d'indices (1,5,1), on peut observer les plans atomiques caractéristiques de la phase cubique du YAG. D'ailleurs, l'espacement et l'angle constitué par les plans inter-réticulaires (11-6) et (6-1-1) sont en accord avec la valeur théorique (fichier JCPDS 04-001-9940). Toutefois, la phase YAG est compliquée à observer en microscopie électronique en transmission pour de si petites tailles. La preuve de la production des nanoparticules de YAG vient des mesures de luminescence. En effet lors des observations en

microscopie d'autres phases apparaissent en même temps et il est compliqué d'extrapoler le taux de production de chaque phase à partir de l'analyse d'un nombre fini d'images TEM.

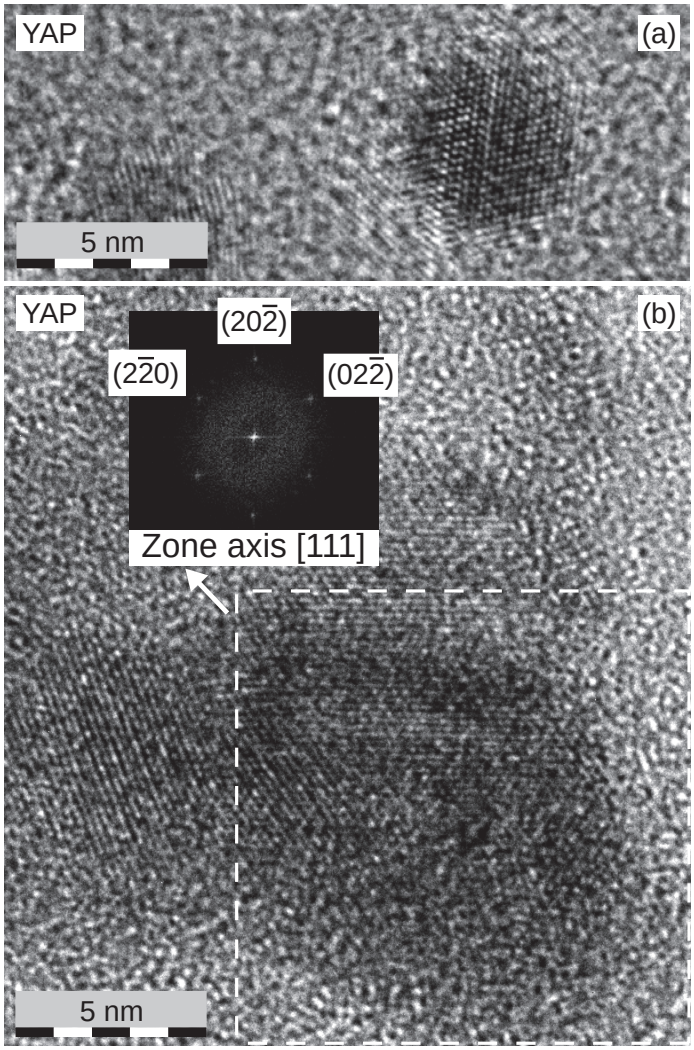

FIGURE 2.12 – *Image en haute résolution de nanoparticules d'yttrium aluminium perovskite (YAP)*

Sur l'image montrée (figure 2.12), on observe la synthèse d'une particule de YAP de diamètre 6.3 nm caractérisée par ses plans atomiques (2-20), (20-2), (02-2). Les valeurs des distances et des angles inter-plans correspondant corroborent bien avec celles de la théorie (fichier JCPDS 04-008-4901).

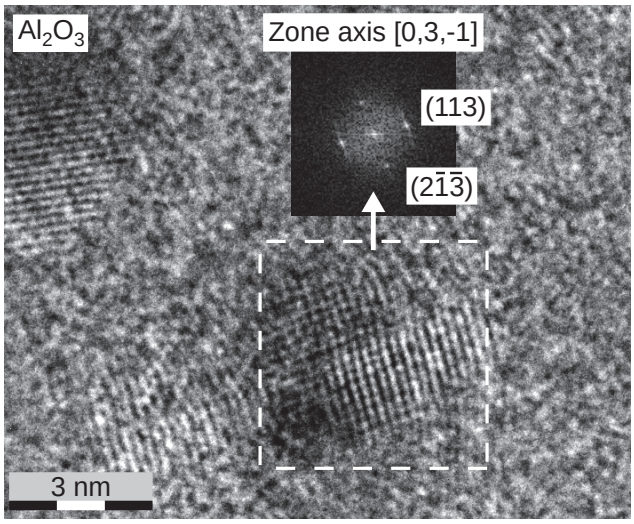

FIGURE 2.13 – *Image en haute résolution de nanoparticules d'oxyde d'aluminium (α-Al_2O_3)*

De même sur la figure 2.13, on observe la synthèse d'une nanoparticule d'oxyde d'aluminium de diamètre environ 5 nm et caractérisée par ses plans atomiques (113), (1-23) identifiés sur le cliché de diffraction. Les valeurs des distances et des angles inter-plans correspondant sont bien conformes avec celles de la théorie (fichier JCPDS 04-002-3621). Comme de l'oxyde d'aluminium s'est formée, on pourrait probablement s'attendre à la formation d'oxyde yttrium lors de l'ablation laser en liquide de la cible YAG mais elle n'a pas été observée en TEM. Ceci pourrait être expliqué par l'importante quantité d'aluminium présente dans la cible de base par rapport à l'yttrium. Toutefois, la phase monoclinique est compliquée à observer en TEM.

En résumé, l'ablation laser en liquide d'une cible de YAG conduit à la formation de plusieurs composés distincts avec une distribution en taille relativement fine et de taille moyenne des particules de l'ordre de 2 nm (figure 2.14). Parmi les particules diffractantes, une plus grande quantité de particules de YAP par rapport à celles du YAG est observée. Des études faites par EDX ont été faites, avec une acquisition sur de grandes surfaces contenant beaucoup de nanoparticules, en vue d'obtenir une composition moyenne. Malheureusement, le rapport entre les trois différentes stœchiométries ne peut pas être déterminé sans ambiguïté à partir des analyses EDX parce que la contribution principale de l'oxygène provient de la grille et des molécules complexantes. Néanmoins, à partir du rapport Y / Al atomique mesuré sur un grand nombre de particules (Y [at.%] / Al [at.%] = 0,22), plusieurs compositions restent possibles. L'une d'elle pourrait être YAG 19%, alumine 81% , et une quantité négligeable de YAP, comme vont nous le montrer les études en luminescence.

On voit d'après ces études, les limitations de la microscopie électronique dont l'analyse des images n'est pas toujours équivalente au matériau réellement étudié. C'est pourquoi,

il est intéressant de combiner le TEM avec d'autres techniques.

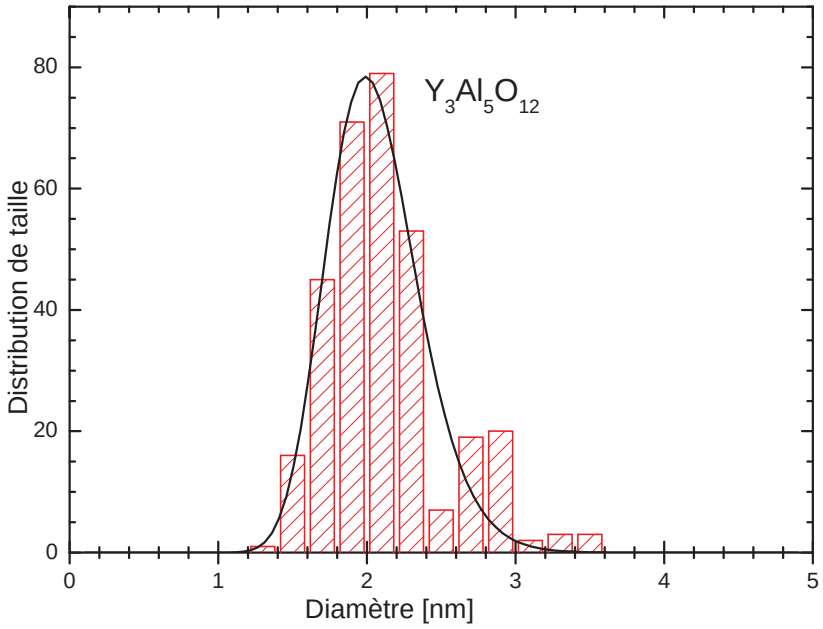

FIGURE 2.14 – *Distribution en taille des particules lors de l'ablation de la cible de YAG, tirée de l'analyse des images TEM en contraste. La statistique est obtenue sur l'observation de 319 particules.*

Des études de luminescence sont réalisées dans le but de voir le comportement optique de ces nanoparticules faites en PLAL. La luminescence du cérium Ce^{3+} provient d'une transition radiative entre les niveaux inter-configurationnels 4f-5d. Cette émission est très sensible au champ cristallin donc à la matrice dans laquelle l'ion Ce^{3+} est inséré à cause de l'extension spatiale de l'orbitale 5d qui n'est pas protégée comme c'est le cas des couches 4f. Par conséquent, cette luminescence est un outil de diagnostic pour différencier la matrice YAG de celle YAP. Le cérium dans l'oxyde d'aluminium n'est pas connu en tant qu'émetteur de lumière de même que dans Y_2O_3 [78]. Des mesures d'excitation et d'émission sont réalisées sur ces nanoparticules élaborées et déposées sur un substrat de silicium après lyophilisation (figure 2.15).

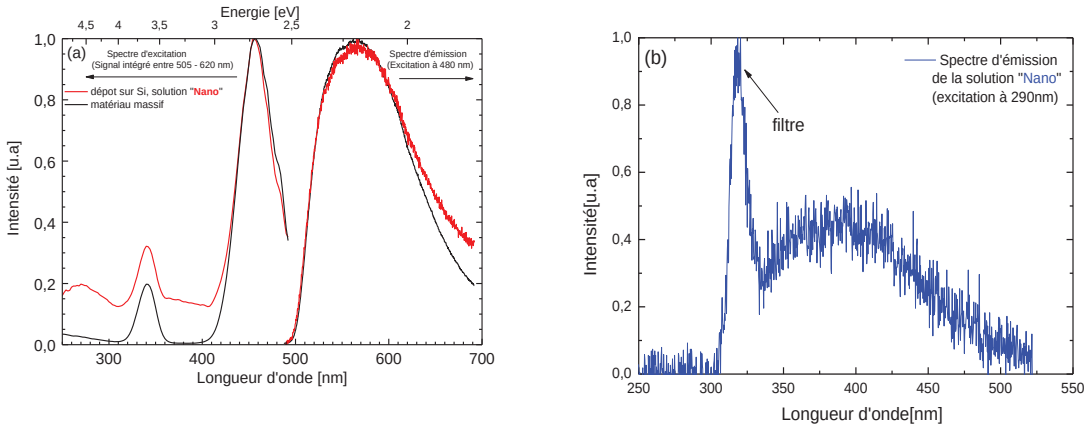

FIGURE 2.15 – *Spectres d'émission et d'excitation faites avec la lampe Xenon sur les nanoparticules faites à partir du YAG : Ce^{3+} et déposées sur un substrat de silicium, (a) test du YAG ($\lambda_{excitation}$ = 480 nm) et (b) test du YAP ($\lambda_{excitation}$ = 290 nm).*

Sur ce spectre, sont représentés les spectres d'excitations et d'émissions des nanoparticules synthétisées à partir de la cible de YAG : Ce^{3+}. Les mesures faites sur le cristal massif sont comparées avec les spectres des nanoparticules dans le graphe (a). Le spectre en excitation sur les nanoparticules et celui du massif sont bien identiques quand aux spectres d'émissions on observe une bande très large avec un petit élargissement dans le cas des nanoparticules en excitant dans la forte bande d'absorption à 480nm correspondant à la transition 4f vers 5d. Cette émission large vers 550nm est attribuée aux transitions radiatives des niveaux 5d de l'ion Ce^{3+} vers les multiplets $^2F_{7/2}$ et $^2F_{5/2}$ [99], [100] dans le YAG. Cet élargissement par rapport au massif observé dans le spectre des nanoparticules peut s'expliquer par une distorsion du réseau cristallin due aux défauts de surface comme on l'a vu précédemment dans le cas de $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$.
Dans le graphe (b), l'émission des nanoparticules montre une bande large vers 385 nm suite à une excitation à 290 nm. Ce qui correspond à l'émission du Ce^{3+} dans la matrice YAP. Le pic à 320 nm est dû au faisceau d'excitation (le pied non stoppé par le filtre). Pour les mêmes conditions de mesures, le spectre d'émission du YAP, après correction des spectres, est beaucoup plus faible comparé à celui du YAG, ce qui pourrait être expliqué par une quantité de particules produites sous forme YAP négligeable devant celle de YAG, qui présente un spectre d'émission intense. Les spectres de luminescence observés, confirment la présence des nanoparticules de YAG et de YAP identifiées en TEM. L'analyse en luminescence nous permet de conclure que la phase YAG est majoritaire dans notre synthèse par rapport à la phase YAP. L'alumine provient probablement de l'excès d'aluminium resté lors de la formation du YAP et est sans doute minoritaire. L'existence de phases très complexes dans l'ablation d'une cible de YAG :Ce^{3+}, nous a conduit à nous poser des questions sur les conditions thermodynamiques et les espèces présentes dans le le plasma induit par laser en liquide. Cette première étape dans la formation des nanoparticules est très dépendante des conditions thermodynamiques du plasma. C'est pourquoi,

une étude de diagnostic du plasma a été faite et sera détaillée dans les chapitres 3 et 4.

2.1.4 Conclusion

Au terme de cette partie, nous pouvons conclure que l'ablation laser en liquide permet de synthétiser des nanoparticules avec des compositions chimiques variées telle que les oxydes de gadolinium dopées terres rares (Gd_2O_3 :TR^{3+}). La synthèse d'autres types de matériaux a été confirmé dans les oxysulfures (Lu_2O_2S : Eu^{3+}), les silicates (Gd_2SiO_5 : Ce^{3+}) et les tantalates (Lu_3TaO_7 : Gd^{3+} et Tb^{3+}) [56]. Dans tous ces cas, une reproduction majoritaire de la stœchiométrie du matériau de base est obtenue avec la phase attendue. Nous avons toutefois constaté sur les plus grosses particules, la présence de macle et sur les plus petites particules, la luminescence montre du désordre. En revanche, il s'est avéré qu'un comportement non similaire est observé pour des matériaux complexes tels que le YAG dopé Ce^{3+} où on a identifié en plus de la phase YAG, d'autres stœchiométries dont le YAP et l'alumine. Ceci nous laisse supposer que l'ionicité des ions Al^{3+} joue un rôle important. En effet Al^{3+} est moins ionique que Gd^{3+} ou Lu^{3+} et on peut comprendre, dans le cas du YAG, que les ions se lient beaucoup plus difficilement générant ainsi des phases cristallines diverses contrairement aux sesquioxydes où là, la forte ionicité favorise une certaine affinité des ions conduisant à une conservation de la stœchiométrie du matériau [101], [83].
Pour maîtriser le processus de croissance des particules observées en PLAL, nous avons opté pour l'utilisation de molécules complexantes dont l'intérêt est discutée dans la suite de ce travail.

2.2 Molécules complexantes

L'élaboration de nanoparticules en solution colloïdale par ablation laser dans de l'eau pure ou dans une autre solution, sans molécules chimiques actives a montré l'existence de dispersion de tailles et de particules relativement larges. Cette distribution de taille très grande des nanoparticules est attribuée à l'agrégation des nano-objets une fois formés en solution, [102], [56], [103], [104], [105], [106].
Pour résoudre ce problème, l'utilisation d'outils chimiques tels que les molécules organiques (molécules complexantes, surfactants etc...) est essentielle dans l'ablation laser en liquide dans le but de produire des nanomatériaux fonctionnels pour des applications comme la bio-détection ou la bio-imagerie. Par ailleurs, certains auteurs ont montré que la fonctionnalisation des nanoparticules par des molécules organiques en PLAL a une grande influence sur la maîtrise de la croissance des nano-objets et ainsi sur leur stabilisation en solution.
Les premières études réalisées dans le cadre du contrôle de la croissance des particules en PLAL ont été expérimentées dans des solutions de sels minéraux tels que le chlorure de

sodium pour la synthèse des colloïdes d'argent [107], [108]. Ce n'est qu'en 2000, que Mafuné a montré que la taille et la distribution des particules élaborées par PLAL pouvaient être réduites par l'utilisation de surfactants en solution aqueuse pour éviter l'agglomération de ces particules. L'ajout de surfactant anionique, le SDS (dodécylsulfate de sodium, $NaSO_4(CH_2)_{11}CH_3$) en solution aqueuse a conduit à des tailles de particules de l'ordre de 12 nm et 5 nm respectivement dans une synthèse de cible d'argent et de cible d'or.
De même, il a été démontré que l'augmentation de la concentration de SDS dans la synthèse de nanoparticules d'argent réduit davantage la taille et ainsi la dispersion des tailles des particules [102]. Ce même surfactant a été aussi utilisé dans la synthèse des oxydes métalliques tels que TiO_2, SnO_2 [109] mais aussi et surtout dans la synthèse des oxydes de zinc (ZnO) pour éviter l'hydroxydation des particules telle qu'elle est observée avec d'autres surfactants. Le surfatant CTAB (bromure d'hexadécyltriméthylammonium) de formule $(CH_3)_3N(CH_2)_{15}CH_3Br$, a montré aussi une efficacité dans la réduction des tailles de particules [110], [111], [112].
Dans le même ordre d'idée, nous avons utilisés la molécule complexante MEEAA fournie par Fédéric Chaput chercheur chimiste à l'ENS de lyon, pour étudier son effet sur la taille et la distribution de taille dans les matériaux élaborées par PLAL. La particularité chez nous c'est que l'on met un complexant plutôt qu'un surfactant, qui va s'accrocher à la particule et donc la garder stable dans la solution plus efficacement.

2.2.1 Effet de la taille : cas sur la synthèse des oxydes dopées

Dans le but d'éviter l'agglomération des particules isolantes, élaborées par ablation laser dans l'eau pure, la molécule complexante MEEAA a été ajoutée en solution lors de la synthèse. Cette molécule hydrophile constituée d'une tête carboxylique et d'une queue polyether (figure2.4) va venir se fixer à la surface des nanoparticules isolantes dopées une fois créées et éviter leur croissance. La queue polyether assure la stabilisation dans le liquide et le groupe carboxylique limite la croissance, ce qui conduit à l'obtention d'une solution colloïdale de particules bien stables et dispersées avec des tailles plus petites (figure 2.16).

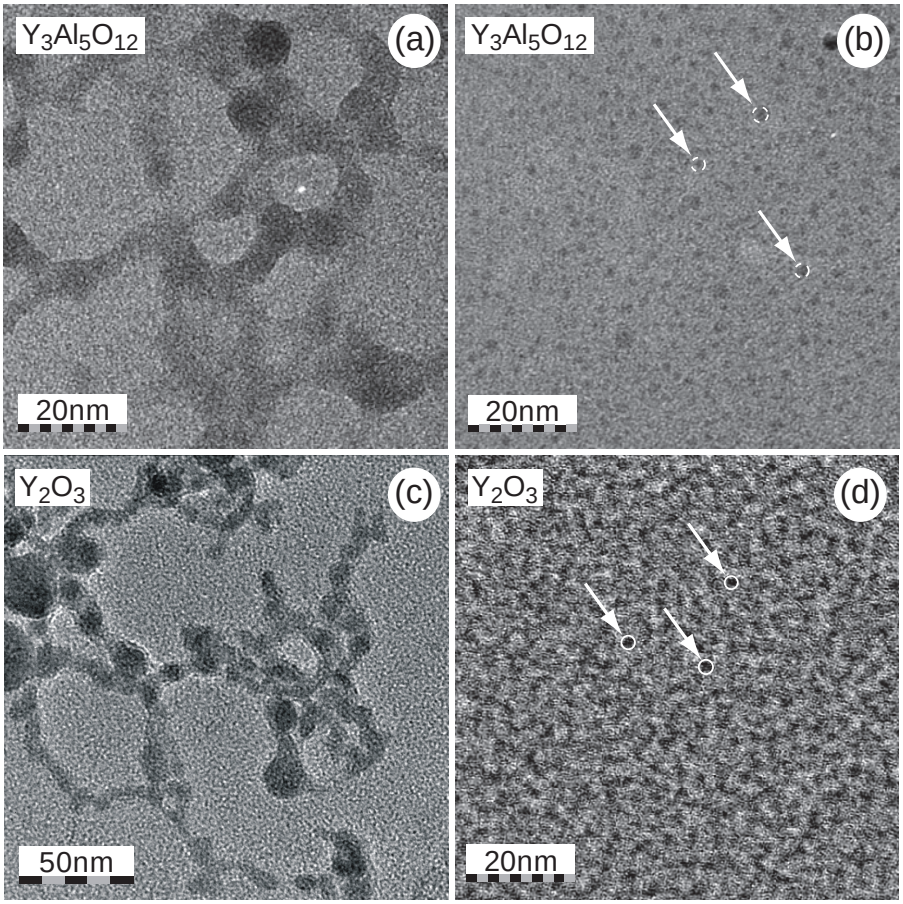

FIGURE 2.16 – *Comparaison des synthèses faites dans l'eau pure sans complexant (à gauche) et avec complexant (à droite), de Y_2O_3 :Eu^{3+}(5%) et de YAG :Ce^{3+}(2%) correspondant à une puissance de 40mJ/impulsion et une concentration en complexant MEEAA respective de $10^{-2}mol.L^{-1}$ et $10^{-3}mol.L^{-1}$.*

Sur ces images TEM, on constate que sans les molécules complexantes, il y a un phénomène considérable d'agrégation des particules avec des tailles très grandes contrairement à celles à droite où ce phénomène disparait du fait de l'ajout du complexant en solution avec des tailles beaucoup plus petites. Ceci prouve le rôle très important joué par la molécule complexante dans la maîtrise de la taille des particules.

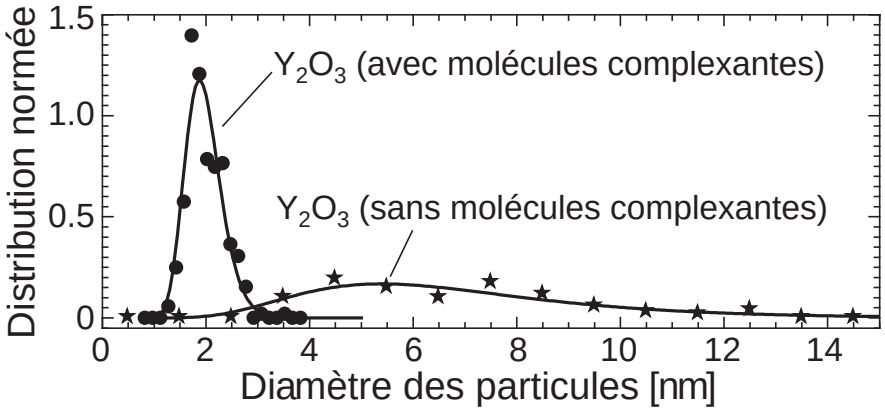

FIGURE 2.17 – *Distribution de la taille des particules de Y_2O_3 :Eu^{3+} déduites des images obtenues en TEM.*

En outre, l'analyse ci-dessus révèle une dispersion de taille très large lors de la synthèse en solution aqueuse des nanoparticules d'oxyde d'yttrium dopés europium et sans ajouts de molécules complexantes. Par contre un affinement de la distribution est observé lors de la présence de la molécule complexante en synthèse. Cette réduction de la distribution des tailles a été confirmée dans toutes les synthèses de nanoparticules d'oxydes isolantes dopées faites par PLAL. Par conséquent, on peut dire que l'addition d'agents complexants lors de la synthèse de nanoparticules par ablation laser en liquide conduit à une réduction de la taille ainsi qu'à la réduction de la distribution des tailles de particules mais aussi à une stabilisation de ces dernières.

2.2.2 Type de liaison chimique : cas sur les nanoparticules isolantes

L'étude de la fonctionnalisation des nanoparticules à leur surface par la molécule complexante MEEAA est poursuivie en réalisant des mesures de spectroscopie d'absorption infra-rouge pour diagnostiquer le type d'interaction entre ces deux composés. La réaction entre un acide carboxylique et la surface d'un matériau inorganique conduit à quatre types de liaisons possibles détaillées ci-dessous.

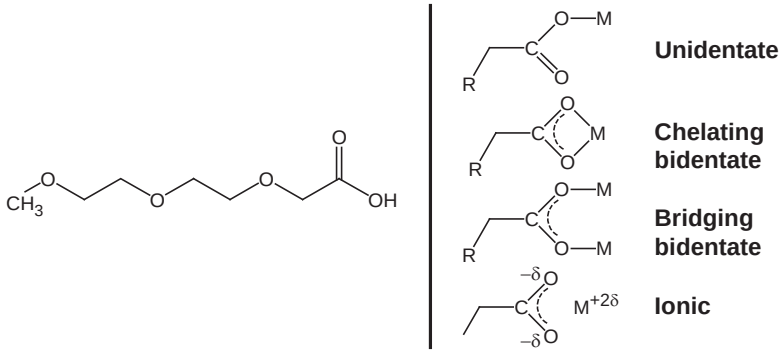

FIGURE 2.18 – *Représentation de la configuration chimique de la molécule complexante MEEAA, et les types d'interaction entre le ligand et la surface d'une particule, M correspond à un ion métallique de la particule.*

Des mesures des spectroscopie infra-rouge ont été réalisées sur la molécule complexante toute seule et dans une gamme spectrale large afin d'identifier toutes les bandes de vibrations typiques de la molécule. Le tableau ci dessous (tableau 2.1) résume les différentes positions et signatures des bandes observées.

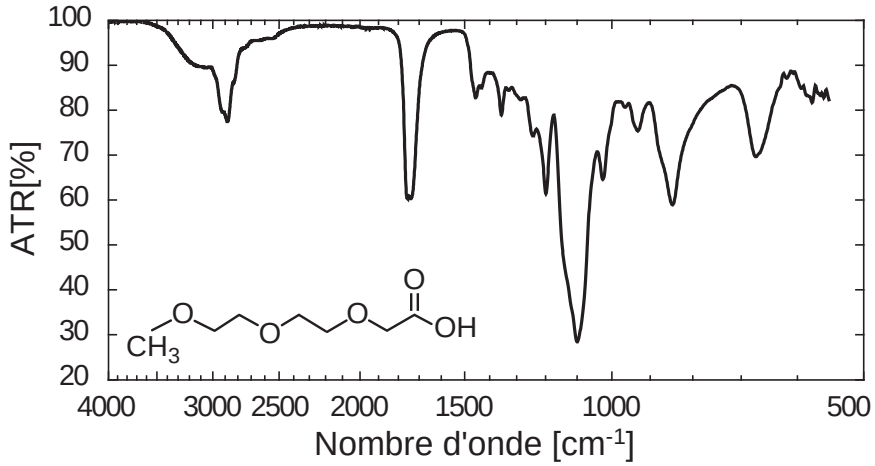

FIGURE 2.19 – *Spectre d'absorption infra-rouge de la molécule complexante MEEAA.*

TABLE 2.1 – Les fréquences de vibration du 2-[2-(2-méthoxyéthoxy)éthoxy]acétique observées dans la figure 2.19.

Échantillon	Nombre d'onde $\left[cm^{-1}\right]$	Attributions
	3300-2500	ν(OH)
	2917	$\nu_{as}(CH_2)$
	2876	$\nu_s(CH_2)$
	2819	ν(CH) CH_3
	1740	ν(C=O)
	1454-1429	δ(CH)
MEEAA	1352	CH_3 parapluie
	1245	ν_{as}(C-C)
	1196	ν(C-O) of -COOH dimère
	1094-1025	ν_{as}(C-O-C)
	931	ν_s(C-C)
	845	δ(OH) dimère hors du plan
	673	CH_2 bascule
MEEAA	1593	ν_{as}(COO)
avec YAG	1423	ν_s(COO)
MEEAA	1594	ν_{as}(COO)
avec Gd_2O_3	1428	ν_s(COO)
MEEAA	1600	ν_{as}(COO)
avec Y_2O_3	1431	ν_s(COO)

Des mesures d'infra-rouge réalisées sur la synthèse de YAG :Ce^{3+} en présence du MEEAA, ont été effectuées par la technique ATR (Attenuated Total Reflectance). Par contre les mesures sur les nanoparticules de Gd_2O_3 et Y_2O_3 dopés Eu^{3+} avec MEEAA ont été faites en utilisant le spectrométre à microscope GX FT-IR (figure1.9).

