



**HAL**  
open science

## Verres pour la Photostructuration

Clément Maurel

► **To cite this version:**

Clément Maurel. Verres pour la Photostructuration. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2009. Français. NNT: . tel-00438449

**HAL Id: tel-00438449**

**<https://theses.hal.science/tel-00438449>**

Submitted on 3 Dec 2009

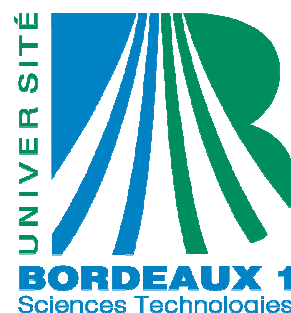
**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



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

N° d'ordre : 3774



# THÈSE

PRÉSENTÉE A

**L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1**

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par **Clément MAUREL**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

**Spécialité : Physico-Chimie de la Matière Condensée**

---

## VERRES POUR LA PHOTOSTRUCTURATION

---

Directeurs de thèse : Mr. Thierry CARDINAL  
Mr. Philippe VINATIER

Date de soutenance : 19 février 2009

Après avis de :

Mr. L. MONTAGNE

Professeur - UCCS, Lille

Rapporteur

Mme A. PRADEL

Directrice de Recherche - ICG, Montpellier

Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

Mr. T. CARDINAL

Chargé de Recherche - ICMCB, Bordeaux

Co-Directeur de thèse

Mr. C. DELMAS

Directeur de Recherche - ICMCB, Bordeaux

Président du Jury

Mr. V. RODRIGUEZ

Professeur - ISM, Bordeaux

Examineur

Mr. P. THOMAS

Directeur de Recherche - SPCTS Limoges

Examineur

Membres Invités :

Mr. L. CANIONI

Maître de Conférence - CPMOH, Bordeaux

Examineur

Mme E. FARGIN

Professeur - ICMCB, Bordeaux

Examineur

Mr. P. VINATIER

Maître de Conférence - ICMCB, Bordeaux

Co-Directeur de thèse



# SOMMAIRE

<u>Contexte</u>	1
<u>Chapitre 1 : INTRODUCTION GENERALE</u>	3
1-1 Approche historique des propriétés optiques d'un verre	5
<b>1.1.1 La transmission</b>	5
<b>1.1.2 L'indice de réfraction</b>	7
1-2 Introduction à l'optique non linéaire	9
<b>1.2.1 L'effet Kerr optique</b>	11
<b>1.2.2 La génération de troisième harmonique (GTH)</b>	15
<b>1.2.3 Absorption multi-photonique</b>	15
1-3 Lasers et photostructuration	16
<b>1.3.1 Présentation des mécanismes</b>	16
<b>1.3.2 Modifications d'un matériau vitreux</b>	18
1-4 Différents cas de photostructuration	18
<b>1.4.1 Photostructuration intrinsèque : Cas des oxysulfures de germanium</b>	19
<b>1.4.2 Photostructuration extrinsèque : Modifications de défauts ou d'impuretés ou dopants</b>	22
1-5 Conclusion	24
<u>Chapitre 2 : LES VERRES OXYSULFURES</u>	25
2.1 Généralités sur la synthèse de verres oxysulfures	26
2.2 Les couches minces oxysulfures du système $\text{GeO}_2 - \text{GeS}_2$	29
<b>2.2.1 Préparation des précurseurs oxysulfures</b>	29
<u>2.2.1.1 Traitement de sulfuration</u>	29
<u>2.2.1.2 Préparation des cibles de dépôt</u>	31
<b>2.2.2 La Pulvérisation Cathodique Radiofréquence</b>	32
<b>2.2.3 Caractérisations morphologiques et de composition chimiques des couches</b>	35
<u>2.2.3.1 Microscopie électronique à balayage</u>	35
<u>2.2.3.2 Vérification du caractère amorphe par spectroscopie Micro-Raman</u>	37
<u>2.2.3.3 Spectroscopie AUGER</u>	39
<b>2.2.4 Caractérisation structurale : Spectroscopie Micro-Raman</b>	44
<b>2.2.5 Spectroscopies Optiques des couches minces oxysulfures</b>	51
<u>2.2.5.1 Transmission des couches minces oxysulfures</u>	51
<u>2.2.5.2 Ellipsométrie sur couches minces oxysulfures</u>	54
<b>2.2.6 Photosensibilité des couches minces</b>	61

<u>2.2.6.1 Etude préliminaire de la photosensibilité du système GeO<sub>2</sub> – GeS<sub>2</sub></u>	61
<u>2.2.6.2 Création d'un réseau d'interférence sur les couches minces</u>	65
<b>2.2.7 Etude du vieillissement des couches minces</b>	69
<b>2.2.8 Conclusion sur le système GeO<sub>2</sub> – GeS<sub>2</sub></b>	75
2.3 Résultats préliminaires sur les couches minces du système GeGaOS:Eu	77
<b>2.3.1 Introduction du système vitreux</b>	77
<b>2.3.2 Premières caractérisations de GeGaOS:Eu</b>	78
<b>2.3.3 Conclusions sur le système GeGaOS:Eu</b>	80
2.4 Elaboration et caractérisation de verres oxysulfures massifs	81
<b>2.4.1 Introduction</b>	81
<b>2.4.2 Synthèse et caractérisation de verres du système Ge-Ga-As-O-S</b>	82
<u>2.4.2.1 Elaboration des verres massifs sulfures et oxysulfures</u>	82
<u>2.4.2.2 Mesures par spectroscopie dispersive d'énergie (EDS) de la composition chimique</u>	85
<u>2.4.2.3 Absorption des verres oxysulfures</u>	87
<u>2.4.2.4 Micro-Raman sur les verres oxysulfures massifs</u>	91
<u>2.4.2.5 Spectroscopie Infra-rouge sur les verres oxysulfures massifs</u>	96
<b>2.4.3 Conclusion sur les verres oxysulfures massifs</b>	102
2.5 Conclusions sur les verres oxysulfures	104
<u>Chapitre 3 : PHOTOSTRUCTURATION DE VERRES PHOSPHATES</u>	106
3-1 Synthèse et caractérisation des verres phosphates d'argent	108
<b>3.1.1 Synthèse et caractérisation des phosphates de zinc</b>	111
<b>3.1.2 Luminescence de l'ion Ag<sup>+</sup> dans les verres phosphates de zinc</b>	114
3-2 Etude de la réduction par illumination d'un verre phosphate d'argent	116
<b>3.2.1 Etude de l'illumination par rayonnement <math>\gamma</math></b>	116
<b>3.2.2 Etude de l'illumination par laser nanoseconde</b>	120
3-3 Etude de l'irradiation par laser femtoseconde des verres phosphates	123
<b>3.3.1 Introduction</b>	123
<b>3.3.2 Montage expérimental de l'irradiation femtoseconde</b>	124
<b>3.3.3 Résultats de l'irradiation des verres phosphates</b>	127
<u>3.3.3.2 Spectre de fluorescence et d'absorption</u>	130
<u>3.3.3.3 Microscopie électronique et profilométrie optique</u>	131
<u>3.3.3.4 Microscopie de troisième harmonique</u>	135
3-4 Conclusion sur l'irradiation des verres phosphates d'argent	137
<u>Conclusion Générale</u>	138

## Remerciements

Ce travail de thèse, effectué à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, a vu l'implication de nombreuses collaborations, et je tiens à remercier tous les acteurs de ce projet.

Je tiens tout d'abord à remercier Mr Claude Delmas, pour m'avoir accueilli au sein de l'ICMCB et pour présider mon jury de thèse. J'adresse également mes remerciements à Mme Annie Pradel, de l'Institut Charles Gerhardt de l'Université Montpellier 2, et Mr Lionel Montagne, de l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide de l'Université de Lille 1, pour avoir accepté de référer ce travail de thèse en tant que membre du jury.

Je voudrais exprimer mes plus grands remerciements à Thierry Cardinal, et Philippe Vinatier, pour m'avoir encadré à l'ICMCB pendant cette thèse. Ils m'ont montré un modèle de disponibilité, de bonne humeur, et ont su partager leurs grandes compétences ; j'ai appris davantage avec vous que je ne pourrais exprimer avec ces quelques lignes.

J'adresse également toute ma gratitude à Mme Kathleen Richardson et Mme Laeticia Petit, de Clemson University, pour m'avoir accueilli, et encadré, au COMSET pendant ma thèse. Vous m'avez également beaucoup enseigné, merci pour tout.

Je voudrais mentionner les différentes collaborations du projet. Un grand nombre de personnes m'ont aidé pendant ces trois ans, et j'aimerais pouvoir mentionner tout le monde.

Je tiens à adresser mes remerciements à Lionel Canioni au CPMOH, ainsi qu'à Arnaud et Matthieu, pour leur participation aux irradiations des verres, et leur formidable montage femtoseconde.

J'adresse mes plus grands remerciements à Vincent Rodriguez de l'ISM, ainsi qu'à Frédéric Adamietz, pour leur participation aux manips d'ellipsométrie, et pour les discussions passionnées sur la spectroscopie vibrationnelle. Toujours à l'ISM, je tiens à remercier Michel Couzi pour son aide et ses grandes compétences sur les manips de Micro-Raman. Je ne voudrais pas oublier Laurent Ducasse, et son équipe, pour tout le travail de modélisation des oxysulfures.

A l'ICMCB, j'aimerais beaucoup remercier l'ensemble des ITA, en particulier Michel Lahaye, pour son aide sur l'AUGER et la microsonde, Christine pour l'XPS, et Jean-Pierre Manaud du service couche mince. N'oublions pas non plus le personnel administratif, je pense en particulier à Carole, pour le casse-tête que je lui aurai causé avec mes départs en mission au dernier moment.

Last but not least, je voudrais remercier l'ensemble du groupe Optique pour l'accueil, l'ambiance, et les 4 années passées ensemble. Un grand merci aux permanents : Evelyne, Jean-Jacques, Alain, Véronique, Benoit, François et Gilles. Et bien sûr, les étudiants, en commençant par les anciens : Fred, Jean et Mohammed, et ceux qui m'auront survécu : Nico, Karell, Aurélien, Jessica, Kevin, Alex, Julien et Grigoris. Et un gros gros merci évidemment pour Marie, pour m'avoir accompagné, supporté aussi tout ce temps, et aidé à finir, merci pour tout.

Les besoins actuels des télécommunications motivent la recherche de matériaux originaux pour des applications de plus en plus ciblées en optique. L'avènement de la fibre optique couplée à des systèmes d'amplification de signaux pour conduire sur de longues distances en est un très bon exemple [1]. Le concept derrière cette technologie est la notion « d'optique intégrée », autrement dit la création de circuits optiques complexes. En marge de la fibre optique, des systèmes de commutations optiques, de stockage de données, ou encore de capteurs sont nécessaires. En amont de cette recherche de nouvelles technologies, ces exigences se traduisent par un besoin de contrôle et de maîtrise de plus en plus poussé des propriétés optiques des matériaux phares pour les télécommunications : les matériaux vitreux.

Deux réflexions issues de ce contexte sont à l'origine du projet de thèse. La première est **l'élaboration de nouveaux matériaux, à propriétés optiques intrinsèques variables**. La deuxième est **la modification contrôlée** de ces mêmes propriétés optiques, par irradiation lumineuse, dans le but de créer des systèmes optiques intégrés complexes tels que des guides d'ondes, des réseaux, etc... Ces deux objectifs principaux orientent les deux axes de recherche de la thèse. Le premier est l'élaboration de verres d'un système à anions mixtes : le système oxysulfure. Ce système permet d'une part de moduler les propriétés optiques des verres sulfures en les combinant avec des verres oxydes. D'autre part, la possibilité de renforcer les verres sulfures grâce à la stabilité chimique plus importante des verres oxydes sera un atout important. Le deuxième axe de recherche est la photostructuration de verres. Elle sera regardée dans les nouveaux verres oxysulfures développés, ainsi que dans des verres oxydes plus classiques : les phosphates d'argent. L'argent peut être appelé un « cas d'école » en ce qui concerne les phénomènes de photodiffusion ; la photographie argentique étant une application du comportement sous illumination de l'argent [2]. Un système vitreux tel que le phosphate d'argent constitue donc un modèle solide sur lequel étudier l'interaction laser/matériau vitreux.

Cette thèse effectuée à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (ICMCB), est nommée «Photostructuration de verres pour l'Optique». Elle a été conduite à l'aide d'un financement du Ministère de la Recherche (MNRT). Ses encadrants à l'ICMCB sont Thierry Cardinal, du groupe Matériaux pour l'Optique, et Philippe Vinatier, du groupe Energie: Matériaux pour Batteries. Elle s'inscrit dans le cadre d'une collaboration internationale (PICS Franco-américain 2004), qui implique plusieurs Universités en France dont Bordeaux et Rennes, ainsi qu'aux Etats-Unis, en particulier Clemson University



(Caroline du Sud) où un séjour de 8 mois a été effectué encadré par Kathleen Richardson et Laetitia Petit, et University of Central Florida (Floride).

Le manuscrit se divise en trois chapitres. Le premier présente des généralités sur les verres pour l'optique, ainsi qu'une bibliographie sur les verres du système oxysulfure et la photostructuration de matériaux vitreux. Le deuxième chapitre est axé sur les verres oxysulfures. **Il présente l'élaboration sous forme de couche mince et la photosensibilité de verres du système  $\text{GeO}_2\text{-GeS}_2$ . La synthèse de verres massifs du système  $\text{GeS}_2\text{-Ga}_2\text{S}_3\text{-As}_2\text{S}_3\text{-GeO}_2$  est également présentée.** Le dernier chapitre traite de la photostructuration de verres phosphates d'argent. La luminescence, qui assure le suivi du processus physico-chimique autour de l'ion  $\text{Ag}^+$  et de sa réduction, est présentée en premier. Dans une deuxième partie, l'irradiation de ces verres, et les structures photoinduites qui en résultent sont présentées. **Ces objets, de taille sub-microniques, sont la première étape de la réalisation de matériaux photoniques optiques composites.**

## CHAPITRE 1 : INTRODUCTION GENERALE

Historiquement vieux de plus de 5000 ans, le verre manufacturé présente pourtant encore des énigmes aujourd'hui (« L'obscur nature du verre » est mentionnée dans une édition spéciale du journal du CNRS à l'occasion du centenaire de la physique comme étant l'une des dix plus grandes énigmes de la physique de ce siècle [3]). Les propriétés de transmission de verres oxydes pour l'optique dans le visible et dans le proche infrarouge en font un matériau incontournable pour des applications industrielles, citons le vitrage, et la fabrication de lentilles, par exemple. Depuis les années 60, avec l'apparition des fibres optiques et des lasers, la science du verre pour l'optique et les technologies d'élaboration ont connu un essor considérable [4] comme le montre la figure 1-1, publiée récemment [5], et retraçant l'évolution de la transparence du verre au cours des âges suite aux progrès scientifiques et technologiques.

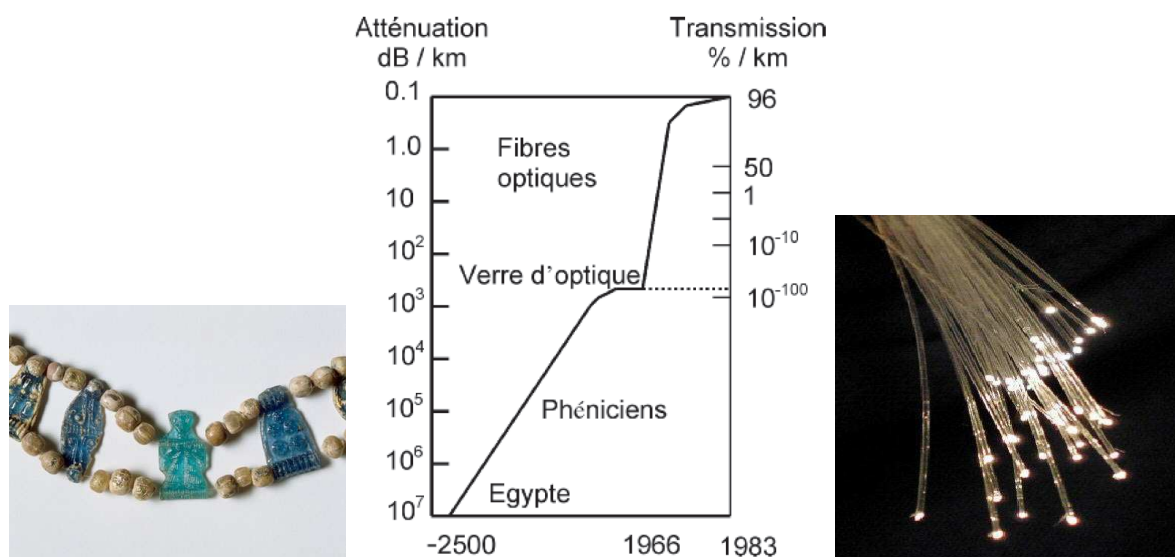


Figure 1-1 : A gauche: Collier en verre [6]. Au milieu: Evolution de la transmission du verre en fonction de différentes époque [5]. A droite: Fibres Optiques [7]

Les verres pour l'optique sont généralement classés en fonction de leur fenêtre de transmission et également en fonction de leur indice de réfraction. Ces deux paramètres définissent dans la plupart des cas le champ d'application.

## 1-1 Approche historique des propriétés optiques d'un verre

### **1.1.1 La transmission**

La transmission est l'aptitude d'un matériau à laisser passer la lumière. Elle est définie comme le rapport entre l'intensité de la lumière émergente et celle de la lumière incidente. On parle donc de coefficient de transmission, et on peut l'exprimer en pourcentage. La notion de fenêtre de transmission (ou domaine de transmission) fait référence aux variations de ce coefficient en fonction de l'énergie incidente du rayon lumineux, soit de sa longueur d'onde spectrale.

Lorsque l'on regarde l'évolution de la transmission d'un verre pour l'optique en fonction de la longueur d'onde spectrale du faisceau lumineux traversant le matériau (le graphique est appelé spectre de transmission), deux bornes apparaissent, qui délimitent ce domaine. Aux basses longueurs d'ondes, les photons sont absorbés par le matériau au cours des transitions électroniques entre bande de valence et de conduction. Aux hautes longueurs d'ondes, l'absorption de photons se fait par les vibrations inter-atomiques du matériau.

La figure 1-2 montre le spectre de transmission de différentes familles de verres. On distingue clairement les différents domaines précités. Trois familles de verres principales sont différenciables. Leur classement a été établi en fonction du type d'anion qui compose le matériau vitreux (oxyde, sulfure, séléniure, tellurure ou halogénure). Pour un cation équivalent, les propriétés de transmission du verre suivent en première approximation, la masse de ces anions lorsque l'on regarde le domaine des fortes longueurs d'onde, gouverné par les vibrations de phonons.

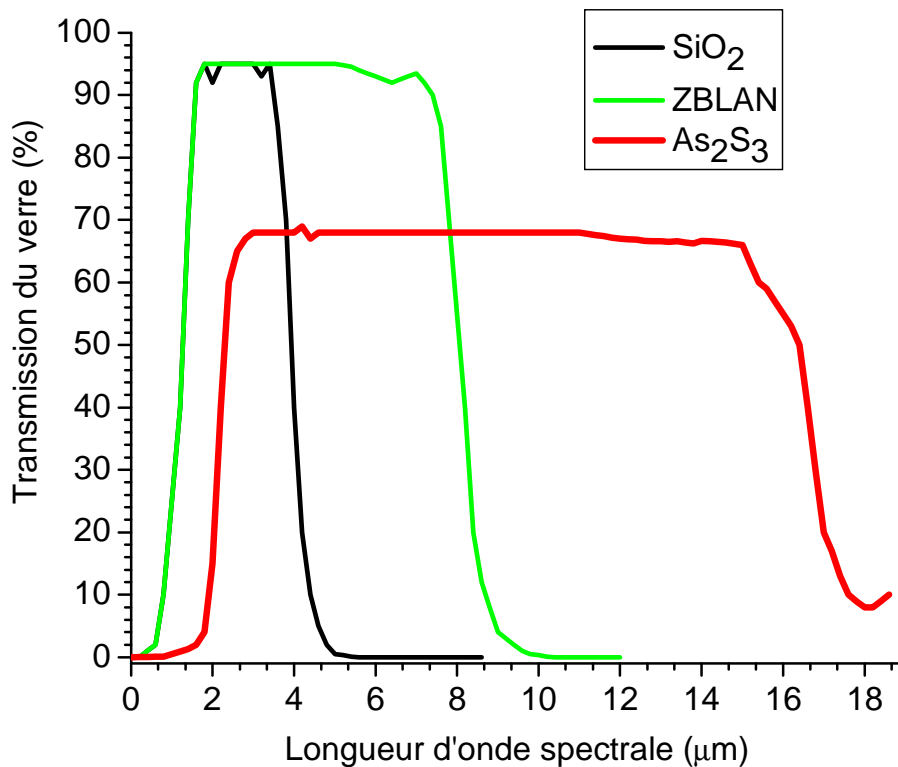


Fig 1-2 : Domaine de transmission de différentes familles de verres

Les verres oxydes sont les plus courants et historiquement les plus étudiés. Les modèles les plus répandus sur la capacité à vitrifier des matériaux ont été basés sur des oxydes [8]. Ces verres présentent en général des températures de transition vitreuse élevées par rapport aux verres sulfures et halogénures, ainsi que des domaines spectraux de transparence décalés vers l'Ultra Violet (par exemple, la silice SiO<sub>2</sub> présentée ci-dessus affiche une longueur d'onde de coupure  $\lambda_c$  inférieure à 170 nm correspondant à un gap optique de 9 eV).

Les verres sulfures, sélénieux ou tellurés forment la deuxième famille. Bien qu'avec l'oxygène, le soufre, le sélénium et le tellure soient des chalcogènes, l'appellation verres chalcogénures est souvent limitée aux sulfures, sélénieux et tellurés. Leur domaine de transmission en longueur d'onde est aussi plus large, décalé vers l'infrarouge, que les verres oxydes ; ces verres peuvent être transparents jusqu'à quelques dizaines de micromètres.

Le verre dénommé ZBLAN [9] sur la figure 1-2 appartient à la famille des verres halogénures. L'étendue et la position de leur domaine de transmission dépendent fortement des cations associés dans la composition chimique. Le verre ZBLAN, un fluorure du système

$\text{ZrF}_4 - \text{BaF}_2 - \text{LaF}_3 - \text{AlF}_3 - \text{NaF}$  est utilisé notamment dans le domaine des fibres optiques dopées terres rares pour l'amplification [10].

Il faut noter qu'étant donné que l'échelle en abscisse est exprimée en longueur d'onde, elle rétrécit artificiellement le domaine de transparence par rapport à une échelle en fréquence. En le convertissant en fréquence, le verre  $\text{SiO}_2$  possède un large domaine de transparence par rapport au verre  $\text{As}_2\text{S}_3$ , où les étendues des domaines de transparence sont respectivement de  $38000 \text{ cm}^{-1}$  et de  $17000 \text{ cm}^{-1}$ .

### 1.1.2 L'indice de réfraction

L'autre critère d'évaluation des verres pour l'optique est la valeur de l'indice de réfraction pour une mesure hors résonance (dans le domaine de transparence) et sa dispersion en fonction de la longueur d'onde. Des études très complètes ont été menées sur les verres oxydes cependant beaucoup de données existent également pour les autres types de verres.

La réfraction est caractérisée par l'indice  $n = c / v$ , où  $c$  est la vitesse de la lumière dans le vide, et  $v$  la vitesse de la lumière dans le matériau. Il dépend de la composition du verre et de la longueur d'onde  $\lambda$  de la lumière réfractée. Cet indice de réfraction résulte de la somme des polarisabilités microscopiques des constituants (incluant les ions et les liaisons chimiques entre les ions). La polarisabilité des matériaux suit globalement, de manière très schématique, la masse de leurs constituants dans la mesure où plus un ion est gros plus les électrons périphériques, plus écartés du noyau, sont sensibles au champ électrique extérieur appliqué. Par exemple, la polarisabilité des anions suit l'échelle suivante :  $\text{Te}^{2-} > \text{S}^{2-} > \text{O}^{2-} > \text{F}^-$  depuis le plus polarisable vers le moins polarisable.

Dans le cas où l'onde lumineuse est peu intense, la polarisation macroscopique  $P$  peut être considérée proportionnelle au champ  $E$  associé à l'onde lumineuse incidente, autrement dit, l'oscillation du nuage électronique des atomes du matériau excité garde un régime harmonique. La relation linéaire entre polarisation et champ s'écrit de manière simplifiée, elle représente le cas limite dans lequel on peut négliger les contributions anharmoniques :

$$P = \epsilon_0 \chi^{(1)} E$$

Avec  $\epsilon_0$  la permittivité diélectrique du vide,

P, la polarisation

$\chi^{(1)}$  la susceptibilité diélectrique linéaire

Dans un tel régime, toutes les différentes fréquences excitatrices arrivant sur un matériau sont « vues » séparément par celui-ci, et n'interagissent pas. La figure 1-3 schématise ce principe où le matériau apparaît comme une boîte sur laquelle arrivent deux ondes. Le cas linéaire s'illustre donc comme suivant :

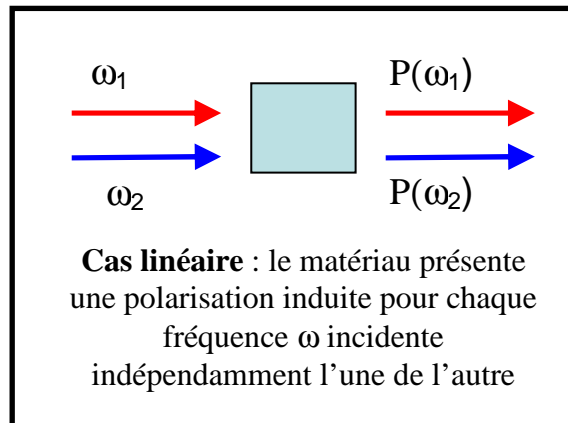


Fig 1-3 Cas linéaire du mélange à deux ondes

La relation qui relie l'indice de réfraction  $n_0$  à la susceptibilité  $\chi^{(1)}$  est la suivante :

$$n_0^2 = 1 + \chi^{(1)}$$

Pour un matériau transparent, une loi de Cauchy suffit pour modéliser la variation de  $n$  en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  dans la partie visible du spectre électromagnétique :

$$n_\lambda = A + B / (\lambda^2) \text{ ou } A \text{ et } B \text{ sont des constantes qui dépendent du matériau.}$$

Cette dispersion de l'indice de réfraction peut être également traduite par le nombre d'Abbe, ou constringence  $V$ . Celui-ci est calculé en fonction des indices de réfraction à différentes longueurs d'ondes correspondant à des raies spectrales de certains éléments :

$$V = \frac{n_D - 1}{n_F - n_C}$$

Où les indices sont :

$n_D$  mesuré à 589,2 nm (raie D du sodium)

$n_F$ , mesuré à 486,1 nm (raie F de l'hydrogène)

$n_C$ , mesuré à 656,3 nm (raie C de l'hydrogène)

La figure 1-4 présente les variations de la constringence  $V$  en fonction de la valeur de l'indice de réfraction pour les familles de verres mentionnées plus haut. On remarque que la valeur de la constringence diminue avec l'augmentation du poids des éléments constituant le verre et donc également avec la polarisabilité. On retrouve le classement en fonction de la polarisabilité des anions ( $Te^{2-} > S^{2-} > O^{2-} > F^-$ ) du plus polarisable vers le moins polarisable qui va de pair avec la diminution de l'indice de réfraction du verre.

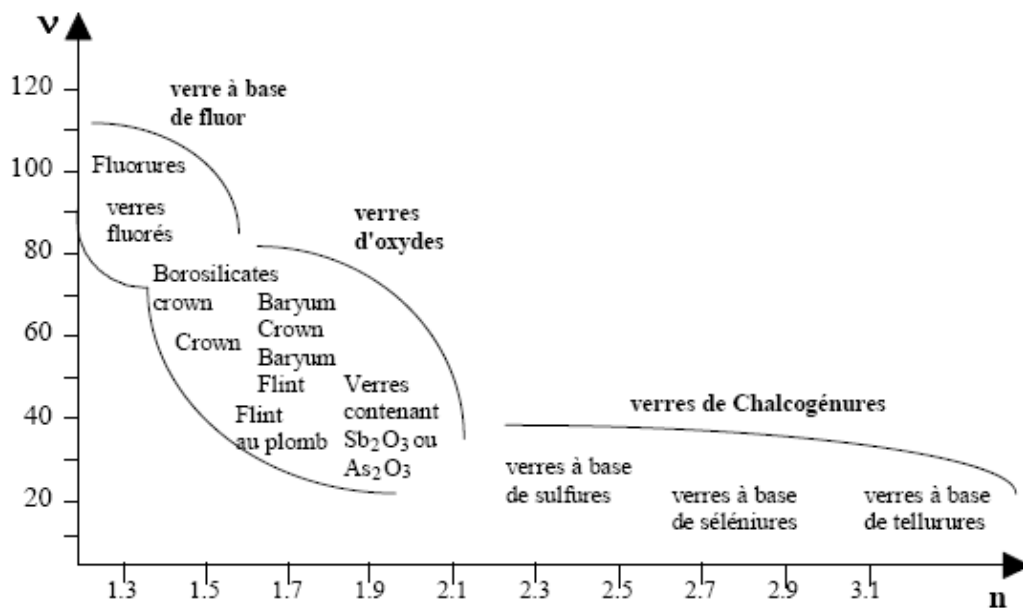


Fig 1-4 : Evolution de la constringence avec la valeur de l'indice

## 1-2 Introduction à l'optique non linéaire

Dans le cas d'une interaction rayonnement / matériau vitreux hors résonance, c'est à dire loin de toute probabilité de transition électronique, et lorsque l'intensité lumineuse devient importante, par exemple pour une excitation laser, alors la réponse optique du verre peut être plus complexe et l'approximation linéaire n'est plus suffisante.

L'un des cas de réponse spectaculaire d'un verre est la sommation de fréquence de deux sources excitatrices de longueur d'onde différentes, comme le montre la figure 1-5.



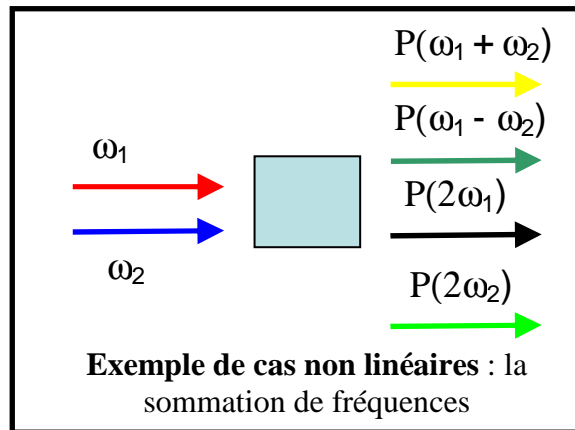


fig 1-5 : Mélange de plusieurs ondes excitatrices

Cette figure 1-5 rend compte de la richesse des phénomènes optiques non linéaires qui sont d'ailleurs à la base de la commercialisation de laser accordables en longueur d'onde.

Lorsque l'amplitude du champ électrique associé à l'onde lumineuse se rapproche de celle du champ électrique interne du matériau ( $\sim 10^{10}$  V.m<sup>-1</sup>), alors les oscillations des électrons ne peuvent plus être considérés comme harmoniques. Il peut apparaître différentes combinaisons des fréquences excitatrices permettant de dissiper l'énergie.

La polarisation macroscopique induite s'écrit comme un développement limité en fonction des différentes puissances du champ :

$$P = \epsilon_0 \{ \chi^{(1)} + \chi^{(2)}E + \chi^{(3)}EE \} E$$

Où les  $\chi^{(i)}$  sont les susceptibilités diélectriques d'ordre  $i$ . On retrouve le terme linéaire pour  $i=1$ , relié à la constante diélectrique du matériau, ou encore à son indice de réfraction dit linéaire  $n$  par la relation suivante :  $\chi^{(1)} = n_0^2 - 1$ .

Les termes  $\chi^{(2)}$  et  $\chi^{(3)}$  sont les termes non linéaires, ou anharmoniques. En l'absence de contraintes extérieures, pour un matériau isotrope comme le verre, le terme  $\chi^{(2)}$  est nul, par raison de symétrie. Donc le terme  $\chi^{(3)}$  (tenseur de rang quatre) est le premier terme non linéaire effectif dans un verre. Il traduit la capacité du matériau au « mélange de 4 ondes », soit la possibilité de combiner trois ondes excitatrices de différentes fréquences et différentes polarisations en une réponse de fréquence différente. La composante selon l'axe  $i$  de la polarisation non linéaire du 3<sup>ème</sup> ordre oscillant à la fréquence  $\omega_4$  pour une excitation aux fréquences  $\omega_1, \omega_2, \omega_3$  peut s'écrire de manière simplifiée :

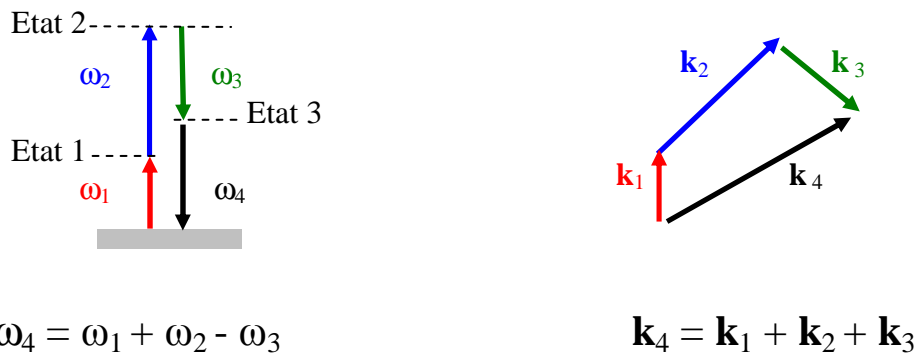
$$P_i(\omega_4) = \epsilon_0 \sum_{jkl} \chi_{ijkl}^{(3)}(-\omega_4; \omega_1, \omega_2, \omega_3) E_j(\omega_1) E_k(\omega_2) E_l(\omega_3)$$

$\chi_{ijkl}^{(3)}$  tenseur de rang quatre

$E_i(\omega_1)$  composante du champ électrique selon l'axe  $i$  de fréquence  $\omega_1$

$i, j, k, l$  représentant chacun une des trois directions de l'espace orthonormé.

Il faut préciser que les règles de conservation de l'énergie, et de conservation des moments sont respectées comme illustré sur la figure 1-6. On retrouve le bilan énergétique avec les combinaisons des fréquences  $\omega_i$  ainsi que le bilan vectoriel de la somme des  $k_i$  vecteurs d'ondes mis en jeu.



$$\omega_4 = \omega_1 + \omega_2 - \omega_3$$

$$\mathbf{k}_4 = \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3$$

Figure 1-6 : Illustration du mélange à 4 ondes

Dans le reste du chapitre on s'intéressera uniquement :

- A l'excitation par un seul laser polarisé linéairement de fréquence  $\omega$
- au terme  $\chi^{(3)}$  correspondant à la réponse non linéaire selon le même axe de polarisation que l'onde excitatrice polarisée linéairement.

Deux effets découlent de la susceptibilité non linéaire du 3<sup>ème</sup> ordre et sont des cas particuliers du mélange à quatre ondes.

### 1.2.1 L'effet Kerr optique

L'effet Kerr optique se traduit par une variation de l'indice de réfraction en fonction de l'intensité lumineuse qui s'exprime comme :

$$n = n_0 + n_2 \cdot I$$

avec  $n$  l'indice de réfraction,  $I$  l'intensité associée à l'onde lumineuse,  $n_2$  l'indice non linéaire et  $n_0$  l'indice linéaire.

On peut isoler quatre contributions à l'indice non linéaire ayant différentes origines : électrostrictive, nucléaire, électronique et thermique :

$$n_2 = n_2^{\text{électronique}} + n_2^{\text{nucléaire}} + n_2^{\text{électrostrictive}} + n_2^{\text{thermique}}$$

En général dans les verres inorganiques, seule la réponse électronique donne lieu à une variation rapide de l'indice (<100 femtosecondes). Il existe cependant des cas où une contribution vibrationnelle devient importante [11].

Nous traiterons ici le cas simplifié de la réponse électronique, observée à la même fréquence que le faisceau excitateur et polarisée linéairement selon la même direction. Le terme mis en jeu est  $\chi^{(3)}(-\omega; \omega, -\omega, \omega)$ . Il traduit la variation de l'indice de réfraction total avec l'intensité lumineuse. C'est le cas totalement dégénéré en fréquence. A partir de l'équation générale de la polarisabilité, la polarisation macroscopique s'écrit, de manière simplifiée :

$$P = \epsilon_0 \{ \chi^{(1)} + \chi^{(2)}E + \chi^{(3)}EE \} E$$

La composante  $\chi^{(2)}$  est nulle dans le cas des matériaux vitreux, pour raisons de symétrie. L'expression précédente devient :

$$P = \epsilon_0 \{ \chi^{(1)} + \chi^{(3)}EE \} E$$

On peut intégrer un terme d'indice non linéaire  $n^2$  dans cette équation simplifiée, qui dépend partiellement du terme  $\chi^{(3)}$ .

$$n^2 = 1 + \chi^{(1)} + \chi^{(3)}EE$$

On retrouve dans cette écriture le terme d'indice linéaire  $n_0^2 = 1 + \chi^{(1)}$ . En se servant de cet indice linéaire, on peut donc poser comme équation :

$$n^2 - n_0^2 = \chi^{(3)}EE$$

$$D'où (n - n_0)(n + n_0) = \chi^{(3)}EE$$

En posant  $\Delta n = n - n_0$  la variation d'indice selon l'axe de polarisation du faisceau excitateur, et en supposant  $\Delta n$  négligeable devant  $n_0$ , on peut approximer la relation précédente comme :

$$2 n_0 \cdot \Delta n = \chi^{(3)} EE$$

Or, comme il a été défini au début de ce paragraphe, la variation d'indice de réfraction en fonction de l'intensité lumineuse s'écrit :  $n = n_0 + n_2 I$ . Ce qui donne  $n - n_0 = n_2 I$

D'où :

$$n_2 I = \Delta n = \chi^{(3)} EE / 2n_0$$

L'expression de l'intensité lumineuse d'une onde s'écrivant par définition en fonction du carré du champ électrique  $E_0$  :

$$I = (\epsilon_0 \cdot c \cdot n_0 \cdot |E|^2) / 2$$

Avec  $c$  la vitesse de la lumière dans le vide. On en retire finalement une expression de l'indice non linéaire  $n_2$  en fonction du  $\chi^{(3)}$  et de l'indice linéaire :

$$n_2 = (\chi^{(3)} EE) / (2 \cdot \epsilon_0 \cdot n_0^2 \cdot c)$$

L'effet Kerr est un effet électro-optique, dans lequel la variation de l'indice de réfraction est proportionnelle au carré du champ (donc à l'intensité lumineuse). Il est à l'origine des phénomènes d'auto-focalisation et d'auto-modulation de la phase (élargissement spectral de l'impulsion lumineuse).

Dans le cadre de cette thèse, nous ne nous intéresserons qu'aux matériaux vitreux. La figure 1-7 présente le rapport des valeurs de  $n_2$  pour différentes familles de verres par rapport au  $n_2$  de la silice [12-16], pour des mesures d'indices réalisées à 1500 nm et à 800 nm.

Il faut noter que la famille des tellurites représente les dérivés de l'oxyde de tellure, ou l'ion  $Te^{4+}$  est un cation, et qui est à différencier de la famille des tellurures mentionnée dans l'introduction sur les familles de verres, dans lesquels le tellure a un comportement anionique.

D'une manière générale, lorsque l'on regarde l'évolution de l'indice non linéaire échelonné par rapport à celui de la silice, on retrouve une augmentation de la contribution non linéaire par effet Kerr avec la polarisabilité des verres, voire celle des anions ( $F^- < O^{2-} < S^{2-} < Se^{2-}$  du moins polarisable vers le plus polarisable).

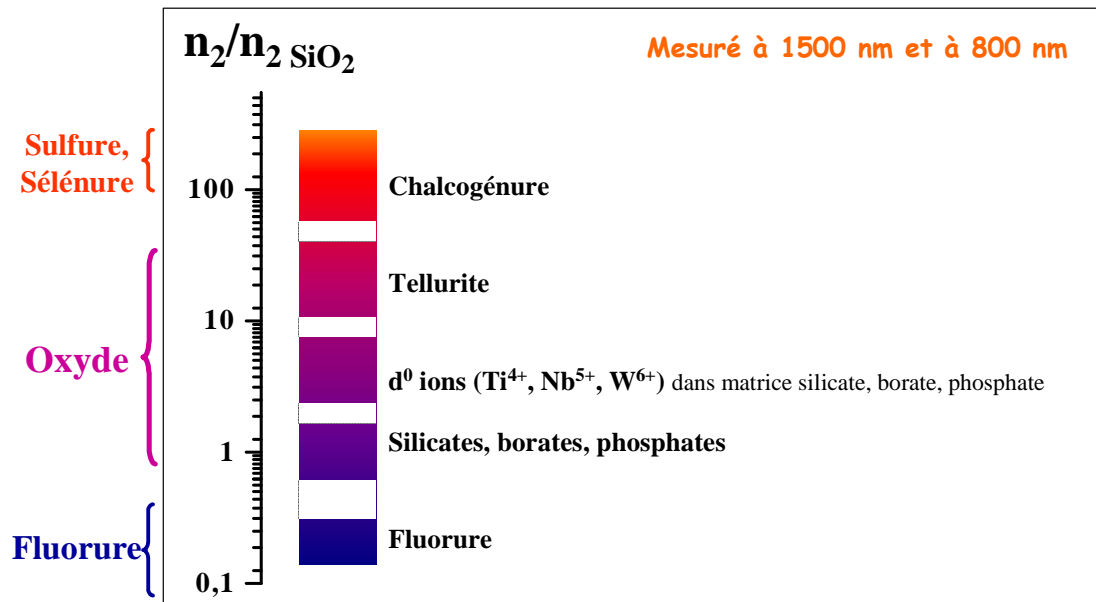


Fig. 1-7 : Echelle de non linéarité de type Kerr pour différents types de verre

On constate que les verres fluorés ne sont effectivement pas de très bons candidats pour des applications en optique non linéaire, bien que possédant des domaines de transparence extrêmement larges. Il faut noter que dans les verres chalcogénures, les séléniures présentent en général des indices non linéaires plus élevés que les sulfures. Cependant, les séléniures présentent des gaps électroniques qui empiètent dans le domaine de fréquence des télécommunications ( $\lambda = 1.5 \mu\text{m}$ ).

En ce qui concerne les oxydes, il faut retenir que l'introduction d'éléments modifiants la composition chimique comme les alcalino-terreux, ou certains métaux ( $Ti^{4+}$ ,  $Nb^{5+}$  par exemple) permet d'augmenter la valeur du  $n_2$  en modulant la polarisabilité du matériau. Ceci peut passer par la formation de liaisons avec un oxygène non pontant (dans le cas d'ajout d'alcalins), ou de résulter directement de la polarisation plus importante d'un cation comme le niobium par exemple dont les électrons de valences, mis en jeu lors de la liaison métal – oxygène sont plus distants du noyau, donc plus écrantés, et donc plus polarisables.

### 1.2.2 La génération de troisième harmonique (GTH)

La GTH résulte de la combinaison de trois ondes de fréquence  $\omega$  par le matériau pour donner une onde à  $3\omega$ . Ceci nécessite une excitation lumineuse intense, et le terme mis en jeu est alors  $\chi^{(3)}(-3\omega; \omega, \omega, \omega)$ , comme l'illustre le diagramme énergétique de la figure 1-8.

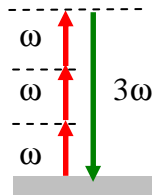


Figure 1-8 : Processus énergétique de GTH

A la différence de l'effet Kerr, le changement de fréquence entre l'onde lumineuse excitatrice et l'onde lumineuse émise permet d'isoler un signal de troisième harmonique, qui sert de caractérisation non linéaire du matériau.

### 1.2.3 Absorption multi-photonique

Dans les deux cas précédents (l'effet Kerr et la GTH), les fréquences ou combinaisons de fréquences ne correspondent pas à des niveaux énergétiques réels (états électroniques ou états vibrationnels). On parle de milieu transparent (hors résonance). Lorsque qu'au moins l'un de ces niveaux intermédiaires n'est plus virtuel, mais réel, on est donc en milieu absorbant (cas résonant), des effets électroniques spécifiques peuvent survenir comme l'absorption à deux photons, voire à plusieurs photons conduisant à une transition électronique. La figure 1-9 illustre ce principe par un diagramme énergétique.

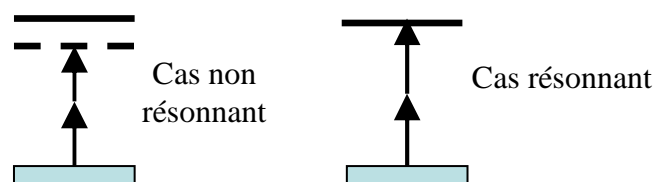


Fig 1-9 : Schéma énergétique de l'addition de deux photons pour le cas non résonnant (à gauche), et pour le cas résonnant (à droite)

Pour provoquer une telle absorption, il est nécessaire de focaliser spatialement un grand nombre de photons afin d'augmenter les probabilités d'absorption localement. Comme ceci peut être obtenu grâce à l'utilisation de sources lumineuses intenses, les lasers impulsionsnels, qui sont décrits plus loin dans ce chapitre, sont de bons moyens de générer ces absorptions.

De la même manière que l'indice, l'absorption peut s'écrire :

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha I + \alpha I^2$$

Une application très intéressante découle de cet effet non linéaire, c'est l'inscription 3D par laser. En effet, d'une part, la transition électronique engendrée par l'absorption peut modifier les propriétés (optiques) du matériau. D'autre part, la nécessité de focaliser spatialement le faisceau lumineux pour provoquer l'absorption à deux photons implique que le matériau reste transparent en dehors du point de focalisation. Ceci permet au final de contrôler les modifications d'un matériau engendrées par une irradiation dans les 3 dimensions de l'espace.

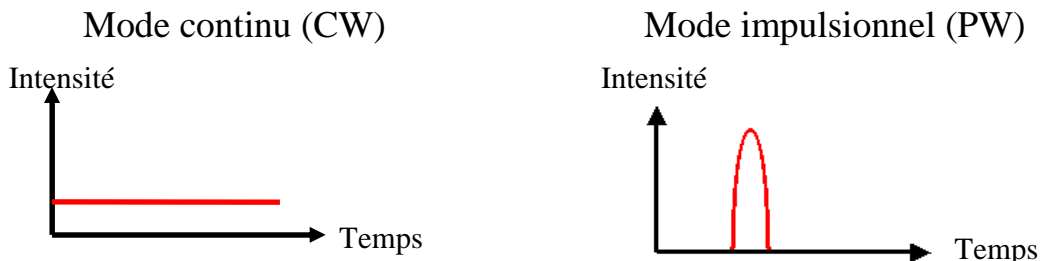
Pour parvenir à la génération d'effets non linéaires dans les verres, il est nécessaire d'utiliser des sources lumineuses possédant des intensités crêtes élevées. Les systèmes lasers sont d'excellents supports pour ces applications. Il est intéressant d'avoir un premier aperçu sur les lasers, et sur quelques mécanismes qui résultent de l'interaction laser / matériau, dans le cadre d'applications comme la photostructuration.

## 1-3 Lasers et photostructuration

### **1.3.1 Présentation des mécanismes**

Une source laser est capable de générer une onde électromagnétique monodirectionnelle cohérente. Lors d'une irradiation lumineuse, le paramètre le plus important est la puissance, qui est l'énergie moyenne délivrée par le laser au cours d'un temps  $t$ . Deux régimes différents de sources laser sont à distinguer, et se différencient par leur

puissance instantanée (figure 1-11) : le laser continu, qui délivre une puissance uniforme au cours du temps, et le laser impulsionnel, qui délivre une puissance instantanée élevée à un instant  $t$ . On peut qualifier ce dernier de laser possédant **une intensité crête élevée**.



*Figure 1-11 : Principes de fonctionnement d'une source laser et transitions électroniques*

Dans le mode continu (à gauche), la quantité de photons émise par la source laser est constante au cours du temps. Donc la puissance délivrée par le laser l'est aussi. Dans ce cas où l'intensité crête est modérée, une modification photoinduite n'est possible que si la longueur d'onde du faisceau incident correspond au gap optique du matériau, de façon à ce que l'énergie soit absorbée. Le phénomène d'irradiation reste alors linéaire (1 photon de fréquence  $\omega$  émis par le laser = 1 photon de même fréquence  $\omega$  absorbé par le matériau). L'effet photo-induit prédominant est, dans le cas de l'utilisation d'un laser fonctionnant en régime continu, une absorption volumique qui commence à la surface du matériau.

Dans le mode impulsionnel (à droite figure 1-11), un train de photons est émis par la source dans une fenêtre de temps très courte, allant de la nanoseconde à la femtoseconde. Même si la puissance au cours d'un temps moyen est identique à celle d'un laser fonctionnant en mode continu, l'intensité crête est ici beaucoup plus élevée au moment de l'impulsion. Si l'on focalise le faisceau laser sur un matériau, il est donc possible de concentrer spatialement et temporairement la densité de photons émis. Ceci peut conduire à une addition de photons telle que la transition à deux photons évoquée précédemment, voire une addition de 3 photons ou plus [17]. Ce processus d'irradiation est donc dans ce cas non linéaire. D'autre part, la nécessité de concentrer spatialement la densité de photons pour provoquer un phénomène photo-induit permet d'envisager une inscription au cœur d'un verre, sans modifier la surface. Ceci peut conduire, en déplaçant l'échantillon sous le faisceau laser à la création de structures optiques en trois dimensions.



Cependant, l'utilisation d'une source continue ne limite pas à des interactions linéaires. L'obtention de phénomènes non linéaires est également possible avec une source continue. Il est nécessaire dans ce cas de disposer de puissances très importantes, de façon à garder une densité de photons émise dans le temps comparable à celle qui survient lors de l'impulsion d'un laser fonctionnant en régime pulsé.

### **1.3.2 Modifications d'un matériau vitreux**

De façon générale, on peut classer les modifications engendrées par l'interaction verre / laser en deux catégories :

- Modification de défauts, d'impuretés ou de dopants
- Modification du réseau vitreux lui-même

En fonction de ces deux cas, on parlera de photostructuration extrinsèque au réseau vitreux (par exemple dans le cas de l'introduction d'un dopant qui sera un ion photosensible), ou de photostructuration intrinsèque (modifications de la matrice vitreuse elle-même).

Pour le premier cas, les modifications engendrées dans le matériau résultent de l'interaction entre cet élément photosensible et le faisceau incident. Le deuxième cas suppose une réorganisation locale du matériau, par exemple par des modifications de liaisons chimiques, ou bien substitution de certains éléments. L'oxygénation lors d'une irradiation sous air en est un exemple.

## 1.4 Différents cas de photostructuration

Au cours de cette thèse sur la photostructuration des matériaux vitreux, les deux aspects de la photostructuration ont été regardés. Deux types de matériaux vitreux adaptés pour l'interaction laser / matériaux vitreux ont été synthétisés et étudiés. Le premier est la famille de verre des oxysulfures de germanium, adaptée à la photostructuration intrinsèque. Le deuxième est la famille de verres phosphates contenant de l'argent. L'ion  $Ag^+$  étant introduit comme élément photosensible, cette famille de verre représente un exemple de photostructuration extrinsèque.