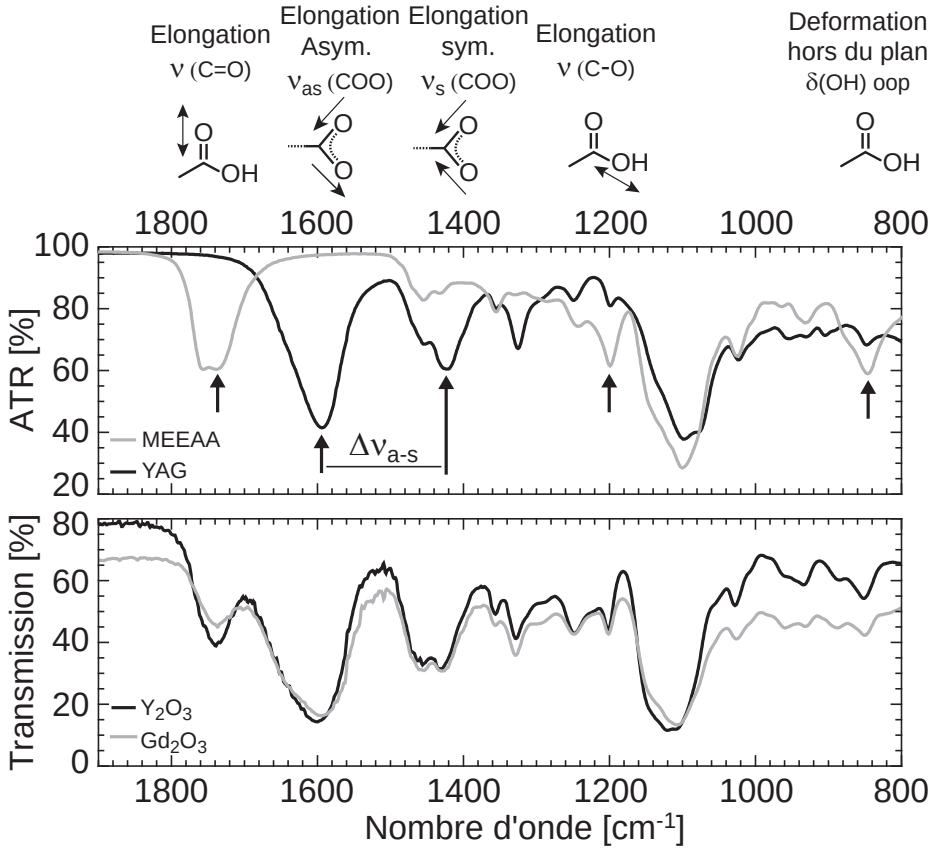

FIGURE 2.20 – *Spectres d'absorption infra-rouge du MEEAA (en haut, courbe grise), du YAG avec MEEAA (en haut, courbe noire) et en bas ceux des nanoparticules de Gd_2O_3 (courbe grise) et de Y_2O_3 (courbe noire) avec MEEAA.*

Le spectre de la molécule MEEAA montre la présence d'une bande d'absorption très forte à 1740 cm^{-1} due à la vibration de la liaison C=O du groupe carboxylate mais aussi deux autres bandes notamment à 1196 cm^{-1} et 845 cm^{-1} attribuées respectivement aux vibrations des liaisons C-O (-COOH) et OH du groupe fonctionnel acide. Le spectre fait sur les nanoparticules de YAG, montre la disparition de la bande à 1740 cm^{-1} et deux nouvelles bandes d'absorptions apparaissent à 1593 cm^{-1} et 1423 cm^{-1} correspondant respectivement aux vibrations anti-symétrique et symétrique de la liaison COO^-.
Parallèlement, les mesures effectuées sur les nanoparticules de sesquioxydes ont confirmé la présence de ces deux bandes d'absorption de l'ion carboxylate COO^-, et une autre bande à 1325 cm^{-1} probablement due à la liaison C-C(OO) de la molécule complexante. Toutefois, la présence des 3 bandes d'absorptions de la molécule MEEAA observées dans le spectre des sesquioxydes correspond sans doute à la présence du MEEAA non lié due à la forte concentration en molécule MEEAA utilisée lors de ces synthèses (10^{-2} mol/L

Type de liaison	$\Delta \nu_{a-s}$ [cm^{-1}]
Ionique et Bridging	150 - 200
Chelating	$\prec$ 150
Unidentate	$\succeq$ 200

TABLE 2.2 – Ordre de grandeur de la différence de fréquence de vibration anti-symétrique et symétrique de COO^- selon le type liaison.

pour les sesquioxydes contre 10^{-3} mol/L pour le YAG).
La différence de fréquence $\Delta \nu_{a-s}$ entre les deux bandes anti-symétriques $\nu_{as}(COO^-)$ et symétriques $\nu_{s}(COO^-)$ du groupe fonctionnel peut être utilisée comme un outil pour déterminer le type d'interaction entre le ligand et la surface de la particule [113].
Le tableau représenté ci-dessus (tableau 2.2) illustre le type de liaison obtenu à partir de la différence en fréquence de vibration de COO^- ($\Delta \nu_{a-s}$).

Il s'ensuit que la corrélation entre la différence en fréquence des bandes d'absorption et les types de liaison du groupe COO^- avec les ions métalliques est établi comme suit [114] avec $\Delta \nu_{a-s} = \nu_{as} - \nu_{s}$:
$\Delta \nu_{a-s}$ (chelating) < $\Delta \nu_{a-s}$ (bridging) $\sim$ $\Delta \nu_{a-s}$ (ionique) < $\Delta \nu_{a-s}$ (unidentate)
Dans notre cas, la différence en fréquence des deux bandes (symétrique et anti-symétrique) est estimée entre 166 à 170 cm^{-1}, ceci indique que le type d'interaction entre le groupe carboxylate et la surface des nanoparticules est une coordination, de type ionique ou de type "double liaison pontage" (bridging bidentate). Mais il reste encore une incertitude sur la différenciation entre ionique / bridging du fait d'une méconnaissance de l'état de charge et de la nature des sites de surface.

2.3 Effet de la fluence sur la taille des particules

Dans ce travail, nous avons également joué sur la fluence du laser pour essayer de comprendre s'il y a un important effet sur les tailles de particules produites lors de l'ablation laser en liquide. Cette étude a été réalisée sur la cible d'oxyde de gadolinium dopé europium en présence des molécules complexantes. Le tableau (2.3) résume les paramètres de synthèses utilisés et ceux des distributions de tailles obtenus à partir de l'analyse en TEM des particules. La figure 2.21 présente la dépendance du diamètre médian des distributions de taille des particules en fonction de l'énergie par impulsion du laser.

TABLE 2.3 – Paramètres de synthèse et de distributions de la taille. Les distributions de taille ont été fittées avec une loi log-normal normalisée : $\frac{1}{d\sigma\sqrt{2\pi}}e^{-\frac{\left(\ln(d)-\ln(d_0)\right)^2}{2\sigma^2}}$, où d est le diamètre de la particule, d_0 le diamètre médian et σ un paramètre. L'écart type est donné par $d_0\sqrt{\left(e^{2\sigma^2}-e^{\sigma^2}\right)}$.

Numéro de synthèse	Énergie par impulsion [mJ]	Molécules complexantes [mol.L^{-1}]	Nombre de particules observées	Taille médiane d_0 [nm]	L'écart type [nm]
#1	2	10^{-2}	57	2.9	0.41
#2	10	10^{-2}	38	2.8	0.51
#3	17	10^{-2}	305	2.8	0.62
#4	26	10^{-2}	170	3.0	0.55
#5	40	10^{-2}	264	4.1	0.70
#6	40	10^{-2}	149	3.7	0.75
#7	55	10^{-2}	231	4.7	1.09
#8	63	10^{-2}	111	3.08	0.49
#9	69	10^{-2}	476	4.0	0.89

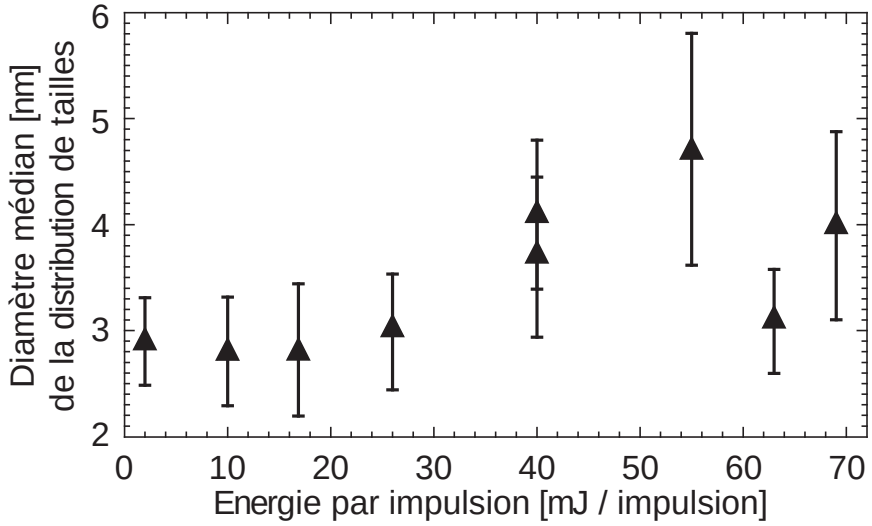

FIGURE 2.21 – *Diamètres médians des distributions de taille des particules de Gd_2O_3 en fonction de l'énergie par impulsion. Les barres d'erreur correspondent aux écarts-types des distributions de taille.*

L'augmentation de la taille médiane avec l'énergie du laser, rapportée par plusieurs équipes [102], [115] est plus difficile à observer. La figure 2.21 ne montre qu'une faible dépendance de la taille des particules déduite de l'analyse TEM avec l'énergie du laser. Cependant, les tailles moyennes observées par l'équipe de Mafuné [102] pour une gamme comparable d'énergie par impulsion, sont comprises entre 4 et 6 nm avec des barres d'erreurs comparables à l'évolution de la taille. Notre résultat est à peu près semblable.
Deux biais expérimentaux peuvent expliquer notre comportement. Pour les plus basses énergies, le contraste des plus petites particules sur les images larges en TEM est limité. Le nombre de particules ayant une taille inférieure à 1,5 nm est certainement sous-estimé. Cela peut conduire à une distribution de taille tronquée des plus petites tailles, et cela peut expliquer le plateau observé dans la figure 2.21.
En ce qui concerne les plus hautes énergies, les particules produites au cours d'un seul coup laser pourraient être plus grandes que celles observées sur les images TEM. L'ablation étant effectuée dans un petit volume de liquide, pendant un temps relativement long, la fragmentation des particules déjà dans la solution est donc possible, même si nous avons pris grand soin de focaliser le laser sur la cible avec une lentille à ouverture numérique large. La fragmentation diminue la taille d'autant plus si la fluence du laser augmente [116]. En conclusion, aucun effet notable n'est observé sur l'évolution de la taille des particules en fonction de l'énergie du laser. Par ailleurs notre étude a été effectuée en présence de MEEAA qui a un effet considérable sur l'affinement de distribution de taille. Notre résultat indique donc que la compétition entre l'effet éventuel de la puissance laser et de la molécule complexante est dominé par cette dernière. Une preuve plus définitive nécessiterait de faire des études avec des molécules beaucoup moins réactives.

Chapitre 3

Étude de la thermodynamique du plasma

Sommaire

3.1 Objectifs 65
3.1.1 Compréhension du processus de croissance des particules : cas des nano-diamants 65
3.1.2 Moyen de diagnostic du plasma induit par laser : la spectroscopie LIBS 71
3.2 Système de Swan de la molécule C_2 74
3.2.1 États électroniques du système de Swan de la molécule C_2 . . . 74
3.2.2 L'énergie totale de la molécule C_2 75
3.2.3 Spectres simulés de la molécule C_2 : Cas du système de Swan 76
3.3 Montage Expérimental 84
3.4 Comparaison des mesures Air/Eau 86
3.4.1 Discussion 94

3.1 Objectifs

3.1.1 Compréhension du processus de croissance des particules : cas des nano-diamants

L'ablation d'une cible solide de matériau plongée dans un liquide par un faisceau laser d'une forte densité de puissance produit un plasma dû au chauffage et à la vaporisation du matériau. Ce plasma formé essentiellement d'électrons, d'ions, d'atomes, et de molécules est confiné dans une petite région à cause de la présence du liquide. Cet effet de confinement, induit par la présence de l'environnement liquide à la surface du plasma formé, fait que la dynamique d'expansion et les caractéristiques thermodynamiques du plasma déterminent la nucléation et la croissance des particules formées en PLAL. Ainsi

les nano-objets produits en PLAL proviennent des réactions chimiques entre les espèces du plasma (ablation directe de la cible) et des espèces provenant du liquide environnant, y compris les molécules complexantes [117]. Le processus de croissance peut se décrire de manière schématique par la figure ci-dessous.

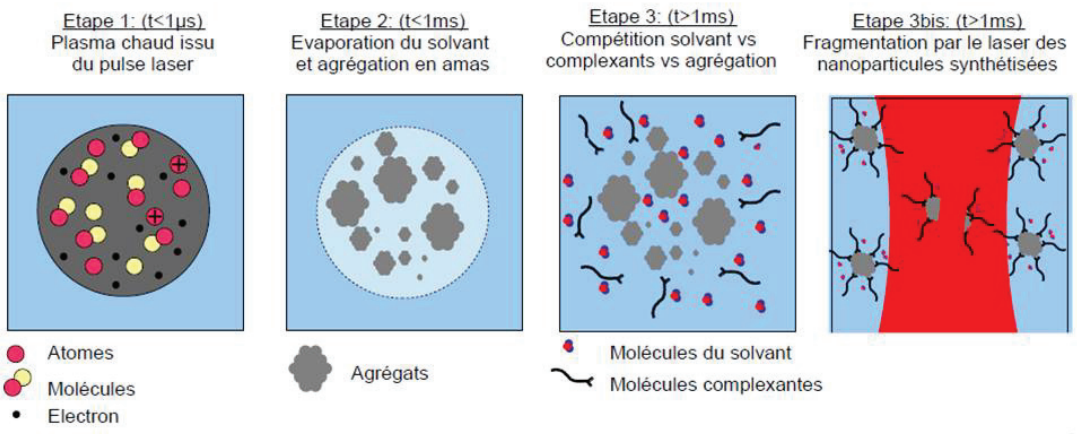

FIGURE 3.1 – *Représentation schématique du processus de croissance des nanoparticules.*

Un plasma se forme dès les premiers instants de l'interaction du faisceau laser avec la cible, rapidement le plasma laisse la place à une bulle de gaz chaud. L'expansion de cette plume de plasma dense, puis de la bulle, conduit à la formation des particules qui se dispersent et s'agrègent dans le solvant. Il s'ensuivra un phénomène de compétition au sein du liquide et également de fragmentation des particules produites par le faisceau laser. La phase d'implosion de la bulle peut potentiellement jouer un rôle, qui peut s'apparenter aux études réalisées par la communauté de la cavitation.
Cette description du processus de croissance des particules conduit plutôt à se poser des questions d'aspect plus fondamental à savoir :
∗ l'état thermodynamique du plasma et son influence éventuelle sur la phase de nucléation,
∗ les différentes espèces qui le composent, et qui constituent donc la composition initiale de la bulle de gaz au delà de quelques micro-secondes,
∗ l'expansion puis l'effondrement de la bulle de gaz,
∗ sans oublier les possibles réactions chimiques qui peuvent s'y passer.
Au delà, dans le milieu liquide, il y a compétition entre : le phénomène d'agrégation, le recouvrement des particules par les molécules complexantes et les réactions avec le solvant.
Pour contrôler et prévoir le type d'objets élaborés, il faudra bien comprendre le processus de croissance des nano-objets produits. C'est pour cette raison que nous allons discuter et explorer expérimentalement la première étape du processus, la plume de plasma afin d'en tirer des informations sur le stade initiale de la croissance : température, vitesse de

thermalisation, densité. C'est dans ce contexte, que nous nous sommes intéressés à l'étude d'une cible de graphite par ablation laser dans l'eau pour la formation des nano-cristaux de diamant. L'objectif était de comprendre le processus de croissance du diamant en PLAL en partant d'une cible de carbone graphite polycristallin.

Autres techniques de synthèse de nanodiamants

A titre de comparaison, parmi les techniques de synthèses de nanodiamants, on peut citer :

▷ la méthode de détonation qui consiste à synthétiser une poudre de nano-cristaux de diamants à partir de l'explosion d'une substance explosive placées dans une cuve de détonation en acier en présence de matière carbonée. Les tailles des particules de diamant obtenues sont de l'ordre de 5 à 10 nm. L'inconvénient de cette technique réside dans la terminaison surfacique des diamants produits correspondant à des impuretés provenant des résidus des réactifs. Ces impuretés peuvent modifier les propriétés caractéristiques des nano-diamants et pour éliminer ces derniers des traitements de purifications s'imposent, tel qu'un recuit thermique à l'air [118], [119].

▷ la méthode de dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma PECVD (Plasma-enhanced chemical vapor deposition) qui est une technique de dépôt de couches minces polycristallines de quelques dizaines de nanomètres à plusieurs micromètres d'épaisseur sur un substrat. Ce procédé d'élaboration de diamants consiste à dissocier des précurseurs gazeux (hydrogène et méthane par exemple) conduisant à des réactions chimiques qui se déroulent en présence d'un plasma micro-onde [120]. Ainsi, à partir d'un mélange en phase vapeur avec des proportions bien définies de carbone, d'hydrogène, et d'oxygène, Eaton [121] montre qu'un dépôt de diamant se forme dans un domaine particulier comme on peut le voir dans le diagramme (figure 3.2) montrant le domaine de croissance de la phase diamant.

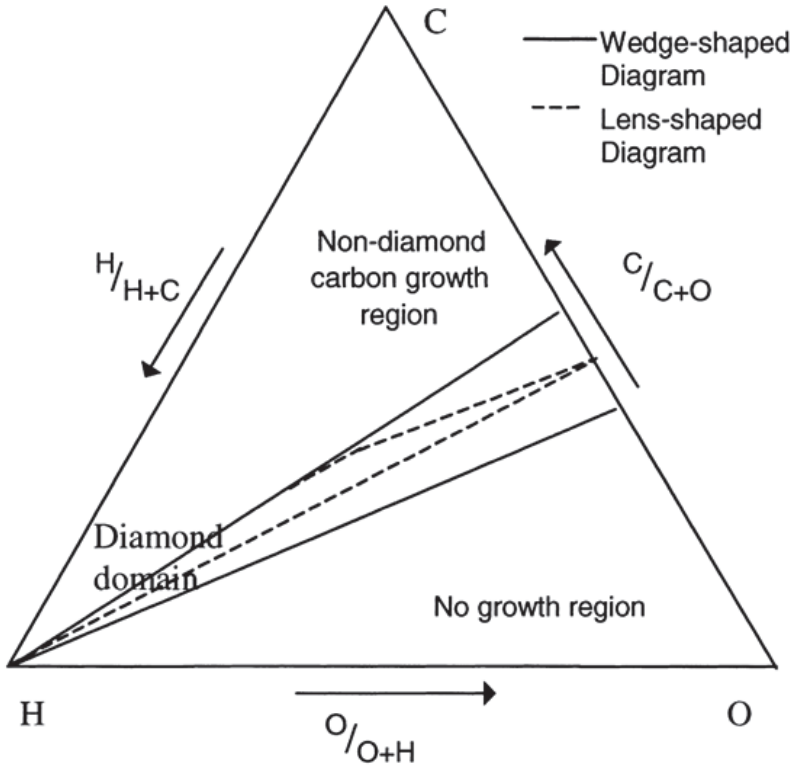

FIGURE 3.2 – *Diagramme de phase ternaire C-H-O pour le dépôt de diamant à partir de la phase vapeur sur la base de compositions de gaz d'alimentation. La zone entourée de pointillés correspond à la zone de croissance du diamant [121].*

Depuis 1998 [49], l'ablation laser en liquide était utilisée pour produire des nano-diamants. En effet, des phases cristallographiques ont été obtenues selon différentes conditions expérimentales. Cela montre l'influence des paramètres expérimentaux sur les conditions d'obtention de la phase diamant. Il se serait nécessaire, de contrôler chaque paramètre pour savoir la phase diamant obtenue. Toutefois, aucune étude n'a été réalisée dans cette optique. Le tableau 3.1 résume quelques études réalisées en PLAL pour la formation des nano-cristaux de diamants (phase cristallographique, taille...) à partir de différentes conditions expérimentales. La dernière colonne du tableau est une étude réalisée hors liquide.

Cible de base	graphite [51]	graphite [122]	graphite [49]	graphite [62]	graphite [123]	graphite pyrolytique [124]
Solvant	eau pure / cyclohexane	eau pure	eau pure	eau pure	eau pure	hors liquide
Longueur d'onde du laser λ (nm)	532	532	532	355	1064	800
Fréquence (Hz)	10	?	5	10	20	?
Durée d'impulsion	10 ns	15 ns	10 ns	5	1.2 ms	100 fs
Fluence (J/cm^2)	66	28	2	40-1000	2.10^5	90
Taille des particules (nm)	?	2	300	3	3 - 6 nm	?
Structure	cubique	cubique	mélange de cubique et d'hexagonal	hexagonal (lonsdaléite) avec une coquille graphite	cubique	cubique et hexagonale

TABLE 3.1 – Différentes conditions expérimentales recensées et utilisées en PLAL pour l'élaboration de nanocristaux de diamants, " ?" indique une information non donnée dans l'article.

Les mécanismes de croissance de diamant lors de l'ablation laser en liquide demeure un sujet non parfaitement appréhendé mais trois possibilités ont été soulignées dans la littérature pour expliquer la nucléation et la croissance du diamant. Il s'agirait :
◇ d'une transition de phase à la surface de la cible de matériau, assistée par l'onde de choc dans le solide (phase graphite $\longrightarrow$ phase diamant) [124],
◇ l'effet de l'onde de choc générée lors de l'ablation laser [124],
◇ et enfin l'effet de la pression de Gibbs qui conditionnerait la taille des particules donc leur structure cristallographique [123].
Jusqu'à présent, il n'y a aucun consensus sur la cause principale du processus de croissance du diamant lors de l'ablation laser. C'est ainsi que pour mieux comprendre comment le diamant s'obtient, nous allons étudier le comportement du plasma induit par laser afin de savoir quelles sont les espèces et les conditions thermodynamiques favorables à l'obtention de la phase diamant. Pour cela, la spectroscopie du plasma de carbone constitue

un moyen efficace pour accéder à différentes informations sur le plasma mais également de se poser des questions sur la croissance du diamant à savoir comment les espèces carbonées (C, C_2...) participent à la croissance, et quelles sont les conditions idéales pour éviter l'encapsulation des nano-diamants par une matrice semi-graphitique (figure3.3)

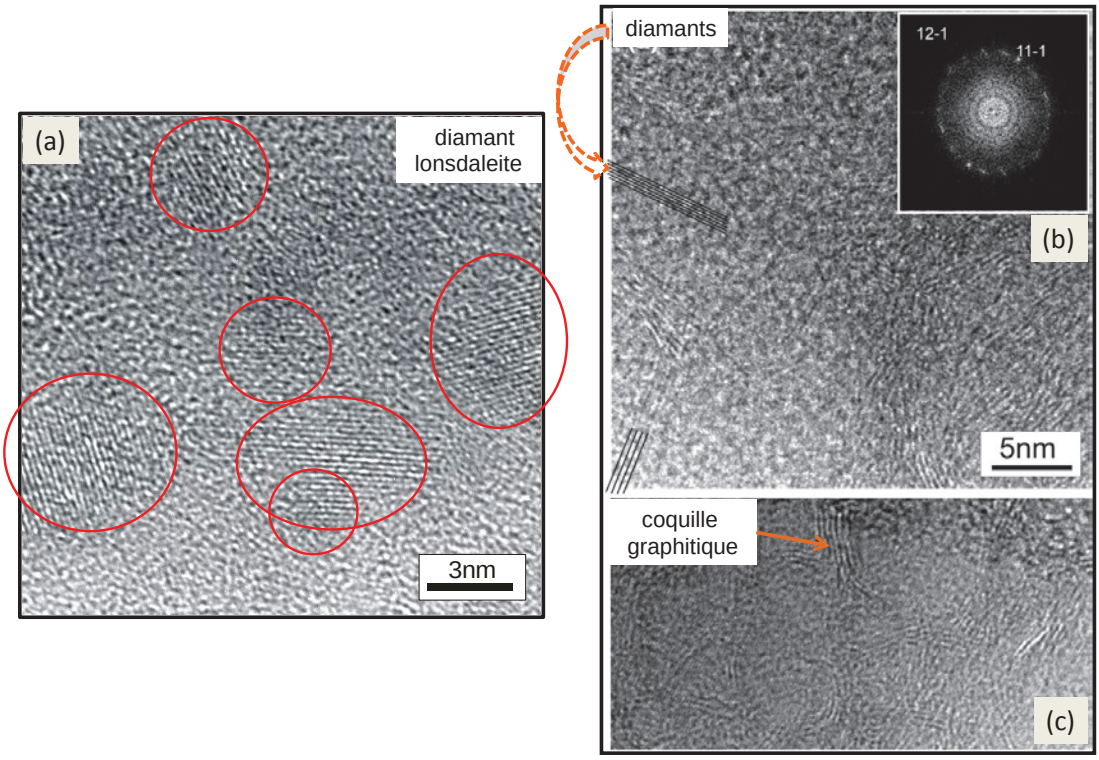

FIGURE 3.3 – *Trois images TEM obtenues après l'ablation d'une cible de carbone dans l'eau. On observe la formation de diamants, le plus généralement entourés d'une coquille graphitique [62], (a) diamant lonsdaléite sans coquille, le cas le moins observé ; (b) identification des plans de diamants avec le cliché de diffraction ; (c) identification de la coque graphitique.*

L'objectif serait donc d'accéder d'un point de vue expérimentale à l'évolution temporelle des paramètres thermodynamiques du plasma (température T(t), pression P(t), densité électronique n_e(t),volume du plasma V(t)) afin de comprendre le processus de croissance des particules. Des techniques expérimentales de diagnostic de plasma induit par laser ont été développées et beaucoup employées pour accéder à la nature des espèces ablatées et/ou aux paramètres caractéristiques du plasma. Pour le plasma dans l'air, on peut citer :

⋆ la technique de spectroscopie optique d'émission d'un plasma ou LIBS (laser induced brackdown spectroscopy) pour la détermination des températures électronique, rotationelle et vibrationnelle.

⋆ La diffusion Thomson (diffusion élastique d'un photon de faible énergie sur un électron libre) est utilisée pour déterminer la densité électronique du plasma.
⋆ L'imagerie résolue en temps du plasma pour avoir accès au volume.
⋆ Et enfin la caractérisation des ondes de choc générées lors de l'expansion de la bulle de plasma à partir, soit d'un système d'interférométrie optique, soit d'une microphone, permettant d'accéder à la pression dans un plasma [69], [125], soit d'un système à fibre optique [126].
Dans ce travail, la spectroscopie LIBS est la seule utilisée. Elle constitue la technique la plus simple et la plus complète. Elle est bien connue et répandue dans des études expérimentales de diagnostic du plasma induit par laser faites dans l'air ou dans un milieu gazeux. Dans un milieu liquide, cette technique de spectroscopie du plasma s'avère plus complexe car sonder optiquement une bulle de plasma située dans une interface solide-liquide est un vrai challenge pour pouvoir observer les raies d'émissions du plasma. En effet, nous montrerions que le plasma généré en milieu liquide a une durée de vie plus courte (quelques centaines de nanosecondes contre quelques dizaines de microsecondes à l'air) et est plus froid. Cette température plus basse implique que toutes les espèces présentes ne sont pas optiquement activées pour émettre de la lumière. Ainsi le choix du matériau à ablater est important pour déterminer quelles espèces seront observables et par conséquent à quel(s) paramètre(s) thermodynamique(s) du plasma on pourra accéder à partir de ces raies d'émissions [127].

3.1.2 Moyen de diagnostic du plasma induit par laser : la spectroscopie LIBS

Raies d'émissions atomiques et ioniques

La technologie du LIBS acronyme de laser induced breackdown spectroscopy, appelée aussi LIPS (laser induced plasma spectroscopy) est une méthode de spectroscopie d'émission atomique qui a vu le jour en 1963 [128]. Mais son importance ne s'est distinguée que quelques années plus tard avec une explosion considérable des travaux publiés sur cette thématique. Les auteurs l'ont généralement utilisés dans la caractérisation des plasmas induits par laser en sondant le rayonnement émis par les éléments chimiques constituant le plasma.
Cette technique a été beaucoup étudiée dans le cas de l'ablation laser dans l'air ou en milieu gazeux, c'est le cas par exemple de la vaporisation d'une cible d'alliage Fer- Silicium (Fe-Si) par un laser Nd :YAG dans l'air, où on peut détecter des raies d'émissions atomiques et ioniques telles que la raie de Balmer H_α à 656nm, la raie du Fer neutre à 538nm et celle de l'ion silicium Si^+ vers 505nm [129]. La raie H_α observée a été attribuée à la présence d'hydrogène dans l'humidité de l'air. On peut citer également d'autres espèces atomiques et ioniques caractérisées par LIBS dans les travaux de Griem [130] dont l'hélium neutre à 501nm et à 388nm, le H_α, le H_β à 486nm, le calcium à l'état ionisé Ca^+ à 393nm etc... (ces éléments ont été produits dans une tube de plasma constitué de mélange

gazeux ou dans un jet de plasma généré par un arc électrique).
Cette technique permet de plus d'analyser et de quantifier les espèces chimiques ou les atomes présents dans une cible ou dans l'air. Elle est par exemple utilisée pour la qualification des polluants dans l'atmosphère. L'aluminium neutre est aussi analysé par cette technique à partir d'un plasma d'aluminium produit par l'interaction d'une cible métallique d'aluminium avec un faisceau laser dans l'air [131]. Il en est de même pour le titane neutre Ti dont plusieurs des raies d'émissions ont été aussi observées dans l'air et également la raie du carbone à l'état ionique C^+ à 392nm [132] obtenue lors de l'irradiation par un laser d'une cible de graphite polycristallin sous vide. L'observation de ces raies d'émissions atomiques ou ioniques à partir de la spectroscopie LIBS, a permis de remonter à des informations dans le plasma induit par le faisceau laser et de plus de montrer le potentiel de cette méthode d'analyse.

Griem [133] dans ses travaux de caractérisation des plasmas par spectroscopie optique, a montré que la lumière émise par l'atome ou l'ion dans un plasma peut servir comme un outil pour déterminer la densité électronique et la température du plasma. Ainsi, il a montré que la densité électronique dans un plasma est proportionnelle à l'élargissement spectral observé dans certaines raies d'émissions des espèces du fait de l'effet Stark. C'est pourquoi de nombreuses espèces ont été analysées par LIBS, y compris celles mentionnées ci-dessus [127] afin de remonter à la densité électronique car un effet d'élargissement et de décalage de Stark est observé dès les premiers instants après l'impulsion laser en mesures résolues en temps. Il faut noter que, comparativement, peu d'études ont été consacrées à la caractérisation d'un plasma induit par laser dans un milieu liquide par la méthode LIBS [51], [64], [65],[134],[135]. C'est dans cette optique aussi, que nous nous sommes beaucoup focalisés sur cette technique afin d'analyser les espèces générés dans notre plasma induit par laser pour mieux comprendre le processus de croissance des particules et déterminer les paramètres thermodynamiques.

Raies d'émissions moléculaires : Cas du carbone diatomique

Des études astronomiques ont permis de mesurer et de modéliser le spectre d'émission des molécules C_2. Ces études sur les molécules C_2 ont conduit à de nombreuses références dans la littérature. Ceci, est une des raisons du choix de notre étude. De manière générale, les problématiques astronomiques nous fournissent les données les plus précises (en terme de spectroscopie) concernant les molécules C_2. On peut citer les expériences de Hunaerts de l'observatoire royal de Belgique [136], de Phillips [137], et également les travaux de Giovanni Donati à Florence [138] sur l'étude de la comète Tempel 1864 II. Toutes ces observations ont permis de mettre en évidence les bandes du système de Swan attribuées au spectre du radical C_2. Ce système de Swan est défini par des transitions radiatives dont les longueurs d'onde se situent dans le domaine du visible et cela à partir de deux états électroniques de la molécule diatomique C_2.
Également d'autres signatures de bandes d'émissions moléculaires ont été identifiées dans

la partie visible du spectre électromagnétique, il s'agit des radicaux tels que CN, C_3, CH, NH etc....
La spectroscopie des molécules C_2 a été beaucoup expérimentée dans des plasmas induits par laser et générés dans l'air [75], ou dans un environnement gazeux [139]. Dans ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés à l'étude d'une cible de carbone en PLAL pour l'obtention du diamant. Le carbone, dans le cas d'une étude des processus entrant en jeu dans le cas du PLAL, est un système particulièrement intéressant à plusieurs titres :
∗ plusieurs phases et plusieurs types de liaisons (sp^2 où sp^3) peuvent apparaître comme on peut le voir sur la figure 3.3 et celles-ci sont caractéristiques de conditions thermodynamiques ou chimiques différentes,
∗ les conditions d'obtentions de certaines phases sont extrêmes et sont potentiellement atteintes en PLAL, comme par exemple le cas du diamant. Le diagramme de phase du carbone présenté sur la figure 3.4 , montre que le diamant s'obtient avec une température T $\sim$ quelques 10^4 K, et une pression P $\sim$ quelques GPa.
∗ Comme le système est monoatomique on n'est pas confronté à des problèmes de stoechiométries,
∗ Il y a dans la littérature de très nombreuses données spectroscopiques ce qui permet d'effectuer assez simplement des modélisations du plasma.