### 1.4.1 Photostructuration intrinsèque : Cas des oxysulfures de germanium

Les verres sulfures, et plus généralement les verres chalcogénures, représentent une bonne illustration du cas de photostructuration intrinsèque. La plupart des travaux sur les verres chalcogénures ont été réalisés sur  $As_2S_3$  [18]. Une irradiation dans le visible ou le proche infrarouge par un laser femtoseconde permet sur ce type de matériau de former des liaisons homopolaires cations-cations ou anions-anions provoquant une variation de l'indice de réfraction. Sur  $As_2S_3$ , ceci conduit à la formation de liaisons homopolaires As-As et S-S et une disparition simultanée des liaisons hétéropolaires As-S [19]. On peut assimiler ces variations de liaisons chimiques à des modifications structurales : les polyèdres  $As_2S_3$  sont reliés entre eux par des sommets communs. La rupture des liaisons As-S et la création de liaisons homopolaires entraînent une réticulation supplémentaire du réseau vitreux. La spectroscopie Raman permet de caractériser ces modifications [20].

Il est également possible d'obtenir des modifications du gap optique du matériau par illumination. Deux effets opposés sont reportés dans les verres chalcogénures. Dans les chalcogénures d'arsenic, la formation de liaisons homopolaires conduit à une diminution du gap optique du verre, ceci est appelé photo-noircissement. Ce phénomène peut être réversible, par exemple, par un recuit du verre irradié à une température légèrement inférieure à sa température de transition vitreuse.

Dans le cas des sulfures de germanium, l'opposé est reporté, il se produit surtout du photoblanchiment [21], qui consiste en une augmentation du gap optique du matériau. Ce phénomène correspond à une introduction d'oxygène dans le verre qui déplace la longueur d'onde de coupure du matériau, et est irréversible, même par un recuit du verre.

Les verres chalcogénures sont donc d'excellents candidats pour des applications de photostructuration intrinsèques. Cependant, leur stabilité sous illumination dans le domaine du visible et du proche Infra Rouge reste encore faible, et pose problème pour des applications dans ces domaines de longueur d'onde.

Afin d'apporter une solution à ce problème, une collaboration entre plusieurs universités française et américaines (PICS franco-américain, 2004) a été entreprise : elle regroupe : l'Université de Bordeaux 1, Clemson University (South Carolina, USA), University of Central Florida (Floride, USA), Lehigh University (Pennsylvannia, USA) et Iowa State University (Iowa, USA). Cette collaboration a pour objectif l'étude de verres oxysulfures. L'objectif derrière le système oxysulfure est de combiner les propriétés optiques des verres sulfures, notamment leurs propriétés optiques (large domaine de transmission, polarisabilité plus élevée que celle des verres oxydes), avec les propriétés des verres oxydes, de stabilité chimiques et de stabilité sous illumination dans le proche infrarouge.

Les premiers verres oxysulfures ont été étudiés par Flahaut et Guittard dans les années 80. Leurs travaux antérieurs concernaient les sulfures tels que  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  associés à des sulfures de terres rares  $\text{Ln}_2\text{S}_3$  (ou  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Dy}, \text{Er}$  et  $\text{Y}$ ) [22], et l'étude de leurs diagrammes de phases. Le groupe de Jean Flahaut a également étudié les composés dans le système des sulfures  $\text{GeS}_2 - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{MS}$ , avec M un élément divalent comme le manganèse [23] ou l'euporium [24]. L'étude de verres oxysulfures a été initiée sur des systèmes analogues de formulation  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S}-\text{Ga}_2\text{S}_3$  [25]. Les auteurs ont également regardé les effets de l'introduction d'argent dans la composition de ce système vitreux [26].

Le système vitreux aussi appelé LaGaS ( $\text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3$ ) a par la suite été très étudié pour ses propriétés optiques, car il représentait un bon candidat pour des fibres d'amplifications à  $1.3 \mu\text{m}$  de par leur importante non linéarité ainsi que leur faible énergie de phonons [27]. Cependant, ces verres présentent un photo-noircissement qui déplace leur longueur d'onde de coupure sous illumination [28]. Les premiers oxysulfures vitreux pour l'optique ont été appelés LaGaSO (du système  $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Ga}_2\text{S}_3 - \text{La}_2\text{S}_3$ ) et proviennent de travaux initiaux sur ces verres sulfures. Ceci a permis de mettre en évidence la variation des propriétés optiques de ces verres avec l'introduction d'oxygène substituant le soufre.

Vers la fin des années 90, Zhou et al. montrent que la substitution de l'oxygène par du soufre augmente les propriétés non linéaires de verres du système  $(\text{Na}_2\text{S}-\text{GeS}_2) - (\text{Na}_2\text{O}-\text{GeO}_2)$  [29]. Les valeurs de  $\chi^{(3)}$  par exemple augmentent d'un ordre de grandeur avec la substitution de l'oxygène par le soufre.

Depuis, peu de recherches sur des verres oxysulfures pour l'optique ont été menées. La plupart des travaux s'intéressaient surtout à des applications comme matériau d'électrode ou d'électrolyte pour micro-batteries au lithium, donc de l'élaboration de couches minces vitreuses oxysulfures. Dans les électrolytes, on peut citer l'oxysulfure de phosphore  $P_2S_5-Li_3PO_4-LiI$  [30], ou un oxysulfure de silicium [31].

Le groupe matériau pour l'énergie de l'ICMCB a, quant à lui, regardé des systèmes oxysulfures comme matériaux d'électrodes positives, également par une mise en forme de couches minces. Les deux systèmes étudiés étaient les oxysulfures de titane [32], et les oxysulfure de tungstène [33].

Récemment, la synthèse de verres oxysulfures massifs du système  $GeO_2 - GeS_2$  a été réalisée dans le cadre du PICS [34] dans des tubes de quartz scellés. Cependant, cette méthode de synthèse très appropriée pour les verres sulfures du fait de la faible solubilité de  $SiO_2$  dans les sulfures ne l'est plus autant pour l'élaboration de verres oxysulfures. Les auteurs ne sont pas parvenus à récupérer des échantillons de qualité optique [35].

Une étude sur la photosensibilité de verres LaGaSO dopés par de l'euporium a également été menée [36]. L'introduction d'euporium en substitution du lanthane dans une composition vitreuse  $La_2S_3 - 1.8Ga_2O_3$  pour donner le verre  $La_{1.9}Eu_{0.1}S_3 - 1.8Ga_2O_3$  décale la position de la longueur d'onde de coupure depuis 400nm vers 500nm, augmentant ainsi sa photosensibilité (ceci est dû à la position intermédiaire des niveaux énergétiques 4f de l'euporium).

Pour résumer, bien que la modification des propriétés d'un verre sulfure par l'introduction d'oxygène ait été entreprise depuis plus de 25 ans, l'obtention de verres massifs de qualité optique en vue d'application dans le visible ou le proche infrarouge par exemple n'est pas si simple. En revanche, l'obtention de tels matériaux sous forme de couches minces par pulvérisation cathodique radiofréquence a été effectuée à l'ICMCB dans le groupe Energie: Matériaux pour Batteries. Pour s'affranchir des problèmes liés à la synthèse de verres massifs oxysulfures, une collaboration entre le groupe Matériaux pour l'Optique et le groupe Energie: Matériaux pour Batteries a été entreprise par Thierry Cardinal et Philippe Vinatier, et est à l'origine de ce projet de thèse. L'étude de verres massifs a été menée en collaboration avec Clemson University, et l'Université de Rennes, toutes deux spécialistes de la synthèse de verres sulfures massifs.

### **1.4.2 Photostructuration extrinsèque : Modifications de défauts ou d'impuretés ou dopants**

Cette partie traite du deuxième processus de photostructuration évoqué : la photostructuration extrinsèque. L'idée est d'introduire lors de la synthèse du matériau vitreux un élément photosensible, qui sera à l'origine des modifications dans le verre. A la différence de la photostructuration intrinsèque comme on l'a vu dans le cadre des verres chalcogénures, le squelette du réseau vitreux n'est pas, ou très peu, modifié. L'élément photosensible seul, soumis à des phénomènes de diffusion ou d'oxydoréduction, réagira à l'irradiation lumineuse.

L'un des exemples est le germanium en tant que dopant dans des silicates. D. Milanese rapporte une étude sur la création d'un guide d'onde au sein d'un verre de composition mixte  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$  et  $\text{Na}_2\text{O}$  comportant différentes concentrations d'oxyde de germanium (6 et 20 %) [37]. En se servant de la photosensibilité du germanium, il est possible de modifier les sites du germanium et de créer un guide d'onde, et ce même en fonctionnant en mode continu (CW). L'utilisation de tels verres a conduit à la réalisation de réseaux de Bragg pour les fibres dans les télécommunications [38].

Un autre constituant intéressant est l'ion  $\text{Ag}^+$ . L'argent présente beaucoup de propriétés remarquables lorsqu'on l'introduit dans une matrice vitreuse :

Il est photosensible, et sous excitation lumineuse, pourra se réduire et former des petits clusters.

Il possède un coefficient de diffusion élevé dans les verres.

Les premiers travaux d'irradiation sur l'argent dans les verres ont été initiés par Stookey dans les années 40 [2]. Dans cette publication l'auteur décrit le procédé de développement photographique appliqué à des verres dopés par des ions photosensibles tels que  $\text{Au}^+$ ,  $\text{Cu}^+$  ou  $\text{Ag}^+$ . Celui-ci commence par une oxydation complète des espèces photosensibles lors de la synthèse du verre. Il est intéressant de noter que l'auteur met de côté les verres borates et phosphates comme matrice hôte pour ces éléments luminescents, car lors de la synthèse ces verres peuvent naturellement présenter une coloration due à la réduction des ions photosensibles, et à leur agrégation. Ce problème sera développé par la suite dans le cadre des verres phosphates contenant de l'argent.

Une illumination dans l'UV de ces verres dopés conduit à la libération d'un électron lors de l'absorption qui peut être piégé dans le réseau. A ce moment, l'élément métallique photosensible peut récupérer cet électron, pour se réduire. La réduction progressive des espèces photochimiques conduit à la formation de petits clusters métalliques.

C'est sur cette base qu'en 1951, l'US Naval Research Laboratory développe un dosimètre à base de verre phosphate à l'argent pour la détection de rayons X et rayons  $\gamma$  [39].

Quelques années plus tard, des chercheurs russes avançaient les travaux sur des verres phosphates d'argent [40]. Leur objectif était la fabrication de verres témoins pour la détection. Ils ont surtout regardés l'influence d'irradiations par rayonnement gamma sur ces matrices vitreuses, et les mécanismes d'agrégation de l'argent qui en découlent [41]. Ces verres sont appelés RPL (radiophotoluminescents) car ils présentent une luminescence visible, sous excitation UV, après irradiation gamma.

Dans les verres, il existe différentes méthodes pour obtenir le dopage par des ions argent. On peut mentionner :

- Le procédé sol-gel [42]
- L'échange d'ion [43]
- L'implantation d'ions [44]
- Le mélange de poudres avant fusion [45]

L'irradiation dans l'UV a été présentée comme la méthode historique résumée par Stookey pour réduire l'argent introduit dans ces verres. De telles irradiation ont été poursuivies par Watanabe [46] et le groupe de Miura a Kyoto qui a étudié les seuils d'endommagement produit par des irradiations laser femtosecondes sur des verres silicates dopés par l'argent, comparés à des verres tellures [47].

Le groupe Matériaux pour l'Optique de l'ICMCB a l'expérience de la synthèse de verres phosphates d'argent [45]. Celle-ci a été entreprise à l'origine afin d'étudier la luminescence de l'argent dans ces verres, et de la comparer à celle des structures cristallines dans les mêmes domaines de composition.

Les verres phosphates contenant l'ion  $\text{Ag}^+$  ont donc été retenus comme candidats pour réaliser de la photostructuration extrinsèque par irradiation laser. Cette étude s'insère dans le cadre d'une ANR blanche initiée en 2005 par Thierry Cardinal « REGLIS » (Research and Education in Glass and Laser Interaction Science) qui regroupe plusieurs universités en France et à l'étranger. A Bordeaux 1 plusieurs laboratoires sont impliqués avec l'ICMCB, principalement l'Institut des Sciences Moléculaires ISM avec la participation de Vincent Rodriguez et Frédéric Adamietz, le Centre de Physique Moléculaire Optique et Hertzienne CPMOH avec Lionel Canioni, et le SPCTS à Limoges.

## 1-5 Conclusion

L'optique non linéaire se base sur l'interaction rayonnement – matériau dans le cas de l'utilisation d'intensités d'éclairement élevées. Sous l'effet de champs intenses, les propriétés optiques du matériau sont modifiées, et cela peut, en retour, changer l'onde ou les ondes électromagnétiques qui le traversent. Ces types de procédés, appelés en anglais « direct writing », permettent de **réaliser des composants de petites tailles simplement par interaction laser. Des avancées significatives dans ce domaine nécessitent une meilleure compréhension des phénomènes physico-chimiques à la base des modifications photo-induites de la matière.**

L'objectif de ce travail de thèse portera donc sur les aspects de synthèse et d'étude de matériaux vitreux pour la photostructuration. Des verres oxysulfures serviront de supports exemplaires pour reproduire des cas de photostructuration intrinsèque comme une oxygénation d'un matériau sulfure par exemple. L'élaboration et l'irradiation de tels matériaux seront présentées dans le deuxième chapitre de ce manuscrit.

L'irradiation d'un élément photosensible comme l'argent sera étudiée comme cas de photostructuration extrinsèque. Les verres phosphates d'argent seront présentés dans le troisième chapitre de la thèse.

## CHAPITRE 2 : LES VERRES OXYSULFURES



## 2.1 Introduction Générale

### **2.1.2 Généralités sur la synthèse de verres oxysulfures**

La synthèse de verres oxysulfures n'est pas triviale. La nature du composé à anions mixtes oxygène/soufre impose une synthèse sous vide, ou bien en atmosphère inerte afin de conserver la stoechiométrie oxygène/soufre constante. De plus, les sulfures ont des températures de fusion et de sublimation plus faibles que les oxydes. Il est donc nécessaire de travailler dans un milieu réactionnel confiné, afin de limiter les pertes.

Le choix des précurseurs est également limité. Afin de favoriser au mieux la synthèse, il est nécessaire de travailler avec des composés possédant un domaine vitreux le plus large possible. Dans cette optique là, le germanium ou l'antimoine sont de bons candidats car ils sont considérés comme d'excellents formateurs de réseau vitreux autant dans le domaine des oxydes, que celui des sulfures.

Dans un premier travail d'approche précédant cette thèse, la sulfuration de verres du système  $\text{GeO}_2 - \text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3$  sous courant de  $\text{H}_2\text{S}$  a été étudiée [48]. Les détails du traitement de sulfuration employé sont donnés au paragraphe suivant. Les analyses par microscopie Raman des verres soufrés ont montré l'incorporation de soufre, par l'apparition de bandes de vibration liées aux liaisons Ge-S (voir le paragraphe 2.2.3). Cependant aucune prise de masse des échantillons soufrés liée à la substitution de l'oxygène par du soufre, plus lourd, n'a été détectée. Des analyses par XPS ont permis d'expliquer pourquoi : Lors de l'élaboration du verre oxyde, l'antimoine change de degré d'oxydation, passant de  $\text{Sb}^{3+}$  à  $\text{Sb}^{5+}$ . Ensuite, au cours du traitement de sulfuration, l'antimoine se réduit, passant du degré d'oxydation +V au degré d'oxydation +III, et entraînant un départ d'oxygène supplémentaire. Ceci compense la prise de masse de l'échantillon par l'incorporation de soufre.

Des oxysulfures d'antimoine ont déjà été synthétisés sous forme de verres massifs [49]. Les auteurs ont cherché à améliorer le domaine vitreux de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  en ajoutant  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Ils rapportent une évolution non linéaire de la température de transition vitreuse  $T_g$ , ainsi que de la différence  $T_c - T_g$ . Les deux paramètres sont au maximum lorsque le rapport O/S est de 1, et diminuent lorsque l'on synthétise une composition oxysulfure ou plus riche en soufre, ou plus

riche en oxygène. Par la suite, des mesures de non linéarité sur des couches minces dans le système  $\text{Sb}_2\text{O}_3 - \text{Sb}_2\text{S}_3$  déposées par pulvérisation cathodique radiofréquence à partir de verres massifs ont été rapportées [50].

Une étude sur la synthèse d'oxysulfures d'antimoine dans le système  $\text{GeS}_2\text{-Sb}_2\text{S}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3$  déposés sous forme de couches minces par pulvérisation cathodique radiofréquence a été réalisée en collaboration avec Virginie Nazabal (Sciences Chimiques de Rennes, UMR-CNRS 6226, Equipe Verres & Céramiques, Université de Rennes 1, Campus de Beaulieu, 35042 Rennes cedex, France), lors du stage de Master de Frédéric Charpentier à l'ICMCB dans le cadre d'un contrat PICS. L'étude consistait à étudier les effets de l'ajout de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  à des verres  $\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$  et le dépôt sous forme de couches minces. Les résultats ont montré une réduction de l'antimoine dès l'introduction d'oxyde dans la couche ce qui conduit à une couche partiellement métallisée, de couleur grise - noire. Les spectres d'absorption des couches montrent bien le décalage de longueur d'onde qui en résulte (fig. 2-1), allant à l'opposé des résultats mentionnés sur les verres massifs. Des analyses de microsonde X ont montré que la composition chimique des couches oxysulfure d'antimoine était bien conservée lors du dépôt par pulvérisation cathodique radiofréquence. On peut donc conclure que cette méthode de synthèse est à l'origine de la réduction de l'antimoine, probablement à cause d'une sous-stœchiométrie en anions des couches. Ceci n'a pas été rapporté dans la littérature par Cid B. de Araujo et al. [50] sur les couches minces du système  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{S}_3$ .

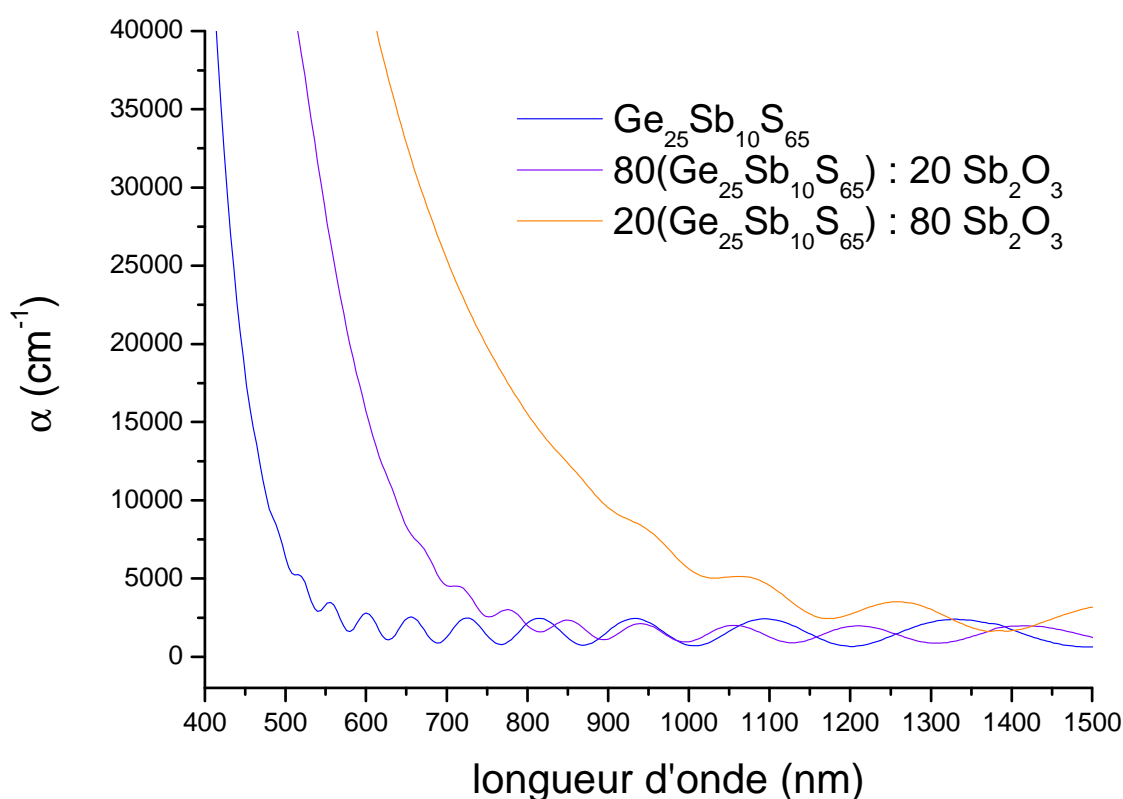


Fig 2-1 : Spectres d'absorption de couches minces oxysulfures du système  $GeS_2-Sb_2S_3-Sb_2O_3$

Cette étude a permis de mettre en évidence les éventuelles difficultés à travailler avec un élément tel que l'antimoine, qui possède plusieurs degrés d'oxydation stables. **Il a donc été choisi d'orienter le sujet dans un premier temps sur l'étude de verres oxysulfures de germanium, celui-ci présentant l'avantage de ne posséder qu'un seul état oxydé stable, le degré d'oxydation +IV**, pour la synthèse de couches minces, et de s'autoriser l'introduction d'un deuxième formateur  $Ga_2O_3$  ou  $As_2O_3$  pour la synthèse de verres massifs.

Deux voies de synthèse des verres oxysulfures ont été menées en parallèle au cours de cette thèse : la synthèse de couches minces, déposées par pulvérisation cathodique radiofréquence, et la synthèse de verres oxysulfures massifs, élaborés en tube scellés.

## 2.2 Les couches minces oxysulfures du système $\text{GeO}_2 - \text{GeS}_2$

L'élaboration de couches minces oxysulfures par pulvérisation cathodique radiofréquence est détaillée dans cette partie. Cette synthèse requiert la préparation d'une cible de déposition, qui consiste en une pastille formée par les précurseurs oxysulfures.

Ce chapitre traitera donc en premier lieu la préparation des précurseurs, puis des généralités sur la synthèse par pulvérisation cathodique radiofréquence seront abordées.

La deuxième partie du chapitre traitera des différentes caractérisations faites sur les couches minces élaborées, d'abord du point de vue de leur homogénéité, par microscopie électronique à balayage, et spectroscopie AUGER, puis de leur structure par spectroscopie Micro-Raman.

Enfin, la troisième partie du chapitre abordera l'étude de la photosensibilité des couches minces.

### **2.2.1 Préparation des précurseurs oxysulfures**

Les couches minces déposées appartiennent au système  $\text{GeO}_2 - \text{GeS}_2$ . Le matériau précurseur est exclusivement  $\text{GeO}_2$  amorphe (Amorphous  $\text{GeO}_2$ , 99.99% Sigma – Aldrich).  $\text{GeS}_2$  est préparé à l'ICMCB par un traitement de sulfuration de  $\text{GeO}_2$  sous courant de sulfure d'hydrogène  $\text{H}_2\text{S}$  en température. Cette étape de synthèse préliminaire est nécessaire. En effet, le seul sulfure de germanium disponible dans le commerce est  $\text{GeS}$ , et non  $\text{GeS}_2$ .

#### 2.2.1.1 Traitement de sulfuration

Pour le traitement de sulfuration de  $\text{GeO}_2$ , la poudre est placée dans une nacelle de carbone, et introduite dans un four tubulaire. En utilisant du sulfure d'hydrogène pur (Air Liquide Alphagaz, 99.5%), un traitement en température de 15 heures à 550 °C suffit pour transformer la majorité du précurseur en poudre  $\text{GeS}_2$  semi-cristalline. Il est impossible de chauffer au-delà de 600 °C le précurseur  $\text{GeO}_2$  lors de la sulfuration, car on observe un départ de  $\text{GeS}_2$  à partir de cette température. Nous n'avons pas déterminé précisément le processus d'évaporation. Toutes les étapes successives de sulfuration sont entrecoupées d'un broyage manuel afin d'homogénéiser le produit de sulfuration.

La figure 2-2 montre plusieurs diffractogrammes de rayons X d'une poudre  $\text{GeO}_2$  partiellement soufrée. On constate qu'après un traitement de 15 heures à  $550^\circ\text{C}$ , le traitement de sulfuration n'agit presque plus. Le pic à  $15^\circ$  en  $2\theta$  correspond à l'apparition de  $\text{GeS}_2$  sur le diffractogramme. Les différentes étapes de sulfuration suivantes ne modifient pas le produit obtenu. On retrouve dans tout les cas, à l'état d'impureté, une signature de la raie la plus intense de  $\text{GeO}_2$  hexagonal (ICDD PDF #36-1463) à  $2\theta = 26^\circ$ .

L'origine de cette impureté est à attribuer à l'utilisation d'une poudre  $\text{GeO}_2$  semi-cristalline et non totalement amorphe. Il s'agit de cristallites de  $\text{GeO}_2$  qui n'ont pas réagi avec le gaz  $\text{H}_2\text{S}$ . Afin de parvenir à faire réagir ces cristallites, il faudrait chauffer à une température plus élevée pendant le traitement de sulfuration pour les rendre plus réactifs. Ce qui est impossible, étant donné que le produit de sulfuration  $\text{GeS}_2$  se volatilise à partir de  $600^\circ\text{C}$ . Il est important de retenir que le procédé de sulfuration est total, par un traitement à  $550^\circ\text{C}$  pendant 15 heures sous courant de  $\text{H}_2\text{S}$  pur, grâce à l'utilisation d'un précurseur  $\text{GeO}_2$  amorphe. Il est impossible d'obtenir le même résultat en utilisant un précurseur cristallisé.

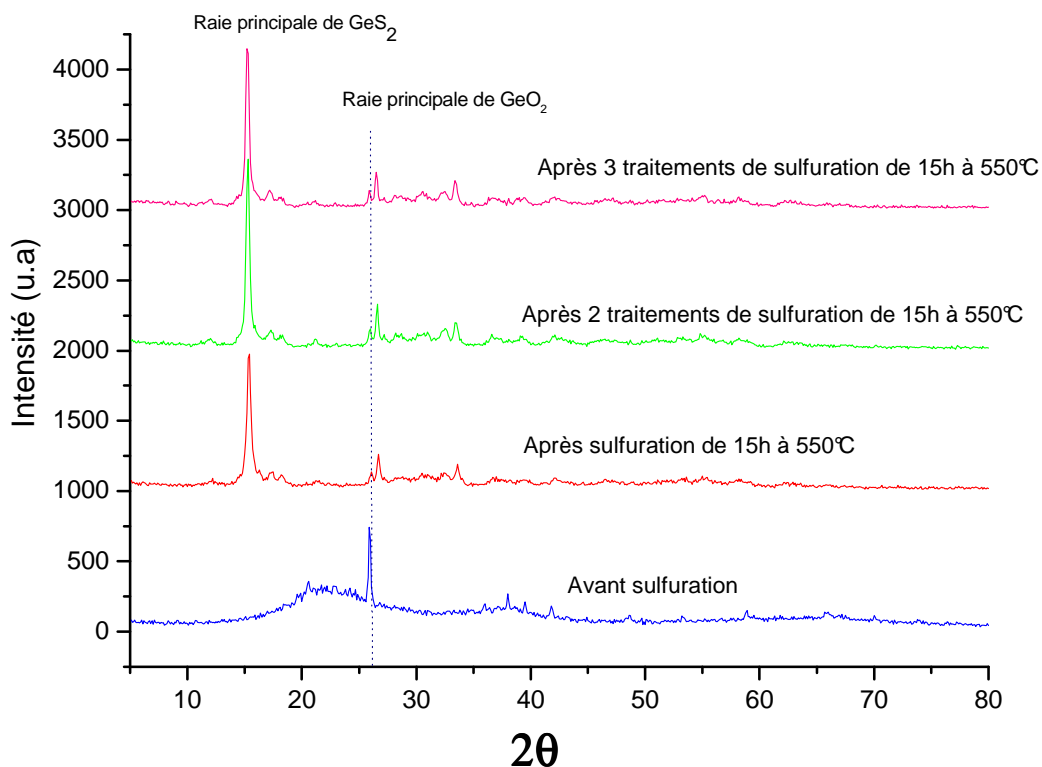


Fig 2-2 : Diffractogrammes des Rayons X du précurseur amorphe  $\text{GeO}_2$  et des produits de sulfuration successifs

L'avancement de la sulfuration peut se suivre par simple pesée du produit obtenu, en tenant compte de la différence de masse entre  $\text{GeO}_2$  et  $\text{GeS}_2$  ; la prise de masse totale théorique est de 30,7%. En tenant compte des pertes lors des différentes manipulations, on peut considérer qu'il faut continuer la sulfuration tant qu'une prise de masse de 30% n'a pas encore été atteinte, si l'on souhaite obtenir  $\text{GeS}_2$  à 100%, à 1% près qui correspond à la précision de mesure.

Une précaution supplémentaire à prendre lors du traitement de sulfuration est de prendre en compte le frittage de la poudre qui densifie le matériau dans la nacelle de carbone. Si une grande quantité de précurseur  $\text{GeO}_2$  est tassée dans la nacelle avant sulfuration, il est possible que le soufre ne pénètre pas dans la totalité de la poudre, à cause du frittage de celle-ci, rendant ainsi la sulfuration incomplète.

#### 2.2.1.2 Préparation des cibles de dépôt

Deux approches différentes ont été vérifiées lors de la préparation de la poudre qui sera pastillée pour former les cibles oxysulfures. La première est la réalisation d'un traitement de sulfuration partiel, en abaissant la température du four, ainsi que la durée de chauffe lors de la sulfuration de  $\text{GeO}_2$ . Une sulfuration sous courant de  $\text{H}_2\text{S}$  à 500 °C pendant une durée inférieure à 15 heures permet de ralentir la diffusion du soufre dans les grains de  $\text{GeO}_2$  et donc l'obtention d'une poudre partiellement soufrée. L'autre méthode consiste à mélanger intimement les poudres  $\text{GeO}_2$  et  $\text{GeS}_2$  avec la stoechiométrie désirée. Ces deux méthodes de préparation de cibles nous ont permis d'obtenir des couches minces oxysulfures homogènes, qui conservent le rapport oxygène/soufre de la cible.

Des variations à ces méthodes de préparations de cibles ont également été regardées. L'une d'elle en particulier consiste à préparer une cible de précurseurs sulfures uniquement, et à effectuer un dépôt sous atmosphère contrôlée d'un mélange argon / oxygène. Le but est d'oxygéner le matériau sulfure déposé. Cette méthode, dans le cas des oxysulfures de germanium, nécessite un contrôle très précis de la pression partielle d'oxygène dans la chambre de dépôt. L'introduction d'une pression partielle trop élevée d'oxygène dans le plasma conduit immédiatement, lors du dépôt, à une oxygénation de la surface de la cible, et rend difficile le contrôle de la composition.

Nous avons choisi, pour la préparation de cible oxysulfures, la voie du mélange stoechiométrique de poudres  $\text{GeO}_2$ - $\text{GeS}_2$ . En fonction de la composition de la cible souhaitée dans le système  $\text{GeO}_2 - \text{GeS}_2$ , les précurseurs  $\text{GeO}_2$  et  $\text{GeS}_2$  obtenu par le traitement de sulfuration sont mélangés intimement, et soumis à une pression de  $3 \times 10^7$  Pa dans un moule en acier. La cible obtenue, de diamètre 5 cm, est collée à l'aide d'une laque d'argent sur un support en cuivre, et introduite dans la chambre de déposition. Le dépôt des couches minces sera fait par pulvérisation cathodique radiofréquence.

### **2.2.2 La Pulvérisation Cathodique Radiofréquence**

C'est une méthode de dépôt de couches minces par voie physique. Elle consiste à éjecter des particules d'une cible en bombardant celle-ci par des ions. Ces ions sont les atomes ionisés d'un gaz neutre présent dans la chambre de déposition, aussi appelé gaz plasmagène. Il est appelé ainsi car c'est par l'application d'une différence de potentiel entre deux électrodes que l'on peut créer un plasma. Ces ions sont accélérés par le champ électrique, et projetés sur la cible ce qui provoque l'arrachement des atomes de la cible.

Il faut noter que le processus engendre une accumulation de charges à la surface de la cible. En effet les ions du gaz plasmagène se réduisent au contact de la cible, et celle-ci accumule les charges positives. C'est pour cela que seules les cibles électriquement conductrices peuvent être utilisées lorsque l'on travaille en présence d'un champ continu (DC).

La pulvérisation cathodique sur des cibles isolantes se fait grâce à l'application d'un champ alternatif à haute fréquence (13,56 MHz). Ceci élimine les problèmes de charges à la surface de la cible.

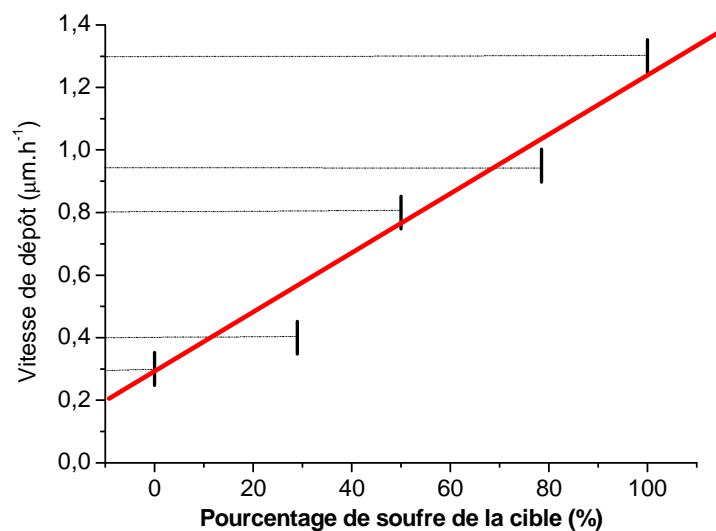
#### Le système magnétron

En couplant un champ magnétique au champ électrique au voisinage de la cible, il est possible de localiser les électrons du plasma dans les lignes de champ magnétique, et ainsi de démultiplier la quantité d'ions du gaz plasmagène créée autour de la cible. Le nombre de chocs entre les ions du gaz plasmagène et de la cible est ainsi démultiplié, le système magnétron permet ainsi d'augmenter les vitesses de déposition lors de la pulvérisation cathodique.

Il faut noter que l'arrachage des particules à la surface de la cible dépend également de deux autres paramètres cinétiques :

- La quantité de mouvement des ions du gaz plasmagène
- La masse relative de ces mêmes ions, vis-à-vis de celle des éléments de la cible.

Ceci à une conséquence directe sur le dépôt par pulvérisation RF des verres oxysulfures : Le sulfure de germanium  $\text{GeS}_2$  se dépose plus vite que l'oxyde de germanium  $\text{GeO}_2$  sous atmosphère d'argon, car l'argon a un poids relatif proche du soufre, comparé à l'oxygène, ce qui rend les chocs des ions argon sur la cible de dépôt plus efficaces pour les sulfures (cf. figure 2-3). Nous avons utilisé l'argon comme gaz plasmagène lors des dépôts de couches minces, car il permet d'obtenir des moyennes de vitesse de déposition élevées comme le montre la figure 2-3.



*Fig 2-3 : Vitesse de déposition des couches oxysulfures en fonction du pourcentage en soufre de la cible (par rapport à l'oxygène)*

Au début d'un dépôt par pulvérisation RF, une étape de pré-pulvérisation est réalisée afin de nettoyer la surface de la cible. Un cache amovible permet de masquer le substrat du plasma, et permet le décapage de la cible sans déposer les éventuelles pollutions de surface sur les substrats.

### Paramètres



Les paramètres de synthèse ajustables lors de la déposition par pulvérisation RF sont les suivants :

- Pression du gaz plasmagène dans la chambre de déposition
- Puissance (en Watts) appliquée à la cathode au niveau de la cible
- Distance cible – substrat

Les paramètres utilisés pour les dépôts sont les suivants :

*Pré-pulvérisation :*

Puissance cible : 15 Watts

Pression de gaz : Argon,  $10^{-2}$  mbar

Durée : 15 ~ 20 min

*Dépôt :*

Puissance cible : 15 Watts

Pression de gaz :  $10^{-2}$  mbar

Distance cible-substrat : 6 cm

Pour des raisons de reproductibilité de mesures, la distance cible-substrat a toujours été gardée constante au cours des dépôts. Afin de calculer la vitesse de déposition, l'épaisseur des couches minces après dépôt est mesurée par profilométrie mécanique. Un cache est placé sur une partie du substrat, puis enlevé après dépôt, afin de disposer d'une marche de hauteur qui renseigne sur l'épaisseur de la couche mince.

Il est important de noter que malgré la vitesse de dépôt préférentielle pour le soufre sous atmosphère d'argon, le rapport O/S des couches minces oxysulfures déposées n'est pas différent de celui de la cible de dépôt. Ceci est dû au fait que les ratios anioniques se compensent dans le plasma au fur et à mesure du dépôt. Par exemple, lors du bombardement par les ions  $\text{Ar}^+$  d'une cible GeOS ayant un ratio O/S = 1, à l'instant  $t$  les atomes de soufre seront arrachés préférentiellement et iront dans le plasma. Ceci augmente la valeur du rapport O/S de la cible, et à l'instant  $t+\delta t$ , les atomes d'oxygène seront arrachés préférentiellement parce que majoritaires à la surface de la cible. Le rapport anionique des espèces présentes dans le plasma est alors compensé. Cette auto-compensation permet d'obtenir des compositions de couches minces oxysulfures identiques de celle de la cible

préparée. Ces résultats ont été confirmés par des analyses de composition chimique par spectroscopie AUGER.

Par ailleurs, des analyses par microsonde ont été réalisées, et n'ont pas relevé la présence d'atomes du gaz plasmagène dans les couches, qu'elles aient été déposées sous pression d'argon, ou sous pression d'azote.

### Choix des substrats de dépôt

Pour des applications optiques, le substrat utilisé lors des dépôts des verres oxysulfures est la silice sous forme de quartz fondu. Pour des analyses chimiques par électron comme l'XPS ou la spectroscopie Auger, une feuille d'aluminium a été utilisée comme substrat afin de faciliter l'évacuation des électrons lors des mesures. Les couches minces déposées sont stockées en boîte à gant, à l'abri de la lumière, ou en dessiccateur mis sous vide primaire.

Les premières mesures de caractérisation à faire sur les couches minces concernent la vérification de leur homogénéité, tant en morphologie, qu'en composition chimique, ainsi que leur caractère amorphe. L'homogénéité morphologique est vérifiée par cliché MEB et l'homogénéité de composition chimique a été regardée par spectroscopie AUGER. La spectroscopie Micro-Raman, appuyée par la diffraction des rayons X, a servi à vérifier l'absence de cristallisation.

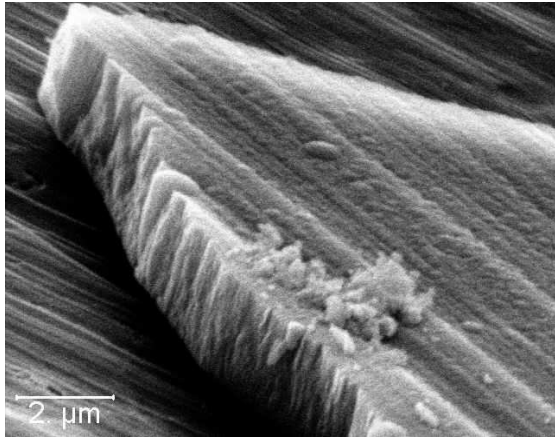
## **2.2.3 Caractérisations morphologiques et de composition chimiques des couches**

### 2.2.3.1 Microscopie électronique à balayage

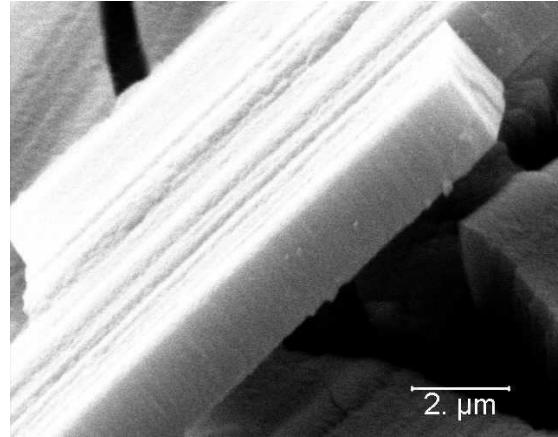
L'objectif des clichés MEB est de relever la morphologie des couches. Ceci permet de s'assurer de leur homogénéité morphologique, lorsqu'elles se présentent sous forme monolithique. Il arrive cependant que des motifs de structurations verticales apparaissent. Ces structurations se présentent typiquement sous forme de colonnes, de densité plus faible que celle de couches minces monolithiques ou des matériaux massifs. Elles peuvent s'accompagner d'une éventuelle recristallisation du matériau.

Pour vérifier la présence de structurations, la couche est fragmentée mécaniquement (une aiguille perce une feuille d'aluminium sur laquelle l'échantillon à regarder est déposé), et

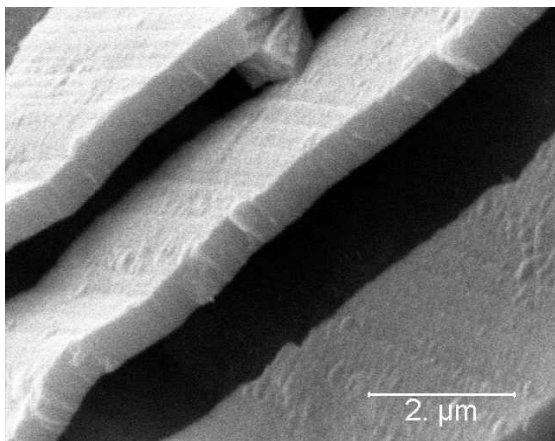
une image MEB de la tranche d'un fragment de la couche peut être prise. Les clichés MEB de grandissement entre 7500 et 10000 des couches du système oxysulfure sont présentés figure 2-4 ci-dessous.



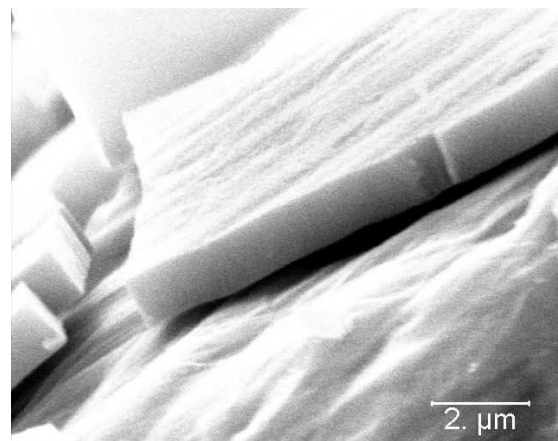
Couche mince  $\text{GeO}_{0.4}\text{S}_{1.6}$



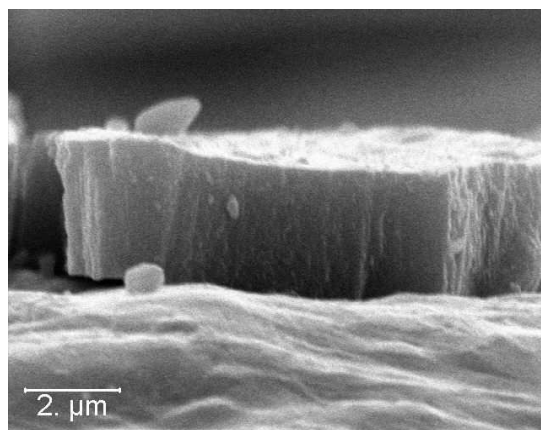
Couche mince  $\text{GeO}_{1.4}\text{S}_{0.6}$



Couche mince  $\text{GeO}_2$



Couche mince  $\text{GeOS}$



Couche mince  $\text{GeS}_2$

*Figures 2-4: Photographies MEB de couches minces du système  $\text{GeO}_2 - \text{GeS}_2$*

On constate sur les photographies MEB de la figure 2-4 que les couches minces possédant une forte quantité de soufre semblent moins monolithiques que celles possédant une importante quantité d'oxygène. Ceci est spécialement vrai pour la couche mince de formulation  $\text{GeO}_{0.4}\text{S}_{1.6}$ , et dans une moindre mesure, pour la couche mince de formulation  $\text{GeS}_2$ . Afin de s'assurer du caractère amorphe de ces matériaux, une analyse en spectroscopie Raman, ainsi qu'en diffraction des rayons X a été conduite.

### 2.2.3.2 Vérification du caractère amorphe par spectroscopie Micro-Raman

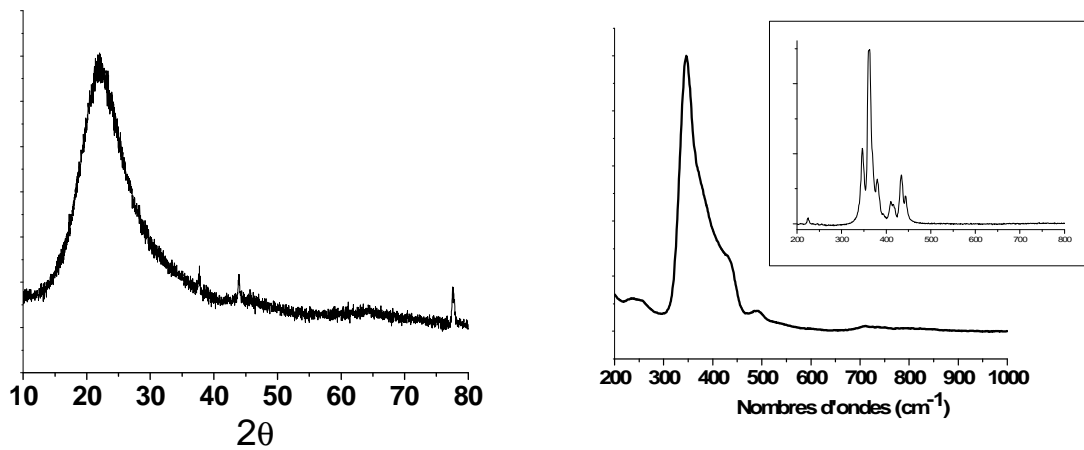
L'utilisation de la spectroscopie Micro-Raman, détaillée au paragraphe 2.2.4, a permis de s'assurer du caractère amorphe des couches minces déposées. Dans un premier temps, nous l'avons comparée à la diffraction des rayons X, afin de valider expérimentalement l'utilisation de cette méthode. Par la suite, la vérification systématique du caractère amorphe des couches minces se fera uniquement par spectroscopie Micro-Raman.

La figure 2-5 montre le diffractogramme d'une couche mince  $\text{GeS}_2$  (à gauche). Le diffractogramme a été mesuré avec un spectromètre en géométrie Bragg-Bentano, pour un comptage de 60 secondes, et un pas de 0.02 en 2  $\theta$ . Le diffractogramme de rayons X est composé d'un large pic majoritaire, centré autour de  $22^\circ$  en 2  $\theta$ , qui peut être attribué à  $\text{SiO}_2$  amorphe, utilisé comme substrat pour le dépôt de la couche. Les deux pics fins qui ressortent à  $38^\circ$  et  $44^\circ$  viennent de la plaque d'aluminium utilisée pour poser la couche lors de la mesure. On ne distingue pas de signal de la couche mince par rapport à celui du substrat avec une acquisition classique en diffraction des rayons X. C'est une des raisons qui nous a amené à utiliser la spectroscopie Raman comme mesure supplémentaire du caractère amorphe des couches minces.

La figure 2-5 à droite montre le spectre Micro-Raman de la même couche  $\text{GeS}_2$ . En encart est montrée le spectre Raman de la poudre  $\text{GeS}_2$  semi-cristalline utilisée comme cible de dépôt. Les détails de l'acquisition du spectre Micro-Raman sont fournis au paragraphe 2.2.4. La longueur d'onde d'excitation est 514 nm. L'intérêt principal de cette spectroscopie est le couplage d'un objectif de microscope au spectromètre Raman, ce qui permet de focaliser l'analyse à la surface de la couche mince, dans une profondeur de 1  $\mu\text{m}$  environ. Ceci permet de récolter un signal exclusif de la couche mince, et de s'affranchir du signal du substrat sur lequel elle est déposée. Le spectre Raman de  $\text{GeS}_2$  amorphe est constitué d'une bande principale centrée sur  $345\text{ cm}^{-1}$ , dont la largeur à mi-hauteur est environ  $100\text{ cm}^{-1}$ , et

qui montre un épaulement aux plus hauts nombres d'ondes. Le détail des entités vibrationnelles présentes dans ce spectre est donné au paragraphe 2.2.4. Le spectre Raman de  $\text{GeS}_2$  semi-cristallin est constitué de plusieurs pics fins, dont le principal est centré à  $361 \text{ cm}^{-1}$ . Il est donc possible de relever la présence de cristallisation par spectroscopie Raman.

La figure 2-6 montre les mêmes spectres de diffraction des rayons X et Micro-Raman d'une couche  $\text{GeS}_2$  laissée à l'air pendant plusieurs mois, afin qu'elle recristallise. La phase qui a recristallisé dans ce cas là est  $\text{GeO}_2$  hexagonale. Le signal de diffraction de la couche cristallisée est très intense, et n'est plus occulté par celui du substrat amorphe. Le spectre Micro-Raman de la couche cristallisée à droite présente un pic de vibration principale plus fin, du fait de l'organisation de la structure par rapport aux composés amorphes.



*Fig 2-5 : Spectres de diffraction des rayons X (à gauche) et Micro-Raman (à droite) de  $\text{GeS}_2$  amorphe. En encart à droite, le spectre Raman de  $\text{GeS}_2$  semi-cristallin*

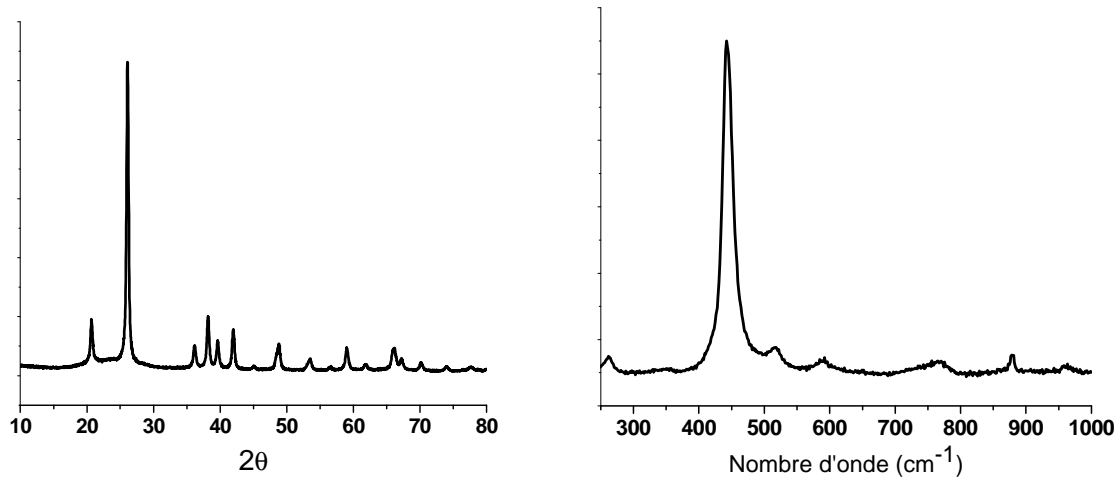


Fig 2-6 : Spectres de diffraction des rayons X (à gauche) et Micro-Raman (à droite) de  $GeO_2$  hexagonal cristallisé dans une couche mince  $GeS_2$

La combinaison de la diffraction des rayons X et de la spectroscopie Micro-Raman permet donc de valider le caractère amorphe des couches minces.