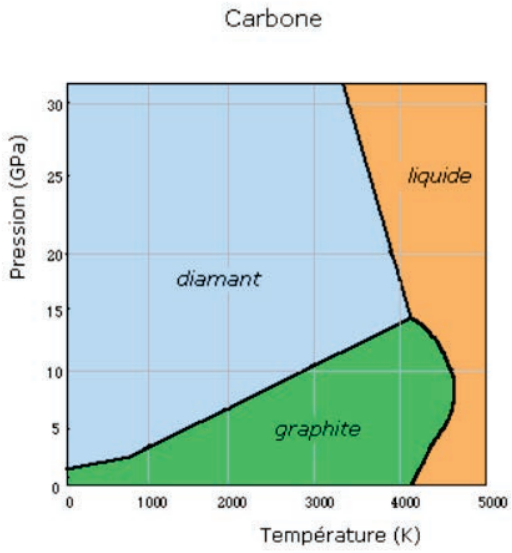

FIGURE 3.4 – *Diagramme de phase du carbone : conditions thermodynamiques d'obtention de la phase diamant [www.chm.ulaval.ca/].*

Ce n'est que récemment, vers les années 2000, qu'elle a été étudiée dans un milieu liquide, surtout avec les travaux de Sakka [140]. L'objectif premier de notre travail est d'accéder à la température du plasma à partir du spectre du radical C_2 , et cela nécessite de disposer d'un montage optique ayant une bonne résolution spectrale pour pouvoir sonder les pics d'émissions typiques de la molécule diatomique de carbone du système de Swan à

partir d'un plasma de carbone généré dans une interface solide-eau. Il est aussi important de connaître la structure des bandes d'énergies de la molécule diatomique pour spécifier les niveaux d'énergies intervenants lors des mesures de spectres.

3.2 Système de Swan de la molécule C_2

Les paragraphes développés dans la suite, sont consacrés à l'étude des états électroniques qui interviennent dans un système dit de Swan de la molécule diatomique de carbone. Il en est de même du calcul de l'énergie totale de cette molécule dans le but de simuler son spectre d'émission. La description théorique décrite ci-dessous est inspirée de la thèse de G. Bontemps-Faure [141].

3.2.1 États électroniques du système de Swan de la molécule C_2

Dans la structure des niveaux d'énergies de la molécule diatomique de C_2, on peut distinguer plusieurs états électroniques qui, lorsque les molécules sont dans un état excité, peuvent se désexciter en émettant des photons dont les longueurs d'onde dépendent des niveaux intervenants lors de la transition. Ainsi, si deux états électroniques sont mis en jeu lors d'une transition radiative, on peut définir ce que l'on appelle un système, et dans cette structure diatomique, on peut citer plusieurs systèmes dont celui de Swan qui nous intéresse, se situant dans la région du visible du spectre électromagnétique. Ce système de Swan de C_2 concerne les états électroniques $d^3\Pi_g$ et $a^3\Pi_u$ (Π représente l'état électronique ; a, d représentent respectivement par convention le niveau inférieur et supérieur associé à l'état électronique de multiplicité supérieure à 1 ; 3 = nombre dégénérescence du niveau électronique ; g (gerade) = qui veut dire pair, est un indice affecté à l'état électronique si la fonction d'onde associée est paire ; u (ungerade) = impaire, aussi affecté à l'état si la fonction d'onde de l'électron est impaire).

Le diagramme ci-dessous illustre les différentes transitions possibles pouvant êtres observées dans une molécule diatomique.

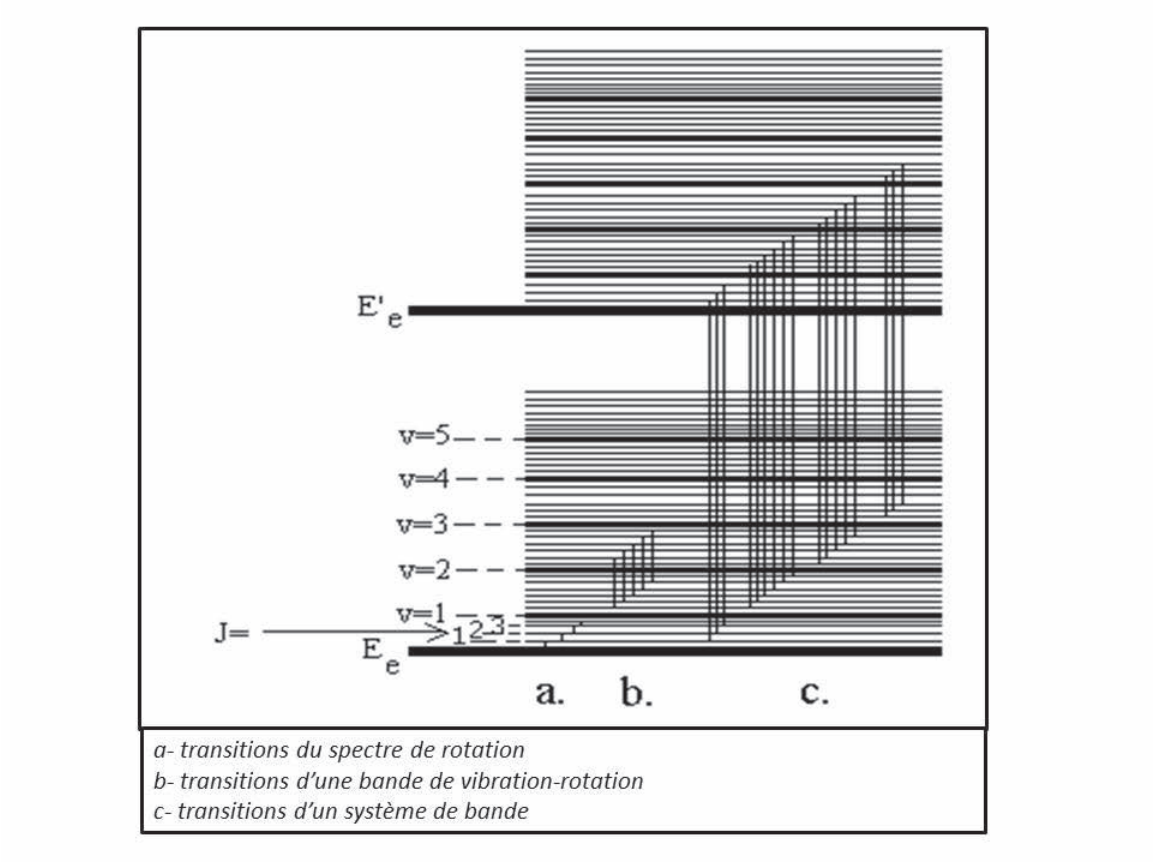

FIGURE 3.5 – *Représentation du diagramme de Grotrian d'une molécule montrant les niveaux d'énergie et quelques transitions [141].*

Dans ce diagramme on peut distinguer des transitions s'effectuant dans un même état électronique pour un niveau de vibration identifié par le nombre quantique v, celles-ci sont appelées des transitions purement rotationnelles ou spectre de rotation entre niveaux de rotation indexés par le nombre quantique J et sont observables dans le domaine des micro-ondes. Des raies d'émissions de type vibration-rotation sont aussi observables dans le domaine de l'infrarouge, et mettent en jeu des transitions provenant de deux états vibrationnels au sein d'un même état électronique. Et enfin, les transitions radiatives qui se déroulent entre deux états électroniques, selon l'état de vibration donné, qui montrent des raies dans le domaine visible. C'est le cas de la molécule diatomique de carbone par exemple où on sonde expérimentalement les spectres du système de Swan C_2 caractéristiques des états électroniques $d^3\Pi_g$ et $a^3\Pi_u$ qui vont nous intéresser dans la suite de cette étude.

3.2.2 L'énergie totale de la molécule C_2

Dans une molécule diatomique, le calcul des niveaux énergétiques implique de considérer que le mouvement des électrons est découplé de celui des noyaux atomiques donc

plus exactement de choisir ces derniers comme étant fixes. Cela revient à adopter l'approximation de Bohn-Oppenheimer pour pouvoir calculer les niveaux d'énergie. L'énergie totale de la molécule diatomique pour un état électronique peut être écrite comme la somme des énergies électroniques, vibrationnelles et rotationnelles sous cette expression en terme spectral :

$$E_{e,v,J} = T_e + G(v) + F_v(J) \tag{3.1}$$

L'énergie électronique T_e correspond à la somme d'énergie électronique sans interaction et du terme correctionnel tenant compte du couplage spin-orbite sur l'axe internucléaire de la molécule. Elle est donnée par G. Bontemps-Faure [141] d'après Huber [142]. A partir des coefficients Y_{ij} de Klein-Dunham, les positions des niveaux vibrationnels et rotationnels peuvent être calculées pour chaque état électronique donné et sont explicitées sous la forme [143] :

$$G(v) = \Sigma Y_{i0}(v+1/2)^i = \omega_e(v+1/2) - \omega_e x_e(v+1/2)^2 + \omega_e y_e(v+1/2)^3 + ... \tag{3.2}$$

$$F_v(J) = B_v J(J+1) + D_v J^2(J+1)^2 \tag{3.3}$$

Avec

$$B_v = \Sigma Y_{i1}(v+1/2)^i = B_e - \alpha_e(v+1/2) + \gamma_e(v+1/2)^2 + ... \tag{3.4}$$

$$D_v = -\Sigma Y_{i2}(v+1/2)^i = D_e + \beta_e(v+1/2) + ... \tag{3.5}$$

ω_e, $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$, B_e, α_e, γ_e,D_e, β_e sont des constantes spectroscopiques s'exprimant en cm^{-1} et tabulées pour chaque état électronique. Les termes ω_e, $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$ font référence aux données de Prasad [144] tirées de la thèse G. Bontemps-Faure [141]. Ceux de B_v, D_v sont tirés des données de Phillips pour chaque état électronique du système de Swan et pour un nombre quantique de vibration donné [145].
L'observation de structures fines dans les raies d'émissions moléculaires traduisent la levée de dégénérescente des niveaux rotationnels, due aux différents couplages possibles entre les mouvements de rotation des noyaux et des électrons énoncés par Hund [141], [143].

3.2.3 Spectres simulés de la molécule C_2 : Cas du système de Swan

Calcul des positions et intensités émises

Le calcul des spectres de raies des molécules diatomiques de carbone a nécessité une recherche bibliographique de données typiques sur la molécule C_2 dans le but d'être en parfait accord avec les mesures expérimentales. Ainsi, l'obtention d'une raie spectrale est caractérisée par son intensité, sa position, son profil spectral et sa largeur à mi-hauteur (FWHM : Full Width Half Maximum). Dans notre programme de simulation, nous pouvons considérer une somme de profils gaussien et lorentzien. Mais la principale source

d'élargissement des raies étant liée à la fonction d'appareil, les résultats de simulation présentés, utilisent uniquement le profil gaussien.
Reste à établir les expressions donnant les positions et les intensités de raies pour le calcul des spectres du système de Swan de la molécule C_2. Les longueurs d'onde des raies (ou positions) sont celles émises par les transitions autorisées entre deux niveaux rotationnels. Elles peuvent se mettre en terme d'énergie spectrale sous la forme suivante correspondant bien au nombre d'onde :

$$\sigma(cm^{-1}) = (T'_e - T"_e) + (G(v') - G(v")) + (F'_v(J') - F_v"(J")) \tag{3.6}$$

Les termes primés et doublement primés représentent respectivement les états d'énergies supérieurs et inférieurs correspondant en spectroscopie d'absorption aux états finaux et initiaux. Les transitions de raies observées permettent de définir l'existence de trois (3) catégories de branches définies d'après la règle de sélection faite sur le nombre quantique de rotation J ($\Delta J = 0, \pm 1$). Il s'agit en premier de la branche Q se caractérisant par des transitions avec une variation de nombre quantique J nulle c'est à dire $\Delta J = 0$. En second,la branche associée à des transitons radiatives avec $\Delta J = +1$ est appelée la branche R et enfin les transitions avec $\Delta J = -1$ sont attribuées à la branche P.
Ces nombres ou longueurs d'ondes d'émissions théoriques correspondent à celles obtenues dans un vide donc, pour pourvoir comparer les spectres calculés avec ceux mesurés et éviter un quelconque décalage des postions des pics, il faut prendre en compte la dispersion des longueurs d'onde induit par l'indice de l'air dans notre code de calcul. D'après Handbook 1997, cet indice de réfraction(n) est dépendant de la température (T) et de la pression (P) de l'air et peut se mettre sous cette expression pour T= 22°C et P = 1 atmosphère [146] :

$$(n-1)*10^8 = 8342,13 + \frac{2406030}{(130-\sigma^2)} + \frac{15997}{(38,9-\sigma^2)} \tag{3.7}$$

avec σ exprimée en μm^{-1}.
Une fois les positions des pics connues, on peut écrire l'intensité émise par une transition radiative de molécule diatomique sous la forme :

$$I((e'v'j') \longrightarrow (e"v"j")) \simeq C\nu^4 N'_e S_{v'v"} S_{J'J"} \frac{\exp(\frac{-hcG(v')}{kT_{vib}})}{Q_{vib,e'}(T_{vib})} * \frac{\exp(\frac{-hcF_{v'}^{(i)}(J')}{kT_{rot}})}{Q^{(i)}_{rot,e',v'}(T_{rot})} \tag{3.8}$$

où C est une constante , ν la fréquence de la transition (e'v'j') $\longrightarrow$ (e"v"j"),
N'_e est le nombre de molécules dans l'état initial par unité de volume.
$S_{J'J"}$ est appelé facteur de Holn-London. Il dépend des coefficients d'Einstein, correspondant à des probabilités de transition électronique. Ce facteur $S_{J'J"}$ prend juste en compte les dégénérescences en J et les règles de sélections. Il est donné par Kovacs pour chaque état électronique de la molécule [147].

$S_{v'v"}$ représente la force de bande. Elle est donnée par G. Bontemps-Faure [141] d'après Cooper [148].
$Q_{vib,e'}(T_{vib})$ et $Q^{(i)}_{\ rot,e',v'}(T_{rot})$ représentent respectivement les fonctions de partition de vibration et celles de rotation.
h est la constante de Planck, k la constante de Boltzmann et c la vitesse de la lumière dans le vide.
Tout ceci suppose que les états de vibration et de rotation suivent une distribution de Boltzmann pour pourvoir établir l'expression ci-dessus. Dans notre code de simulation, on ne calcule pas les termes C, $Q_{vib,e'}(T_{vib})$, $Q^{(i)}_{\ rot,e',v'}(T_{rot})$, N'_e car ils n'interviennent pas dans les rapports de bandes, et ce sont ces ratios d'intensités qui donnent accès à la température.

Spectres théoriques

Dans le programme de simulation, nous nous intéressons à des transitions de raies de la molécule C_2 avec une variation de nombre quantique de rotation v nulle c'est à dire $\Delta v=0$ (v"=0 $\rightarrow$ v'=0, v"=1 $\rightarrow$ v'=1, ...). L'idée de travailler avec $\Delta v=0$ repose sur l'obtention d'une information intrinsèque à la molécule C_2 qui est la température de rotation. Dés lors, que les longueurs d'ondes et intensités de transitions ont été calculées, les spectres théoriques sont tracés avec la résolution spectrale souhaitée afin d'identifier les raies d'émissions pour le type de branche concernée. En réalité la résolution spectrale est la somme :
▷ de la résolution de l'appareil (du système optique) donnée par la mesure des raies du néon, qui serviront par ailleurs à la calibration des spectres (figure 3.12).
▷ de l'élargissement des raies dû aux effets du plasma tels que l'effet Doppler et les effets collisionnelles.
Au vu des mesures, la largeur à mi hauteur des raies avoisine la résolution spectrale de l'appareil, c'est pourquoi nous avons considéré comme négligeable la contribution des effets du plasma. Par conséquent la résolution considérée dans la suite, est proche de notre système optique. En pratique la résolution des spectres calculés sera un paramètre du fit qui entrainera une partie de l'incertitude sur la mesure des températures.

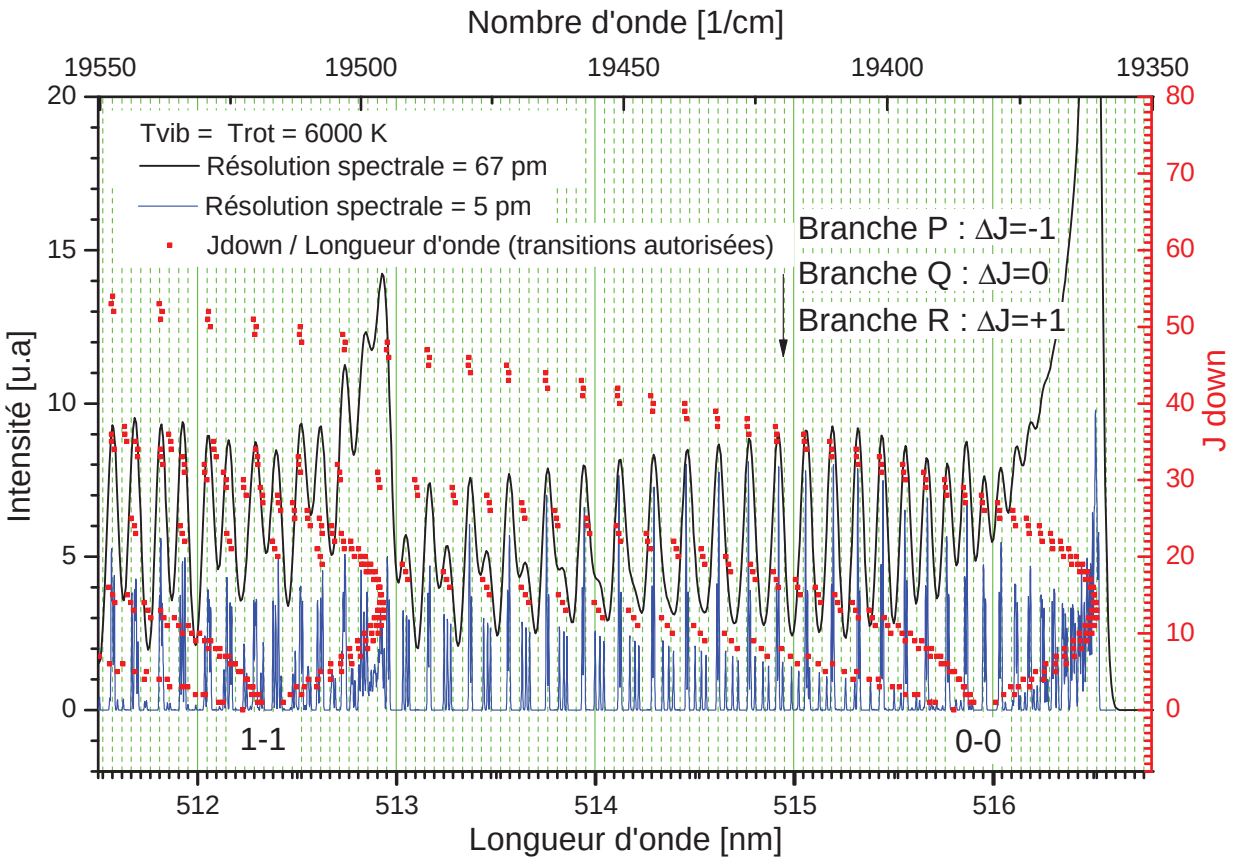

FIGURE 3.6 – *Spectres théoriques du système de Swan C_2 à Δv=0 et représentation du diagramme de Fortrat (en pointillé), ⊕ en bleu : le spectre obtenu en haute résolution, ⊕ en noir : le spectre à une résolution typique de l'appareil. Les longueurs d'onde représentées, correspondent à celles de l'air (après correction de l'indice l'air).*

Sur la figure (3.6) sont représentés les spectres d'émissions pour Δv=0 de la molécule diatomique de carbone du système de Swan pour des températures de rotation et vibration égales à 6000 K. Le spectre en bleu correspondant à la haute résolution (FWHM = 5 pm) et permet de voir les intensités relatives et celui en noir, moins résolu, est obtenu avec l'élargissement "classiquement" observée (FWHM = 67 pm, notre résolution). Nous avons aussi représenté dans cette figure, le diagramme de Fortrat qui se caractérise par le tracé du nombre quantique de rotation J inférieur (ou J down) en fonction des longueurs d'onde des raies. Dans le spectre de Swan hautement résolu (v"=0 → v'=0 et v"=1 → v'=1), on peut observer les transitions autorisées permettant d'identifier les raies appartenant aux branches P et R . Du fait de la faible contribution en intensités des raies constituants la branche Q, on observe de façon prépondérante les contributions en intensités des branches P et R dans les deux spectres. Aussi dans le diagramme de Fortrat, on peut distinguer les différentes catégories de branches (P, R, et Q) dues aux différentes transitions possibles ce qui nous permet de savoir quelle branche et quel nombre quantique de rotation J inférieur

forment la tête de bande observée vers 516,51 nm pour Δv=0. A cette position, la branche P constitue la tête de bande avec grossièrement J compris entre 5 et 20.
Les rapports des intensités des raies P et R sont très sensibles à la température [75] et c'est en ce sens que nous avons définis deux méthodes de détermination de la température de rotation du plasma de carbone en se basant sur le ratio des deux branches.
Pour illustrer la dépendance des raies correspondant aux branches P et R en fonction de la température dans les spectres des raies du système de Swan, nous avons tracés les spectres calculés (figures 3.7, 3.8) pour deux températures différentes à une résolution spectrale donnée.

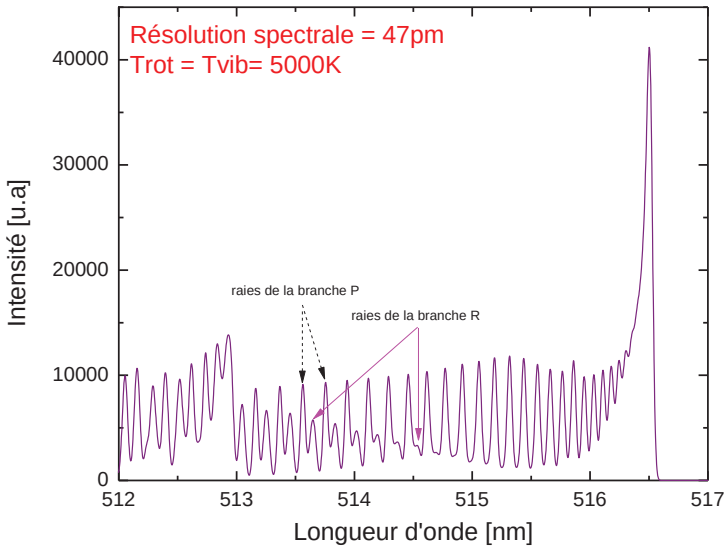

FIGURE 3.7 – *Simulation du spectre de raies du système de Swan de la molécule C_2 à Δv=0 pour Trot = Tvib = 5000 K, tracée pour la meilleure résolution spectrale atteignable.*

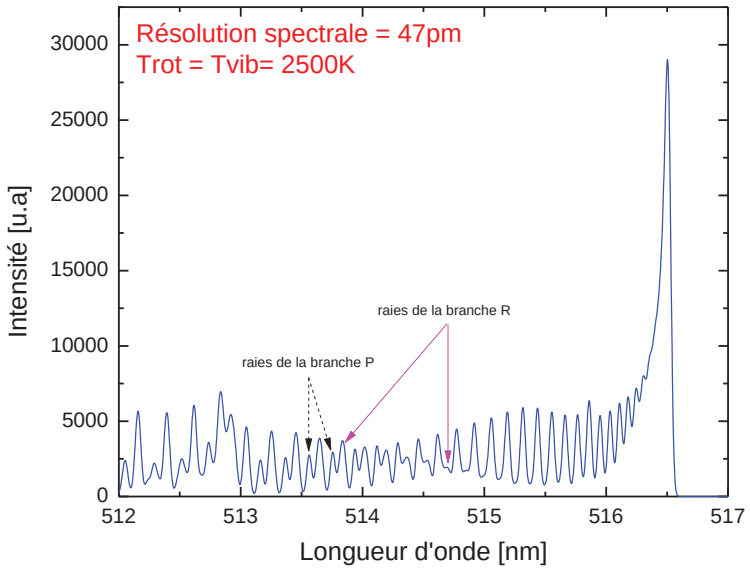

FIGURE 3.8 – *Simulation du spectre de raies du système de Swan de la molécule C_2 à Δv=0 pour Trot = Tvib = 2500 K, tracée pour la meilleure résolution spectrale atteignable.*

On remarque dans ces deux spectres l'influence de la température sur le ratio des raies des branches P et R. On constate que le début d'apparition des raies de la branche R (flèche droite $\downarrow$) ne se situe pas à la même position en longueur d'onde selon qu'on est à une température de 5000 K ou 2500 K. En partant de la position de la tête de bande (v"=0 $\rightarrow$ v'=0) dans le spectre à 2500 K (figure 3.8), les raies typiques de la branche R apparaissent plutôt en faible intensité à 514,69 nm avant de croître en intensité et dominer les raies de la branche P vers les courtes longueurs d'onde bien avant la bande (v"=1 $\rightarrow$ v'=1).

Par contre dans le spectre à 5000 K, on observe une forte contribution en intensité des raies de la branche P dominant ainsi celles de R dont le début d'apparition n'est observée qu'à 514,54 nm donc après la tête de bande (v"=0 $\rightarrow$ v'=0). L'enveloppe formée par les raies de la branche P à 5000 K est particulièrement dominante et aucun croisement avec la branche R n'est observable dans les transitions de raies de la bande (v"=0 $\rightarrow$ v'=0). Au contraire dans le cas à 2500 K, on observe bel et bien un croisement des deux enveloppes des raies des branches P et R. Cela nous a permis de définir deux plages de températures pour le traitement des données.

Il s'agit, (1) des hautes températures pour T $\succ$ 4200 K et (2) des basses températures pour T $\leq$ 4200 K. Ainsi nous avons pu établir un moyen de détermination de la température de rotation du plasma de carbone selon qu'on est à haute ou à basse température. Pour déterminer la température de rotation de la molécule C_2 via les intensités de raies d'émission

du système de Swan, on se basera :
• en zone de hautes températures : sur le ratio des intensités des raies des branches P et R.
• en zone de basses températures : sur le croisement des enveloppes des raies des branches P et R.
Ce choix est basé sur le fait qu'à haute température, les intensités des raies correspondant aux branches P et R sont toujours séparées sur une grande plage de température. A basse température, la méthode de croisement permet de s'affranchir du bruit et du fond continu. Pour obtenir une meilleure précision sur la mesure de la température de rotation en régime de hautes températures et afin d'éviter ou de réduire l'erreur de mesure pouvant provenir de l'effet d'auto-absorption du plasma de carbone, non pris en compte dans notre programme de simulation, nous nous sommes plutôt basés sur quelques raies des branches P et R illustrées dans la figure 3.9 pour calculer les ratios, et correspondant aux raies spectralement les plus séparées.

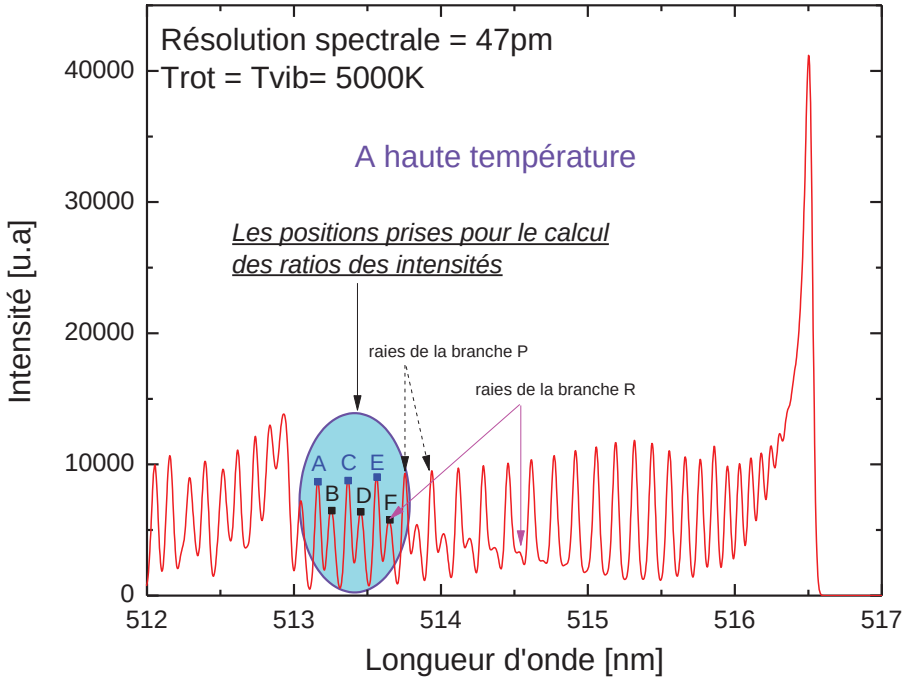

FIGURE 3.9 – *Comportement en haute température : positions prises pour le calcul du ratio des intensités des raies P et R dans le cas du spectre de raies du système de Swan de la molécule C_2 à Δv=0 pour Trot = Tvib = 5000K.*

Dans ce spectre les lettres A, B, C, D, E, F sont telles que I_A= P46, I_B= R17, I_C= P45, I_D= R16, I_E= P44 , I_F= R15 avec Pi ou Rj l'intensité de la raie typique de la branche P ou R correspondant au nombre quantique inférieur Jdown égale à i ou j.