### 2.2.3.3 Spectroscopie AUGER

L'analyse des couches minces par spectroscopie AUGER présente un avantage par rapport aux autres techniques de caractérisations par électrons. Le couplage d'un faisceau d'ions sur le dispositif expérimental permet, en envoyant des ions  $Ar^+$  sur l'échantillon, de décaper celui-ci, sur une épaisseur de quelques couches atomiques, puis de faire une analyse de composition chimique. L'ensemble du dispositif permet donc la réalisation de profil de composition chimique en épaisseur. Il permet également, si l'on connaît la vitesse de décapage de l'échantillon par le faisceau d'ions, de mesurer l'épaisseur des couches minces étudiées.

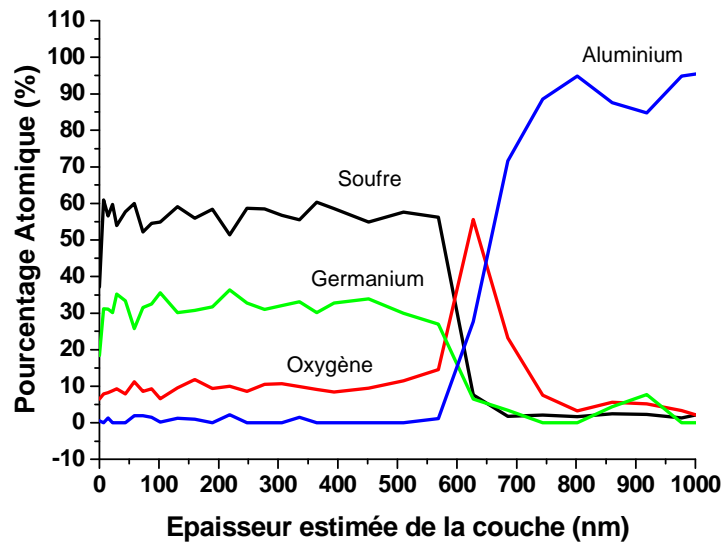
Les mesures de spectroscopie AUGER ont été réalisées à l'aide d'un appareil VG Microlab 310 F. La source d'électron, de 10 kV et 5 nA, a été focalisée sur une surface de  $5 \mu m^2$ . Le faisceau d'ions utilisé était une source de 4 kV d'ions  $Ar^+$  focalisée sur une surface de  $1 mm^2$  d'échantillon, sachant qu'un courant de  $0.5 \mu A$  absorbé par celui-ci a été relevé. L'ensemble du dispositif a permis une analyse de composition atomique à 5% près. Les

différents niveaux atomiques de références mesurées pour chaque élément, ainsi que leur position en énergie sont donnés dans le tableau 2-1.

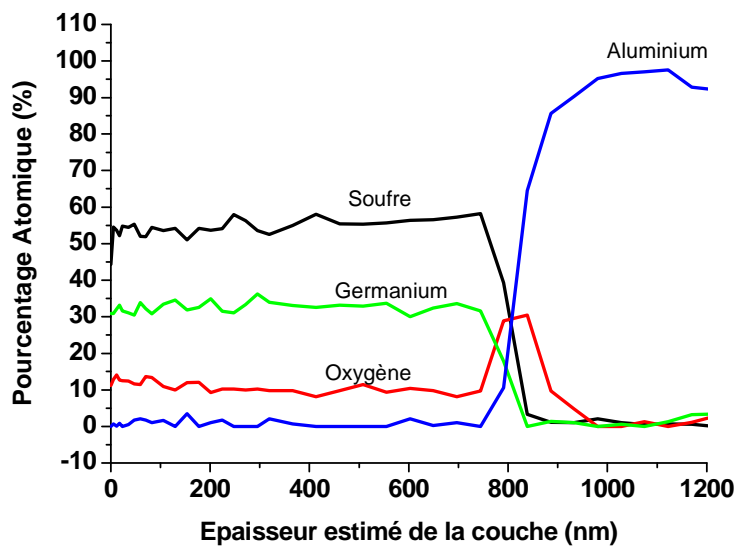
Elément	Niveau atomique	Energie de référence (eV)
Germanium	LM2	1144
Soufre	LM1	152
Oxygène	KL1	506
Aluminium	KL1	1393

*Tab 2-1 : Energies des niveaux atomiques de références mesurés pour les couches minces*

Les profils AUGER mesurés sur les couches minces oxysulfures sont présentés sur la figure 2-7 ci-dessous. En l'absence de références précises pour évaluer le décapage, celui-ci a d'abord été évalué arbitrairement à  $1.5 \text{ \AA} \cdot \text{s}^{-1}$  pour toutes les couches minces. Cependant, les valeurs résultantes n'étaient pas toutes en accord avec celles mesurées par profilométrie mécanique, hormis la couche mince de composition GeOS. Ces valeurs surestimaient l'épaisseur des couches de composition chimique riches en oxygène, et sous estimaient les valeurs d'épaisseur des couches minces de compositions riches en Soufre. Il a donc été supposé que le décapage par les ions  $\text{Ar}^+$  agissait de manière préférentielle avec les sulfures vis-à-vis des oxydes, exactement de la même manière que lors du dépôt par pulvérisation RF. En conséquence, l'estimation de la vitesse de décapage de  $1.5 \text{ \AA} \cdot \text{s}^{-1}$  a été gardée pour les couches minces de composition GeOS, et cette valeur a été modifiée par une simple règle de 3 pour les couches présentant d'autres compositions atomiques en tenant compte des vitesses de dépôts mesurées après pulvérisation RF sous atmosphère d'Argon (figure 2-3).

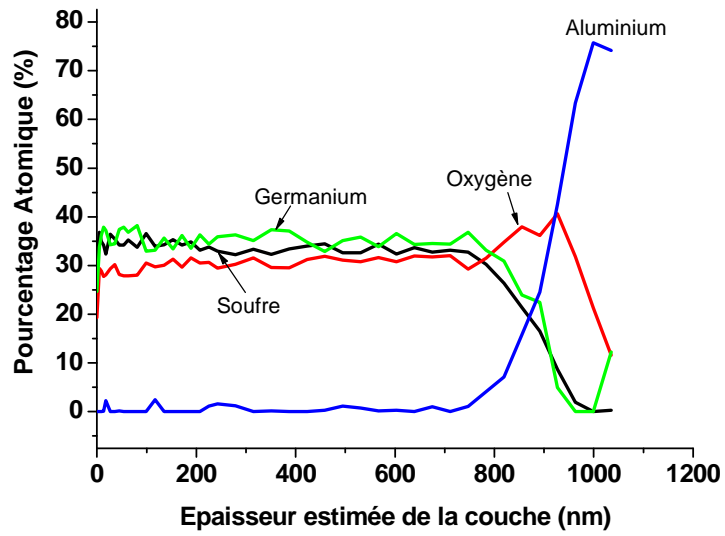


Couche mince déposée à partir d'une cible GeS<sub>2</sub>

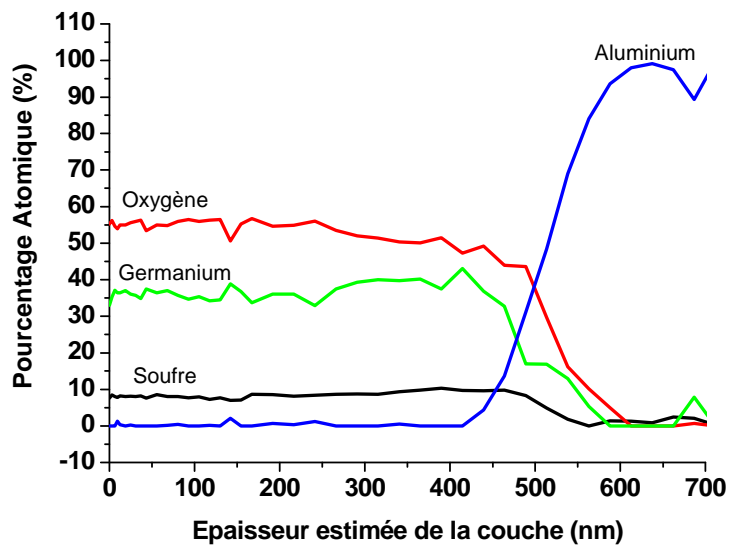


Couche mince déposée à partir d'une cible GeO<sub>0.4</sub>S<sub>1.6</sub>

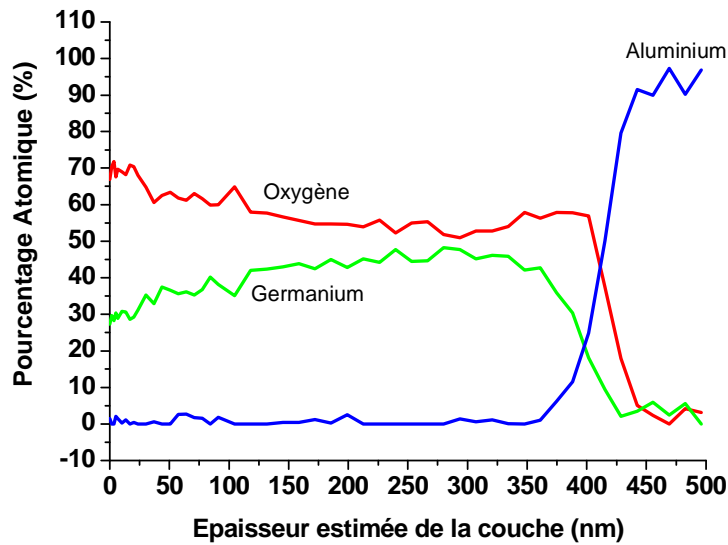




Couche mince déposée à partir d'une cible GeOS



Couche mince déposée à partir d'une cible GeO<sub>1.4</sub>S<sub>0.6</sub>



Couche mince déposée à partir d'une cible  $\text{GeO}_2$

Fig 2-7 : Profils de concentration atomique Auger mesurés dans l'épaisseur des couches minces

Dans l'espace de précision des mesures (5% atomique), les profils de concentrations affichés pour les couches minces sont uniformes dans l'épaisseur des couches. Il faut cependant noter quelques irrégularités.

La couche mince issue de la cible  $\text{GeS}_2$  présente une contamination par l'oxygène, constante dans l'épaisseur, supérieure à quelques pourcentages atomiques, mais toujours inférieure à 10%. Les mesures d'indices de réfraction (présentées au paragraphe 2.2.5.2) ont confirmé cette faible pollution, et permis de l'estimer plus précisément à 6% atomique. La formulation de cette couche est donc  $\text{GeO}_{0.2}\text{S}_{1.8}$ .

Le profil AUGER de la couche mince  $\text{GeO}_2$  affiche une diminution du pourcentage d'oxygène, à laquelle lui est associé une augmentation du pourcentage de germanium. Ceci est dû à un effet de réduction de la couche mince au cours de l'analyse. Le pourcentage atomique réel de l'oxygène et du germanium ne diminue pas. Cette couche est isolante du point de vue électronique, et les électrons envoyés pour l'analyse peuvent s'accumuler à sa surface et poser ces problèmes de réduction. Cet effet de réduction n'apparaît pas sur des couches minces qui contiennent du soufre, même en faible pourcentage. La présence de soufre augmente probablement la conductivité du matériau, ce qui permet de mieux évacuer les électrons.

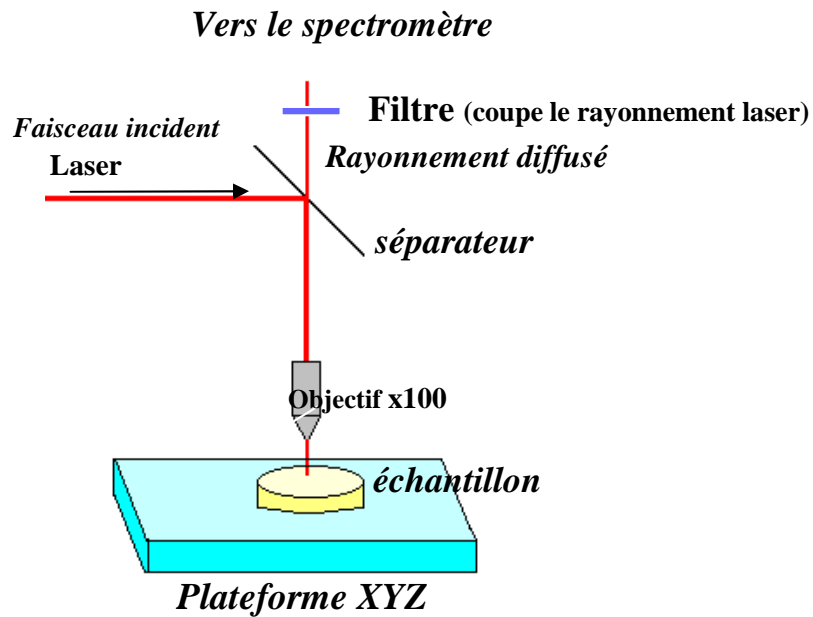
Certains profils de concentration, comme celui de la couche mince déposée à partir d'une cible GeOS, présentent des variations importantes au niveau de la surface, sur une dizaine de nanomètres d'épaisseur. Ces inhomogénéités sont à attribuer à diverses pollutions de surface, et à l'adsorption d'eau qui se produit au cours des manipulations à l'air des couches minces. Des mesures de spectroscopie Infra-Rouge en transmission ont confirmé la présence de cette adsorption.

La combinaison des mesures de caractérisations par MEB et par spectroscopie AUGER permet de conclure à la double homogénéité des couches minces : homogénéité morphologique, et homogénéité de composition chimique. Afin de mieux comprendre la structure interne des verres oxysulfures, une analyse par spectroscopie Micro-Raman a été entreprise.

#### **2.2.4 Caractérisation structurale : Spectroscopie Micro-Raman**

La spectroscopie Raman spontanée permet de récolter des informations sur la structure interne ainsi que la liaison chimique. Elle est spécialement adaptée à l'étude des matériaux vitreux.

Les mesures de spectroscopie Raman ont été réalisées à l'aide d'un dispositif Micro-Raman (figure 2-9). Plusieurs sources excitatrices sont disponibles : un laser Ar<sup>+</sup> est utilisé pour exciter aux longueurs d'ondes  $\lambda = 458$  nm et  $\lambda = 514$  nm. Un laser He-Ne sert pour exciter à  $\lambda = 632.8$  nm, un laser Kr<sup>+</sup> sert à  $\lambda = 752$  nm et la raie à  $\lambda = 1064$  nm d'un laser Nd:YAG peut également être utilisée. Ce faisceau exciteur polarisé verticalement passe à travers un objectif de microscope 100X vers une surface polie de l'échantillon. La résolution latérale atteinte est de l'ordre de 2  $\mu$ m. Le signal diffusé est récupéré à l'aide d'un autre polariseur Vertical (VV). Il est collecté par une caméra CCD (ANDOR, modèle FI UV), d'une résolution de l'ordre de 6  $\text{cm}^{-1}$ . Un refroidissement à  $-75^\circ\text{C}$  de la caméra est assuré par effet Peltier. La contribution Rayleigh a été supprimée à l'aide d'un filtre notch.



Les spectres Raman de couches minces oxysulfures du système  $\text{GeO}_2\text{-GeS}_2$  sont présentés aux figures 2-9 et 2-10. Les mesures ont été réalisées avec deux sources différentes,  $\lambda = 514 \text{ nm}$  (figure 2-9) et  $\lambda = 632 \text{ nm}$  (figure 2-10). A l'exception d'un bruit de fond plus élevé dans le cas de mesures à 632 nm, les résultats obtenus sont strictement identiques. Ces spectres ont été normalisés en intensité, du fait d'une grande différence de section efficace Raman entre les sulfures et les oxydes. Les intensités de vibration des sulfures sont, en moyenne, supérieures à celle des oxydes d'un ordre de grandeur de 70 environ. Ceci provient de la plus grande polarisabilité des sulfures vis-à-vis des oxydes.

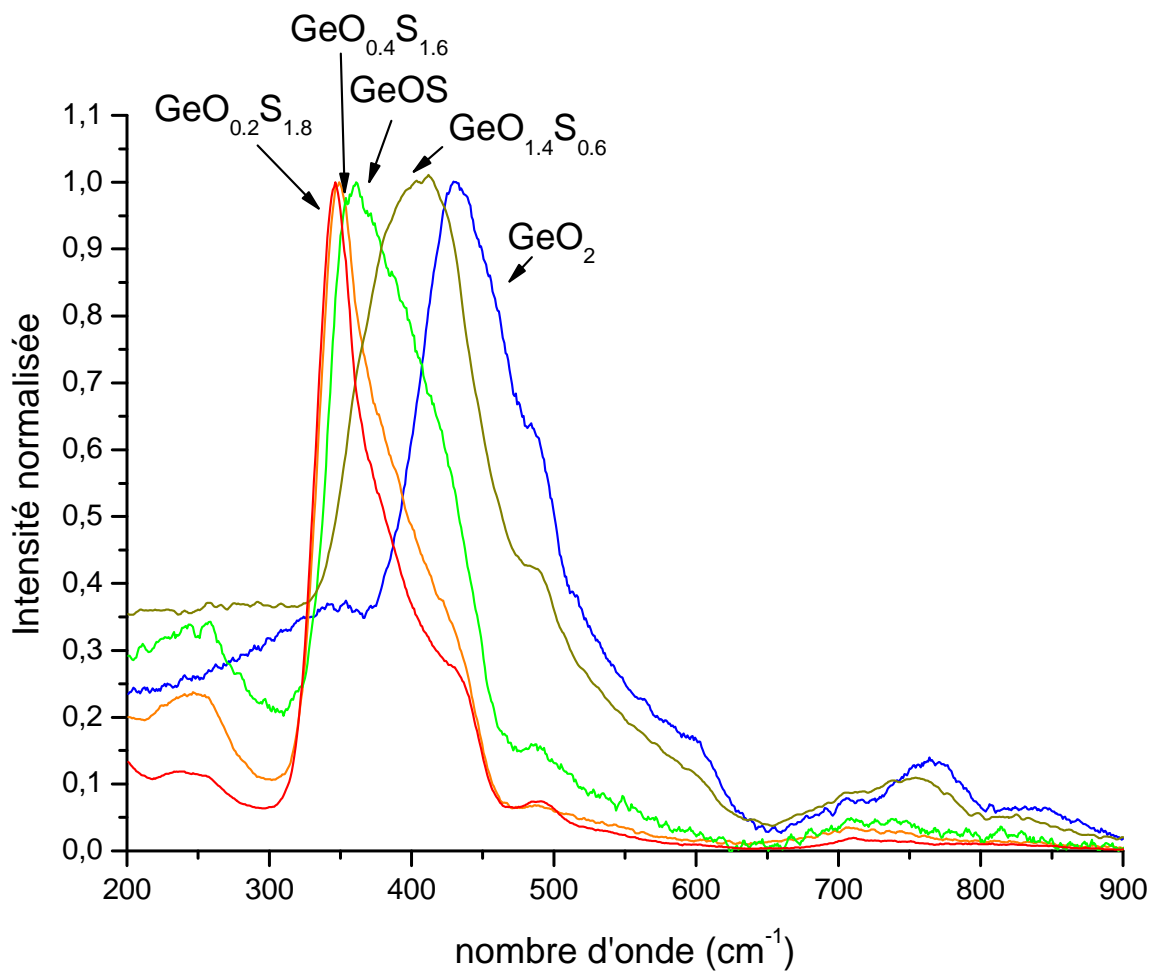


Fig 2-9 : Spectres Micro-Raman normalisés des couches minces oxysulfures ( $\lambda = 514 \text{ nm}$ )

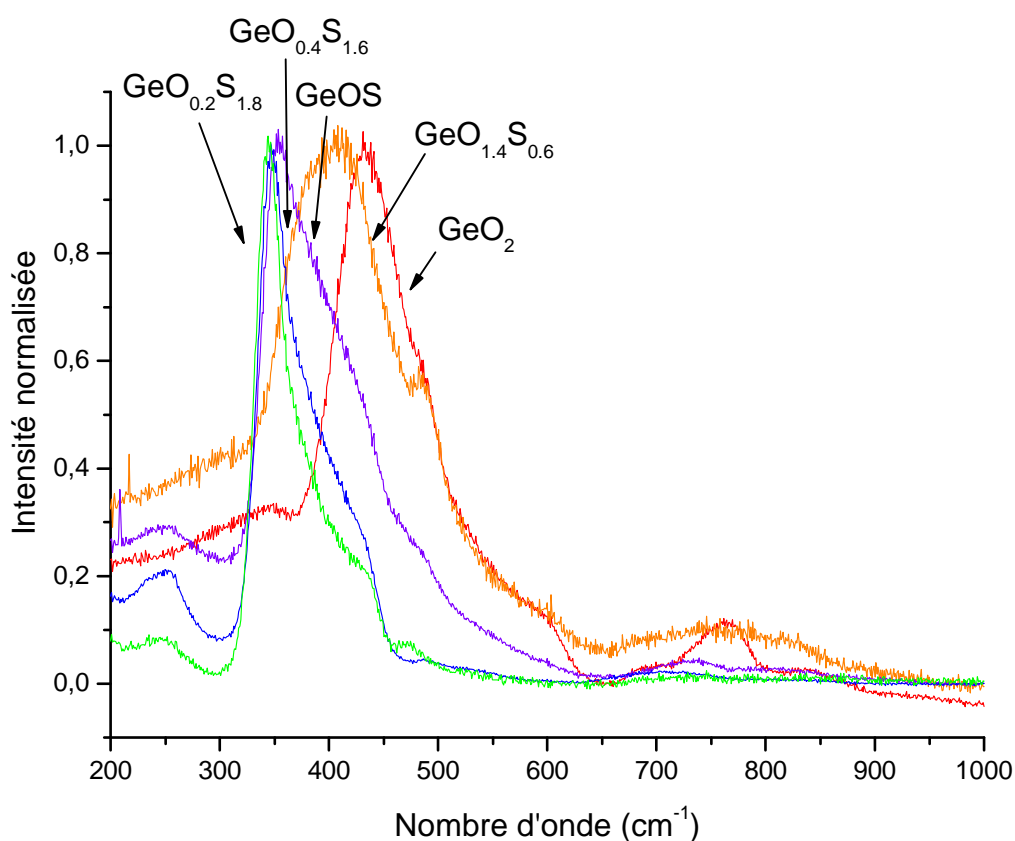


Fig 2-10 : Spectres Micro-Raman normalisés des couches minces oxysulfures ( $\lambda = 632 \text{ nm}$ )

Dans les basses fréquences, deux bandes sont à noter, à  $235$  et  $255 \text{ cm}^{-1}$ . L'intensité de ces bandes semble augmenter avec le rapport O/S de composition des couches. Plusieurs auteurs ont rapporté l'existence de bandes similaires dans le domaine de fréquences  $250\text{-}260 \text{ cm}^{-1}$ , attribuables à des groupements structuraux  $\text{S}_3\text{Ge-GeS}_3$  [51-52]. Ces groupements sont caractéristiques de matériaux plus riches en germanium, et peuvent traduire l'existence de lacunes anioniques dans les couches.

Plus récemment, Blaineau et al., de l'Université de Montpellier, ont proposé, à partir de simulations en dynamique moléculaire basée sur la DFT réalisée sur  $\text{GeS}_2$ , l'attribution de la bande de vibration à des anions soufre triplement coordonné à des atomes de germanium [53].

Dans les couches du système oxysulfure qui contiennent un pourcentage d'oxygène supérieur à celui du soufre, aucune bande claire ne ressort dans ce domaine de vibration. Un plateau large dans le cas du composé  $\text{GeO}_{1.6}\text{S}_{0.4}$  laisse supposer l'existence de multiples

vibrations. Il faut rappeler que dans ce domaine de basses fréquences, on se rapproche des énergies de vibrations de réseau (rotations, ...), et ce plateau est associé probablement à la population thermique de ces niveaux de vibrations des oxydes.

Dans le cas de  $\text{GeO}_2$ , une bande est observable à  $345 \text{ cm}^{-1}$ . Elle correspond à des mouvements de déformation de Ge dans le verre, où un atome de germanium serait excentré par rapport à la symétrie de son site (tétraèdre) [54].

Dans le domaine spectral compris entre  $315$  et  $450 \text{ cm}^{-1}$  se trouve la bande de vibration principale : l'élongation symétrique  $A_1$  des tétraèdres. Pour  $\text{GeS}_2$ , cette vibration est positionnée à  $342 \text{ cm}^{-1}$  et montre un épaulement qui traduit la présence d'une bande à  $375 \text{ cm}^{-1}$ . Cet épaulement est dû à une vibration de tétraèdres  $\text{GeS}_4$  reliés entre eux par une arête, parfois appelée « bande compagnon »  $A_1^c$  (fig. 2-11). Ces positions sont retrouvées dans le cas des couches minces  $\text{GeO}_{0,2}\text{S}_{1,8}$  et  $\text{GeO}_{0,4}\text{S}_{1,6}$  [55].

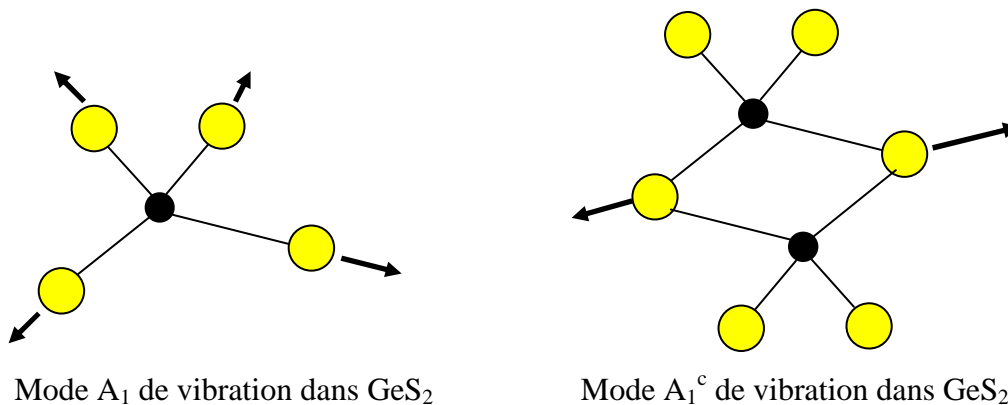


Fig 2-11 : Schéma des vibrations des élongations  $A_1$  et  $A_1^c$ . Les petits atomes sont Ge et les gros S

Dans le cas de l'oxyde  $\text{GeO}_2$ , le maximum de vibration se situe à  $435 \text{ cm}^{-1}$ . Cependant, cette vibration n'est pas comme dans le cas du sulfure celle d'un tétraèdre isolé, mais celle d'une vibration angulaire (bending) de deux tétraèdres  $\text{GeO}_4$  reliés entre eux par un sommet. On observe un décalage du maximum de vibration vers la droite avec la substitution du soufre par l'oxygène. La bande vibrationnelle de  $\text{GeO}_2$  possède également un épaulement qui descend jusqu'à  $620 \text{ cm}^{-1}$ . Il se compose de contributions à  $480$ ,  $520$  et  $575 \text{ cm}^{-1}$ . La vibration à  $520 \text{ cm}^{-1}$  correspond à la respiration d'anneaux formés par 3 groupements  $\text{GeO}_4$ . Les vibrations entre  $500$  et  $620 \text{ cm}^{-1}$  sont associées à des déformations (bending) de Ge-O-Ge.

Entre  $700 \text{ cm}^{-1}$  et  $800 \text{ cm}^{-1}$  se trouvent des bandes de vibrations que l'on retrouve sur les oxydes, ou les oxysulfures riches en oxygène uniquement. Elles ont été rapportées dans la littérature comme étant des vibrations de réseau, des éclatements TO et LO d'élongations

asymétriques (Ge-O-Ge) [54]. On peut également envisager qu'il s'agisse simplement d'une anharmonicité due à la nature des contraintes de surface présentes dans les couches. En effet, dans un verre  $\text{GeO}_2$  massif, l'intensité de ces bandes de vibration TO-LO est plus faible que la valeur attendue, ce qui laisse supposer une autre origine pour l'apparition de ces bandes dans les couches minces.

A partir des données de la littérature sur  $\text{GeS}_2$  et  $\text{GeO}_2$ , une désomation de spectres Raman de  $\text{GeO}_{0.2}\text{S}_{1.8}$  et de  $\text{GeO}_2$  a été entreprise (fig. 2-12). La faible contamination en oxygène de  $\text{GeO}_{0.2}\text{S}_{1.8}$  n'est pas visible en spectroscopie Raman lorsqu'on le compare au spectre de  $\text{GeS}_2$ , et le spectre Raman collecté correspond à celui de  $\text{GeS}_2$  [55], nous avons donc assimilé le spectre de la couche mince  $\text{GeO}_{0.2}\text{S}_{1.8}$  à celui de  $\text{GeS}_2$ . Ce spectre peut être désommé en 5 bandes situées à 345, 375, 410, 430 et 480  $\text{cm}^{-1}$ . La petite contribution à 410  $\text{cm}^{-1}$  peut être attribuée à des vibrations de tétraèdres liés par des arêtes communes [56]. Les deux contributions à 430 et 480  $\text{cm}^{-1}$  sont dues à des liaisons homopolaires S-S reliant entre elles des tétraèdres  $\text{GeS}_4$ , ou correspondant à l'élongation d'anneaux  $\text{S}_8$  [57].

$\text{GeO}_2$  peut être désommé par 5 contributions également : 340, 425, 480, 550 et 590  $\text{cm}^{-1}$ . Toutes les bandes rejoignent bien les données de la littérature mentionnées précédemment, hormis la contribution à 480  $\text{cm}^{-1}$ . On peut supposer qu'elle provient d'une contribution du substrat, la silice, dont le maximum de vibration se situe dans ce domaine. Cette bande se retrouve par ailleurs dans les couches minces sulfures.



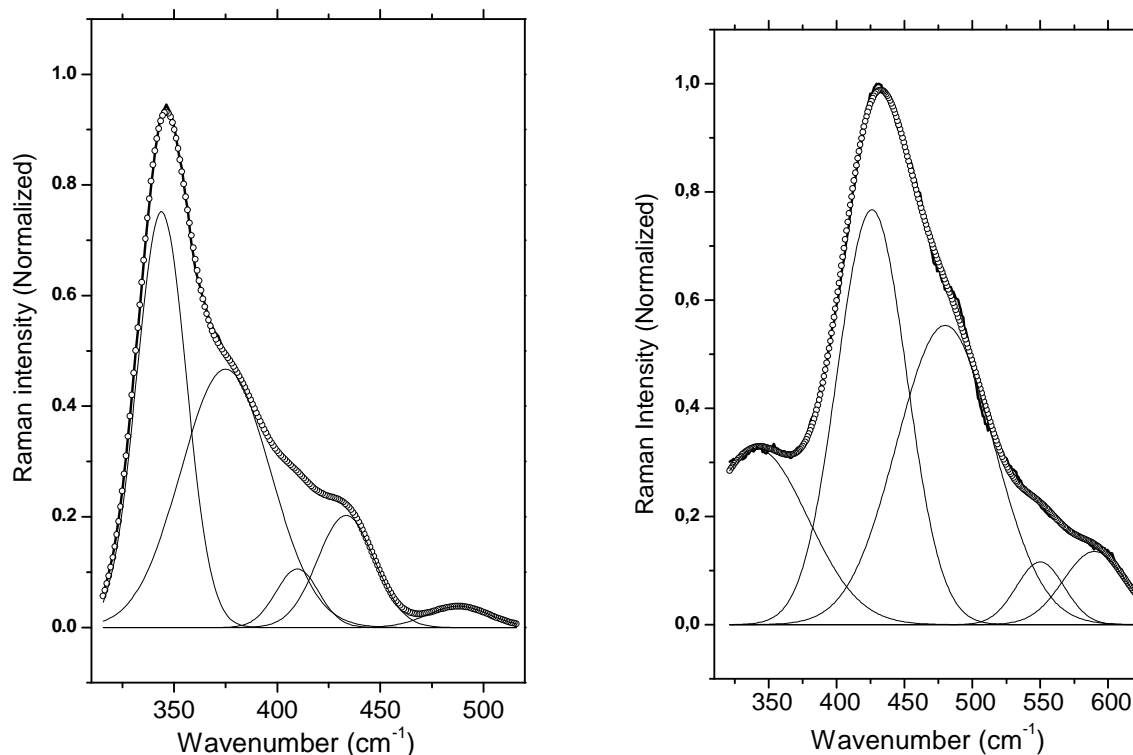


Fig 2-12 : Spectres Micro-Raman de  $GeO_{0.2}S_{1.8}$ , similaire à  $GeS_2$  relevé dans la littérature [54] (à gauche), et de  $GeO_2$  (à droite) désommés

**Il est impossible de désommer les spectres Raman des couches minces oxysulfures par une simple contribution des spectres de  $GeS_2$  et  $GeO_2$ .** Si l'on veut modéliser ces spectres, l'ajout d'une nouvelle contribution, dans le domaine de la vibration principale des tétraèdres  $345 - 420 \text{ cm}^{-1}$  est nécessaire ce qui peut être attribué à l'apparition de l'entité oxysulfure dans les couches.

Lorsque l'on regarde la position et la forme du pic principal de vibration des tétraèdres oxysulfures, on remarque que pour des oxysulfures contenant un rapport Oxygène/Soufre inférieur ou égal à 1, la forme générale du signal Raman est très similaire. Par exemple, le spectre Raman des oxysulfures  $GeO_{0.2}S_{1.8}$ ,  $GeO_{0.4}S_{1.6}$  et  $GeOS$  sont très proches, à l'exception d'une contribution oxysulfure autour de  $400 \text{ cm}^{-1}$  un peu plus importante lorsque le rapport O/S de ces couches augmente. On peut imaginer ces matériaux comme un réseau entièrement soufré dans lequel seraient dilués quelques atomes d'oxygène. Ce n'est que lorsque l'on augmente de manière importante le rapport Oxygène/Soufre que l'on observe un décalage net

de la position du pic de vibration ainsi qu'une modification de sa forme. Le spectre de l'oxysulfure  $\text{GeO}_{1.4}\text{S}_{0.6}$  par exemple, présente une bande centrée à  $400\text{ cm}^{-1}$  dont la forme est bien plus large que celle des composés vitreux  $\text{GeO}_{0.2}\text{S}_{1.8}$  et  $\text{GeO}_2$ .

La nécessité d'avoir un rapport O/S élevé pour observer une signature Raman des couches oxysulfures vient de la très grande différence de section efficace Raman des sulfures vis-à-vis des oxydes. Il faut une quantité importante d'oxyde pour obtenir un signal d'intensité suffisante. La largeur plus importante de la bande oxysulfure peut être attribuée à l'existence de différentes entités à anions mixtes formant le tétraèdre de vibration principal élargissant la bande. La figure 2-13 montre un exemple possible de ces différents tétraèdres entourant le germanium.

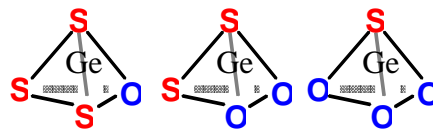


Fig 2-13 : Exemple d'entités oxysulfures formant un tétraèdre autour du Germanium

## 2.2.5 Spectroscopies Optiques des couches minces oxysulfures

Les mesures d'absorption par spectrométrie UV/visible ont été faites pour déterminer la largeur du domaine de transmission des couches minces dans la partie ultraviolet du spectre électromagnétique, et obtenir la position de la longueur d'onde de coupure.

Des mesures par ellipsométrie ont permis de déterminer l'indice de réfraction des couches minces. Enfin différentes irradiations par laser continu ont été conduites afin d'observer la photosensibilité des couches.

### 2.2.5.1 Transmission des couches minces oxysulfures

Les couches minces oxysulfures présentent un large domaine de transparence, allant jusqu'à plusieurs microns. La partie infrarouge n'est pas montrée, car elle est principalement gouvernée par l'absorption du substrat  $\text{SiO}_2$ . Le spectre de transmission de la couche  $\text{GeO}_{0.2}\text{S}_{1.8}$ , épaisse de  $7.9\text{ }\mu\text{m}$ , montre ce domaine. La première absorption dans l'infrarouge, non présentée sur la figure, se situe à  $2800\text{ nm}$ , et est due aux traces d'humidités présentes dans le substrat.

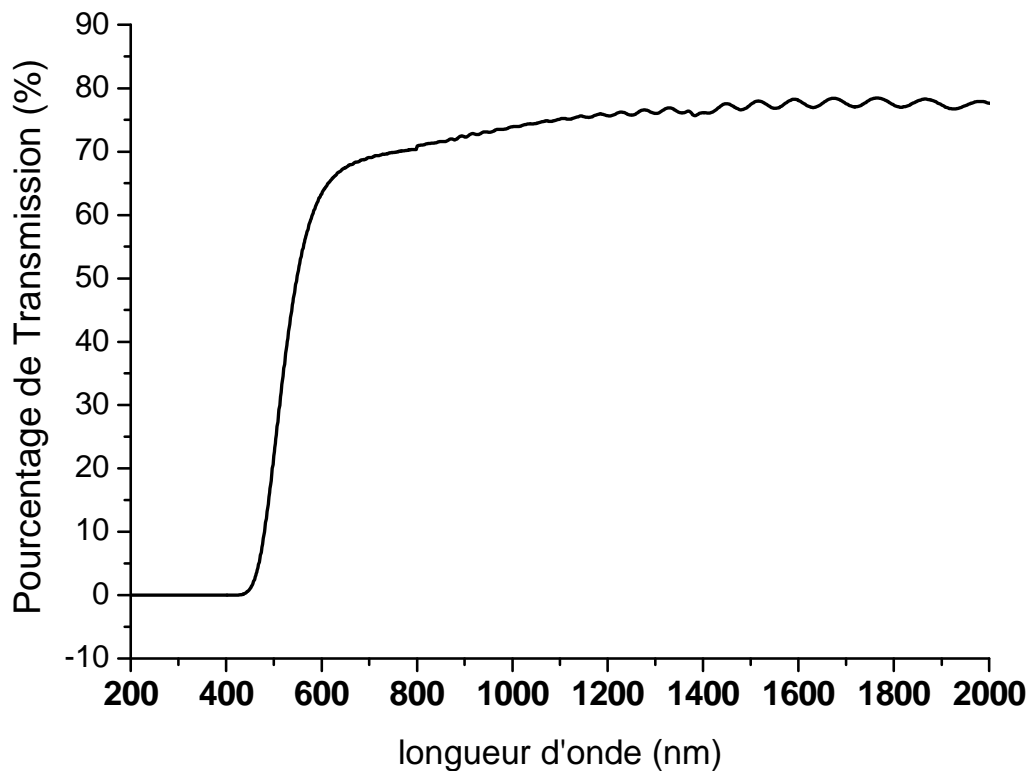


Fig 2-14 : Transmission non corrigée d'une couche  $GeO_{0.2}S_{1.8}$

Les interférences que l'on voit dans la zone de très faible absorption sont issues de multiples réflexions. La figure 2-15 montre un exemple de trajet optique d'une onde monochromatique à travers une couche mince. Les réflexions du faisceau sont dues aux différences d'indice de réfraction entre l'air et la couche mince, ce qui entraîne une différence de chemin optique pour une partie du faisceau qui est réfléchi deux fois. C'est un effet Fabry Péro. Les modulations d'intensité qui résultent sont dépendantes de la différence de marche entre les différents rayons lumineux réfléchis aux interfaces, et donc de l'épaisseur du matériau, de la longueur d'onde du faisceau ainsi que de l'indice de réfraction du matériau.

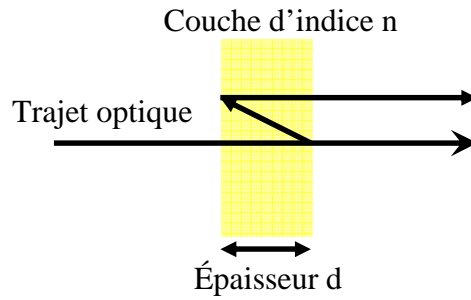


Fig 2-15 : Schéma de variation de trajet optique possible dans la couche (la multi-réflexion est décalée par soucis de clarté, l'ensemble des faisceaux issus des multiples réflexions restent superposés)

Une équation simplifiée de cette relation s'écrit comme suit :

$$n = k \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2d(\lambda_1 - \lambda_2)}$$

$n$  est l'indice de réfraction linéaire.  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  sont les valeurs de deux longueurs d'onde prises à un nombre de  $k$  périodes d'écart.

Cette formule n'est valable que pour une faible dispersion d'indice, vu que l'on considère l'indice  $n$  invariant aux longueurs d'onde  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$ . Cette approximation est réaliste tant que l'on se situe dans une zone de faible dispersion de l'indice de réfraction. Par exemple, si l'on reprend le spectre de transmission de  $\text{GeO}_{0.2}\text{S}_{1.8}$  donné plus haut, et que l'on se place entre :

$$\lambda_1 = 2048 \text{ nm}$$

$$\lambda_2 = 1551 \text{ nm, soit } k = 5 \text{ périodes}$$

Alors, le calcul d'indice donne  $n = 2.02$  ce qui se rapproche des données de la littérature 2.2 [29]. La différence entre les deux valeurs vient de l'erreur expérimentale sur la mesure de l'épaisseur de la couche mince ( $\Delta d = 0.2 \mu\text{m}$  entraînant  $\Delta n = 0.2$  pour l'incertitude de l'indice) et de l'approximation d'un indice de réfraction constant et de la faible contamination en oxygène de la couche qui diminue l'indice. Cette méthode permet donc également de remonter à une estimation de l'épaisseur des couches minces, pourvu que l'on connaisse leur indice linéaire. Les mesures par ellipsométrie permettront d'obtenir avec plus de précision ces différents paramètres.

La position de la longueur d'onde de coupure des couches minces oxysulfures est donnée sur la figure 2-16. Sur les spectres d'absorption suivants, le coefficient d'absorption a

été ramené à 0 en se basant sur sa valeur dans la zone de plus faible absorption pour tenir compte de la réflexion de Fresnel due au passage Air - Verre. Ceci revient à considérer que la dispersion d'indice est négligeable lorsque l'on se place dans la zone de forte absorption du verre, soit au niveau de la longueur d'onde de coupure. Il y a un décalage de cette longueur d'onde de coupure en fonction de la composition chimique de la couche, ou plutôt du rapport Oxygène/Soufre. Les couches minces de composition proche de  $\text{GeO}_2$  ont une longueur d'onde de coupure dans l'UV, en dessous de 300 nm. En revanche, plus l'on incorpore du soufre dans la composition vitreuse, plus celle-ci possède une absorption décalée dans le visible, au-delà de 400 nm dans le cas de  $\text{GeS}_2$ .

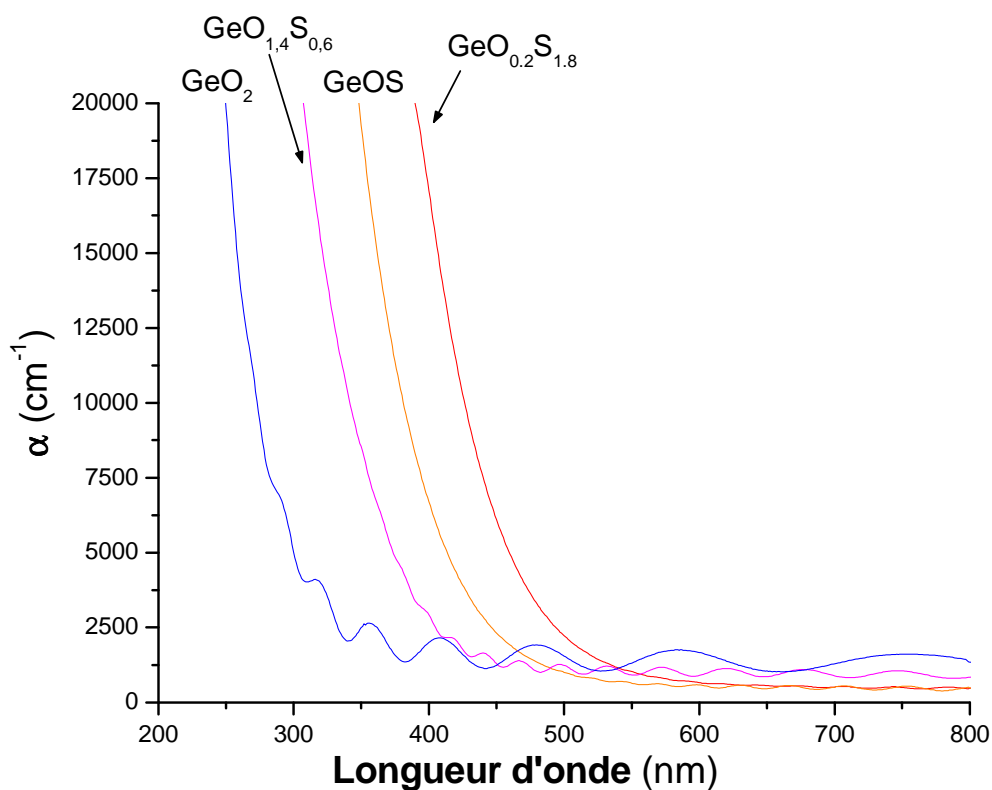


Fig 2-16 : Absorption des couches minces oxysulfures dans le domaine de forte absorption

### 2.2.5.2 Ellipsométrie sur couches minces oxysulfures

Les mesures par ellipsométrie ont été conduites en utilisant la méthode de réflexion à l'angle de Brewster. C'est une méthode basée sur la réflectivité des interfaces. Une onde polarisée est envoyée sur un échantillon sous air, via un angle d'incidence connu. Le champ électrique de cette onde peut être soit dans le plan d'incidence (polarisation p) soit perpendiculaire au plan d'incidence (polarisation s). Une partie de cette onde est réfléchi aux

interfaces, soit au niveau de la surface de la couche (interface air – couche), soit au niveau du substrat (interface couche – substrat). Un détecteur placé à l'angle de réflexion enregistre l'intensité de la totalité du signal réfléchi. La valeur du coefficient de réflexion du champ électrique dépend de la polarisation s ou p, et de l'angle d'incidence  $\theta$  de l'onde.

Les faisceaux issus des multi réflexions peuvent interférer entre eux (fig 2-17). Ces interférences induisent une modulation de l'intensité de l'onde lumineuse réfléchie. C'est cette variation d'intensité que relève le détecteur du système.

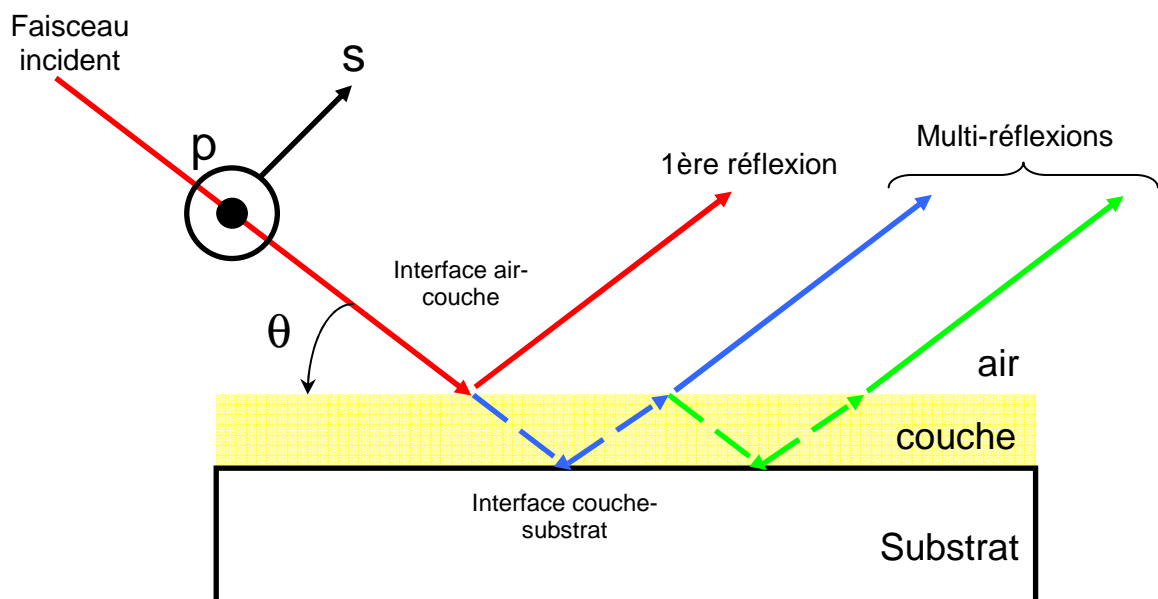


Fig 2-17 : Illustration des réflexions de Fresnel à la surface d'une couche mince

Au cours d'une mesure par ellipsométrie, l'évolution de ce signal est enregistrée en fonction de la variation de l'angle d'incidence du faisceau polarisé, et de sa réflexion vers le détecteur. Dans la pratique, la source laser est souvent fixe, et l'échantillon ainsi que le détecteur pivotent (schéma fig. 2-18).