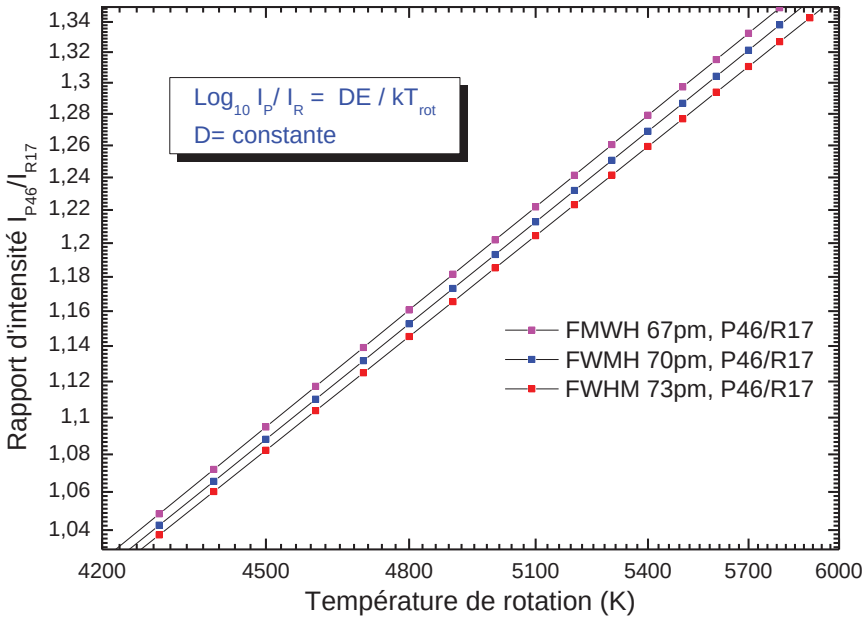

FIGURE 3.10 – *Influence de la température de la rotation sur le ratio des intensités des raies d'émissions de la molécule C_2 pour trois élargissements spectraux. L'abscisse est en échelle logarithmique.*

En prenant par exemple le rapport d'intensités $\frac{I_A}{I_B}$ (= P46 / R17), la figure 3.10 montre l'évolution du pic en fonction de la température de rotation pour 3 élargissements spectraux (FWHM). On constate que l'intensité du pic augmente avec la température suivant une loi exponentielle, ce à quoi on pourrait s'attendre avec une formulation canonique. Pour une température fixée, on note que le ratio d'intensités augmente quand l'élargissement diminue et l'erreur sur la résolution est estimée à $\sim$ 50 K, correspondant à une incertitude sur la résolution de 3 pm. Ceci montre que la résolution spectrale est un paramètre important, qui peut ajouter une erreur sur la mesure de température. Dans notre cas, cette résolution a été systématiquement vérifiée pour chaque mesure. Les rapports d'intensités $\frac{I_C}{I_D}$, $\frac{I_E}{I_F}$ (figure 3.9) suivent également un comportement similaire au ratio $\frac{I_A}{I_B}$. En résumé, on en déduit que le rapport des intensités des raies correspondantes aux branches P et R augmente bel et bien avec la température de rotation.

On notera, dans le domaine des basses températures, que les intensités des raies correspondant aux branches P et R, présentent une évolution différente en fonction de la température, pour un élargissement spectral donné. Par conséquent on peut conclure que

la position du croisement des branches P et R dépend aussi de la température de rotation. Dans ce second cas, nous avons systématiquement simulé les spectres mesurés pour obtenir les températures.

3.3 Montage Expérimental

Dans l'objectif de comprendre le processus de croissance des nanoparticules crées lors de l'ablation laser en liquide, j'ai développé au laboratoire un dispositif expérimental capable de sonder le plasma induit par le faisceau laser d'où le nom de spectroscopie optique d'émission du plasma (ou LIBS) pour être en mesure de savoir quelles sont les espèces atomiques, ioniques ou diatomiques.... formées au sein du plasma ainsi que les conditions thermodynamiques. Le dispositif de diagnostic du plasma représenté sur la figure (3.11) est constitué d'éléments optiques appropriés pour être en mesure de détecter des raies issues du plasma.

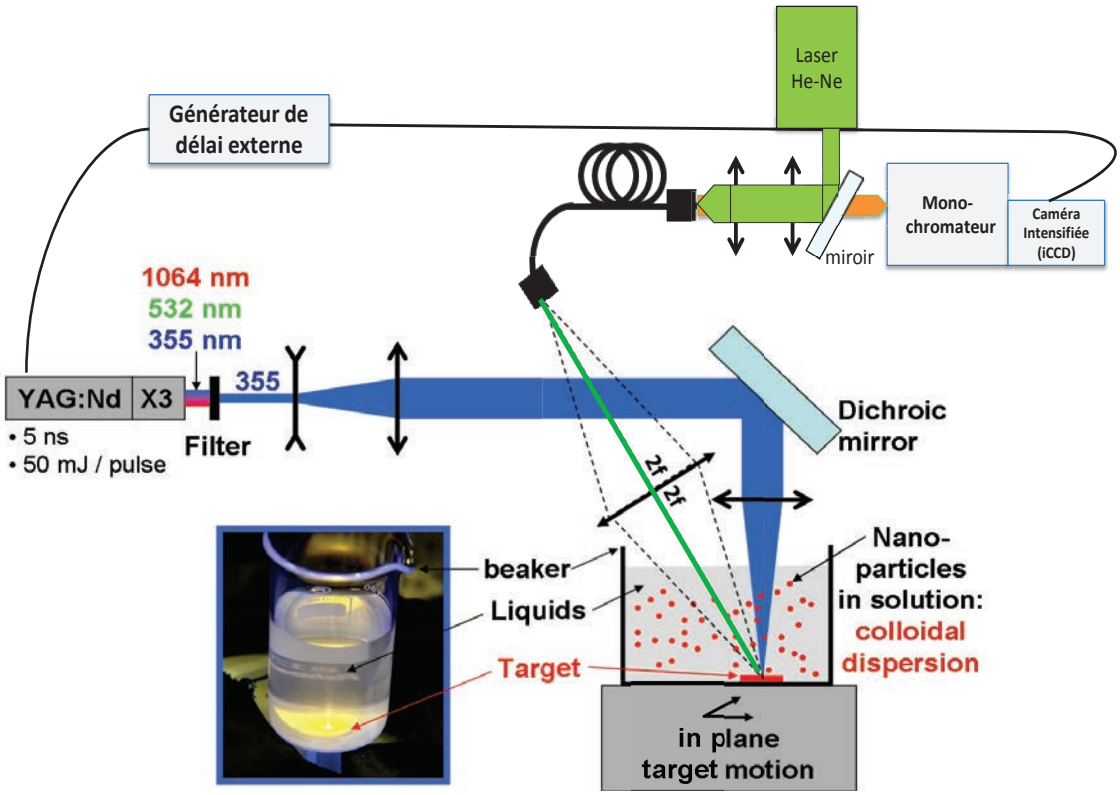

FIGURE 3.11 – *Montage expérimental de la spectroscopie optique du plasma induit en PLAL*

Le montage expérimental est celui montré dans la figure (1.14) sur lequel on ajoute un système optique permettant de pointer la zone d'interaction laser-cible. Celui-ci est com-

posé d'une lentille de 50,8 mm de diamètre avec une distance focale de 75 mm et d'un faisceau de fibre optique en silice UV de chez LOT-ORIEL avec des cœurs de diamètre de 100μm. Le système est pointé sur la zone d'interaction du laser avec la cible de matériau pour collecter la lumière émise par le plasma induit par le laser grâce à un montage 2f/2f (f focale de la lentille). La lumière émise est renvoyée dans un monochromateur de type Ramanor U1000 de chez Jobin-Yvon avec une distance focale de 1 m.
Le montage 2f/2f permet de faire l'image du plasma sur la face d'entrée de la fibre optique qui joue le rôle de filtre spatial (de manière analogue à un microscope confocal). Nous sondons une zone spatialement restreinte de l'ordre de quelques centaines de micromètres de diamètre et un peu plus en profondeur. Dans l'eau nous sondons ainsi l'intégralité de la lumière provenant du plasma contrairement au cas de l'air. A l'origine ce monochromateur était un double monochromateur composé de deux réseaux de 1800 traits/mm, des miroirs concaves et des fentes horizontales, qui était utilisé au laboratoire pour des études de spectroscopie Raman. Nous l'avons pris et transformé en un seul simple monochromateur de type Czerny-Turner dont la gamme mécanique standard est de 32000 à 11000 cm^{-1} équivalent respectivement à 322,5 - 910 nm. Ce monochromateur très performant est contrôlé électriquement avec un moteur pas à pas. Nous avons ensuite adapté une caméra ICCD iStar de chez Andor placée directement à la place de la fente de sortie, ce qui nous permet de réaliser des mesures optiques résolues en temps et d'obtenir une bonne qualité des mesures. Cette caméra ICCD (Intensified Charge-Coupled Device) est synchronisée avec le laser d'ablation grâce à un générateur de délai externe de type DG645 de Stanford Research Systems permettant de réaliser un double déclenchement du laser, ce qui permet de limiter le jitter du laser et qui conduit à une résolution temporelle de l'ordre de 5ns.
L'ensemble de ce système optique est piloté par le logiciel Andor Solis permettant de choisir et de contrôler les paramètres d'acquisitions des mesures. L'ouverture numérique de la fibre optique étant différente de celle du monochromateur, l'image agrandie de la fibre optique est faite à l'entrée du monochromateur grâce à un jeu de 2 lentilles de focales respectives 20 et 50 mm.
Pour s'assurer que l'on sonde bien la zone d'interaction laser-cible donc la bulle de plasma, on envoie un faisceau laser He-Ne à 543 nm d'une puissance de 5 mW par l'extrémité de la fibre optique comme on le voit dans la figure grâce à un dispositif optique composé d'un miroir escamotable placé entre les deux lentilles qui permettent d'adapter la fibre au monochromateur. L'idée est de faire coïncider sur la cible de matériau les 2 points focaux de deux lasers (Nd :YAG et He-Ne) pour bien sonder le plasma. Dans un deuxième temps, après avoir utilisé ce procédé d'alignement, nous procédons à l'optimisation du signal émis par la bulle de plasma sur l'entrée de la fibre optique.
La mesure de l'émission du corps noir d'une lampe incandescente à halogène calibrée NIST nous a permis de connaitre la réponse du système optique. Afin de comparer avec les résultats théoriques dans le cas des molécules C_2, tous les spectres expérimentaux présentés dans ce travail sont corrigés de la réponse du système. Avec ce dispositif expérimental, la résolution spectrale maximale atteinte est de l'ordre 0,047 nm (7 pixels sur la caméra) avec une largeur spectrale accessible de l'ordre de 7 nm. Ceci est obtenu grâce

aux mesures des raies d'émissions d'une lampe néon. En réalité, l'utilisation de la lampe néon nous sert également à réaliser la calibration du monochromateur en longueur d'onde de nos mesures. La largeur à mi-hauteur des raies atomiques donne la résolution atteinte. La figure (3.12) illustre une mesure du spectre de la lampe Néon obtenue avec la fente d'entrée du monochromateur à 15 μm.

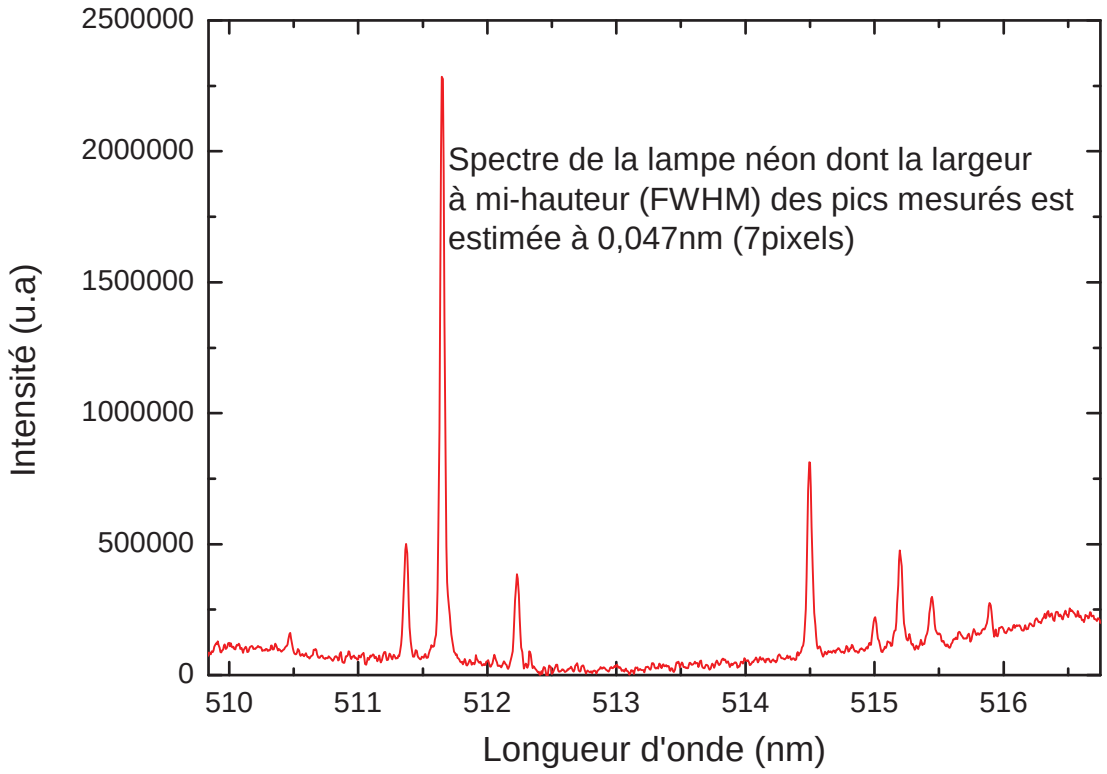

FIGURE 3.12 – *Spectre de la lampe néon pris avec la fente d'entrée du monochromateur à 15µm et positionné à 19484 cm^{-1} correspondant environ à 513,24nm.*

3.4 Comparaison des mesures Air/Eau

Dans cette partie, il est nécessaire de mentionner la complexité de la spectroscopie LIBS en milieu liquide car, sonder optiquement une bulle de plasma sous confinement liquide, reste un vrai défi. En effet, comme nous le montrerons par la suite, un certains nombre de caractéristiques rendent la détection difficile : la taille du plasma, sa température et sa courte durée de vie. En partant de la cible de carbone plongée dans l'eau et d'une certaine puissance laser, nous avons réussi grâce au montage expérimental ci-dessus (fig3.11) à obtenir des raies d'émission provenant de la bulle de plasma induite par le laser. Ces raies sont celles de la molécule diatomique de C_2 constituant essentiellement

le plasma. Des mesures de spectroscopie résolues en temps faites à l'air sont également effectuées pour voir et comparer le comportement du plasma par rapport à l'eau tel que représenté sur les figures (3.14) et (3.16). Le graphe 3.13 représente une série cinétique de spectres mesurés à l'air lors de l'ablation de la cible de carbone. Les paramètres d'acquisitions sont les suivants : un nombre d'accumulation de 100, une porte temporelle de 20 ns et 20 ns de pas entre chaque spectre. Dans ce graphe, on peut observer l'évolution des intensités relatives des raies d'émissions du plasma de carbone C_2 en fonction du délai fixé après l'impulsion laser (300 jusqu'à 460 ns). Les variations d'intensités observées sont caractéristiques de la température du plasma.

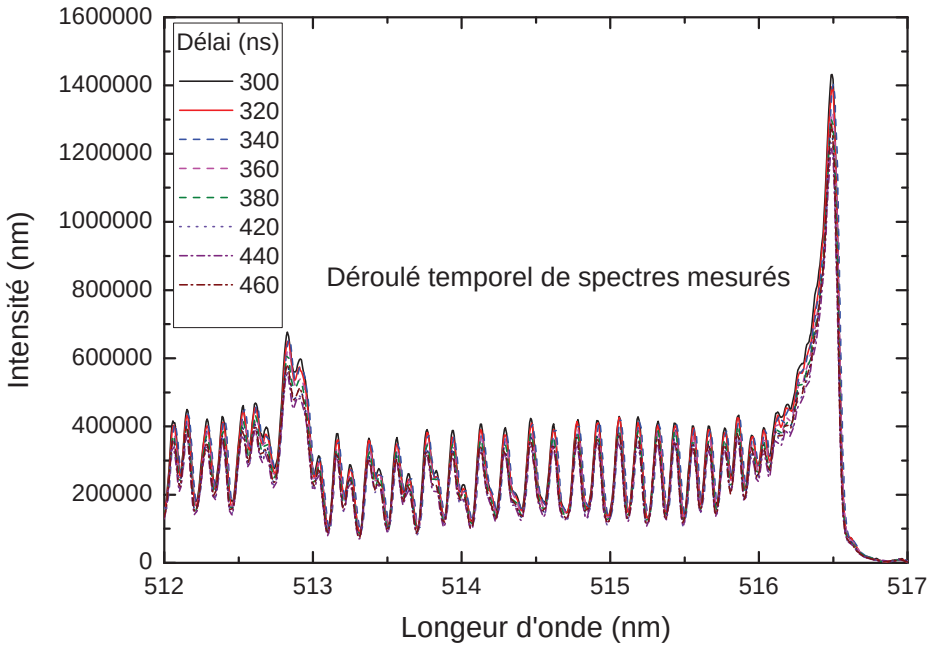

FIGURE 3.13 – *Déroulé temporel du plasma de carbone à l'air ambiant à FWHM = 0,068 nm et pour une puissance laser de 45 mJ par impulsion.*

Dans le but de mieux analyser les mesures faites à l'air, nous avons représenté sur la figure 3.14 un des spectres avec les paramètres d'acquisitions suivant : un nombre d'accumulation de 1000 dans le but d'améliorer le rapport signal/bruit dans nos spectres, un délai de 1000 ns après l'impulsion laser, une porte temporelle de 20 ns.

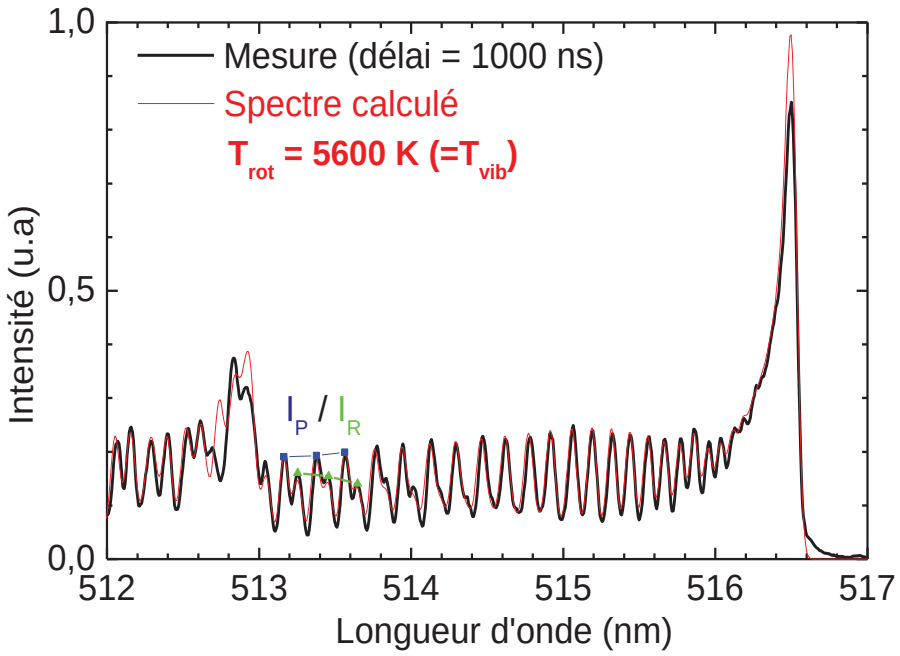

FIGURE 3.14 – *Spectroscopie du plasma de carbone à l'air ambiant à FWHM = 0,068 nm et pour une puissance laser de 45 mJ par impulsion.*

Nous remarquons, dans le cas de l'ablation à l'air, que la dynamique des raies d'émissions du système de Swan C_2 dans le spectre simulé de la bande (0-0) et même après la tête de bande (1-1) est systématiquement similaire avec celle du spectre mesuré. On note une inversion des pics d'intensité dans la tête de bande (1-1) des spectres et une raie d'émission particulière apparaissant seulement dans le spectre calculé à 512,74 nm pour Jdown = 48, et dont la présence n'est jamais observée dans la littérature et reste incomprise pour l'instant. Cette inversion constatée est probablement liée à une contribution non négligeable des transitions de raies rotationnelles provenant des transitions de la bande (0-0). Pour vérifier et valider cette hypothèse, nous avons présenté sur la figure (3.15) la contribution des raies de la bande (0-0) sur celles de la bande (1-1) grâce aux spectres calculés. La faiblesse du pic d'intensité de la tête de bande (0-0) du spectre mesuré par rapport à la théorie est probablement due à un problème d'auto-absorption du plasma de carbone se caractérisant par une diminution de l'intensité du pic.
Le bon accord du ratio des intensités P et R observé dans les spectres simulés et mesurés conduit à estimer la température de rotation du plasma de C_2 fait à l'air à 5600 K. Même si l'on considère Trot = Tvib dans notre code de calcul pour estimer la température, nous ne pouvons pas considérer que la température de vibration est égale à 5600 K. La superposition des 2 spectres ne donne qu'une estimation de la température de rotation étant donné

qu'on ne se réfère qu'aux transitions de la bande (0-0) proprement dues à la rotation de la molécule où il n'y a aucune contribution de la vibration des molécules C_2.
La présence de la contribution de la raie mentionnée ci-dessus (pour Jdown = 48) dans les spectres simulés, plus les phénomènes d'auto-absorption impliquent que l'intensité et la forme de la tête de bande (1-1) n'est pas fiable, ni exploitable pour estimer la température de vibration (avec le rapport des têtes de bande 1-1 et 0-0). La détermination de la température de vibration serait plus convaincante et précise en allant regarder les transitions des têtes de bandes vibrationnelles du système de Swan C_2 pour Δv= -1 par exemple situées dans la gamme spectrale 535 - 570 nm [149].
Dans ce travail, nous avons mis l'accent sur la détermination de la température de rotation du plasma de C_2. Cet ordre de grandeur de la température de rotation du plasma de carbone C_2 mesurée suite à l'ablation d'une cible de graphite à l'air est en bon accord avec celle donnée par Sakka [75]. La question que l'on peut se poser, porte sur l'équilibre thermodynamique ; est-il atteint ? La réponse à cette question nécessiterait de calculer la densité et la température électronique afin de vérifier le critère de McWhirter [150] formulé sous cette expression :

$$n_e \geq 10^{12} T_e^{1/2} (\triangle E)^3 cm^{-3} \tag{3.9}$$

n_e est la densité électronique, T_e la température électronique en K, $\triangle$E l'énergie en électron Volt (eV) de la transition entre niveaux atomiques.
Si nous étudions l'équilibre du plasma de C_2, avec T_e = Trot pour Trot = 5000 K, et $\triangle$E = 2,4 eV ($d^3\Pi_g$ (v=0) $\rightarrow$ $a^3\Pi_u$ (v=0)), alors il faudrait $n_e \succeq$ à $9{,}78.10^{15}$ cm^{-3}. Cette valeur est faible par rapport à ce qui est obtenu dans la littérature (de l'ordre de 10^{21} cm^{-3} [74]). Présentement on ne sait pas si Trot = Tvib. Ce travail ne s'est pas axé sur la détermination de la densité et de la température électronique par conséquent nous ne pouvons pas conclure sur l'état thermodynamique complet du plasma.

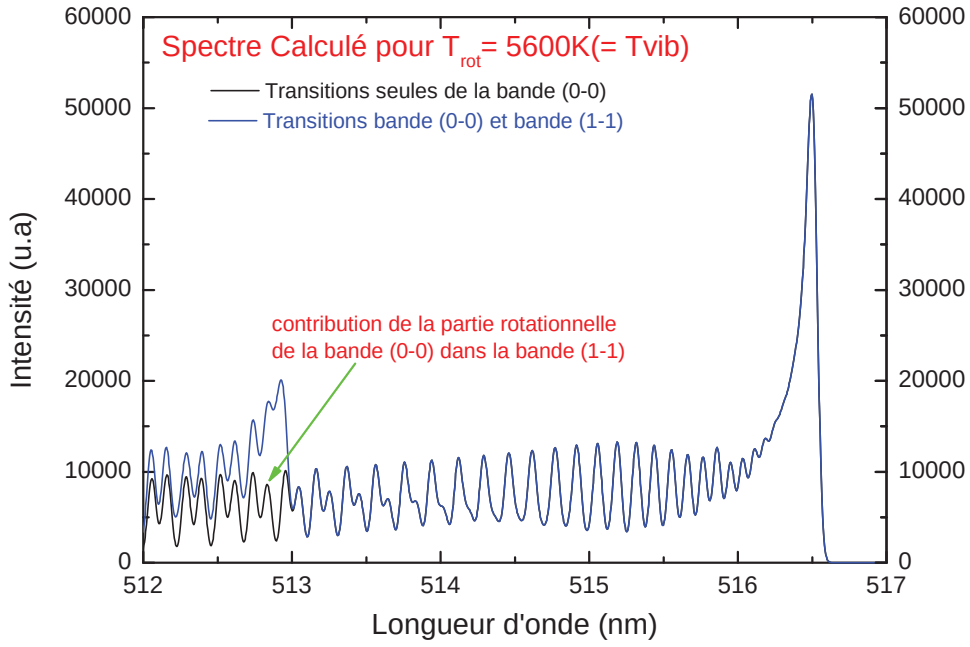

FIGURE 3.15 – *Mis en évidence de la contribution des transitions de la bande (0-0) sur celles de la bande (1-1).*

Par contre nous pouvons conclure que l'inversion des pics d'intensité de la tête de bande (1-1) observée (figure 3.14) en régime de haute température, est fortement due à l'ajout des raies rotationnelles de la bande (0-0) et dépend de la température de rotation des transitions de raies (bande (0-0)) mais aussi et surtout de la température de vibration (bande (1-1)).

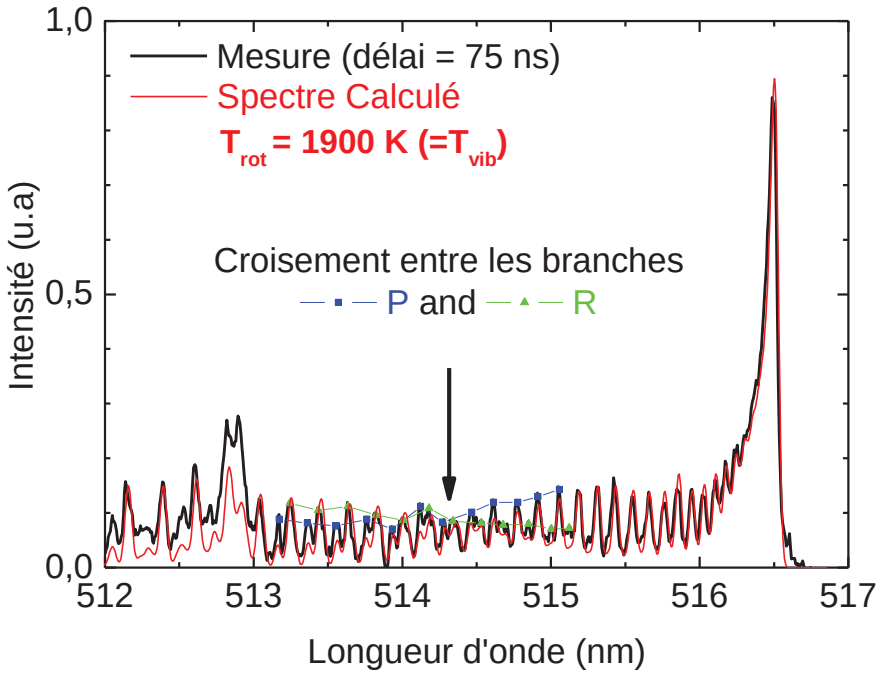

FIGURE 3.16 – *Spectroscopie du plasma de carbone dans l'eau à FWHM = 0,068 nm et pour une puissance laser de 43 mJ par impulsion.*

Si nous nous intéressons maintenant au plasma dans l'eau, les paramètres d'acquisitions des mesures cinétiques ont été faites dans les conditions suivantes : un nombre d'accumulation de 1000, un délai de 75 ns après l'impulsion laser, et une porte temporelle de 50ns. Contrairement à l'air, on se base cette fois-ci sur le croisement des enveloppes des raies issues de P et R pour l'estimation de la température après une bonne superposition des spectres simulé et mesuré. L'ablation faite dans l'eau montre que la température de rotation avoisine les 1900 K, et est beaucoup plus faible que celle trouvée à l'air.
Afin de comprendre les causes du refroidissement du plasma sous confinement liquide (eau) nous avons tracés l'évolution temporelle de la température de rotation du plasma de C_2 en comparaison avec celle obtenue à l'air dans la figure 3.17.

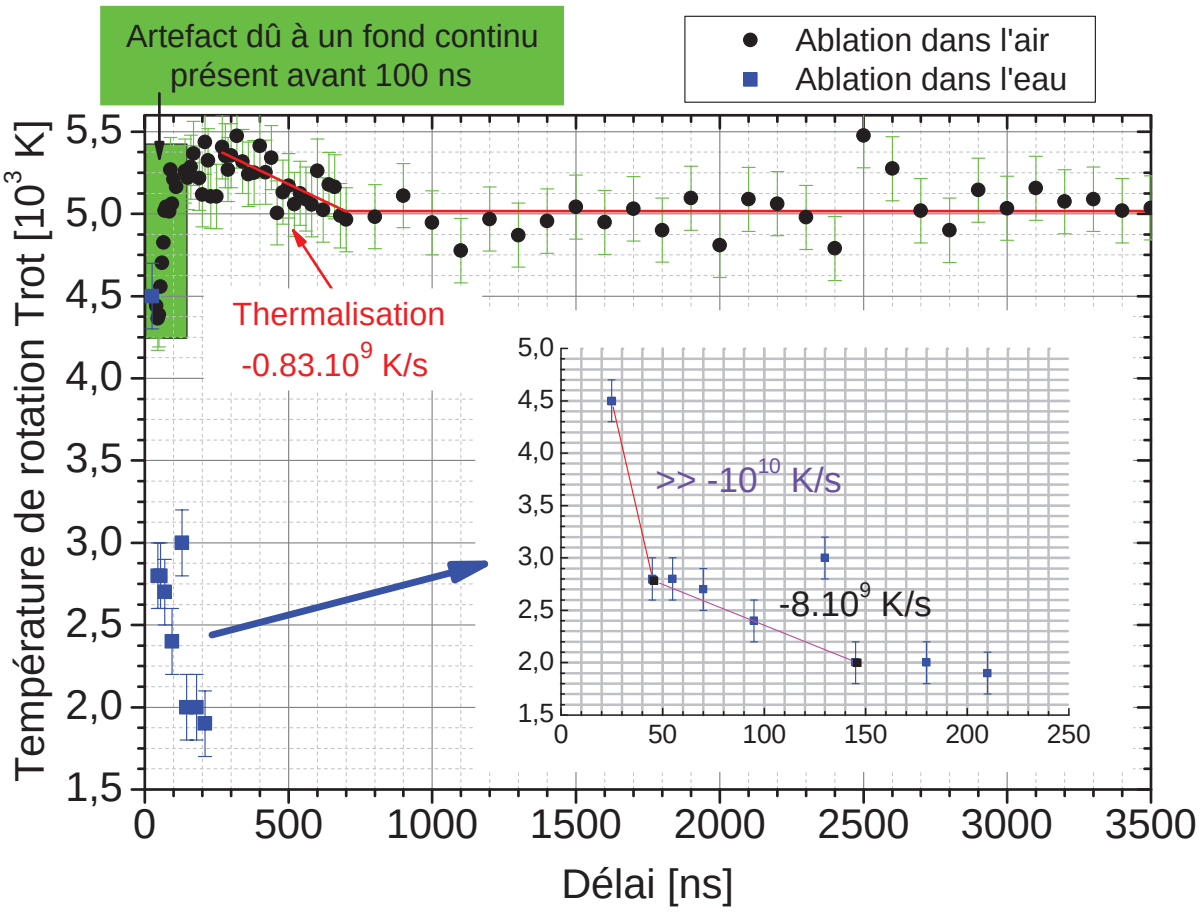

FIGURE 3.17 – *Évolution temporelle de la température de rotation du plasma de C_2 à l'air et dans l'eau pour une puissance laser de 40 mJ par impulsion.*

L'étude du plasma de carbone dans le cas de l'ablation à l'air montre l'apparition d'un artefact correspondant à un important fond continu apparaissant dès les premiers 100 ns dans les mesures des raies C_2. Ce comportement continu est illustré dans la figure 3.18 pour un délai de 50 ns après l'impulsion laser.