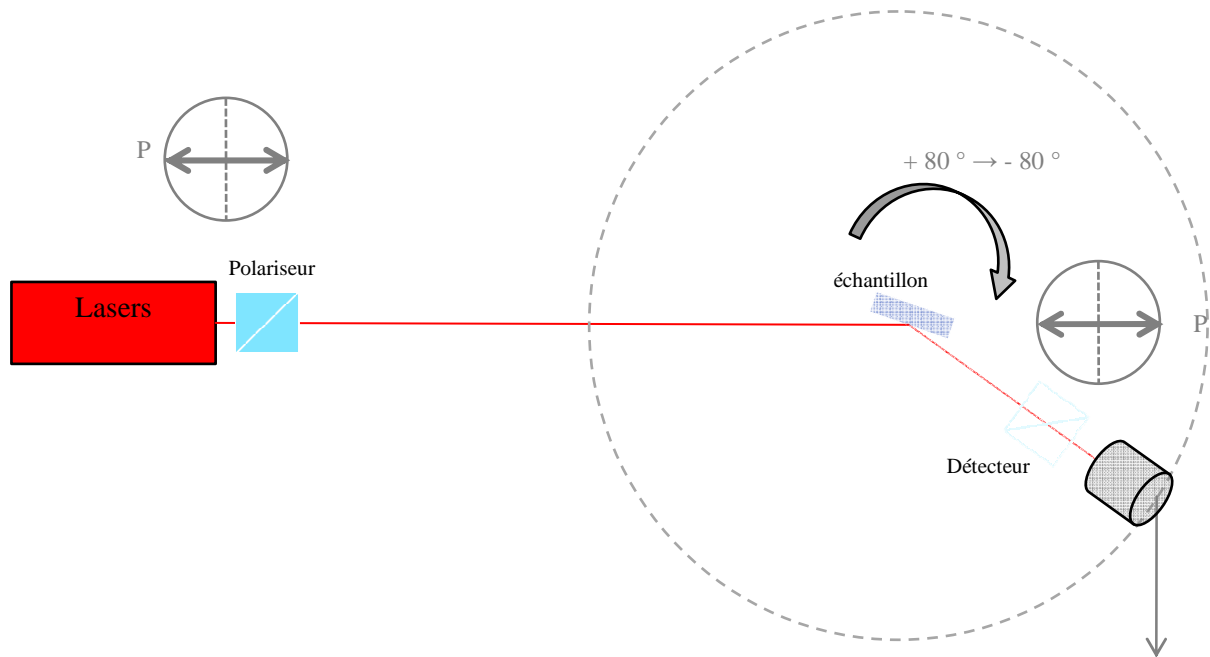
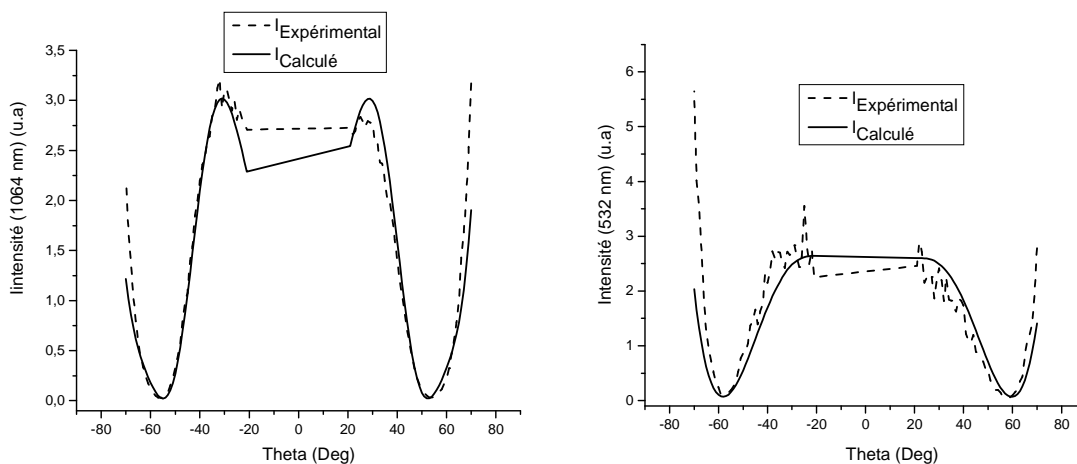
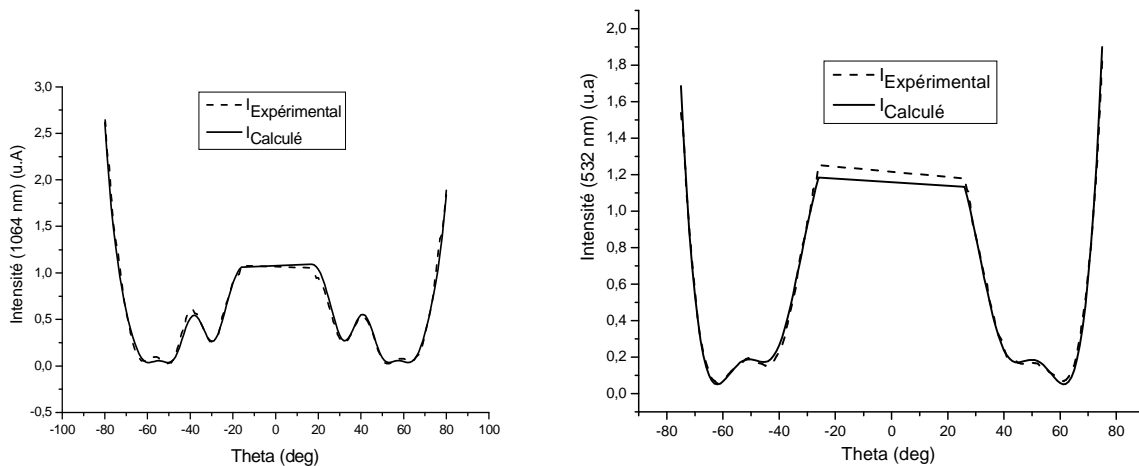


Fig 2-18 : Schéma du montage de la réflexion à l'angle de Brewster

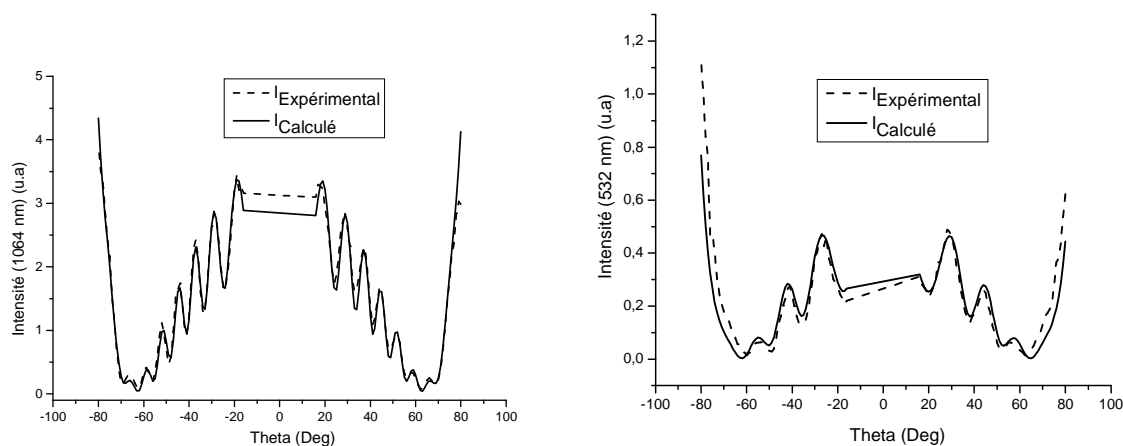
Ce dispositif nous a permis de confirmer l'épaisseur et de déterminer l'indice de réfraction des couches minces à 1064 nm et à 532 nm. Une méthode numérique est utilisée pour modéliser le signal réfléchi dans un domaine angulaire de  $[10^\circ ; 80^\circ]$ . Un programme tenant compte des multiréflexions générées a été employé (développé à l'Institut des Sciences Moléculaires par Vincent Rodriguez [58]).



Courbes d'ellipsométrie de  $GeO_2$  prises à 1064nm (à gauche), et à 514nm (à droite)



*Courbes d'ellipsométrie de GeOS prises à 1064nm (à gauche), et à 514nm (à droite)*



*Courbes d'ellipsométrie de GeO<sub>0.2</sub>S<sub>1.8</sub> prises à 1064nm (à gauche), et à 532nm (à droite)*

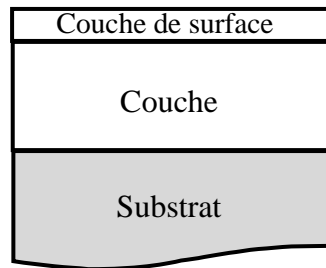
*Fig 2-19 : Courbes d'ellipsométrie des couches minces oxysulfures*

Sur les courbes présentées figure 2-18 ci-dessus figurent l'intensité du signal détecté en ordonnée (en unités arbitraires) en fonction de la valeur de l'angle Thêta en abscisse. Cet angle est formé par le faisceau réfléchi et la perpendiculaire à l'échantillon. La mesure calculée, en trait plein sur la figure 2-19, doit se superposer à la mesure expérimentale, en traits pointillés, dans le meilleur des cas.

Entre  $-20^\circ$  et  $+20^\circ$ , aucune acquisition n'est possible, car la source et le détecteur seraient superposés. L'intensité du signal réfléchi est donc arbitraire dans cette zone, et dépend des mesures aux bornes  $+20^\circ$  et  $-20^\circ$ . Elle n'est pas forcément linéaire, il peut exister une différence aux bornes, due par exemple à un non parallélisme entre la surface de la couche mince, et le substrat.



Après calculs numériques, un résultat identique aux trois couches minces analysées ressort : Il est impossible de réaliser un affinage parfait de la courbe expérimentale d'ellipsométrie par un modèle simple de couche monolithique possédant un seul indice linéaire. Des surmodulations du signal apparaissent et impliquent, pour une solution précise de la modélisation, de considérer le système comme multicouche, avec plusieurs indices de réfraction. Les résultats du calcul numérique de l'indice et de l'épaisseur des couches minces sont donnés dans le tableau 2-2. Nous avons considéré que la couche était en fait formée de deux couches : une couche de surface, d'une épaisseur inférieure à une centaine de nanomètres, et possédant un indice de réfraction plus faible, ainsi que la couche mince attendue située juste en dessous comme montré sur la figure 2-20.



*Fig 2-20 : Modèle de couche mince présentant une couche de surface différente*

Composition	Pourcentage de Soufre (%)	Epaisseur (d) / Indice de réfraction (n <sub>0</sub> )					
		Couche mince			Couche de surface		
		d <sub>1</sub> (nm) ± 5 %	n <sub>0</sub> ± 0.01 (532 nm)	n <sub>0</sub> ± 0.01 (1064 nm)	d <sub>2</sub> (nm) ± 5 %	n <sub>0</sub> ± 0.01 (532 nm)	n <sub>0</sub> ± 0.01 (1064 nm)
GeO <sub>2</sub>	0	1093	1.77	1.69	98	1.68	1.65
GeOS	50	2670	1.89	1.85	119	1.75	1.71
GeO <sub>0.2</sub> S <sub>1.8</sub>	100	8330	2.11	2.06	19	1.80	1.75

*Tab 2-2 : Résultats des calculs d'épaisseur et d'indice de réfraction de 3 couches minces  
d'après les données d'ellipsométrie*

Une explication possible pour justifier l'existence d'une telle couche de surface est l'hydrolyse des couches par adsorption d'eau, qui entraînerait une variation de volume couplée à une perte de densité. Une diminution de la densité d'un matériau conduit en effet à un abaissement de son indice de réfraction.

L'hypothèse d'une oxygénation de surface des couches a, quant à elle, été rejetée. En effet, les analyses par spectroscopie AUGER n'ont pas révélé d'anomalies de composition chimique sur des épaisseurs aussi importantes que 100nm. Donc un fort excès d'oxygène est peu probable.

Des mesures mécaniques d'épaisseurs des couches ont été réalisées par profilométrie mécanique avec l'aide d'un stylet. Plutôt que de décaper une partie de la couche après déposition, un masquage partiel des substrats par du Kapton<sup>®</sup> avant déposition des couches a été effectué. Dans la marge de précision des mesures, les résultats expérimentaux sont en bon accord avec ceux donnés par l'ellipsométrie.

Les valeurs d'indice de réfraction linéaires  $n_0$  données pour les couches minces diminuent de façon progressive avec l'augmentation du rapport Oxygène/Soufre. **On retrouve pour le verre oxysulfure GeOS, aux erreurs de mesures de composition chimique et d'indice de réfraction près, une valeur d'indice de réfraction intermédiaire entre  $\text{GeO}_2$  et  $\text{GeO}_{0,2}\text{S}_{1,8}$ .** Pour le composé  $\text{GeO}_2$ , les valeurs respectives de  $n_0$  à 1064 et 532 nm sont en bon accord avec les valeurs de la littérature sur des verres massifs [59]. D'après les mesures de Todorov et al., la valeurs à 532nm de l'indice de  $\text{GeS}_2$  avoisine 2.14 [60], et le composé  $\text{GeO}_{0,2}\text{S}_{1,8}$  présente un indice de 2.11. **C'est cette valeur rapprochée d'indice de réfraction qui nous a permis de déterminer la contamination de la couche mince la plus riche en soufre par l'oxygène** et d'affirmer sa formulation  $\text{GeO}_{0,2}\text{S}_{1,8}$ .

En conclusion, les verres oxysulfures constituent bien du point de vue de **l'indice de réfraction l'intermédiaire entre les verres oxydes et sulfures**. Les mesures d'ellipsométrie permettent la mise en évidence de problèmes de surface grâce aux variations des réponses optiques qui lui sont associées et qui constituent un problème déterminant dans la suite de ce sujet de thèse. L'hypothèse retenue est la sensibilité des couches minces à l'eau. Des considérations sur la dégradation et le vieillissement des couches minces seront abordées plus loin dans ce chapitre.

## 2.2.6 Photosensibilité des couches minces

### 2.2.6.1 Etude préliminaire de la photosensibilité du système $\text{GeO}_2 - \text{GeS}_2$

L'amélioration de la stabilité sous irradiation qu'apporte le système oxysulfure vis-à-vis des sulfures est un point important de leur étude. En effet, les études conduites sur  $\text{GeS}_2$  sous forme de film dans la littérature montrent que lors d'une irradiation sous air, les liaisons homopolaires Ge – Ge sont brisées et l'oxygène s'incorpore pour former Ge – O – Ge [61]. Il est également possible qu'à ce phénomène s'ajoute l'apparition de contraintes dans le réseau vitreux, ce qui peut conduire à du photonoircissement. En effet, la présence de défauts ou de contraintes créés sous irradiation peut diminuer la taille de la bande interdite, entraînant un décalage de la longueur d'onde de coupure du matériau vers les plus hautes longueurs d'ondes. Ceci n'a pas encore été observé sur  $\text{GeS}_2$ , mais sur  $\text{GeSe}_2$  [62]. En revanche, un procédé de photoblanchiment de couches minces  $\text{GeS}_2$  a été observé après une irradiation sous air par une lampe Hg de 500W par Marquez et al. [21]. Une irradiance de  $30 \text{ mW.cm}^{-2}$  pendant 5 heures a provoqué une contraction de 8% de l'épaisseur du film, s'accompagnant d'une densification, et d'un photoblanchiment. Ces variations ont été mesurées par profilométrie mécanique, et vérifiées optiquement par la même méthode que celle décrite au paragraphe 2.2.4.2.

La première étape de l'étude de la photosensibilité des couches a été donc de reproduire l'oxygénation par irradiation sous air sur les couches minces possédant le plus de soufre comme  $\text{GeO}_{0,2}\text{S}_{1,8}$ , puis de la comparer à une même irradiation sur des couches minces oxysulfures possédant un rapport O/S plus grand.

L'appareillage du spectromètre Micro-Raman a servi à conduire les irradiations, et de réaliser l'acquisition de spectres dans la zone irradiée. Le faisceau de la source laser  $\text{Ar}^+$  de puissance ajustable entre 30 et 60 mW a servi à irradier les échantillons pendant 30 secondes. Un filtre permettant d'atténuer l'intensité du faisceau d'un ordre de grandeur de 100 a ensuite été placé pour faire l'acquisition sans provoquer de défauts supplémentaires. Les spectres Raman des échantillons avant et après irradiation ont donc été enregistrés (fig 2-21). Pour certains de ces spectres Raman, l'apparition d'une bande de fluorescence qui perturbe le rapport signal/bruit a été constatée, surtout après de fortes irradiations. Dans ces derniers cas, les spectres Raman ont été traités numériquement afin de supprimer cette bande : une ligne de

base le long de cette bande à été soustraite des spectres Raman des couches minces irradiées. La nature de cette fluorescence est discutée en fin de ce paragraphe.

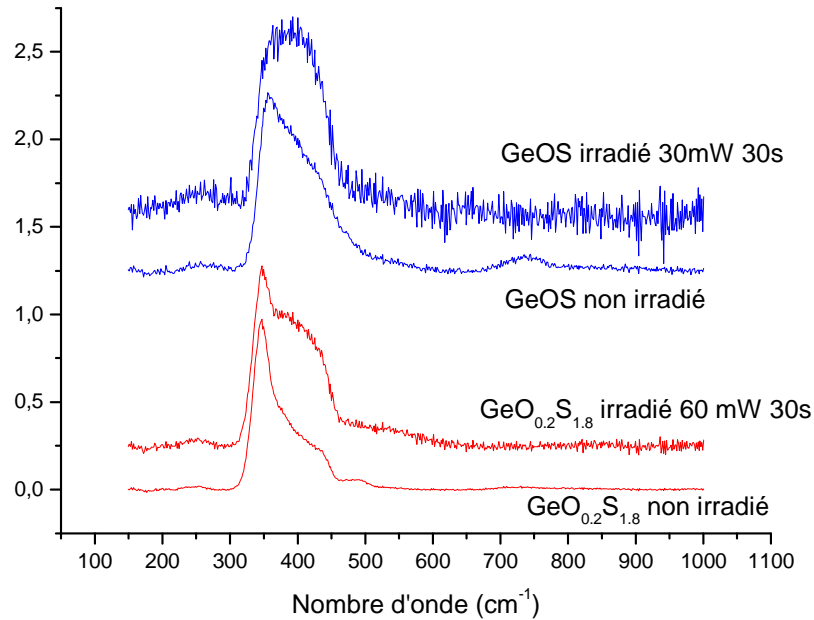


Fig 2-21 : Irradiations des couches  $GeO_{0.2}S_{1.8}$  et  $GeOS$  par un laser  $Ar^+$  à 514 nm

Il faut remarquer que le couplage d'un microscope au spectromètre Raman augmente de façon considérable l'irradiance apportée aux échantillons en diminuant la surface de la zone irradiée. A travers un objectif 100X, le diamètre du faisceau sur l'échantillon est environ de  $D \sim 2 \mu m$ . Ce qui donne une surface irradiée de :  $S = (D/2)^2 * \pi = 3.1416 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2$

L'irradiance (qui est l'énergie déposée par le laser par unité de surface) est alors  $I = W/S = 1910 \text{ kW.cm}^{-2}$  pour une puissance laser de 60 mW.

Lorsque l'on regarde l'évolution du spectre Raman pour le composé  $GeO_{0.2}S_{1.8}$ , on remarque l'apparition entre  $350 \text{ cm}^{-1}$  et  $450 \text{ cm}^{-1}$  d'une large bande sous forme d'épaulement. Cette bande semble similaire à la large bande observable pour un oxysulfure riche en oxygène, révélatrice de la formation de diverses entités à anions mixte en tétraèdre autour du Germanium. Si l'on soustrait le spectre Raman de  $GeO_{0.2}S_{1.8}$  non irradié à celui de  $GeO_{0.2}S_{1.8}$  irradié, les bandes se superposent (fig 2-22). Il en va de même pour  $GeOS$ . Ces résultats confirment donc l'introduction d'oxygène dans la couche mince lors d'une forte irradiation sous air.

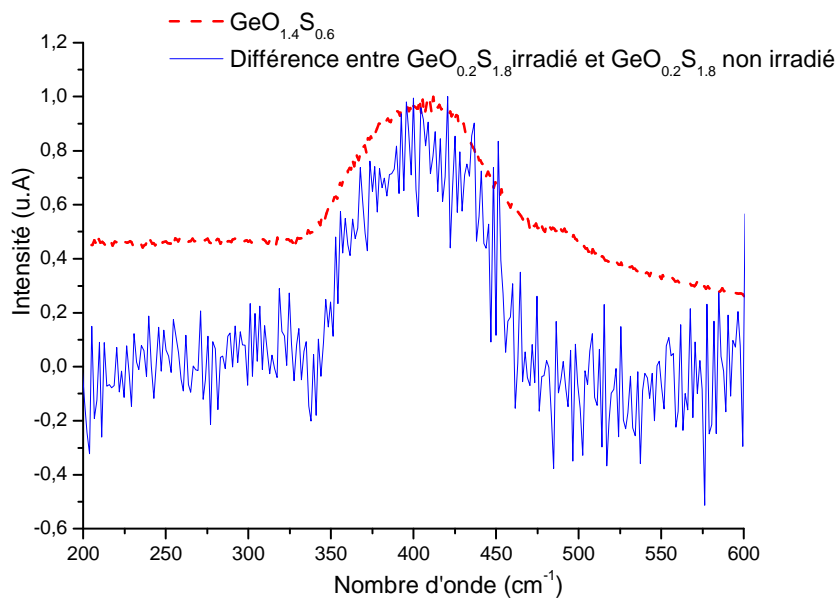
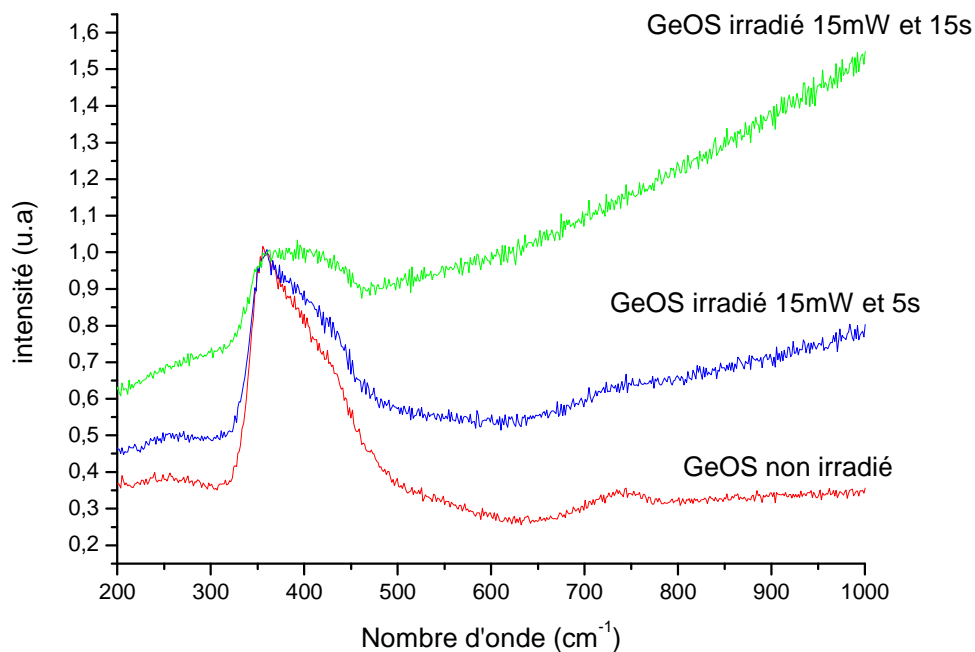


Fig 2-22 : Comparaison entre  $GeO_{0.2}S_{1.8}$  irradié et l'oxysulfure  $GeO_{1.4}S_{0.6}$

Il faut cependant rester prudent quant à l'interprétation d'irradiations conduites avec de si grandes irradiances. Il est possible que des phénomènes physiques, d'endommagement soient couplés à l'oxygénation.

Si l'on regarde une série d'irradiations sur GeOS par un faisceau à 15 mW, à différents temps d'exposition de 5 et 15 secondes, on constate l'apparition d'un signal qui augmente avec les nombres d'onde (fig 2-23).



*Fig 2-23 : Spectres Raman d'une couche GeOS irradiée à  $\lambda = 514$  nm pendant plusieurs secondes*

Ce signal, qui gagne en intensité vers les hauts nombres d'ondes est attribué à l'apparition d'une fluorescence. Dans un matériau comme GeOS, elle ne peut s'expliquer que par la création de paires électrons – trous piégés lors d'une irradiation intense. Elle est comparable à la formation de centres colorés dans le matériau. On peut supposer qu'il y a rupture de liaisons Ge – S et capture d'un électron, ou d'un trou, par le germanium formant une entité  $\text{Ge}^+\text{O}_x\text{S}_y$ . Ceci est corroboré par le fait que les défauts par irradiation associés au germanium dans les verres oxydes sont nombreux dans la littérature. Ce phénomène a déjà été observé sur des verres  $\text{GeO}_2$ , ou une luminescence due à des lacunes d'oxygène a été mise en évidence par des mesures de fluorescence à basse température [63]. Dans notre cas, pour des mesures effectuées sur un spectrofluorimètre commercial, et à température ambiante, aucune fluorescence des couches irradiées n'a pu être détectée du fait de leur faible intensité. Une autre explication possible pour expliquer l'apparition de cette bande serait la diffusion Rayleigh due au contraste d'indice présent après l'irradiation. Cette dernière hypothèse paraît moins probable compte tenu de l'intensité croissante du signal vers les grands nombres d'onde.

### 2.2.6.2 Création d'un réseau d'interférence sur les couches minces

Dans le but d'observer la photosensibilité des films par irradiation sous air sous faible irradiance, un montage interférométrique pour créer des réseaux d'interférences par irradiation laser a été envisagé. L'avantage principal de créer un réseau d'interférences plutôt que d'irradier des zones de plus grandes surfaces d'échantillons est la possibilité de remonter plus facilement à la valeur du contraste d'indices créée en observant la diffraction de la lumière par le réseau inscrit. Le schéma du montage, utilisé à l'Institut des Sciences Moléculaires, en collaboration avec Vincent Rodriguez et Frédéric Adamietz, est présenté figure 2-24.

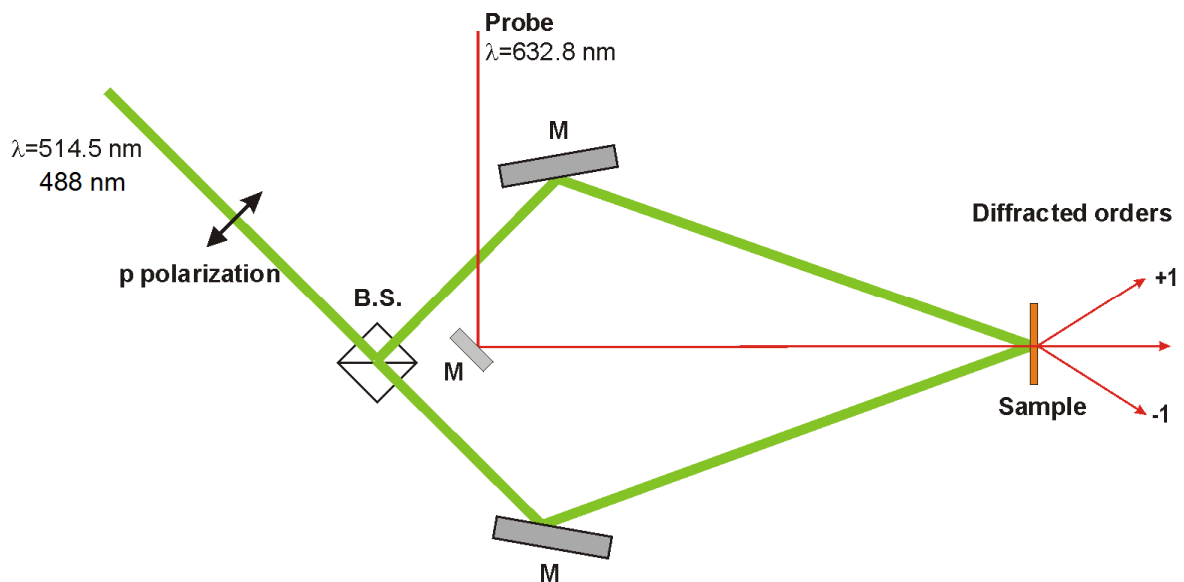
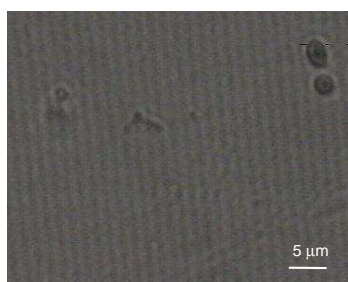


Fig 2-24 : Montage d'inscription de réseaux d'interférence à la surface des couches minces

Un laser  $\text{Ar}^+$  est utilisé comme source, et permet le choix des longueurs d'ondes  $514$  nm ou  $488$  nm. Le faisceau est envoyé sur un cube séparateur (Beam Splitter), puis deux miroirs le renvoient au niveau de l'échantillon où ils interfèrent. Le faisceau sonde d'un laser He-Ne est envoyé perpendiculairement à l'échantillon et va diffracter sur le réseau d'interférences inscrit par l'irradiation. Une cellule photovoltaïque permet de mesurer l'intensité du 1<sup>er</sup> ordre diffracté de la sonde, donc de suivre dans le temps l'évolution de l'inscription du réseau.