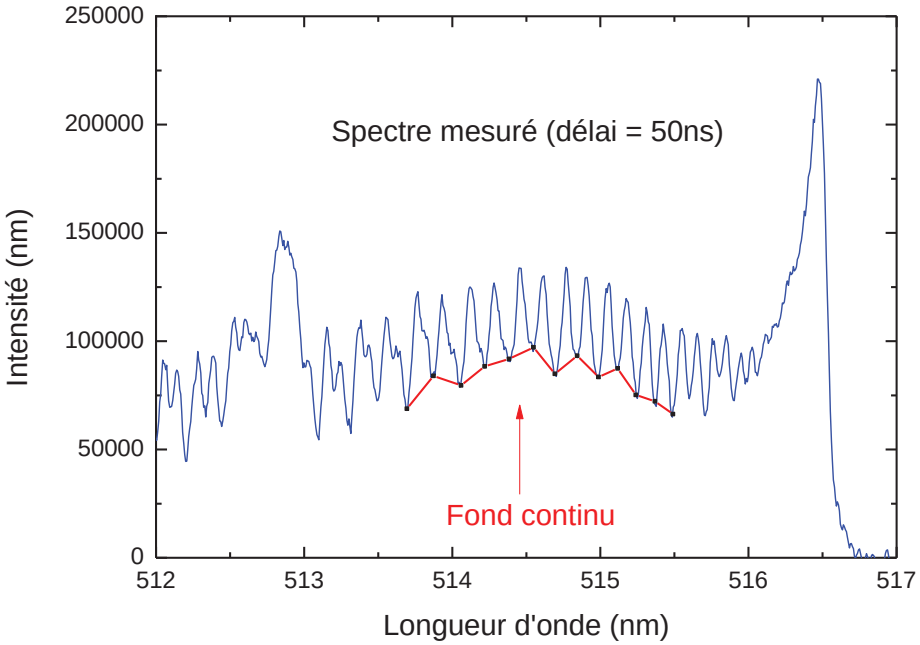

FIGURE 3.18 – *Mise en évidence du fond continu dans la mesure du spectre d'émission du plasma de carbone à l'air ambiant à FWHM = 0,068 nm , pour une puissance laser de 45 mJ par impulsion et pour un délai de 50 ns après l'impulsion laser.*

Ce fond continu est attribué soit à la recombinaison électrons-ions soit au rayonnement bremsstralung soit au corps noir [140]. Dans notre cas, le phénomène de recombinaison électrons-ions est prépondérant car $kT_e \ll h\,\nu$ avec T_e identifié à Trot, ν une fréquence de transition [140]. Le fond continu provoque une sous estimation de la température dans notre procédure, en réduisant le rapport d'intensités entre les raies. Au délà de 100 ns, une phase de thermalisation du plasma prend place suivi à partir de 700 ns d'une phase d'équilibre de la bulle de plasma se caractérisant par une constance de la température de rotation estimée à 5000 K. On constate également une décroissance très lente de l'évolution temporelle de la température de rotation des molécules C_2. Par conséquent, l'ablation d'une cible de carbone fait à l'air conduit à la formation d'un plasma chaud et d'une durée de vie supérieure à la dizaine de microseconde [75]. Ce terme de durée de vie du plasma est introduit pour définir un ordre de grandeur de temps caractéristique de l'activité optique du plasma.

Par contre, les mesures d'émissions du plasma réalisées dans l'eau montrent une décroissance très rapide de la température de rotation avec un plasma plus froid avoisinant les 2800 - 1900 K dès 50 ns pour une durée de vie inférieure à 210 ns. Ce résultat obtenu dans le cas de l'eau n'est pas en accord avec celui de l'équipe de Sakka sur une cible de

graphite et montre que la température de rotation du plasma de carbone se trouverait vers 6000 K pour des temps plus court que 1000 ns [75]. En réalité, cet ordre de grandeur de la température obtenue par Sakka pourrait être expliqué par les conditions expérimentales utilisées lors de l'ablation dans l'eau, qui dans leur cas étaient : une longueur d'onde du laser de 1064 nm qui a tendance à chauffer davantage le plasma par rapport à 355 nm, une durée d'impulsion de 20 ns contre 5 ns (favorisant l'écrantage et le chauffage du plasma) et d'une puissance laser de 70 mJ contre 40 mJ dans nos mesures.
Le fait que le plasma induit dans l'eau soit plus froid que celui dans l'air dans nos mesures pourrait être expliqué par une éventuelle vaporisation des molécules d'eau vaporisées par la surface du plasma.

3.4.1 Discussion

Sur les synthèses que nous avons effectué lors des mesures de spectroscopie, l'étude de la solution colloïdale issue de l'ablation de la cible de graphite dans l'eau par la technique de microscopie électronique en transmission et par spectroscopie raman n'a montré à aucun moment la présence de nanocritaux de diamants. Seule la phase graphitique a été observée. Vu la température de rotation obtenue dans l'eau, on pourrait sans doute comprendre l'absence des nanodiamants compte tenu des conditions thermodynamiques d'obtention d'une telle phase. Pour mieux comprendre cette absence, nous sommes allés sonder optiquement, les autres espèces qui pourraient apparaitre dans notre plasma de carbone donc participant potentiellement à la formation des nanodiamants en PLAL (C^+, C_2 ...). D'après les mesures de diagnostic de la bulle de plasma dans l'eau, on constate que les molécules C_2 apparaissent dés le début à t = 0 ns ce qui correspond donc à une production directe de C_2 lors de l'interaction du faisceau laser avec la cible de carbone. Toutefois ni, les raies d'émissions de H_α ou H_β, de l'oxygène (O), ni de OH n'ont été observées, ce qui tend à dire que l'eau n'est pas dissociée lors de l'ablation de la cible de carbone. Ceci se comprend par la faible température obtenue, bien inférieure à celle nécessaire pour pouvoir dissocier les molécules d'eau dont l'énergie de dissociation est estimée $\simeq$ à 492 KJ/mol.
Parallèlement aucune émission de la raie C^+ n'est observée dans l'eau, indiquant que l'énergie d'activation pour l'observer n'est pas atteinte par le plasma dans l'eau. Il a été rapporté que les molécules C_2 constituent une brique élémentaire de formation de carbone type sp^2 dans la croissance des nanotubes de carbone [151] et également qu'ils ne contribuaient pas à la formation des nanocristaux de diamants élaborés par le procédé de dépôt chimique en phase vapeur assisté par un plasma (PECVD, Plasma-enhanced chemical vapor deposition)[152]. D'autre part le domaine de croissance du diamant (figure 3.2) montré par Eaton [121] est restreint lorsque l'on part d'un mélange eau + carbone. Il est alors peu probable que nous soyons dans les bonnes conditions pour une croissance par voie chimique, sans aucun contrôle du ratio carbone/eau.

Tout ceci nous laisse penser que le plasma de molécules C_2 obtenu lors de l'ablation d'une cible de graphite dans l'eau ne serait pas une source potentielle et favorable à la formation des nanocristaux de diamants mais que ces derniers seraient plutôt produits lors de l'ablation en liquide sur la cible via une transformation de phase favorisée par l'onde de choc [124], [49]. Les observations de la phase lonsdaleite que l'équipe a pu faire lors de précédentes expériences, sont sans doute dues à une première étape de formation de particules de lonsdaléite à la surface de la cible via l'onde de choc puis à un arrachage de ces particules par une autre impulsion laser. Ces particules se retrouvent dans la solution et se voient recouvertes de la coque graphitique, dont la croissance est plus probable à la vue des espèces présentes dans la bulle post plasma. Dans les expériences précédentes les temps de synthèse étaient beaucoup plus long ce qui favoriserait ce genre de processus.

Chapitre 4

Impact de molécules complexantes sur les phases de particules formées : Cas de l'alumine Al_2O_3

Sommaire

4.1 Intérêt de l'étude 96
4.1.1 Propriétés de luminescence du rubis $Al_2O_3 : Cr^{3+}$ à l'état massif 98
4.2 Obtention de phases métastables à partir de l'alumine α 99
4.2.1 Synthèse de nanoparticules d'alumine dans l'eau pure 99
4.2.2 Synthèse dans l'eau pure en présence de molécule complexante : $Al_2O_3 : Cr^{3+}$ 101
4.3 Étude optique du plasma 107
4.3.1 Espèces détectées 107

4.1 Intérêt de l'étude

L'alumine Al_2O_3 est un matériau comportant plusieurs phases et dont la phase la plus stable thermodynamiquement à l'échelle macroscopique est la phase α (ou corindon). A l'échelle nanométrique, J. M. McHale [153] a prédit, à partir de considérations sur les énergies de surfaces, que la phase stable est la phase gamma. Il rapporte que l'énergie de surface est le point déterminant lors de l'augmentation du rapport surface/volume, l'énergie de surface devient prépondérante dans la valeur de l'enthalpie de formation. La phase gamma, ayant des énergies de surfaces inférieures à la phase alpha, est favorisée aux petites tailles. La figure 4.1 représente un calcul théorique développé par J. M. McHale, et montre la dépendance de l'enthalpie de ces deux phases d'alumine en fonction de leur ratio surface/volume. On remarque que pour un ratio supérieur à environ 175 m^2/g, la phase γ-Al_2O_3 reste la plus stable énergétiquement avec une faible énergie de surface. La taille de transition entre les phases α et γ est donc estimée $\sim$ 10 nm.

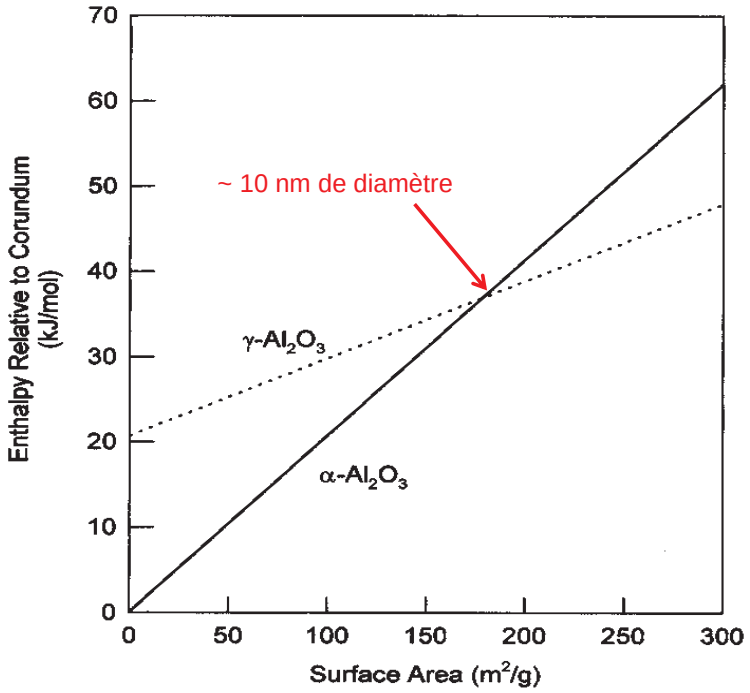

FIGURE 4.1 – *Dépendance de l'enthalpie des phases* α *et* γ *de l'alumine en fonction du rapport surface/volume [153].*

Du point de vue expérimental, des études par d'autres techniques de synthèse ont montrées la présence d'une autre phase cristallographique en particulier celle de la gamma de l'alumine [154]. Est-ce qu'un tel comportement est observé en PLAL, et est-on capable d'agir sur la phase obtenue avec les molécules complexantes ? Telles étaient les questions que nous nous posions au début de cette étude.
L'ion chrome Cr^{3+} dans la matrice d'alumine sous la phase α est connu en tant qu'émetteur de lumière. Cette luminescence, comportant deux raies fines remarquables à l'état massif, est utilisée comme sonde de pression. C'est une raison supplémentaire qui nous a poussé à choisir ce matériau. Pour étudier les propriétés de luminescence du rubis afin de remonter à la pression dite pression de Gibbs ressentie par les nanoparticules. L'autre raison de cette étude est orientée sur l'utilisation d'une molécule complexante pour comprendre son impact dans la croissance des particules d'alumine. Par ailleurs, une étude de spectroscopie optique du plasma généré a été faite dans le but de comprendre les espèces produites lors de l'ablation de la cible de rubis et également de montrer le rôle mené par la molécule complexante dans la croissance des particules.

4.1.1 Propriétés de luminescence du rubis $Al_2O_3 : Cr^{3+}$ à l'état massif

Le rubis est fréquemment utilisé dans beaucoup d'études en tant que sonde de pression (cas des cellules à enclumes de diamant). La mesure optique de luminescence du chrome conduit à l'obtention d'un doublet de raies fines, nous permettant d'accéder à la pression induite dans des cellules de diamant par exemple. Nous avons mesuré dans ce travail la luminescence émise par Cr^{3+} partant d'une cible de rubis à l'état massif, et en utilisant le dispositif classique de luminescence décrit dans le chapitre 1. Cette étude montre bel et bien la présence de deux raies fines communément appelées R_1 et R_2 (figure 4.2). Ce doublet de raies constitue un outil optique de caractérisation de la phase α dans une structure d'alumine.

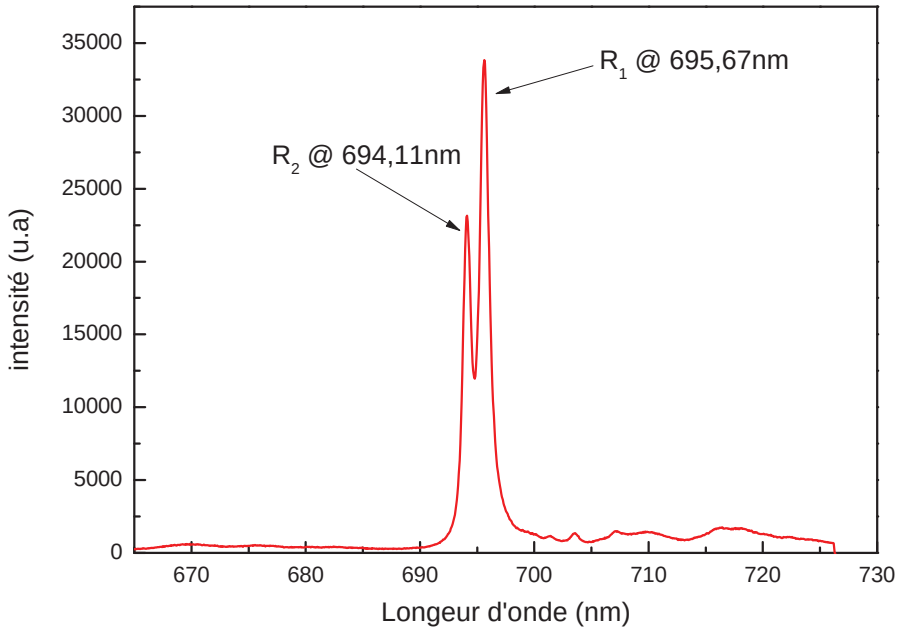

FIGURE 4.2 – *Spectre de luminescence du rubis à l'état massif, sous excitation avec la lampe Xenon à 415 nm.*

La relation liant la dépendance en pression de la luminescence du chrome est décrite par Mao d'après la formule suivante :

$$P(Mbar) = A/B[(1+\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0})^B - 1] \tag{4.1}$$

A = 19,04 ; B = 7,665 pour P compris dans la gamme [0,1 - 80 GPa] [155],
$\Delta\lambda$ correspond au décalage entre les deux raies,
λ_0 est la longueur d'onde de la raie R_1 pour P = 1 bar.

L'intérêt de cette étude est donc de savoir si le passage à l'échelle nanométrique de la cible d'alumine permettrait de conserver la même phase et par conséquent de mesurer les raies R_1 et R_2 pour l'observation d'un décalage optique possible des raies pouvant nous informer sur la pression ressentie par les nanoparticules.

4.2 Obtention de phases métastables à partir de l'alumine α

Avec l'ablation laser en liquide, nous avons réalisé des synthèses de particules à partir d'une cible de rubis. La cible est placée au fond d'un bécher de 50 ml et est plongée soit dans de l'eau pure ou soit dans de l'eau pure avec une molécule complexante. La molécule utilisée, est une phosphonate, et est décrite dans la suite. Le montage expérimental servant à l'élaboration de nos particules à l'échelle nanométrique est toujours celui présenté dans la figure 1.14.
Les conditions expérimentales sont les mêmes dans toutes les synthèses avec une énergie par impulsion du laser de 35 mJ par impulsion. Dans le but de maintenir le solvant clair en assurant une stabilité des conditions thermodynamiques, puis de limiter la post-irradiation qui peut conduire à la fragmentation des particules, nous avons fixé le temps d'irradiation à 20 minutes dans toutes les synthèses. La partie supérieure de la solution ($\sim$ 30 ml) est recueillie après une décantation d'une heure de temps, nous permettant par la suite de faire des études de caractérisation sur les produits obtenus après synthèse.

4.2.1 Synthèse de nanoparticules d'alumine dans l'eau pure

Suite, à l'ablation laser dans l'eau (sans la présence de molécules complexantes) de la cible de rubis, nous avons déposé une gouttelette de la solution colloïdale décantée sur une grille de cuivre couverte d'une fine couche de carbone trouée (S147-3 de Agor Scientific) pour effectuer de la microscopie électronique en transmission. Cette étude réalisée avec le microscope JEOL 2010F, a montré la présence de la phase gamma de l'alumine (γ-Al_2O_3), représentée dans la figure 4.3.

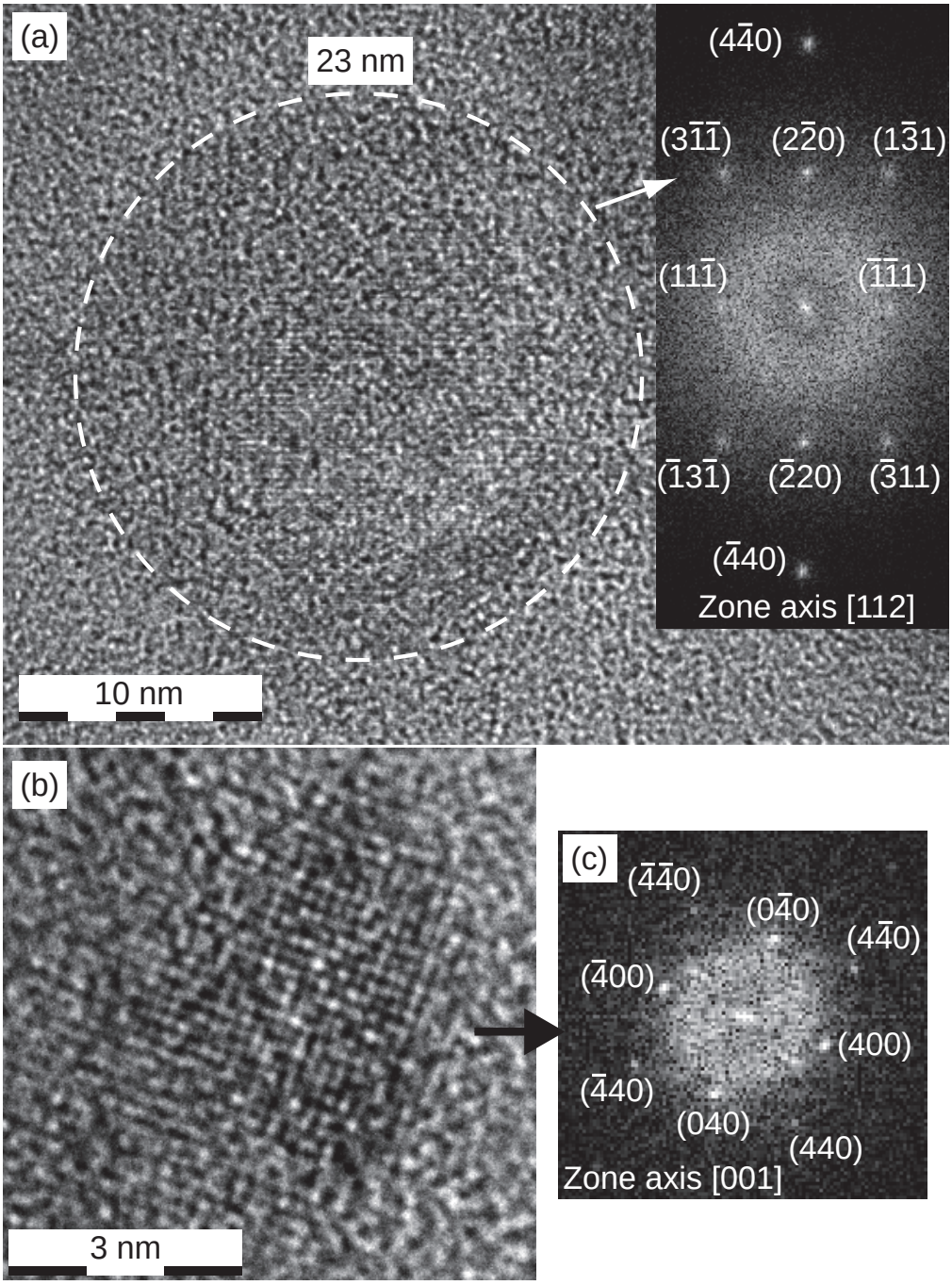

FIGURE 4.3 – *Images en haute résolution de nanoparticules de γ-Al_2O_3 obtenues lors de la synthèse dans l'eau pure en PLAL.*

Dans cette figure, le cliché de diffraction d'une particule de 23 nm de diamètre (image (a)) montre que suivant l'axe de zone [1,1,2], on peut observer les plans atomiques caractéristiques de la phase gamma de l'alumine avec les distances inter-plans d_{4-40} = 0,143 nm ; d_{2-20} = 0,280 nm ; d_{3-1-1} = d_{1-31} = 0,241 nm ; et d_{11-1} = 0,456 nm. De même, l'ob-

servation d'une particule plus résolue de 5,5 nm de diamètre, identifiée dans l'image (b) confirme également d'après le cliché de diffraction (image (c)) selon l'axe de zone [0,0,1], la présence de cette phase gamma avec les distances inter-plans d_{440} = 0,143 nm ; d_{040} = d_{400} = 0,202 nm. Ces distances inter-plans sont bien en accord avec les valeurs théoriques reportées dans le fichier JCPDS 04-007-2479.
La préparation de particules de γ-Al_2O_3 en PLAL confirme le résultat théorique de J. M. McHale [153], qui montre qu'à des tailles nanométriques, la phase de l'alumine la plus stable thermodynamiquement est la phase gamma.

Luminescence des nanoparticules $Al_2O_3 : Cr^{3+}$

La luminescence de l'ion chrome Cr^{3+} nous donne une information sur la phase cristalline de la matrice dans laquelle il est incorporé. L'étude réalisée dans ce cadre en utilisant le dispositif de luminescence classique développé dans le chapitre 1, révèle la présence du doublet de raies caractéristiques de la phase α de l'alumine et identiques à la figure 4.2. Nous n'avons observé aucun élargissement ou décalage caractéristique des "nano", qui pourrait nous permettre d'estimer la pression ressentie par les particules d'après la formule 4.1. Cela signifie que cette luminescence provient de résidus de la cible. L'absence de luminescence provenant de "nano" confirme la production majoritaire de la phase gamma, dont la luminescence est spectralement étendue et faible, donc impossible à identifier pour nos faibles quantités de matière. Toutefois, l'analyse en microscopie électronique en transmission confirme l'observation de la production des nanoparticules d'alumine sous la phase gamma suite à l'ablation du rubis dans l'eau.

4.2.2 Synthèse dans l'eau pure en présence de molécule complexante : $Al_2O_3 : Cr^{3+}$

Dans le même ordre d'idée, nous avons ajouté une molécules complexante dans l'ablation de la cible de rubis plongée dans l'eau pure pour comprendre l'action de celle-ci sur le processus de synthèse de particules. Cette molécule est un acide bi-phosphonique de diminutif BP et dont la configuration chimique est présentée sur la figure 4.4. La concentration molaire de la molécule complexante utilisée lors de la synthèse est de 10^{-3} mol/L.

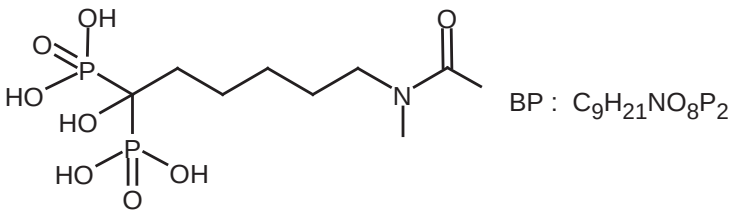

FIGURE 4.4 – *Formule chimique de la molécule complexante bi-phosphonate (BP).*

Cette synthèse est effectuée dans des conditions expérimentales similaires que précédemment. L'observation d'une goutte de cette solution en TEM montre la présence d'une phase suboxyde AlO sous forme de feuillet de structure cubique (figure 4.5).

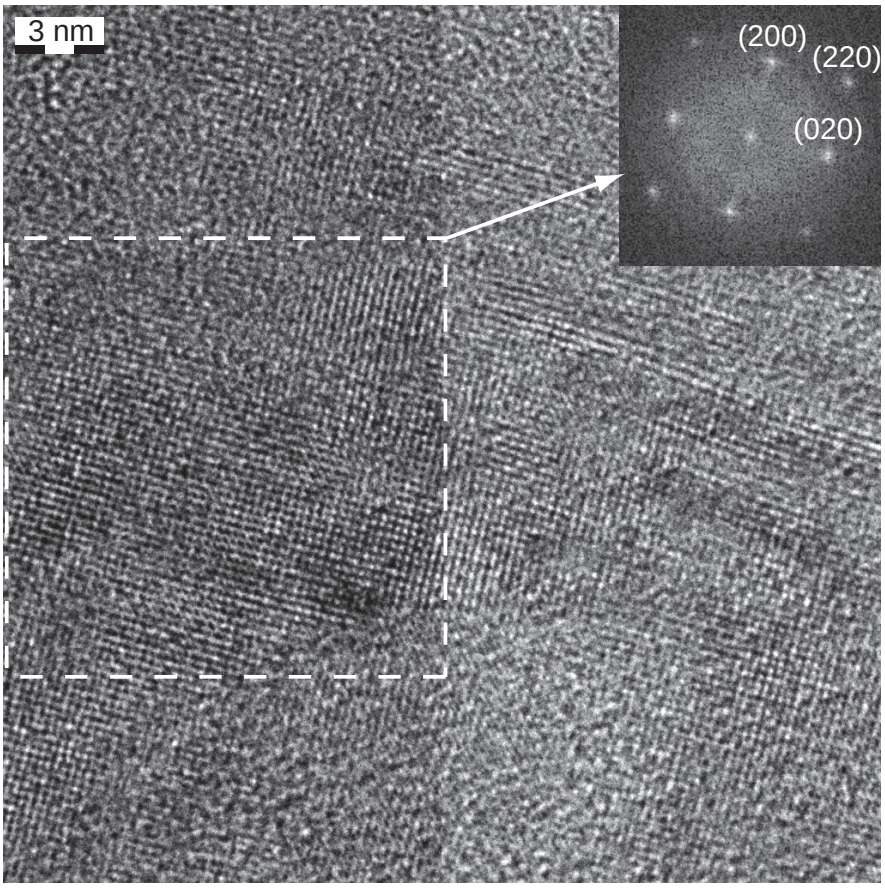

FIGURE 4.5 – *Image en haute résolution d'un feuillet AlO sous une phase cubique.*

L'analyse des images TEM a révélé également que tous les feuillets d'AlO observés, sont orientés selon la zone d'axe [001] (figure 4.5), excepté un qui l'était selon la zone d'axe [110]. Afin, d'accéder à l'épaisseur des feuillets d'AlO, nous avons effectué de la spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS) avec le microscope JEOL 2010F. Cette technique consiste à analyser les électrons inélastiques, diffusés par l'échantillon (figure 1.8). L'épaisseur totale obtenue en tenant compte de la grille de carbone et de la molécule BP est estimée à moins de 9 nm. Le diamètre des feuillets a systématiquement été observé supérieur à 50 nm.
Pour confirmer la phase obtenue, l'ensemble de la solution colloïdale, décantée, a été lyophilisée afin de recueillir une poudre pour réaliser de la diffraction des rayons X. L'analyse sur la poudre, est réalisée avec le diffractomètre Bruker D8 Advance (figure 1.11. Le résultat obtenu, est représenté sur la figure 4.6.

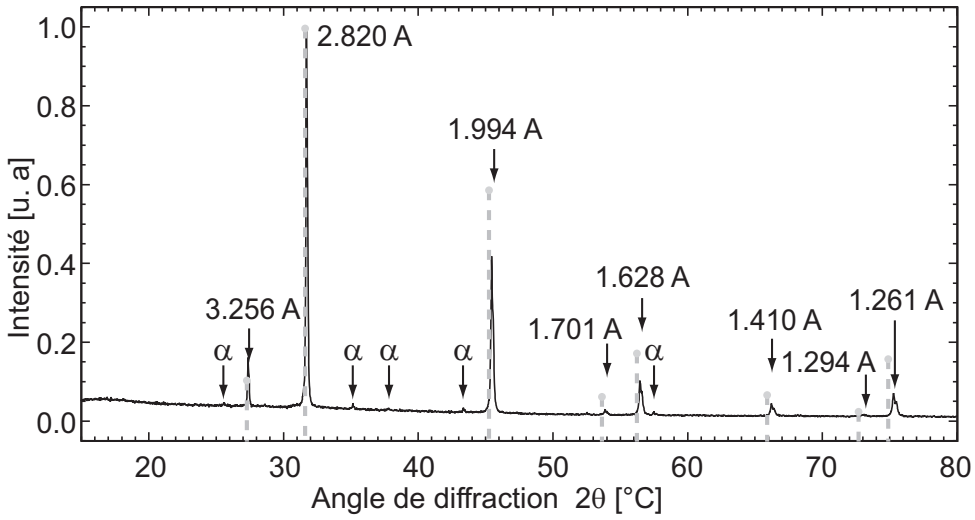

FIGURE 4.6 – *Diagramme de diffraction des rayons X mesuré sur la poudre lyophilisée de la synthèse d'alumine avec BP.*

Dans cette figure, les pics de la phase corindon (α-Al_2O_3) observés proviennent des fragments de la cible. La synthèse de la solution avec la molécule complexante BP montre clairement les distances inter-plans indiquées dans le fichier JCPDS 01-075-0278 et sont attribuées à une phase cubique de suboxyde AlO. Ceci confirme bel et bien, l'observation faite en TEM. Nous observons un décalage des pics mesurés avec ceux donnés par le fichier JCPDS 01-075-0278. Ceci pourrait probablement s'expliquer par une légère modification de la maille cristalline à l'échelle nanométrique de la phase AlO. Le décalage moyen entre les pics est décrit par $r_{BP} = \left\langle \frac{d_{JCPDS} - d_{BP}}{d_{JCPDS}} \right\rangle_{hkl}$, avec d_{JCPDS} et d_{BP} les distances inter-réticulaires respectives reportées par le ficher JCPDS et celles mesurées. Les pics caractéristiques de la phase AlO, nous montrent un décalage moyen r_{BP} de $5{,}2.10^{-3}$, ce qui correspond à un paramètre de maille de $5{,}641 \pm 0{,}001$ Å contre 5,67 Å donné par le fichier JCPDS. Ceci correspond à une réduction du paramètre de maille à l'échelle nanométrique.

D'après les observations faites en TEM et en DRX, nous pouvons conclure que la présence de la molécule BP lors de l'ablation laser en liquide du rubis, sert de blocage à l'oxydation des particules (pas de formation de la phase Al_2O_3) comparée à la synthèse dans l'eau pure seule. Ceci conduit à dire que l'on fige la phase AlO grâce à la molécule BP lors du processus de croissance des particules. Ce matériau constitue d'ailleurs, une phase métastable dans la croissance de l'alumine, rarement observée dans les études de synthèse de particules. Cette observation amène un nouvel éclairage sur les processus de

croissance. Cela semble montrer que la stœchiométrie de la cible n'est pas reproduite lors de la croissance des premiers clusters dans la bulle. Nous formons AlO et non Al_2O_3. Cela montre également que l'apparition de la stœchiométrie Al_2O_3 doit faire intervenir une post-oxydation, très certainement après l'effondrement de la bulle, une fois que les particules fraîchement produites sont dispersées dans l'eau. Cette observation est cohérente avec celle obtenue lors de l'ablation du YAG. En effet, nous avions alors obtenu de nombreuses phases et de nombreuses stœchiométries. Mais cette observation n'est pas étonnante, car elle a été notée dans la production de nanoparticules de ZnO par la méthode de dépôts d'agrégats ou LECBD (Low Energy Cluster Beam Deposition), nécessitant une post-oxydation [156], et également dans la croissance des couches d'oxyde comme celle de SiO_2/TiO_2 en PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) où un plasma d'oxygène est utilisé. La question reste donc : qu'est-ce qui contraint la stœchiométrie et la phase ?

Mode de liaison de la molécule complexante BP avec la structure AlO

Dés études ont montrées que les acides phosphoniques peuvent se lier à la surface des oxydes métalliques. C'est le cas par exemple des nanoparticules d'oxyde titane [157] [158], d'oxyde de fer [159] [160], d'oxyde d'aluminium [161] et enfin de l'oxyde de zirconium [162] [163]. Ces molécules phosphonates peuvent se lier également à la surface d'un aluminium hydraté [164].
C'est dans ce cadre que nous avons essayé de comprendre le mode de liaison de la molécule BP avec le matériau AlO formé. Ainsi, des mesures de spectroscopie d'absorption infra-rouge sur la poudre obtenue après une lyophilisation sont réalisées grâce à la technique d'ATR (Attenuated Total Reflectance) détaillée dans le chapitre 1 (figure 1.10). Les mesures infra-rouges obtenues sur la molécule BP toute seule et sur la poudre AlO sont représentées dans la figure 4.7. Le tableau 4.1 résume les différentes positions et signatures des bandes observées.

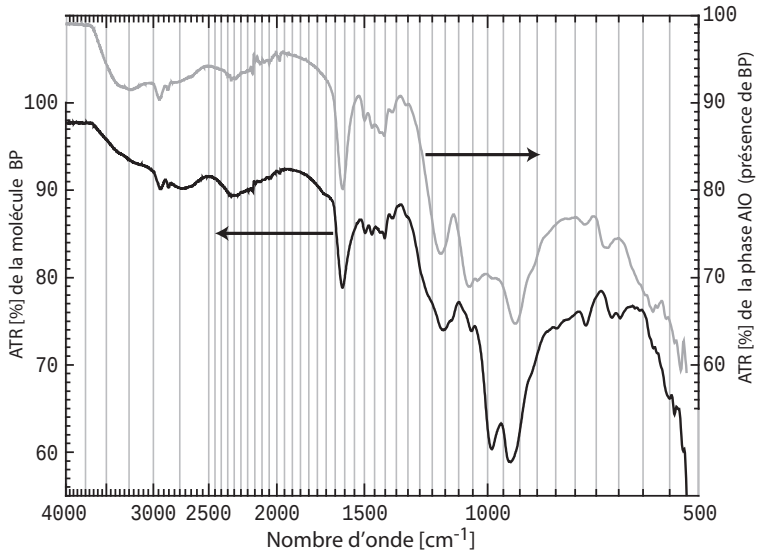

FIGURE 4.7 – *Mesures en transmission des spectres infra-rouges de la poudre AlO réalisées dans le mode ATR : le spectre noir est celui de la molécule complexante pure BP (à droite), le spectre gris représente la poudre AlO (à gauche). Les nombres d'onde sont affichées en échelle logarithmique.*

TABLE 4.1 – Positions des bandes de vibrations en [cm^{-1}] de la molécule pure BP et de l'échantillon AlO contenant la molécule BP, observées dans les mesures infra-rouges (figure 4.7)

BP avec AlO	BP	Attributions
3100-3500	w	ν(OH)
	2550-2900	ν(OH) dans P-OH [161, 165]
2940	2928	$\nu_{as}(CH_2)$
2861	2854	$\nu_s(CH_2)$
w	2150-2450	ν(OH) dans P-OH [161, 164, 165]
	1700 sh	hydrogène intermoléculaire de la liaison P(O)OH
1611	1611	ν(C=O) de l'amide
1461	1463	$\delta(CH_2)$
1424 w	1422 w	$\delta_a(CH_3)$ "parapluie" dans le méthyle du cétone
1405	1403	ν(C-N)
1368	1368	$\delta(CH_3)$ "parapluie" dans N-CH_3
1306	1306	$\delta_s(CH_3)$
	1230 sh	ν(P=O) dans l'acide phosphonique [166]
	1158	ν(C-OH)
1166		$\nu_{as}(PO_3)$ [162, 163, 167] ou $\nu_{as}(PO_3^{2-})$ [164, 161]
1062 b		$\nu_{as}(PO_3^{2-})$ [168] ou $\nu_{as}(PO_3)$ [162, 159, 163, 167] ou $\nu_s(PO_3^{2-})$ [164]
	1055	ν(CN)
1034		$\nu_s(PO_3^{2-})$ [168]
983 w	987	ν(P-O) de $P(OH)_2$ dans l'acide phosphonique [169]
	929 b	ν(P-O) de $P(OH)_2$ dans l'acide phosphonique
913	913 sh	$\gamma(CH_3)$ bascule
868 sh	868 sh	ν(C-C)
	798	ν(P-C)
727	724	γCH_2 bascule

w : faible ; b : large ; sh : épaulement.

Les principaux modes d'attachement distingués dans ce cadre sont unidentate, bidentate, tridentate avec un caractère ionique ou covalent. L'attachement des groupes phosphonates à la surface des particules peut conduire à une disparition des liaisons P=O et de PO-H dans les signatures infra-rouges. Luschtinetz [165] a montré que l'absence du mode de vibration P=O est un indice capital que l'absorption des acides phosphoniques sur la surface des particules d'aluminium génère la formation de complexes tridentates. D'autre part, l'équipe de Thissen [168] rapporte un mode de liaison ionique du groupe phosphonate sur une surface d'Al_2O_3 orientée (0001). Ils ont observé la disparition des pics PO-H et P=O attribués aux vibrations d'élongation, et sont remplacés par la vibration asymétrique (1089 cm^{-1}) et celle symétrique (1046 cm^{-1}) de PO_3^{2-}. De plus, l'équipe de Lalatonne [159] suggère un effet coopératif des deux groupes phosphonates et des groupes hydroxyles. Il suggère que les atomes de fer (Fe) au sein de la surface des nanoparticules sont liés par les atomes d'oxygène des groupes phosphonates.

Dans notre cas d'après le tableau 4.1, nous observons lors de la mesure infra-rouge de la poudre AlO, la disparition des liaisons P=O et de PO-H et l'apparition des bandes d'absorption caractéristiques de la présence de PO_3^{2-}. Ceci nous montre que les molécules complexantes BP sont liées à la surface du feuillet AlO par le mode tridentate. Toutefois, on ne sait pas distinguer de façon explicite si la coordination tridentate des molécules BP avec la feuillet AlO est du type ionique ou covalent.

4.3 Étude optique du plasma induit lors de l'ablation laser du rubis dans l'eau pure

Les différentes phases observées en particulier celle de la structure AlO, suite à l'ablation laser du rubis nous a conduit à étudier le plasma induit en PLAL. Cela nous permet de comprendre davantage le processus de croissance des objets obtenus grâce à l'observation des raies d'émissions des espèces constituants le plasma. Cette étude apportera-t-elle une réponse sur le rôle capital mené par la molécule complexante BP dans le processus de la formation d'AlO ? La réponse à cette question sera donnée dans la suite de ce chapitre.

4.3.1 Espèces détectées

Le dispositif optique utilisé dans ce travail pour le diagnostique du plasma induit lors de l'ablation laser en liquide, a été détaillé dans le chapitre 4 (figure 3.11). Dans ce système optique, la limitation de la largeur spectrale (7 nm) à cause du monochromateur Ramanor U1000 (haute résolution spectrale) nous a conduit à utiliser, en plus, un autre monochromateur dans le but de sonder des raies d'émission du plasma sur une gamme spectrale plus grande. Cette large gamme spectrale est obtenue avec un monochromateur Shamrock 303, de chez Andor Technology, qui est équipé d'un réseau de 300 traits/mm. Avec ce monochromateur, la résolution atteinte est de l'ordre de 0,72 nm. Ces deux monochromateurs nous ont permis de faire la spectroscopie des raies d'émissions des espèces du plasma dans le cas de l'ablation de l'alumine en liquide pour une haute ou une faible résolution spectrale. En quelque sorte, l'utilisation de ces différents monochromateurs, favorise soit une résolution spectrale élevée, soit une large gamme spectrale. Les mesures optiques du plasma généré dans le cas de l'ablation de l'alumine dans l'eau montrent l'observation des raies de transitions caractéristiques des espèces présentes dans la bulle de plasma, comme le montre la figure 4.8.

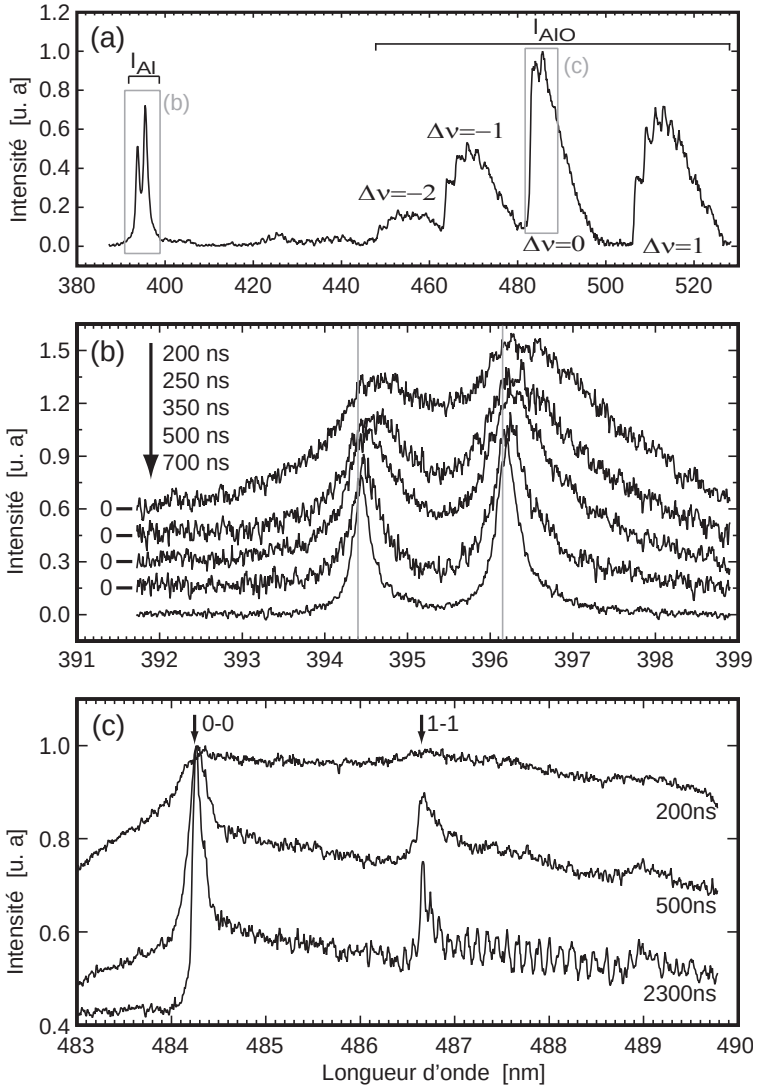

FIGURE 4.8 – *Spectroscopie optique du plasma induit lors de l'ablation laser du rubis dans l'eau pure, (a) mesure faite sur une large gamme spectrale, (b) et (c) représentent des mesures obtenues en haute résolution respectivement de l'aluminium neutre et de la molécule AlO.*

Comme cela a été dit dans le chapitre 3, les mesures optiques du plasma présentées dans ce paragraphe sont corrigées de la réponse du système optique. D'après les spectres ci-dessus, les raies de transitions observées montrent que le plasma est constitué d'atome d'aluminium à l'état neutre (Al) et de la molécule AlO. La signature de l'aluminium est attribuée au doublet de raies observées à 394,401 nm et à 396,152 nm, correspondant respectivement aux transitions des niveaux électroniques $^2P^0_{1/2}$-$^2S_{1/2}$ et $^2P^0_{3/2}$-$^2S_{1/2}$ de l'atome. Les autres transitions observées dans le visible sont caractéristiques de la signature de la molécule AlO. Elles sont attribuées aux transitions rotationnelles et vibrationnelles entre les états électroniques $B^2\Sigma^+$ et $X^2\Sigma^+$ de la molécule.
La figure 4.8 (a) illustre le spectre d'émission du plasma enregistré sur une large gamme spectrale avec un délai de 800 ns après l'impulsion laser et une porte de 200 ns. Cette

figure permet d'observer, mis à part les raies de l'aluminium, les bandes moléculaires du composé AlO. Ces bandes sont parfaitement identifiées par les différentes variations du nombre quantique de vibration Δv à savoir Δv = -2, Δv = -1, Δv = 0, Δv = 1.
La figure 4.8 (b) représente les spectres d'alumine à différents délais, obtenus en haute résolution spectrale avec le monochromateur Ramanor U1000 de résolution 0,053 nm. L'acquisition de chacun des spectres est effectuée sur une porte temporelle de 100 ns. L'analyse spectrale révèle que les raies d'émission s'affinent de plus en plus en fonction du délai d'impulsion avec un décalage des raies vers le bleu. Ce qui est attribué à un effet Stark subi par les atomes d'aluminium émetteurs.
De même, nous avons mesuré par la suite en haute résolution, les émissions des bandes moléculaires typiques du composé AlO. Elles sont représentées dans la figure 4.8 (c) pour Δv = 0 avec une résolution spectrale de 0,048 nm. Ces spectres sont mesurés pour différents délais après l'impulsion laser et une porte temporelle de 100 ns. On remarque qu'à 200 ns, les têtes de bandes vibrationnelles sont moins visibles, et cet aspect peut s'expliquer par une forte contribution du fond continu, attribué au phénomène de recombinaison électron-ions, devant celle des raies d'émission. A 500 ns, les têtes de bandes de vibration sont de plus en plus visibles devant la contribution du fond continu, suivi d'une structuration visible des raies rotationnelles de la molécule AlO à des délais d'impulsion plus longs.
L'évolution temporelle du doublet de raies de l'aluminium, nous a conduit à estimer la densité électronique du plasma à partir des élargissements et des décalages pour les deux raies en négligeant la contribution des ions. Les relations liant la densité électronique N_e du plasma avec l'élargissement ou avec le décalage de la raie Al neutre, sont formulées par :

$$\Delta\lambda = d * N_e \tag{4.2}$$

$$\sigma = 2\omega * N_e \tag{4.3}$$

Δλ est le décalage de la raie dit décalage de Stark,
σ est l'élargissement de Stark (FWHM),
d et ω (nm.cm^{-3}), représentent respectivement le décalage et l'élargissement de l'impact des électrons. Ces paramètres sont indépendants de la densité électronique mais varient en fonction de la température électronique et sont donnés par Griem [130],
N_e (cm^{-3}) est la densité électronique du plasma.
La figure 4.9 représente le tracé de l'évolution temporelle des densités électroniques déduites à partir des deux raies de l'aluminium et pour chaque paramètre d'impact des électrons.

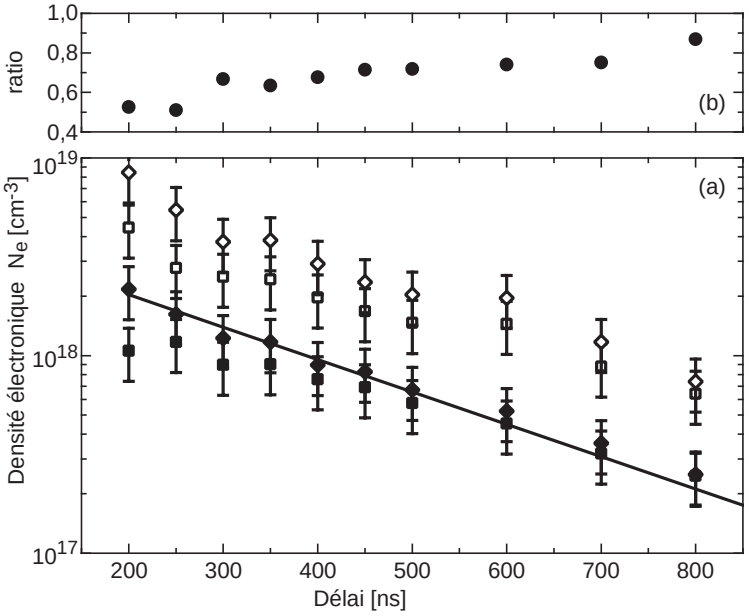

FIGURE 4.9 – *(a) correspond aux densités électroniques déduites à partir de : ◇ l'élargissement de Stark de la raie* $^2P^0_{3/2}$-$^2S_{1/2}$ *($N_e^{\omega a}$),* □ *l'élargissement de Stark de la raie* $^2P^0_{1/2}$-$^2S_{1/2}$ *($N_e^{\omega b}$),* ♦ *du décalage stark de la raie* $^2P^0_{3/2}$-$^2S_{1/2}$ *(N_e^{sa}),* ■ *du décalage Stark de la raie* $^2P^0_{1/2}$-$^2S_{1/2}$ *(N_e^{sb}). La ligne noire correspond à un fit exponentiel de (N_e^{sa}). (b) représente le ratio de ($N_e^{\omega b}$) sur ($N_e^{\omega a}$).*

On remarque que sur la figure 4.9 (a), quelque soit la méthode employée pour chacune des raies, la densité électronique décroit en fonction du délai après l'impulsion laser. Nous constatons également que d'après la figure 4.9 (b), le rapport $(N_e^{\omega b})/(N_e^{\omega a})$ n'est pas constant, et il évolue en fonction du délai d'impulsion. Alors que le paramètre ω est identique pour les deux raies, ce ratio devrait être égal à 1, ce qui n'est pas le cas. Ceci nous laisse penser que nous avons de l'auto-absorption dans le plasma. Ce phénomène d'auto-absorption n'est dominant que dans les premiers instants après l'impulsion, où le ratio est différent de 1 mais disparait progressivement lorsque ce dernier tend vers 1. A cause de ce phénomène qui élargit davantage les raies, donc surestime la densité électronique, nous avons considéré que les densités obtenues par la méthode de décalage des raies sont plus fiables et précises. De plus, un fit exponentiel sur la densité électronique N_e^{sa} a été effectué avec :

$$N_e^{sa} = Ae^{-t/\tau} \tag{4.4}$$

A = 4,32.10^{18} (cm^{-3}) et τ = 265 ns.
Le fit réalisé, permet d'estimer le temps caractéristique de recombinaison électron-ion dans le plasma. Il est cohérent avec la durée d'activité observée du plasma, quelques micro-secondes.
L'évolution temporelle du rapport des intensités d'émissions AlO et Al (figure 4.10), intégrées dans la plage spectrale indexée par le trait horizontal dans la figure 4.8 (a) montre

que la quantité de matière du composé AlO est prépondérante devant celle de l'atome d'aluminium. Ceci constitue probablement une preuve d'oxydation des atomes aluminium pour aboutir à des composés AlO dans le plasma.
Nous pouvons donc conclure qu'après 1,6 μs, le gaz est globalement neutre (N_e est inférieure à 10^{16} cm^{-3}), avec une composition contenant de plus en plus de molécules AlO par rapport à Al. La première étape semble donc être la formation des molécules AlO. L'observation en fin de formation de la même stœchiométrie que les molécules, semble montrer que ce sont ces dernières qui sont impliquées dans la formation des premiers clusters/nanoparticules.

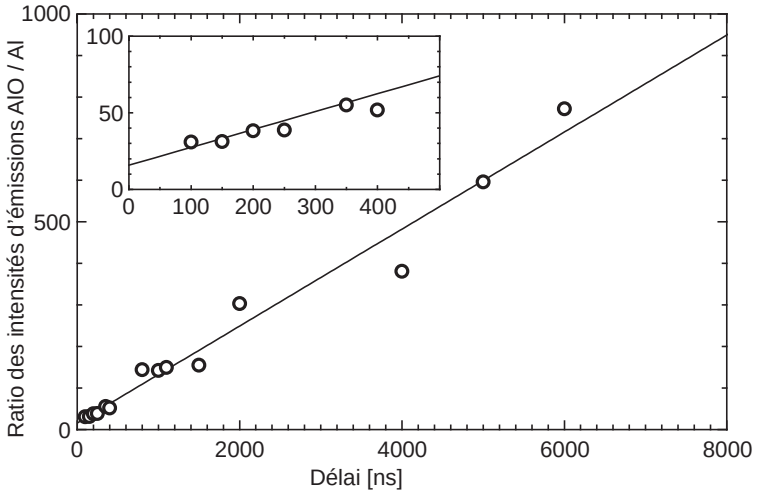

FIGURE 4.10 – *Évolution du rapport des intensités d'émissions des espèces AlO et Al présentes dans le plasma. Les cercles correspondent au ratio I_{AlO}/I_{Al} et le trait noir représente un fit linéaire.*

Le plasma composé en bonne partie du composé AlO d'après les observations spectroscopiques, évolue au cours du temps. Cette évolution des espèces au sein de la bulle conduit à l'apparition de particules de stœchiométrie AlO. Puis, en l'absence de molécules BP, on observe l'apparition de la stœchiométrie Al_2O_3. Cela signifie qu'une oxydation intervient. Il est toutefois prématuré de conclure que cette oxydation se déroule dans la phase liquide, après l'effondrement de la bulle, ou dans la phase gaz, c'est à dire au sein de la bulle. En effet, nous ne disposons pas d'informations sur la quantité de molécules complexantes capable de pénétrer dans la bulle.
Il est toutefois certain que la présence de la molécule complexante BP en synthèse va diminuer voire bloquer totalement l'oxydation des particules AlO, une fois dans le solvant. Ce qui va figer les composés AlO issus du plasma, d'où l'observation faite en TEM et en DRX. Cet effet de blocage de l'oxydation et du contrôle de la croissance de ces composés, constitue une réponse à la question formulée dans le début de ce paragraphe.
En conclusion, l'ajout de molécule complexante BP en synthèse PLAL, est déterminante dans la génération d'une structure de matériau intermédiaire lors de la croissance de la cible d'alumine. Ce groupe phosphonate joue un rôle majeur sur la stabilisation des ob-

jets formés, tout en figeant la stœchiométrie et par conséquent la phase des particules, en évitant une éventuelle post-oxydation.

Conclusion et perspectives

Ce travail de thèse avait pour but de synthétiser des particules à l'échelle nanométrique grâce à l'utilisation d'une technique récente d'élaboration de nanoparticules qu'est l'ablation laser en liquide (PLAL). Il s'ensuivra des études de caractérisations optiques de même que structurales de ces particules. En effet, différents types de matériaux en particulier les oxydes dopés, le YAG, l'Al_2O_3 corindon ont été testés. Ce qui a permis de montrer d'une part la faisabilité de cette technique et d'autre part son adaptabilité à une large gamme de matériaux par l'étude des propriétés de luminescence et structurales des particules obtenues. Aussi, dans le but de vérifier la conservation ou non de ces propriétés à l'échelle nanométrique par rapport au massif.

Pour améliorer notre compréhension de la méthode, ce travail a abordé les processus de croissance des objets formés en PLAL. A cette effet, nous avons étudié la thermodynamique du plasma induit par laser en liquide. Pour cela un dispositif optique de diagnostique du plasma a été mis en place. Nous avons déterminé la température du plasma dans le cas de l'ablation dans l'eau d'une cible de carbone grâce à l'observation des raies d'émission des molécules C_2 du système de Swan. L'absence de phase diamant a été attribué au fait que les molécules C_2 ne constituent pas les éléments favorables à la croissance des nanocritaux de diamant, et qu'une approche plus chimique telle que montrée par le diagramme d'Eaton [121] montre que les conditions au sein de la bulle sont défavorables. Les différents résultats obtenus, tant sur les particules produites en PLAL que sur le diagnostique optique du plasma, montrent-t-ils que les premières espèces formées dans le plasma, peuvent contraindre la phase et la stœchiométrie des objets formés en fin de la bulle de plasma ? L'étude réalisée sur Al_2O_3 semble amener une réponse affirmative.

Il serait aussi intéressant de confirmer la température de rotation, obtenue dans le plasma de carbone en partant d'une cible d'oxyde d'aluminium dopé au carbone (Al_2O_3 : C). Ainsi, cette validation se fera en allant sonder à la fois et dans les mêmes conditions thermodynamiques, les raies d'émission du système de Swan C_2 et celles de la molécule AlO. Parallèlement à cela, les raies vibrationnelles émises par chacune des molécules seront d'une grande importance dans la détermination et la validation de la température de vibration du plasma induit par le laser sous confinement du liquide.

En outre, des molécules complexantes ont été utilisées lors des synthèses et elles montrent un rôle capital dans la maîtrise de la croissance des particules tout en réduisant leur taille. Leur action s'oriente aussi par la disparition du phénomène d'agglomération des particules observées lors des synthèses dans de l'eau pure. Son effet s'élargit également dans

le conditionnement de la phase des particules synthétisées, tel que nous l'observons dans le cas de l'alumine. Dans cette optique, sous l'action de la molécule complexante, la problématique de la synthèse réside dans l'obtention de la phase α-Al_2O_3 à l'échelle nanométrique à partir de la cible rubis. Peut-on élaborer une telle phase ? La réponse à cette question nécessiterait de trouver une molécule complexante appropriée ou de jouer sur le solvant de synthèse pour modifier les particules obtenues.
Par ailleurs, il convient d'avoir une maîtrise complète et très fine de la bulle de plasma par la connaissance de tous les paramètres thermodynamiques, pour un meilleur contrôle des particules produites en PLAL. Pour cela, des techniques d'investigation plus approfondies sont envisageables pour une étude plus détaillée et optimisée du plasma. Il s'agit par exemple de faire des mesures d'imagerie du plasma pour accéder au volume. Un contrôle fin de la focalisation du laser sur la cible est nécessaire pour une meilleure reproductibilité des synthèses. Il serait également d'une grande utilité pour une meilleure optimisation des mesures optiques comme par exemple la détermination de la densité électronique via les émissions des raies atomiques en spectroscopie optique du plasma (cas des raies d'aluminium neutre par exemple). La technique de diffusion Thomson pourrait être combinée au montage expérimental du PLAL pour des mesures de densité électronique. Pour ce qui est de la mesure de pression du plasma, la technique de l'hydrophone à fibre optique est également envisageable. Ces performances seront d'une grande importance auprès des chercheurs dans l'optique de générer des nanoparticules contrôlables et d'analyser le plasma induit en PLAL par les techniques expérimentales associées au dispositif de l'ablation laser en liquide.

Bibliographie

[1] Anne Hahn, Timo Stoever, Gerrit Paasche, Marian Loebler, Katrin Sternberg, Henning Rohm, and Stephan Barcikowski. Therapeutic Window for Bioactive Nanocomposites Fabricated by Laser Ablation in Polymer-Doped Organic Liquids. *ADVANCED ENGINEERING MATERIALS*, 12(5, SI) :B156–B162, MAY 2010.

[2] Stephan Barcikowski, Anne Hahn, Merlin Guggenheim, Kerstin Reimers, and Andreas Ostendorf. Biocompatibility of nanoactuators : stem cell growth on laser-generated nickel-titanium shape memory alloy nanoparticles. *JOURNAL OF NANOPARTICLE RESEARCH*, 12(5) :1733–1742, JUN 2010.

[3] E Beaurepaire, V Buissette, MP Sauviat, D Giaume, K Lahlil, A Mercuri, D Casanova, A Huignard, JL Martin, T Gacoin, JP Boilot, and A Alexandrou. Functionalized fluorescent oxide nanoparticles : Artificial toxins for sodium channel targeting and Imaging at the single-molecule level. *NANO LETTERS*, 4(11) :2079–2083, NOV 2004.

[4] Jean-Luc Bridot, Anne-Charlotte Faure, Sophie Laurent, Charlotte Riviere, Claire Billotey, Bassem Hiba, Marc Janier, Veronique Josserand, Jean-Luc Coll, Luce Vander Elst, Robert Muller, Stephane Roux, Pascal Perriat, and Olivier Tillement. Hybrid gadolinium oxide nanoparticles : Multimodal contrast agents for in vivo imaging. *JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY*, 129(16) :5076–5084, APR 25 2007.

[5] Nicole Y. Morgan, Gabriela Kramer-Marek, Paul D. Smith, Kevin Camphausen, and Jacek Capala. Nanoscintillator Conjugates as Photodynamic Therapy-Based Radiosensitizers : Calculation of Required Physical Parameters. *RADIATION RESEARCH*, 171(2) :236–244, FEB 2009.

[6] Didier Casanova, Cedric Bouzigues, Thanh-Liem Nguyen, Rivo O. Ramodiharilafy, Latifa Bouzhir-Sima, Thierry Gacoin, Jean-Pierre Boilot, Pierre-Louis Tharaux, and Antigoni Alexandrou. Single europium-doped nanoparticles measure temporal pattern of reactive oxygen species production inside cells. *NATURE NANOTECHNOLOGY*, 4(9) :581–585, SEP 2009.

[7] A Agrawal, CY Zhang, T Byassee, RA Tripp, and SM Nie. Counting single native biomolecules and intact viruses with color-coded nanoparticles. *ANALYTICAL CHEMISTRY*, 78(4) :1061–1070, FEB 15 2006.

[8] B Lounis and M Orrit. Single-photon sources. *REPORTS ON PROGRESS IN PHYSICS*, 68(5) :1129–1179, MAY 2005.

[9] EW Kreutz, G Backes, and M Mertin. Large area pulsed laser deposition of ceramic films. *SURFACE & COATINGS TECHNOLOGY*, 97(1-3) :435–441, DEC 1997. 5th International Conference on Plasma Surface Engineering, GARMISCH PARTENKI, GERMANY, SEP 09-13, 1996.

[10] L Cultrera, MI Zeifman, and A Perrone. Investigation of liquid droplets, plume deflection, and a columnar structure in laser ablation of silicon. *PHYSICAL REVIEW B*, 73(7), FEB 2006.

[11] David Nicolas. *Étude d'agrégats d'oxydes de terres rares*. PhD thesis, Université Claude Bernard - Lyon 1 , Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures, 2007.

[12] Bruno Mercier. *Propriétes de luminescence et effets de confinement dans Gd2O3 :Eu3+ : Etudes de Nanocristaux issus de différentes voies de synthèse*. PhD thesis, Juillet 2005.

[13] G. Ledoux, Y. Leconte, D. Amans, C. Dujardin, L. Combemale, N. Herlin-Boime, and C. Reynaud. Host size effects on optical properties of Y2O3 : Eu3+ and Gd2O3 : Eu3+ nanoparticles synthesized by laser pyrolysis. In Lojkowski, W and Blizzard, JR and Narkiewicz, U and Fidelus, JD, editor, *Doped Nanopowders : Synthesis, Characterisation Applications*, volume 128 of *SOLID STATE PHENOMENA*, pages 157–163, LAUBLSRUTISTR 24, CH-8717 STAFA-ZURICH, SWITZERLAND, 2007. European Mat Res Soc, TRANS TECH PUBLICATIONS LTD. Symposium on Doped Nanopowders held at the 2006 Fall E-MRS Meeting, Warsaw Univ Technol, Warsaw, POLAND, SEP 04-08, 2006.

[14] YC Kang, HD Park, and SB Park. The effect of metal chloride fluxes on the properties of phosphor particles in spray pyrolysis. *JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS PART 2-LETTERS*, 39(12B) :L1305–L1307, DEC 15 2000.

[15] Nathalie Herlin-Boime, Martine Mayne-L'Hermite, and C. Reynaud. Advances in the laser pyrolysis synthesis of nanoparticles. *ANNALES DE CHIMIE-SCIENCE DES MATERIAUX*, 31(3) :295–315, MAY-JUN 2006.

[16] Y Leconte, H Maskrot, N Herlin-Boime, D Porterat, C Reynaud, S Gierlotka, A Swiderska-Sroda, and J Vicens. TiC nanocrystal formation from carburization of laser-grown Ti/O/C nanopowders for nanostructured ceramics. *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B*, 110(1) :158–163, JAN 12 2006.

[17] N Herlin-Boime, J Vicens, C Dufour, F Tenegal, C Reynaud, and R Rizk. Flame temperature effect on the structure of SiC nanoparticles grown by laser pyrolysis. *JOURNAL OF NANOPARTICLE RESEARCH*, 6(1) :63–70, FEB 2004.

[18] C Louis, R Bazzi, MA Flores, W Zheng, K Lebbou, O Tillement, B Mercier, C Dujardin, and P Perriat. Synthesis and characterization of Gd2O3 : Eu3+ phosphor nanoparticles by a sol-lyophilization technique. *JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY*, 173(2) :335–341, JUL 2003.

[19] F Fievet, JP Lagier, B Blin, B Beaudoin, and M Figlarz. Homogeneous and heterogeneous nucleations in the polyol process for the preparation of micron and sub-micron size metal particles. *SOLID STATE IONICS*, 32-3(Part 1) :198–205, FEB-MAR 1989.

[20] C Feldmann and J Merikhi. Synthesis and characterization of rod-like Y2O3 and Y2O3 : Eu3+. *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE*, 38(8) :1731–1735, APR 15 2003.

[21] HO Jungk and C Feldmann. Nonagglomerated, submicron alpha-Fe2O3 particles : Preparation and application. *JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH*, 15(10) :2244–2248, OCT 2000.

[22] C Feldmann. Polyol mediated synthesis of oxide particle suspensions and their application. *SCRIPTA MATERIALIA*, 44(8-9) :2193–2196, MAY 18 2001. 5th International Conference on Nanostructured Materials (NANO 2000), SENDAI, JAPAN, AUG 20-25, 2000.

[23] HO Jungk and C Feldmann. Polyol mediated synthesis of sub-micrometer Bi2O3 particles. *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE*, 36(2) :297–299, JAN 2001.

[24] J Merikhi, HO Jungk, and C Feldmann. Sub-micrometer CoAl2O4 pigment particles - synthesis and preparation of coatings. *JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY*, 10(6) :1311–1314, 2000.

[25] C Feldmann and HO Jungk. Polyol-mediated preparation of nanoscale oxide particles. *ANGEWANDTE CHEMIE-INTERNATIONAL EDITION*, 40(2) :359–362, 2001.

[26] C Feldmann. Polyol-mediated synthesis of nanoscale functional materials. *ADVANCED FUNCTIONAL MATERIALS*, 13(2) :101–107, FEB 2003.

[27] Buong Woei Chieng and Yuet Ying Loo. Synthesis of ZnO nanoparticles by modified polyol method. *MATERIALS LETTERS*, 73 :78–82, APR 15 2012.

[28] Rana Bazzi. *Nanoparticules luminescentes d'oxydes de terres rares : Synthèse et caractérisation de colloïdes ultrafins de sesquioxydes d'yttrium et de gadolinium dopés (Eu, Tb, Nd)*. PhD thesis, Décembre 2004.

[29] TH Maiman. STIMULATED OPTICAL RADIATION IN RUBY. *NATURE*, 187(4736) :493–494, 1960.

[30] HM Smith and AF Turner. vacuum deposited thin films using a rugy laser. *APPLIED OPTICS*, 4(1) :147–&, 1965.

[31] A Fojtik and A Henglein. Laser ablation of films and suspended particles in a solvent - formation of cluster and colloid solutions. *BERICHTE DER BUNSENGESELLSCHAFT-PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS*, 97(2) :252–254, FEB 1993.

[32] PV Kamat, M Flumiani, and GV Hartland. Picosecond dynamics of silver nanoclusters. Photoejection of electrons and fragmentation. *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B*, 102(17) :3123–3128, APR 23 1998.

[33] S. Besner, A. V. Kabashin, and M. Meunier. Fragmentation of colloidal nanoparticles by femtosecond laser-induced supercontinuum generation. *APPLIED PHYSICS LETTERS*, 89(23), DEC 4 2006.

[34] S Inasawa, M Sugiyama, and Y Yamaguchi. Bimodal size distribution of gold nanoparticles under picosecond laser pulses. *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B*, 109(19) :9404–9410, MAY 19 2005.

[35] S. Besner, A. V. Kabashin, and M. Meunier. Two-step femtosecond laser ablation-based method for the synthesis of stable and ultra-pure gold nanoparticles in water. *APPLIED PHYSICS A-MATERIALS SCIENCE & PROCESSING*, 88(2) :269–272, AUG 2007.

[36] MS Yeh, YS Yang, YP Lee, HF Lee, YH Yeh, and CS Yeh. Formation and characteristics of Cu colloids from CuO powder by laser irradiation in 2-propanol. *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B*, 103(33) :6851–6857, AUG 19 1999.

[37] J Zhang, J Worley, S Denommee, C Kingston, ZJ Jakubek, Y Deslandes, M Post, B Simard, N Braidy, and GA Botton. Synthesis of metal alloy nanoparticles in solution by laser irradiation of a metal powder suspension. *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B*, 107(29) :6920–6923, JUL 24 2003.

[38] Mitsuo Kawasaki and Naoya Nishimura. 1064-nm laser fragmentation of thin Au and Ag flakes in acetone for highly productive pathway to stable metal nanoparticles. *APPLIED SURFACE SCIENCE*, 253(4) :2208–2216, DEC 15 2006.

[39] D. Amans, C. Malaterre, M. Diouf, C. Mancini, F. Chaput, G. Ledoux, G. Breton, Y. Guillin, C. Dujardin, K. Masenelli-Varlot, and P. Perriat. Synthesis of Oxide Nanoparticles by Pulsed Laser Ablation in Liquids Containing a Complexing Molecule : Impact on Size Distributions and Prepared Phases. *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C*, 115(12) :5131–5139, MAR 31 2011.

[40] AV Simakin, VV Voronov, GA Shafeev, R Brayner, and F Bozon-Verduraz. Nanodisks of Au and Ag produced by laser ablation in liquid environment. *CHEMICAL PHYSICS LETTERS*, 348(3-4) :182–186, NOV 9 2001.

[41] SI Dolgaev, AV Simakin, VV Voronov, GA Shafeev, and F Bozon-Verduraz. Nanoparticles produced by laser ablation of solids in liquid environment. *APPLIED SURFACE SCIENCE*, 186(1-4) :546–551, JAN 28 2002. Spring Meeting of the European-Materials-Research-Society, STRASBOURG, FRANCE, JUN 05-08, 2001.

[42] H Usui, Y Shimizu, T Sasaki, and N Koshizaki. Photoluminescence of ZnO nanoparticles prepared by laser ablation in different surfactant solutions. *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B*, 109(1) :120–124, JAN 13 2005.

[43] F Mafune, JY Kohno, Y Takeda, and T Kondow. Growth of gold clusters into nanoparticles in a solution following laser-induced fragmentation. *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B*, 106(34) :8555–8561, AUG 29 2002.

[44] JP Sylvestre, AV Kabashin, E Sacher, M Meunier, and JHT Luong. Stabilization and size control of gold nanoparticles during laser ablation in aqueous cyclodextrins. *JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY*, 126(23) :7176–7177, JUN 16 2004.

[45] Sebastien Besner, Andrei V. Kabashin, Francoise M. Winnik, and Michel Meunier. Synthesis of Size-Tunable Polymer-Protected Gold Nanoparticles by Femtosecond Laser-Based Ablation and Seed Growth. *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C*, 113(22) :9526–9531, JUN 4 2009.

[46] Stephan Barcikowski, Michael Hustedt, and Boris Chichkov. Nanocomposite manufacturing using ultrashort-pulsed laser ablation in solvents and monomers. *POLIMERY*, 53(9) :657–662, 2008.

[47] D.B Chrisey and G.K. Hubler. *Pulsed laser deposition of thin films*. 1ère edition edition, 1994.

[48] D. Bauerle. *Laser processing and chemistry*. 3éme edition edition, 2000.

[49] GW Yang, JB Wang, and QX Liu. Preparation of nano-crystalline diamonds using pulsed laser induced reactive quenching. *JOURNAL OF PHYSICS-CONDENSED MATTER*, 10(35) :7923–7927, SEP 7 1998.

[50] JB Wang and GW Yang. Phase transformation between diamond and graphite in preparation of diamonds by pulsed-laser induced liquid-solid interface reaction. *JOURNAL OF PHYSICS-CONDENSED MATTER*, 11(37) :7089–7094, SEP 20 1999.

[51] SRJ Pearce, SJ Henley, F Claeyssens, PW May, KR Hallam, JA Smith, and KN Rosser. Production of nanocrystalline diamond by laser ablation at the solid/liquid interface. *DIAMOND AND RELATED MATERIALS*, 13(4-8) :661–665, APR-AUG 2004. 14th European Conference on Diamond, Diamond-like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides and Silicon Carbide, Salzburg, AUSTRIA, SEP 08-12, 2003.

[52] JB Wang, QX Liu, and GW Yang. The preparation of cubic C3N4 by pulsed-laser inducing reaction on liquid-solid interface. *CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES-CHINESE*, 19(11) :1719–1720, NOV 1998.

[53] KV Anikin, NN Melnik, AV Simakin, GA Shafeev, VV Voronov, and AG Vitukhnovsky. Formation of ZnSe and US quantum dots via laser ablation in liquids. *CHEMICAL PHYSICS LETTERS*, 366(3-4) :357–360, DEC 10 2002.

[54] Xiu-Xiu Huang and Wen-Gong Zhang. Study on successively preparation of nano-TiO2 ethanol colloids by pulsed laser ablation and fluorescence property. *APPLIED SURFACE SCIENCE*, 254(11) :3403–3407, MAR 30 2008.

[55] N. V. Tarasenko, A. V. Butsen, and A. A. Nevar. Laser ablation of gadolinium targets in liquids for nanoparticle preparation. *APPLIED PHYSICS A-MATERIALS SCIENCE & PROCESSING*, 93(4) :837–841, DEC 2008.

[56] G. Ledoux, D. Amans, C. Dujardin, and K. Masenelli-Varlot. Facile and rapid synthesis of highly luminescent nanoparticles via pulsed laser ablation in liquid. *NANOTECHNOLOGY*, 20(44), NOV 4 2009.

[57] JB Wang, GW Yang, CY Zhang, XL Zhong, and ZHA Ren. Cubic-BN nanocrystals synthesis by pulsed laser induced liquid-solid interfacial reaction. *CHEMICAL PHYSICS LETTERS*, 367(1-2) :10–14, JAN 2 2003.

[58] Csaba Laszlo Sajti, Ramin Sattari, Boris N. Chichkov, and Stephan Barcikowski. Gram Scale Synthesis of Pure Ceramic Nanoparticles by Laser Ablation in Liquid. *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C*, 114(6) :2421–2427, FEB 18 2010.

[59] Cédric Régis Mancini. *Mise en place d'un microscope confocal achromatique*. PhD thesis, Université claude bernard - Lyon1, Laboratoire physico-chimie des matériaux luminescents, 2010.

[60] www.perkinelmer.com. Ft-ir spectroscopy attenuated total reflectance (atr).

[61] Markolf H. Niemz. *Laser-Tissue Interactions Fundamentals and Applications*. 2nd printing of the 3rd, enlarged edition (isbn 3-540-40553-4) edition, 2004-2007.

[62] David Amans, Anne-Claire Chenus, Gilles Ledoux, Christophe Dujardin, Cecile Reynaud, Olivier Sublemontier, Karine Masenelli-Varlot, and Olivier Guillois. Nanodiamond synthesis by pulsed laser ablation in liquids. *DIAMOND AND RELATED MATERIALS*, 18(2-3) :177–180, FEB-MAR 2009. 2nd International Conference on New Diamond and Nano Carbons, Taipei, TAIWAN, MAY 26-29, 2008.

[63] GW Yang and JB Wang. Carbon nitride nanocrystals having cubic structure using pulsed laser induced liquid-solid interfacial reaction. *APPLIED PHYSICS A-MATERIALS SCIENCE & PROCESSING*, 71(3) :343–344, SEP 2000.

[64] Tetsuo Sakka, Satoru Masai, Kazuhiro Fukami, and Yukio H. Ogata. Spectral profile of atomic emission lines and effects of pulse duration on laser ablation in liquid. *SPECTROCHIMICA ACTA PART B-ATOMIC SPECTROSCOPY*, 64(10) :981–985, OCT 2009. 5th International Conference on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, Berlin, GERMANY, SEP 22-26, 2008.

[65] Bhupesh Kumar, Dheerendra Yadav, and Raj K. Thareja. Growth dynamics of nanoparticles in laser produced plasma in liquid ambient. *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, 110(7), OCT 1 2011.

[66] G. W. Yang. Laser ablation in liquids : Applications in the synthesis of nanocrystals. *PROGRESS IN MATERIALS SCIENCE*, 52(4) :648–698, MAY 2007.

[67] R Fabbro, P Peyre, L Berthe, and X Scherpereel. Physics and applications of laser-shock processing. *JOURNAL OF LASER APPLICATIONS*, 10(6) :265–279, DEC 1998.

[68] R Fabbro, P Peyre, L Berthe, A Sollier, and E Bartnicki. Physics and applications of laser shock processing of materials. In Chen, X and Fujioka, T and Matsunawa, A, editor, *HIGH-POWER LASERS IN MANUFACTURING*, volume 3888

of *PROCEEDINGS OF THE SOCIETY OF PHOTO-OPTICAL INSTRUMENTATION ENGINEERS (SPIE)*, pages 155–164, 1000 20TH ST, PO BOX 10, BELLINGHAM, WA 98227-0010 USA, 2000. SPIE-INT SOC OPTICAL ENGINEERING. Conference on High-Power Lasers in Manufacturing, OSAKA, JAPAN, NOV 01-05, 1999.

[69] L Berthe, R Fabbro, P Peyre, L Tollier, and E Bartnicki. Shock waves from a water-confined laser-generated plasma. *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, 82(6) :2826–2832, SEP 15 1997.

[70] L Berthe, R Fabbro, P Peyre, and E Bartnicki. Experimental study of the transmission of breakdown plasma generated during laser shock processing. *EUROPEAN PHYSICAL JOURNAL-APPLIED PHYSICS*, 3(2) :215–218, AUG 1998.

[71] L Berthe, R Fabbro, P Peyre, and E Bartnicki. Wavelength dependent of laser shock-wave generation in the water-confinement regime. *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, 85(11) :7552–7555, JUN 1 1999.

[72] L Berthe, A Sollier, P Peyre, C Carboni, E Bartnicki, and R Fabbro. Physics of shock-wave generation hy laser-plasma in water confinement regime. In Phipps, CR, editor, *HIGH-POWER LASER ABLATION III*, volume 4065 of *PROCEEDINGS OF THE SOCIETY OF PHOTO-OPTICAL INSTRUMENTATION ENGINEERS (SPIE)*, pages 511–520, 1000 20TH ST, PO BOX 10, BELLINGHAM, WA 98227-0010 USA, 2000. SPIE-INT SOC OPTICAL ENGINEERING. Conference on High-Power Laser Ablation III, SANTA FE, NM, APR 24-28, 2000.

[73] L Berthe, A Sollier, P Peyre, R Fabbro, and E Bartnicki. The generation of laser shock waves in a water-confinement regime with 50 ns and 150 ns XeCl excimer laser pulses. *JOURNAL OF PHYSICS D-APPLIED PHYSICS*, 33(17) :2142–2145, SEP 7 2000.

[74] K Saito, K Takatani, T Sakka, and YH Ogata. Observation of the light emitting region produced by pulsed laser irradiation to a solid-liquid interface. *APPLIED SURFACE SCIENCE*, 197 :56–60, SEP 30 2002. 6th International Conferenc on Laser Ablation, TSUKUBA, JAPAN, OCT 01-05, 2001.

[75] K Saito, T Sakka, and YH Ogata. Rotational spectra and temperature evaluation of C-2 molecules produced by pulsed laser irradiation to a graphite-water interface. *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, 94(9) :5530–5536, NOV 1 2003.

[76] R Elghanian, JJ Storhoff, RC Mucic, RL Letsinger, and CA Mirkin. Selective colorimetric detection of polynucleotides based on the distance-dependent optical properties of gold nanoparticles. *SCIENCE*, 277(5329) :1078–1081, AUG 22 1997.

[77] SR Whaley, DS English, EL Hu, PF Barbara, and AM Belcher. Selection of peptides with semiconductor binding specificity for directed nanocrystal assembly. *NATURE*, 405(6787) :665–668, JUN 8 2000.

[78] Bruno Mercier, Christophe Dujardin, Gilles Ledoux, David Nicolas, Bruno Masenelli, and Patrice Melinon. Effect of the quantum confinement on the luminescent

properties of sesquioxydes. *JOURNAL OF LUMINESCENCE*, 122(SI) :756–758, JAN-APR 2007. International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter, Beijing, PEOPLES R CHINA, JUL 25-29, 2006.

[79] Matvei Zinkevich. Thermodynamics of rare earth sesquioxides. *PROGRESS IN MATERIALS SCIENCE*, 52(4) :597–647, MAY 2007.

[80] D. Nicolas, B. Masenelli, P. Melinon, E. Bernstein, C. Dujardin, G. Ledoux, and C. Esnouf. Structural transition in rare earth oxide clusters. *JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS*, 125(17), NOV 7 2006.

[81] G Baldinozzi, D Simeone, D Gosset, and M Dutheil. Neutron diffraction study of the size-induced tetragonal to monoclinic phase transition in zirconia nanocrystals. *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, 90(21), MAY 30 2003.

[82] C. Martinet, A. Pillonnet, J. Lancok, and C. Garapon. Optical, structural and fluorescence properties of nanocrystalline cubic or monoclinic Eu : Lu(2)O(3) films prepared by pulsed laser deposition. *JOURNAL OF LUMINESCENCE*, 126(2) :807–816, OCT 2007.

[83] B. Mercier, G. Ledoux, C. Dujardin, D. Nicolas, B. Masenelli, P. Melinon, and G. Bergeret. Quantum confinement effect on Gd2O3 clusters. *JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS*, 126(4), JAN 28 2007.

[84] G.Blasse and B. C. Grabmaier. *Luminescent Materials*. 1994.

[85] K OHNO and T ABE. Effect of baf2 on the synthesis of the single-phase cubic y3al5o12-tb. *JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY*, 133(3) :638–643, MAR 1986.

[86] SK Ruan, JG Zhou, AM Zhong, JF Duan, XB Yang, and MZ Su. Synthesis of Y3Al5O12 : Eu3+ phosphor by sol-gel method and its luminescence behavior. *JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS*, 275 :72–75, JUL 24 1998. 3rd International Conference on f Elements (ICFE-3), PARIS, FRANCE, SEP 14-18, 1997.

[87] JH Yum, SY Seo, S Lee, and YE Sung. Y3Al5O12 : Ce-0.05 phosphor coatings on gallium nitride for white light emitting diodes. *JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY*, 150(2) :H47–H52, FEB 2003.

[88] Ye Xinyu, Long Zhen, Yang Youming, Nie Huaping, Guo Yanwei, and Cai Yufa. Photoluminescence enhancement of YAG :Ce3+ phosphor prepared by co-precipitation-rheological phase method. *JOURNAL OF RARE EARTHS*, 30(1) :21–24, JAN 2012.

[89] YD Huh, YS Cho, and YR Do. The optical properties of (Y1-xGdx)(3-z)(Al1-yGay)(5)O-12 : Ce-z phosphors for white LED. *BULLETIN OF THE KOREAN CHEMICAL SOCIETY*, 23(10) :1435–1438, OCT 20 2002.

[90] I Matsubara, M Paranthaman, SW Allison, MR Cates, DL Beshears, and DE Holcomb. Preparation of Cr-doped Y3Al5O12 phosphors by heterogeneous precipitation methods and their luminescent properties. *MATERIALS RESEARCH BULLETIN*, 35(2) :217–224, JAN 15 2000.

[91] YC Kang, IW Lenggoro, SB Park, and K Okuyama. YAG : Ce phosphor particles prepared by ultrasonic spray pyrolysis. *MATERIALS RESEARCH BULLETIN*, 35(5) :789–798, MAR 15 2000.

[92] Agus Purwanto, Wei-Ning Wang, I. Wuled Lenggoro, and Kikuo Okuyama. Formation and luminescence enhancement of agglomerate-free YAG : Ce3+ submicrometer particles by flame-assisted spray pyrolysis. *JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY*, 154(3) :J91–J96, 2007.

[93] CC Chiang, MS Tsai, CS Hsiao, and MH Hon. Synthesis of YAG : Ce phosphor via different aluminum sources and precipitation processes. *JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS*, 416(1-2) :265–269, JUN 8 2006.

[94] Y Narukawa, S Saijou, Y Kawakami, S Fujita, T Mukai, and S Nakamura. Radiative and nonradiative recombination processes in ultraviolet light-emitting diode composed of an In0.02Ga0.98N active layer. *APPLIED PHYSICS LETTERS*, 74(4) :558–560, JAN 25 1999.

[95] Chuen-Shii Chou, Chun-Yu Wu, Chun-Hung Yeh, Ru-Yuan Yang, and Jin-Hsiang Chen. The optimum conditions for solid-state-prepared (Y3-xCex)Al5O12 phosphor using the Taguchi method. *ADVANCED POWDER TECHNOLOGY*, 23(1) :97–103, JAN 2012.

[96] O Milosevic, L Mancic, ME Rabanal, JM Torralba, BR Yang, and P Townsend. Structural and luminescence properties of Gd2O3 : Eu3+ and Y3Al5O12 : Ce3+ phosphor particles synthesized via aerosol. *JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY*, 152(9) :G707–G713, 2005.

[97] T Ludziejewski, M Moszynski, M Kapusta, D Wolski, W Klamra, and K Moszynska. Investigation of some scintillation properties of YAG :Ce crystals. *NUCLEAR INSTRUMENTS & METHODS IN PHYSICS RESEARCH SECTION A-ACCELERATORS SPECTROMETERS DETECTORS AND ASSOCIATED EQUIPMENT*, 398(2-3) :287–294, OCT 21 1997.

[98] A. Potdevin, G. Chadeyron, V. Briois, and R. Mahiou. Structural, morphological and scintillation properties of Ce3+-doped Y3Al5O12 powders and films elaborated by the sol-gel process. *MATERIALS CHEMISTRY AND PHYSICS*, 130(1-2) :500–506, OCT 17 2011.

[99] Yongjun Dong, Guoqing Zhou, Jun Xu, Guangjun Zhao, Fenglian Su, Liangbi Su, Guobin Zhang, Danhong Zhang, Hongjun Li, and JiLiang Si. Luminescence studies of Ce : YAG using vacuum ultraviolet synchrotron radiation. *MATERIALS RESEARCH BULLETIN*, 41(10) :1959–1963, OCT 12 2006.

[100] Arturas Katelnikovas, Pranciskus Vitta, Paulius Pobedinskas, Gintautas Tamulaitis, Arturas Zukauskas, Jens-Erik Jorgensen, and Aivaras Kareiva. Photoluminescence in sol-gel-derived YAG : Ce phosphors. *JOURNAL OF CRYSTAL GROWTH*, 304(2) :361–368, JUN 15 2007.

[101] JC Phillips. Ionicity of chemical bond in crystals. *REVIEWS OF MODERN PHYSICS*, 42(3) :317–&, 1970.

[102] F Mafune, J Kohno, Y Takeda, T Kondow, and H Sawabe. Formation and size control of sliver nanoparticles by laser ablation in aqueous solution. *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B*, 104(39) :9111–9117, OCT 5 2000.

[103] CB Hwang, YS Fu, YL Lu, SW Jang, PT Chou, CRC Wang, and SJ Yu. Synthesis, characterization, and highly efficient catalytic reactivity of suspended palladium nanoparticles. *JOURNAL OF CATALYSIS*, 195(2) :336–341, OCT 25 2000.

[104] T Tsuji, T Hamagami, T Kawamura, J Yamaki, and M Tsuji. Laser ablation of cobalt and cobalt oxides in liquids : influence of solvent on composition of prepared nanoparticles. *APPLIED SURFACE SCIENCE*, 243(1-4) :214–219, APR 30 2005.

[105] SI Dolgaev, AV Simakin, VV Voronov, GA Shafeev, and F Bozon-Verduraz. Nanoparticles produced by laser ablation of solids in liquid environment. *APPLIED SURFACE SCIENCE*, 186(1-4) :546–551, JAN 28 2002. Spring Meeting of the European-Materials-Research-Society, STRASBOURG, FRANCE, JUN 05-08, 2001.

[106] F Mafune, J Kohno, Y Takeda, T Kondow, and H Sawabe. Structure and stability of silver nanoparticles in aqueous solution produced by laser ablation. *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B*, 104(35) :8333–8337, SEP 7 2000.

[107] I Srnova, M Prochazka, B Vlckova, J Stepanek, and P Maly. Surface-enhanced Raman scattering-active systems prepared from Ag colloids laser-ablated in chemically-modified aqueous media. *LANGMUIR*, 14(16) :4666–4670, AUG 4 1998.

[108] M Prochazka, J Stepanek, B Vlckova, I Srnova, and P Maly. Laser ablation : Preparation of ''chemically pure" Ag colloids for surface-enhanced Raman scattering spectroscopy. *JOURNAL OF MOLECULAR STRUCTURE*, 410 :213–216, JUN 16 1997. XXIIIrd European Congress on Molecular Spectroscopy, BALATONFURED, HUNGARY, AUG 25-30, 1996.

[109] T Sasaki, C Liang, WT Nichols, Y Shimizu, and N Koshizaki. Fabrication of oxide base nanostructures using pulsed laser ablation in aqueous solutions. *APPLIED PHYSICS A-MATERIALS SCIENCE & PROCESSING*, 79(4-6) :1489–1492, SEP 2004.

[110] CC Huang, CS Yeh, and CJ Ho. Laser ablation synthesis of spindle-like gallium oxide hydroxide nanoparticles with the presence of cationic cetyltrimethylammonium bromide. *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B*, 108(16) :4940–4945, APR 22 2004.

[111] YH Chen and CS Yeh. Laser ablation method : use of surfactants to form the dispersed Ag nanoparticles. *COLLOIDS AND SURFACES A-PHYSICOCHEMICAL AND ENGINEERING ASPECTS*, 197(1-3) :133–139, FEB 4 2002.

[112] Fang He, Wang Shun-Li, Li Li-Qun, Li Pei-Gang, Liu Ai-Ping, and Tang Wei-Hua. Synthesis and photoluminescence of ZnO and Zn/ZnO nanoparticles prepared by liquid-phase pulsed laser ablation. *ACTA PHYSICA SINICA*, 60(9), SEP 2011.

[113] K. Nakamoto. *Infrared and raman spectra of inorganic and coordination compounds*. 1986.

[114] M Nara, H Torii, and M Tasumi. Correlation between the vibrational frequencies of the carboxylate group and the types of its coordination to a metal ion : An ab initio molecular orbital study. *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY*, 100(51) :19812–19817, DEC 19 1996.

[115] S. Besner, A. V. Kabashin, F. M. Winnik, and M. Meunier. Ultrafast laser based "green" synthesis of non-toxic nanoparticles in aqueous solutions. *APPLIED PHYSICS A-MATERIALS SCIENCE & PROCESSING*, 93(4) :955–959, DEC 2008.

[116] A Takami, H Kurita, and S Koda. Laser-induced size reduction of noble metal particles. *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B*, 103(8) :1226–1232, FEB 25 1999.

[117] N. V. Tarasenko and A. V. Butsen. Laser synthesis and modification of composite nanoparticles in liquids. *QUANTUM ELECTRONICS*, 40(11) :986–1003, 2010.

[118] Q. Zou, Y. G. Li, L. H. Zou, and M. Z. Wang. Characterization of structures and surface states of the nanodiamond synthesized by detonation. *MATERIALS CHARACTERIZATION*, 60(11) :1257–1262, NOV 2009.

[119] Vincent Pichot. Les nanodiamants élaborés par détonation : Leur synthèse et leur utilisation en pyrotechnie = detonation synthesis of nanodiamonds : use of these nanoparticles in pyrotechnics. *Société Chimique de France, Paris, FRANCE (1973) (Revue)*, (329) :8–13, 2009.

[120] S. I. Hosseini, B. Shokri, M. Abbasi Firouzjah, S. Kooshki, and M. Sharifian. Investigation of the properties of diamond-like carbon thin films deposited by single and dual-mode plasma enhanced chemical vapor deposition. *THIN SOLID FILMS*, 519(10) :3090–3094, MAR 1 2011.

[121] SC Eaton and MK Sunkara. Construction of a new C-H-O ternary diagram for diamond deposition from the vapor phase. *DIAMOND AND RELATED MATERIALS*, 9(7) :1320–1326, JUL 2000.

[122] L. Yang, P. W. May, L. Yin, J. A. Smith, and K. N. Rosser. Growth of diamond nanocrystals by pulsed laser ablation of graphite in liquid. *DIAMOND AND RELATED MATERIALS*, 16(4-7) :725–729, APR-JUL 2007. 17th European Conference on Diamond, Diamond-Like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides and Silicon Carbide, Estoril, PORTUGAL, SEP 03-08, 2006.

[123] Jing Sun, Sheng-Liang Hu, Xi-Wen Du, Yi-Wen Lei, and Lei Jiang. Ultrafine diamond synthesized by long-pulse-width laser. *APPLIED PHYSICS LETTERS*, 89(18), OCT 30 2006.

[124] R. Nuske, A. Jurgilaitis, H. Enquist, M. Harb, Y. Fang, U. Hakanson, and J. Larsson. Transforming graphite to nanoscale diamonds by a femtosecond laser pulse. *APPLIED PHYSICS LETTERS*, 100(4), JAN 23 2012.

[125] S Zhu, YF Lu, MH Hong, and XY Chen. Laser ablation of solid substrates in water and ambient air. *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, 89(4) :2400–2403, FEB 15 2001.

[126] Arnaud Arvengas, Kristina Davitt, and Frederic Caupin. Fiber optic probe hydrophone for the study of acoustic cavitation in water. *REVIEW OF SCIENTIFIC INSTRUMENTS*, 82(3), MAR 2011.

[127] C. Aragon and J. A. Aguilera. Characterization of laser induced plasmas by optical emission spectroscopy : A review of experiments and methods. *SPECTROCHIMICA ACTA PART B-ATOMIC SPECTROSCOPY*, 63(9) :893–916, SEP 2008.

[128] J Debrasguedon and N Liodec. Spectroscopie - de l'utilisation du faisceau issu d'un amplificateur a ondes lumineuses par émission induite de rayonnement (laser a rubis), comme source énergétique pour l'excitation des spectres d'émission des éléments. *COMPTES RENDUS HEBDOMADAIRES DES SEANCES DE L ACADEMIE DES SCIENCES*, 257(22) :3336–&, 1963.

[129] C. Aragon and J. A. Aguilera. Determination of the local electron number density in laser-induced plasmas by Stark-broadened profiles of spectral lines Comparative results from H-alpha, Fe I and Si II lines. *SPECTROCHIMICA ACTA PART B-ATOMIC SPECTROSCOPY*, 65(5) :395–400, MAY 2010.

[130] H. R. Griem. *Spectral Line Broadening by Plasmas*, volume 39. Academic Press, Inc., 1974.

[131] T Sakka, T Nakajima, and YH Ogata. Spatial population distribution of laser ablation species determined by self-reversed emission line profile. *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, 92(5) :2296–2303, SEP 1 2002.

[132] SS Harilal, CV Bindhu, RC Issac, VPN Nampoori, and CPG Vallabhan. Electron density and temperature measurements in a laser produced carbon plasma. *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, 82(5) :2140–2146, SEP 1 1997.

[133] H.R Griem. *Principles of Plasma Spectroscopy*. McGraw-Hill, 1964.

[134] Tetsuo Sakka, Satoru Masai, Kazuhiro Fukami, and Yukio H. Ogata. Spectral profile of atomic emission lines and effects of pulse duration on laser ablation in liquid. *SPECTROCHIMICA ACTA PART B-ATOMIC SPECTROSCOPY*, 64(10) :981–985, OCT 2009. 5th International Conference on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, Berlin, GERMANY, SEP 22-26, 2008.

[135] Tetsuo Sakka, Hisayuki Oguchi, and Yukio H. Ogata. Emission spectroscopy of ablation plumes in liquid for analytical purposes. In Hess, WP and Herman, PR and Bauerle, D and Koinuma, H, editor, *COLA'05 : 8th International Conference on Laser Ablation*, volume 59 of *JOURNAL OF PHYSICS CONFERENCE SERIES*, pages 559–562, DIRAC HOUSE, TEMPLE BACK, BRISTOL BS1 6BE, ENGLAND, 2007. IOP PUBLISHING LTD. 8th International Conference on Laser Ablation, Banff, CANADA, SEP 11-16, 2005.

[136] J. Hunaerts. Détermination de la température d'excitation et de l'abondance des molecules cn, ch, c2, nh et oh par l'analyse du spectre de fraunhofer. *Annales d'Astrophysique*, 10 :237, 1947.

[137] JG Phillips. An extension of the swan system of the C2 molecule. *ASTROPHYSICAL JOURNAL*, 108(3) :434–&, 1948.

[138] Olivier Thizy Jean Pierre Masviel. Etude du spectre de la cométe c/2006 vz 13 (linear) (mission astroqueyras/cala juillet 2007).

[139] K. F. Al-Shboul, S. S. Harilal, A. Hassanein, and M. Polek. Dynamics of C-2 formation in laser-produced carbon plasma in helium environment. *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, 109(5), MAR 1 2011.

[140] T Sakka, S Iwanaga, YH Ogata, A Matsunawa, and T Takemoto. Laser ablation at solid-liquid interfaces : An approach from optical emission spectra. *JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS*, 112(19) :8645–8653, MAY 15 2000.

[141] Géraldine Bontemps Faure. *Spectroscopie moléculaire : calcul de spectres, mesures des températures de rotation et de vibration*. PhD thesis, Université Blaise Pascal (U.F.R de Recherche Scientifique et Technique), Décembre 1997.

[142] K.P. Huber. *Molecular spectra and molecular structure,IV. constants of diatomic molecules*. 1979.

[143] Prazeres Lino Da Silva Mario Antonio. *Simulation des proriétés radiatives du plasma entourant un véhicule traversant une atmosphère planétaire à vitesse hypersonique*. PhD thesis, Université d'Orléans, Decembre 2004.

[144] CVV Prasad and PF Bernath. Fourier-transform spectroscopy of the swan (d(3)pi(g)-a(3)pi(u)) system of the jet-cooled c2 molecule. *ASTROPHYSICAL JOURNAL*, 426(2, Part 1) :812–821, MAY 10 1994.

[145] JG Phillips. Perturbations in swan system of C2 molecule. *JOURNAL OF MOLECULAR SPECTROSCOPY*, 28(2) :233–&, 1968.

[146] Handbook. *Handbook of chemistry and physics*. David R. Lide, edition chief, 77th edition edition, 1996-1997.

[147] I. Kovacs. *Rotational structure in the spectra of diatomic molecules*. 1969.

[148] DM Cooper and RW Nicholls. Transition-probability data for 7 band systems of C2. *SPECTROSCOPY LETTERS*, 9(3) :139–155, 1976.

[149] T Sakka, K Saito, and YH Ogata. Emission spectra of the species ablated from a solid target submerged in liquid : vibrational temperature of C-2 molecules in water-confined geometry. *APPLIED SURFACE SCIENCE*, 197 :246–250, SEP 30 2002. 6th International Conferenc on Laser Ablation, TSUKUBA, JAPAN, OCT 01-05, 2001.

[150] Igor B. Gornushkin and Ulrich Panne. Radiative models of laser-induced plasma and pump-probe diagnostics relevant to laser-induced breakdown spectroscopy. *SPECTROCHIMICA ACTA PART B-ATOMIC SPECTROSCOPY*, 65(5) :345–359, MAY 2010.

[151] Mickael Marchand, Catherine Journet, Dominique Guillot, Jean-Michel Benoit, Boris I. Yakobson, and Stephen T. Purcell. Growing a Carbon Nanotube Atom by Atom : "And Yet It Does Turn". *NANO LETTERS*, 9(8) :2961–2966, AUG 2009.

[152] JR Rabeau, P John, JIB Wilson, and Y Fan. The role of C-2 in nanocrystalline diamond growth. *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, 96(11) :6724–6732, DEC 1 2004.

[153] JM McHale, A Auroux, AJ Perrotta, and A Navrotsky. Surface energies and thermodynamic phase stability in nanocrystalline aluminas. *SCIENCE*, 277(5327) :788–791, AUG 8 1997.

[154] A Pillonnet, C Garapon, C Champeaux, C Bovier, H Jaffrezic, and J Mugnier. Fluorescence of Cr3+ doped alumina optical waveguides prepared by pulsed laser deposition and sol-gel method. *JOURNAL OF LUMINESCENCE*, 87-9 :1087–1089, MAY 2000. International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter, OSAKA, JAPAN, AUG 23-27, 1999.

[155] HK Mao, J Xu, and PM Bell. Calibration of the ruby pressure gauge to 800-kbar under quasi-hydrostatic conditions. *JOURNAL OF GEOPHYSICAL RESEARCH-SOLID EARTH AND PLANETS*, 91(B5) :4673–4676, APR 10 1986.

[156] D. Tainoff, B. Masenelli, O. Boisron, G. Guiraud, and P. Melinon. Crystallinity, stoichiometry, and luminescence of high quality ZnO nanoclusters. *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C*, 112(33) :12623–12627, AUG 21 2008.

[157] G Guerrero, PH Mutin, and A Vioux. Anchoring of phosphonate and phosphinate coupling molecules on titania particles. *CHEMISTRY OF MATERIALS*, 13(11) :4367–4373, NOV 2001.

[158] Florence Brodard-Severac, Gilles Guerrero, Jocelyne Maquet, Pierre Florian, Christel Gervais, and P. Hubert Mutin. High-Field O-17 MAS NMR Investigation of Phosphonic Acid Monolayers on Titania. *CHEMISTRY OF MATERIALS*, 20(16) :5191–5196, AUG 26 2008.

[159] Yoann Lalatonne, Celine Paris, Jean Michel Serfaty, Pierre Weinmann, Marc Lecouvey, and Laurence Motte. Bis-phosphonates - ultra small superparamagnetic iron oxide nanoparticles : a platform towards diagnosis and therapy. *CHEMICAL COMMUNICATIONS*, (22) :2553–2555, JUN 14 2008.

[160] KVPM Shafi, A Ulman, XZ Yan, NL Yang, C Estournes, H White, and M Rafailovich. Sonochemical synthesis of functionalized amorphous iron oxide nanoparticles. *LANGMUIR*, 17(16) :5093–5097, AUG 7 2001.

[161] I Maege, E Jaehne, A Henke, HJP Adler, C Bram, C Jung, and M Stratmann. Self-assembling adhesion promoters for corrosion resistant metal polymer interfaces. *PROGRESS IN ORGANIC COATINGS*, 34(1-4) :1–12, MAY-AUG 1998. 23rd International Conference in Organic Coatings : Waterborne, High Solids and Powdered Coatings, ATHENS, GREECE, JUL 07-11, 1997.

[162] W Gao, L Dickinson, C Grozinger, FG Morin, and L Reven. Self-assembled monolayers of alkylphosphonic acids on metal oxides. *LANGMUIR*, 12(26) :6429–6435, DEC 25 1996.

[163] Jakob Svehla, Silvia Pabisch, Bernhard Feichtenschlager, Dietmar Holzmann, Herwig Peterlik, and Guido Kickelbick. Polyester Preparation in the Presence of Pristine and Phosphonic-Acid-Modified Zirconia Nanopowders. *MACROMOLECULAR MATERIALS AND ENGINEERING*, 297(3) :219–227, MAR 2012.

[164] TA Lewington, MR Alexander, GE Thompson, and E McAlpine. Bodycote Prize Paper Characterisation of alkyl phosphonic acid monolayers self assembled on hydrated surface of aluminium. *SURFACE ENGINEERING*, 18(3) :228–232, JUN 2002.

[165] Regina Luschtinetz, Gotthard Seifert, Evelin Jaehne, and Hans-Juergen P. Adler. Infrared spectra of alkylphosphonic acid bound to aluminium surfaces. *MACROMOLECULAR SYMPOSIA*, 254 :248–253, 2007. 3rd International Symposium on Reactive Polymers in Inhomogeneous Systems, in Melts and at Interfaces, Dresden Univ Technol, Dresden, GERMANY, SEP 23-26, 2007.

[166] LC Thomas and RA Chittenden. Characteristic infrared absorption frequencies of organophosphorus compounds .1. The phosphoryl (P=O) group. *SPECTROCHIMICA ACTA*, 20(3) :467–487, 1964.

[167] RD Ramsier, PN Henriksen, and AN Gent. Adsorption of phosphorus-acids on alumina. *SURFACE SCIENCE*, 203(1-2) :72–88, SEP 1988.

[168] Peter Thissen, Markus Valtiner, and Guido Grundmeier. Stability of Phosphonic Acid Self-Assembled Monolayers on Amorphous and Single-Crystalline Aluminum Oxide Surfaces in Aqueous Solution. *LANGMUIR*, 26(1) :156–164, JAN 5 2010.

[169] LC Thomas and RA Chittenden. Characteristic infrared absorption frequencies of organophosphorus compounds .2. P-O-(X) bonds. *SPECTROCHIMICA ACTA*, 20(3) :489–502, 1964.

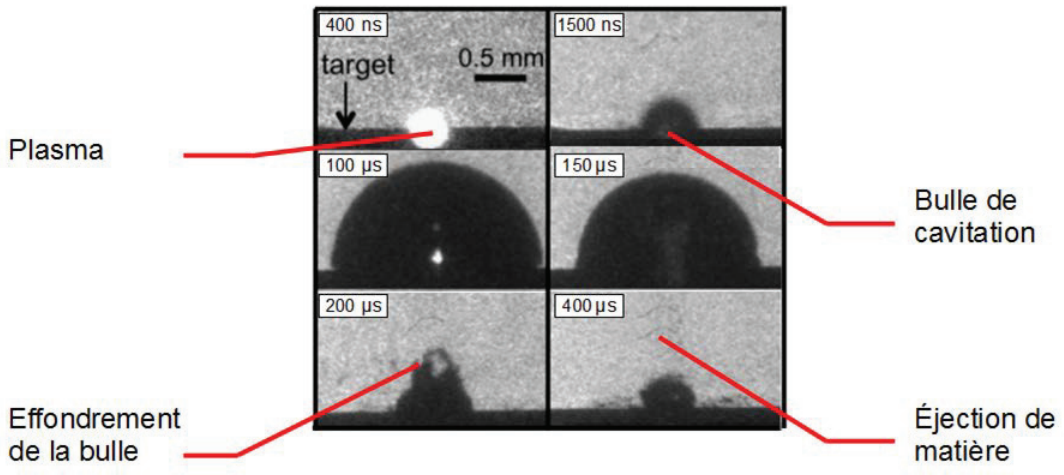

FIGURE 1.15 – *Étapes mises en jeu lors de l'ablation laser en liquide [64].*

Lorsque le faisceau laser atteint la cible immergée dans un liquide, un jet de particules est éjectée de la cible pour former un plasma sous forme de panache (pendant quelques centaines de ns après l'impulsion laser). Au bout de 1500 ns, le plasma disparait et laisse place à la formation d'une bulle de cavitation. Cette bulle va ensuite s'étendre en volume et en taille avant de s'effondrer vers 200μs. Cet effondrement conduit à la libération d'une quantité de matière dans la solution pour des éventuelles réactions chimiques avec les molécules présentes dans le liquide.
La présence du liquide entraine le confinement du plasma, et le pousse dans un état thermodynamique différent de celui d'un plasma induit par une ablation laser sous vide ou en milieu gazeux. Par la suite, les particules constituant le plasma vont évoluer et peuvent réagir dans le plasma, dans l'interface solide-liquide et éventuellement dans le liquide [65], [66]. En présence de ce liquide, une partie du plasma se dépose sur la surface de la cible de matériau pour l'obtention d'une cible revêtue et l'autre partie se disperse dans le liquide pour une seconde étape de croissance des particules [66].
Générée lors de l'expansion du plasma, l'onde de choc va conduire à une pression supplémentaire dans le plasma induit par laser. Ainsi, l'augmentation de la pression du plasma par l'onde de choc mène à une augmentation de température et densité du plasma. Des études ont été consacrées à la caractérisation de l'onde de choc. C'est ainsi que Fabbro dans ses travaux de développement des techniques de caractérisation de l'onde de choc a montré que cette dernière est créée lors de l'expansion du plasma induit par laser par le confinement du liquide. L'expansion du plasma se fait de façon adiabatique et avec une vitesse supersonique pour induire l'onde de choc [67], [68]. Il estime que la pression générée par un plasma en confinement liquide induit par un laser peut se mettre sous cette forme [69] :

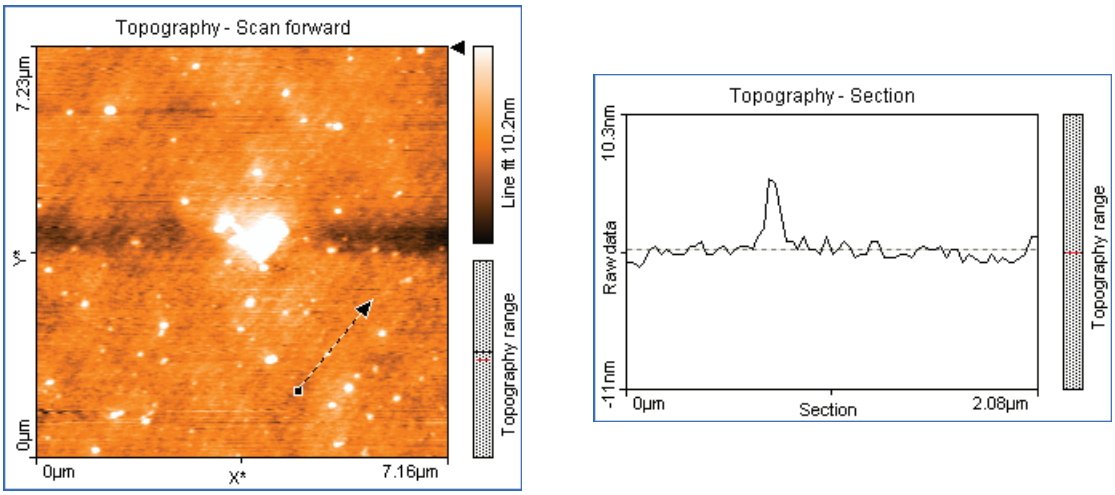

FIGURE 2.7 – *Topographie par AFM d'un substrat de silicium sur lequel ont été déposées des nanoparticules de Gd_2O_3 :Eu^{3+}(10%) synthétisées sous une puissance de 63 mJ/impulsion avec complexant par spincoating (à gauche), coupe sur une particule au niveau de l'image (à droite). La hauteur mesurée ici vaut $\sim$ 5 nm.*

Sur cette image, on peut voir des tâches blanches constituants les particules synthétisées par PLAL et dispersées sur le substrat de silicium de façon non uniforme. On observe en effet que les tailles et la distribution de taille des particules sont réparties de façon inhomogène. La coupe d'une zone de l'image faite sur une particule montre la synthèse et la présence de particules dont la taille est d'environ 5 nm.
Du fait de leur petite taille, la pression de Gibbs est assez importante pour générer des perturbations au sein de la particule. Celle-ci est décrite par la formule suivante :

$$\Delta P = 2\gamma/R$$

avec γ l'énergie de surface typiquement estimée à 2.25 N.m^{-1} pour les oxydes [11], R est le diamètre de la particule. Cette pression se définit comme une énergie de surface qui agit depuis la surface vers le cœur de la particule. Pour une taille de particule de 2.2 nm, nous obtenons une pression ΔP de l'ordre de 2 GPa, ce qui est tout de même non négligeable et capable de générer une perturbation de la maille cristalline de Gd_2O_3 : Eu^{3+}. Le désordre induit par la pression de Gibbs, les défauts de cristallisation et les sites de surface peut être caractérisée en faisant de la spectroscopie de luminescence de cette particule contenant les ions europiums.
La synthèse d'agrégats de Gd_2O_3 :Eu^{3+}(10%) par D. Nicolas [11] par la méthode LECBD décrit au chapitre 1, en partant de la même cible utilisée en PLAL, a montré l'existence d'une transition de phase en fonction de la taille des particules [80] avec un diamètre critique de 2,8 nm. Il a démontré aussi une augmentation de la raie d'émission à 615 nm typique d'une phase monoclinique avec la diminution de la taille, ce qui révèle la présence d'une transition de phase cubique vers monoclinique. De tels changements structuraux ont été observés dans les nanoparticules de ZrO [81], de Lu_2O_3 [82] et sont attribués généralement à la pression de Gibbs. Même s'il montre que pour des tailles de moins 2,8 nm,

la partie visible du spectre électromagnétique, il s'agit des radicaux tels que CN, C_3, CH, NH etc....
La spectroscopie des molécules C_2 a été beaucoup expérimentée dans des plasmas induits par laser et générés dans l'air [75], ou dans un environnement gazeux [139]. Dans ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés à l'étude d'une cible de carbone en PLAL pour l'obtention du diamant. Le carbone, dans le cas d'une étude des processus entrant en jeu dans le cas du PLAL, est un système particulièrement intéressant à plusieurs titres :
∗ plusieurs phases et plusieurs types de liaisons (sp^2 où sp^3) peuvent apparaître comme on peut le voir sur la figure 3.3 et celles-ci sont caractéristiques de conditions thermodynamiques ou chimiques différentes,
∗ les conditions d'obtentions de certaines phases sont extrêmes et sont potentiellement atteintes en PLAL, comme par exemple le cas du diamant. Le diagramme de phase du carbone présenté sur la figure 3.4 , montre que le diamant s'obtient avec une température T $\sim$ quelques 10^4 K, et une pression P $\sim$ quelques GPa.
∗ Comme le système est monoatomique on n'est pas confronté à des problèmes de stoechiométries,
∗ Il y a dans la littérature de très nombreuses données spectroscopiques ce qui permet d'effectuer assez simplement des modélisations du plasma.

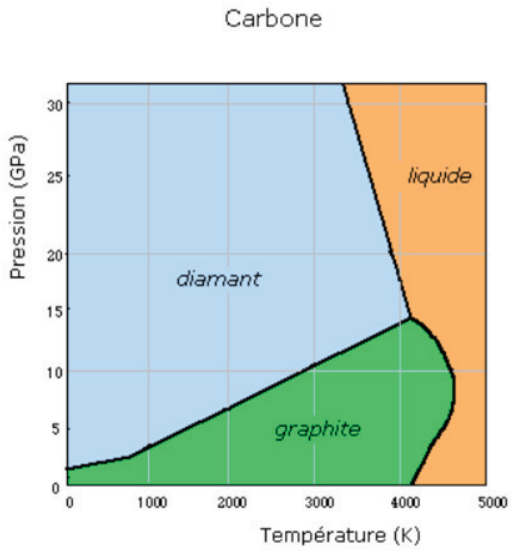

FIGURE 3.4 – *Diagramme de phase du carbone : conditions thermodynamiques d'obtention de la phase diamant [www.chm.ulaval.ca/].*

Ce n'est que récemment, vers les années 2000, qu'elle a été étudiée dans un milieu liquide, surtout avec les travaux de Sakka [140]. L'objectif premier de notre travail est d'accéder à la température du plasma à partir du spectre du radical C_2 , et cela nécessite de disposer d'un montage optique ayant une bonne résolution spectrale pour pouvoir sonder les pics d'émissions typiques de la molécule diatomique de carbone du système de Swan à

la position du croisement des branches P et R dépend aussi de la température de rotation. Dans ce second cas, nous avons systématiquement simulé les spectres mesurés pour obtenir les températures.

3.3 Montage Expérimental

Dans l'objectif de comprendre le processus de croissance des nanoparticules crées lors de l'ablation laser en liquide, j'ai développé au laboratoire un dispositif expérimental capable de sonder le plasma induit par le faisceau laser d'où le nom de spectroscopie optique d'émission du plasma (ou LIBS) pour être en mesure de savoir quelles sont les espèces atomiques, ioniques ou diatomiques.... formées au sein du plasma ainsi que les conditions thermodynamiques. Le dispositif de diagnostic du plasma représenté sur la figure (3.11) est constitué d'éléments optiques appropriés pour être en mesure de détecter des raies issues du plasma.

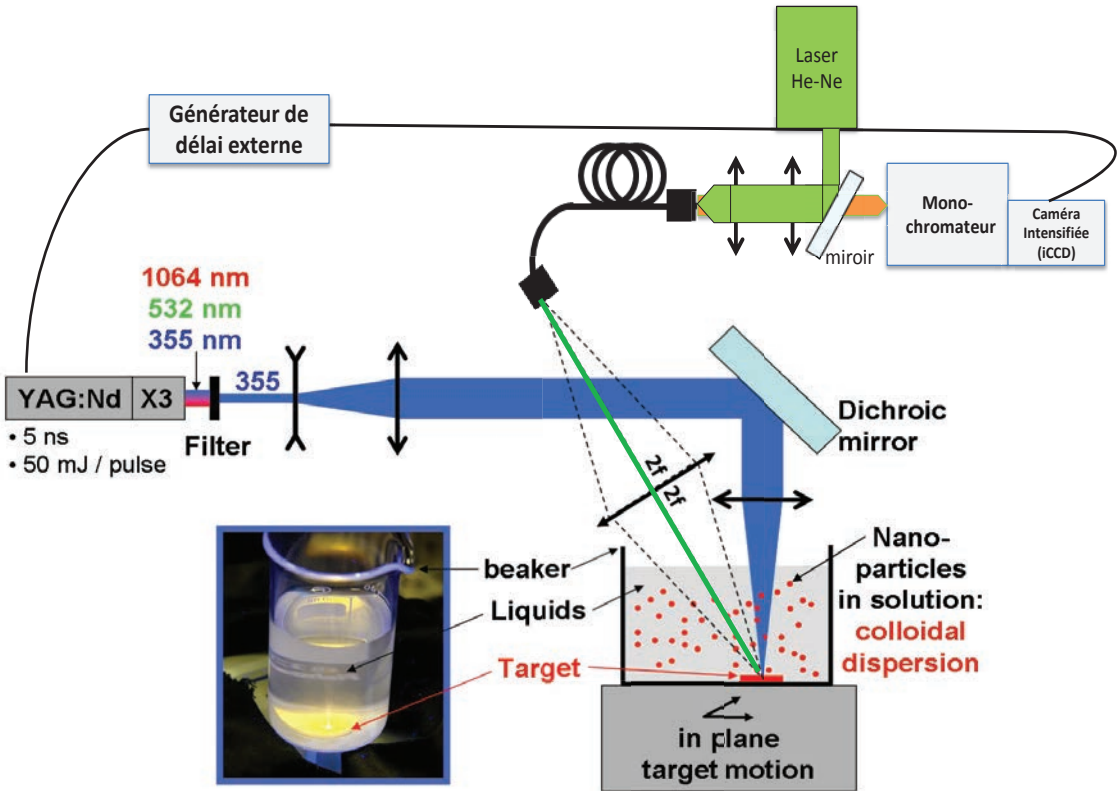

FIGURE 3.11 – *Montage expérimental de la spectroscopie optique du plasma induit en PLAL*

Le montage expérimental est celui montré dans la figure (1.14) sur lequel on ajoute un système optique permettant de pointer la zone d'interaction laser-cible. Celui-ci est com-

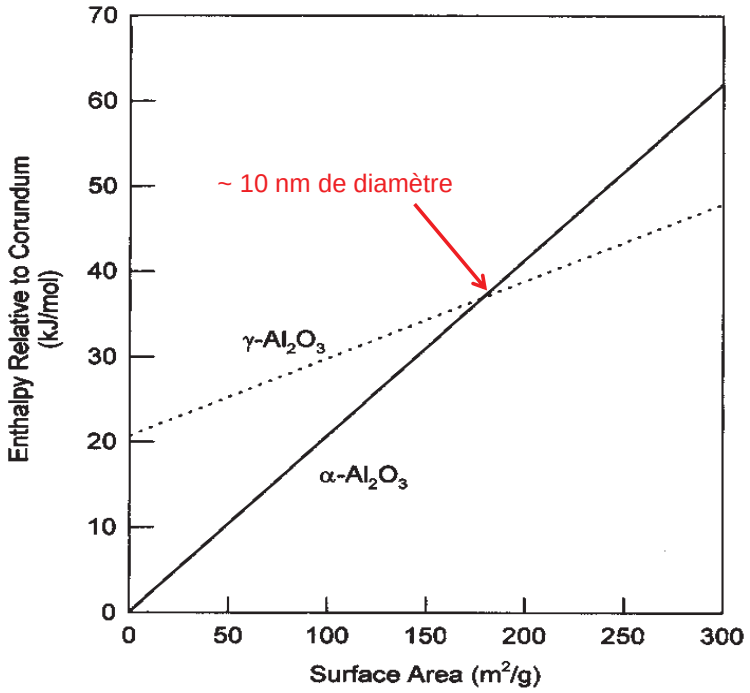

FIGURE 4.1 – *Dépendance de l'enthalpie des phases* α *et* γ *de l'alumine en fonction du rapport surface/volume [153].*

Du point de vue expérimental, des études par d'autres techniques de synthèse ont montrées la présence d'une autre phase cristallographique en particulier celle de la gamma de l'alumine [154]. Est-ce qu'un tel comportement est observé en PLAL, et est-on capable d'agir sur la phase obtenue avec les molécules complexantes ? Telles étaient les questions que nous nous posions au début de cette étude.
L'ion chrome Cr^{3+} dans la matrice d'alumine sous la phase α est connu en tant qu'émetteur de lumière. Cette luminescence, comportant deux raies fines remarquables à l'état massif, est utilisée comme sonde de pression. C'est une raison supplémentaire qui nous a poussé à choisir ce matériau. Pour étudier les propriétés de luminescence du rubis afin de remonter à la pression dite pression de Gibbs ressentie par les nanoparticules. L'autre raison de cette étude est orientée sur l'utilisation d'une molécule complexante pour comprendre son impact dans la croissance des particules d'alumine. Par ailleurs, une étude de spectroscopie optique du plasma généré a été faite dans le but de comprendre les espèces produites lors de l'ablation de la cible de rubis et également de montrer le rôle mené par la molécule complexante dans la croissance des particules.