Avec une irradiance plus faible ( $300 \text{ mW.cm}^{-2}$ ), ce montage nous a permis de créer un réseau d'interférence sur les couches minces oxysulfures pour une durée d'exposition de 30 minutes. Le pas du réseau crée est sensiblement égal à  $1 \mu\text{m}$ . Une photographie de ce réseau inscrit sur une couche mince  $\text{GeO}_{0.2}\text{S}_{1.8}$  et prise au microscope optique est montrée figure 2-25. Ces réseaux sont stables dans le temps, leur capacité de diffraction ne change pas après une semaine.



*Fig 2-25 : Image en microscopie optique en lumière blanche d'un réseau d'interférence créée à la surface d'une couche mince  $\text{GeO}_{0.2}\text{S}_{1.8}$*

En gardant la même irradiance, mais avec des durées d'exposition de 10 minutes, des couches minces oxysulfures de différents ratios O/S ont été irradiées. La valeur de l'intensité de diffraction du premier ordre est relevée par la cellule photovoltaïque. A partir de là, il est possible de calculer le pourcentage d'efficacité de diffraction, qui est le rapport de cette intensité diffractée sur l'intensité du faisceau incident.

L'enregistrement par la cellule photovoltaïque de l'intensité du signal diffracté de la sonde permet de s'assurer que la création du réseau d'interférence se fait bien en continu. Il permet en particulier de vérifier qu'aucune vibration parasite du montage ne déplace les franges d'interférence inscrites au cours de l'irradiation et effacent ainsi une partie du réseau créé.

Les résultats de l'efficacité de diffraction des couches oxysulfures au bout de 10 minutes sont les suivants (tableau 2-3):

Composition	Efficacité de diffraction du premier ordre diffracté à 632,8 nm (%)
$\text{GeO}_{0.2}\text{S}_{1.8}$	2,82
$\text{GeO}_{0.4}\text{S}_{1.6}$	2,45
GeOS	1,30

GeO <sub>1.4</sub> S <sub>0.6</sub>	0,27
-------------------------------------	------

Tab 2-3 : Efficacité de diffraction (en %) du réseau inscrit au sein des couches minces pour une inscription à 488 nm

Une diminution progressive de l'efficacité de diffraction est observée, soit une diminution du contraste d'indice du réseau créé au fur et à mesure que l'on irradie des couches avec un rapport O/S important. La diminution de l'efficacité de diffraction semble directement corrélée au décalage de l'absorption dans l'UV lorsque le soufre est progressivement remplacé par l'oxygène (cf. figure 2-16).

Afin de caractériser le réseau d'interférence inscrit sur la couche GeO<sub>0.2</sub>S<sub>1.8</sub> la spectroscopie micro-Raman a été envisagée. L'objectif était de vérifier l'apparition éventuelle de bandes de vibrations liées aux oxydes après irradiation. **Cependant, la différence importante de section efficace d'intensité Raman entre les sulfures et les oxydes couplée aux faibles doses d'irradiation employées pour créer le réseau d'interférences empêche la visualisation d'une bande de vibration liée à la formation d'un oxysulfure, ou d'un oxyde sur le spectre Raman.** De plus, la résolution latérale d'environ 2 µm en micro-Raman ne permet pas d'enregistrer avec précision un spectre uniquement pour une bande irradiée et un autre uniquement pour une bande vierge, le pas du réseau étant de 1 µm. Les zones se recouvrent partiellement lors de l'acquisition d'un spectre Raman. Ceci explique probablement que les spectres d'une zone irradiée et d'une zone non irradiée du réseau d'interférence sont identiques (fig 2-26). Il faut noter également que la plus faible section efficace Raman des bandes oxysulfures et oxydes comparés à celles des bandes sulfures suppose que pour être visible, il y ait un grand nombre de groupements contenant de l'oxygène.

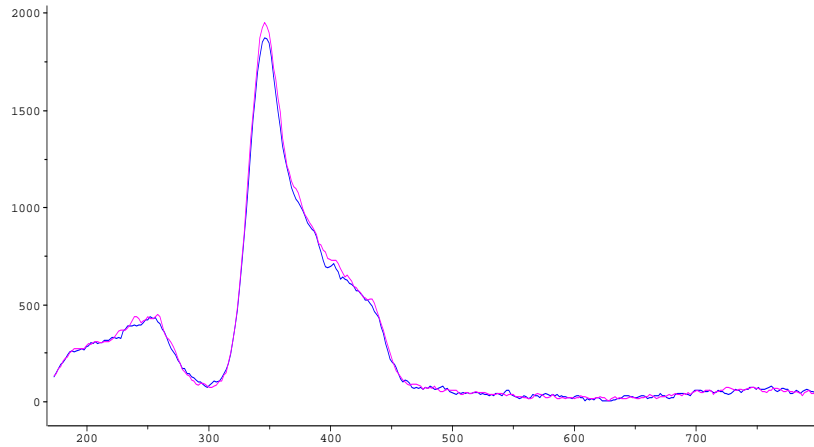


Fig 2-26 : Spectres Raman du réseau dans une zone irradiée, et dans une zone non irradiée

Toutefois, il est possible de se servir de la différence de section efficace Raman entre les oxydes et les sulfures.  $\text{GeS}_2$  délivre un signal Raman d'une intensité environ 70 fois plus élevée que  $\text{GeO}_2$  (voir § 2.2.3 sur la spectroscopie Raman). Donc en prenant l'intégrale de l'aire du pic de vibration principal, on peut s'attendre à des valeurs plus faibles de cette aire pour les zones oxydées, et des valeurs plus élevées pour les zones non irradiées. La spectroscopie Raman d'une ligne traversant perpendiculairement le réseau d'indice a été conduite. On reporte la valeur de l'intégration de l'aire du pic de vibration principal, en fonction de la distance sur la ligne (fig. 2-27) :

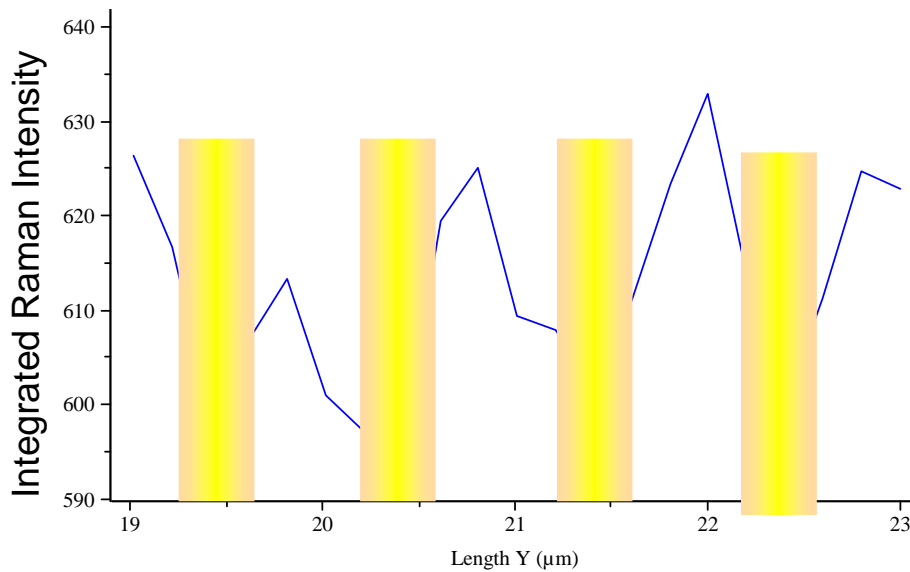


Fig 2-27 : Intégration de l'aire du pic de vibration des tétraèdres en fonction de la distance sur le réseau

**Il apparaît alors des zones présentant un signal Raman global plus faible, espacée de 1  $\mu\text{m}$ , comme le pas du réseau inscrit.** Ceci n'est malheureusement pas suffisant pour conclure avec certitude de l'oxygénation correcte des couches minces par inscription holographique. En effet, il est possible également que l'irradiation provoque une variation de volume de la couche mince, et que cette variation de volume soit à l'origine du contraste d'indice, et pas l'incorporation d'oxygène. Une variation d'épaisseur pourrait en effet conduire à une défocalisation légère du faisceau de mesure Raman par rapport au film, entraînant une diminution de l'intensité du signal.

Des analyses AUGER effectuées sur les réseaux inscrits n'ont pas permis de relever avec succès une variation de la concentration en oxygène au sein du réseau inscrit.

### **2.2.7 Etude du vieillissement des couches minces**

Les mesures par ellipsométrie à l'angle de Brewster (§ 2.2.4.2), ont mis en évidence des problèmes de surfaces pour les couches minces sulfures et oxysulfures, qui ont été attribuées à la faible résistance des couches à l'humidité.

Les couches minces sont stockées en boîte à gants sous atmosphère inerte d'azote. Cependant, la plupart des mesures de caractérisations se font sous air, et exigent d'exposer les couches minces à d'éventuelles contaminations. Nous avons donc regardé par spectroscopie Micro-Raman l'évolution de ces couches minces plusieurs mois après leur synthèse.

Bien qu'il soit difficile de corréler de manière précise les conditions de stockage des couches (dessiccateur, boîte à gants sous atmosphère inerte) avec leur âge, il est possible de supposer que les tendances principales lors du vieillissement des couches minces oxysulfures soient ou leur oxydation, ou bien leur recristallisation. Elles sont par ailleurs référencées dans la littérature par Kalebaila et al. pour les films  $\text{GeS}_2$  élaborés par voie sol gel [64]. Les auteurs exposent la synthèse de sulfure de germanium préparé par voie sol-gel à partir d'éthoxyde de germanium ( $\text{Ge}(\text{OEt})_4$ ) et de sulfure d'hydrogène gazeux dans le but de préparer des structures amorphes et poreuses.

Cette voie de synthèse de  $\text{GeS}_2$  a déjà été utilisée avant, notamment par le groupe de Almeida et al. à Lisbonne [65], cependant, peu de données concernant le vieillissement des dépôts étaient mentionnées. Après le procédé formation du gel de leurs composés, Kalebaila et al. ont remarqué des irrégularités dans les modifications de surface de  $\text{GeS}_2$  lors de l'étape de vieillissement [64].

A la fin de l'étape de mûrissement (de l'ordre de 2 ou 3 jours), les poudres sont amorphes et se rapprochent d'une composition  $\text{GeS}_2$  avec un ratio des éléments de 1:2. Après l'étape de mûrissement, et pour un vieillissement de plus de 15 jours, la poudre obtenue est cristallisée. Les auteurs ont attribué l'apparition de cette cristallisation à la présence de  $\text{GeO}_2$  qui pourrait provenir de réactif mal consommé, ou d'une hydrolyse de leur matériau. Par ailleurs, les auteurs remarquent l'association de cette cristallisation avec le blanchiment de leur couche, par rapport à la couleur jaune de  $\text{GeS}_2$  formé initialement, ce qui va dans le sens d'une oxydation de la surface des grains du matériau.

La figure 2-28 montre trois spectres Micro-Raman d'une couche mince  $\text{GeO}_{0.2}\text{S}_{1.8}$  mesurés respectivement (de bas en haut): moins d'une semaine après synthèse, trois mois après synthèse, et plus d'un an après synthèse. Dans le cas de ce dernier, l'acquisition du spectre Raman a été effectuée en focalisant le faisceau 2 microns en dessous de la surface de l'échantillon, et non à sa surface, afin d'être sûr de mesurer l'effet dans l'épaisseur de la couche mince.

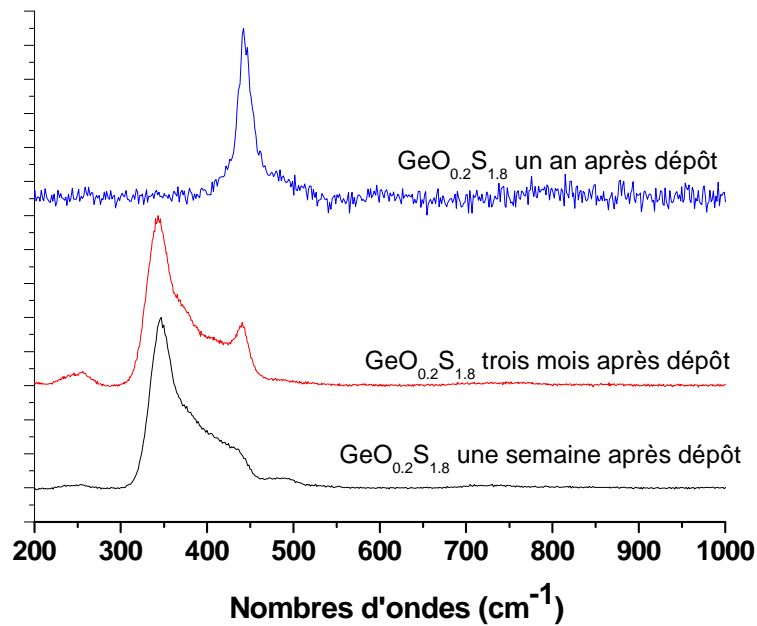
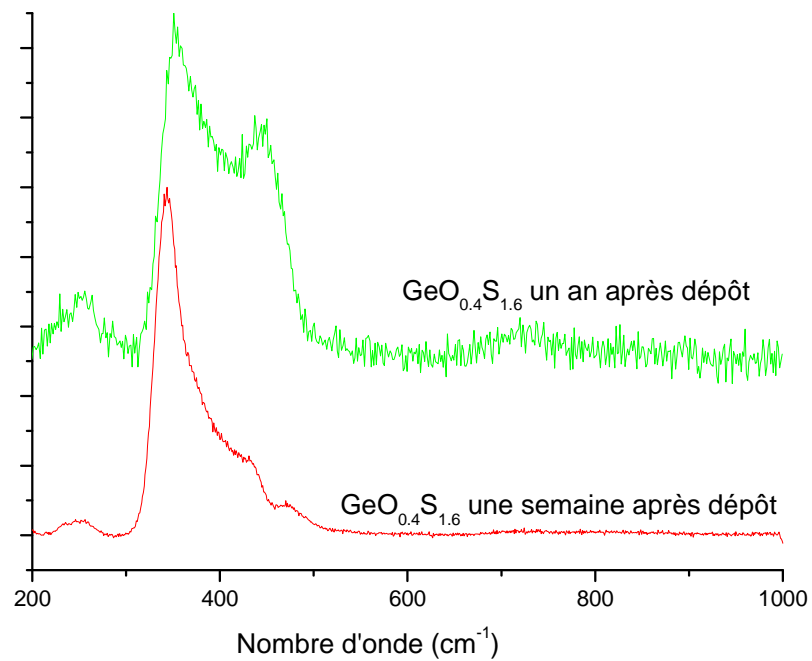


Fig 2-28 : Spectres Micro-Raman d'une couche mince  $GeO_{0.2}S_{1.8}$  plusieurs mois après sa synthèse

La première constatation est la montée en intensité d'une bande de vibration à  $440\text{ cm}^{-1}$  avec le vieillissement de la couche mince. Elle finit par dominer complètement le spectre, et les bandes de vibrations initiales, caractéristiques des vibrations des tétraèdres  $GeS_4$  à  $345\text{ cm}^{-1}$ , et des vibrations Ge-Ge à  $250\text{ cm}^{-1}$  disparaissent complètement. Cette bande à  $440\text{ cm}^{-1}$  qui apparaît est très similaire aux résultats publiés par Kalebaila et al. et peut être attribuée à la vibration principale de  $GeO_2$ . Elle n'est pas attribuable à une vibration de  $GeS_2$  cristallisé, car celle-ci est attendue à  $360\text{ cm}^{-1}$  environ, comme montré en encart sur la figure 2-5. Le diffractogramme de la couche mince dont le spectre a été mesuré un an après son dépôt a été donné au § 2.2.2.2, figure 2-6. Il indique une phase  $GeO_2$  hexagonale très bien cristallisée.

Le fait de retrouver des résultats similaires sur le vieillissement d'une couche mince  $GeO_{0.2}S_{1.8}$ , comparable à  $GeS_2$ , préparée par pulvérisation cathodique radiofréquence, et d'une poudre  $GeS_2$  préparée par voie sol-gel semble très significatif du rôle que joue l'humidité dans le vieillissement de la couche mince. Une hypothèse très probable pour expliquer la formation de  $GeO_2$  cristallisé serait l'addition d'eau en surface de la couche, formant des liaisons  $-OH$  et une hydrolyse progressive de celle-ci qui conduirait au départ de  $H_2S$  et la formation d'oxyde de germanium.

Si l'on s'intéresse maintenant à l'évolution de couches minces oxysulfures, quelques similitudes apparaissent. La figure 2-29 montre le spectre Micro-Raman d'une couche oxysulfure  $\text{GeO}_{0.4}\text{S}_{1.6}$  mesurée moins d'une semaine après son dépôt (en bas), et plus d'un an après (en haut). La figure 2-30 montre les spectres de GeOS pris dans les mêmes conditions. La figure 2-31 montre les spectres d'une couche  $\text{GeO}_{1.6}\text{S}_{0.4}$  et la figure 2-32 montre les spectres de  $\text{GeO}_2$ .



*Fig 2-29 : Spectres Micro-Raman de  $\text{GeO}_{0.4}\text{S}_{1.6}$*

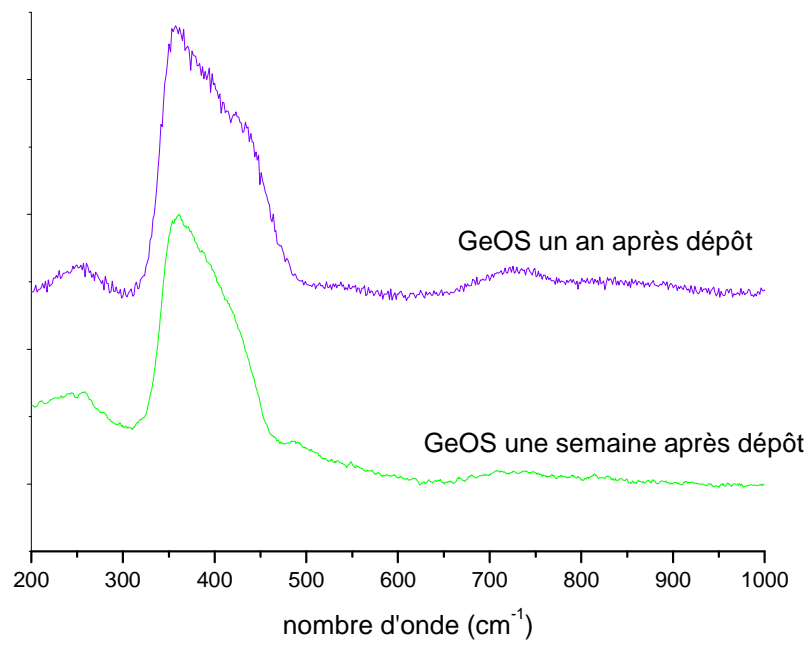


Fig 2-30 : Spectres Micro-Raman de GeOS

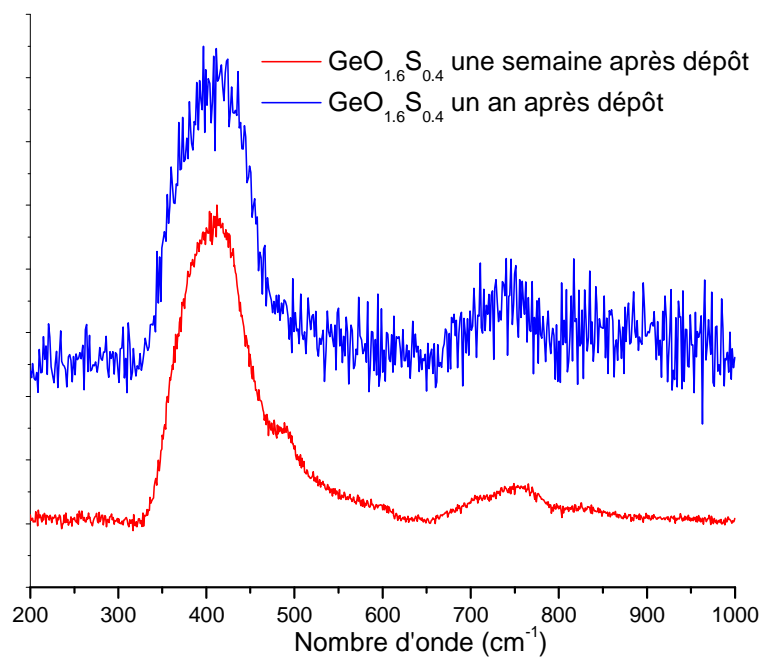


Fig 2-31 : Spectres Micro-Raman de  $\text{GeO}_{1.6}\text{S}_{0.4}$



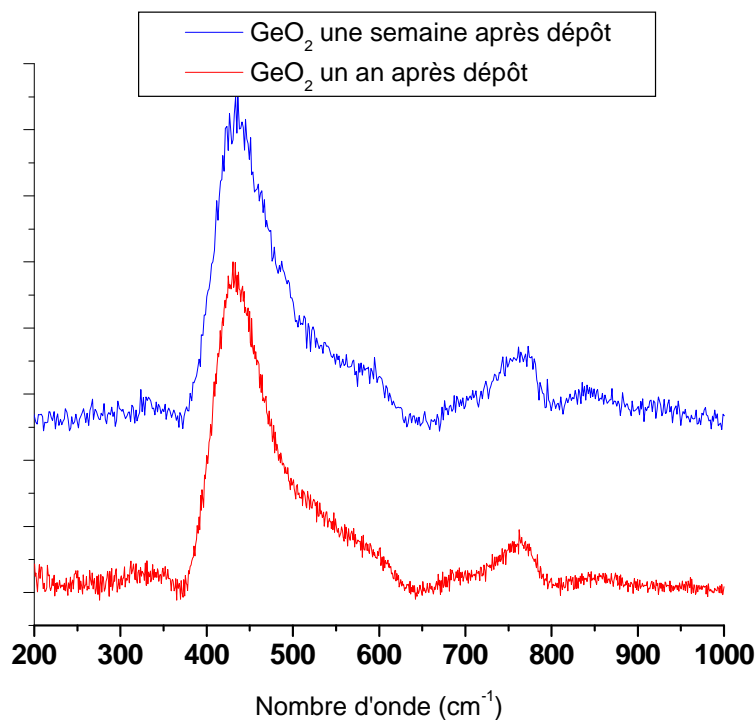
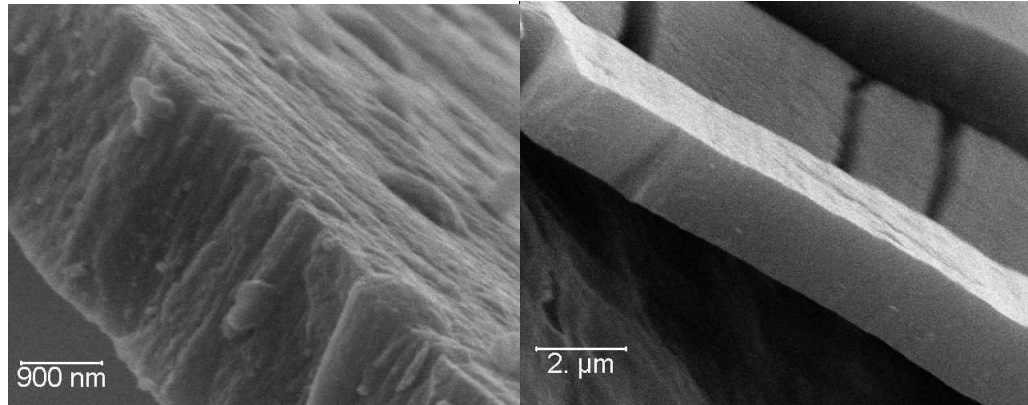


Fig 2-32 : Spectres Micro-Raman de  $GeO_2$

La première constatation à faire est la montée de la même bande à  $440\text{ cm}^{-1}$  dans le cas des couches oxysulfures riches en soufre mesurées un an après déposition, similaire à la nouvelle bande relevée sur  $GeO_{0.2}S_{1.8}$  et donc attribuable à la formation de  $GeO_2$  cristallisé. Cependant, il n'y a pas disparition totale, après un an, des bandes de vibrations liées initialement à la couche vitreuse, comme on peut le constater dans le cas de  $GeO_{0.2}S_{1.8}$ . La deuxième constatation est que l'intensité relative de la nouvelle bande formée diminue avec l'augmentation du rapport oxygène/soufre de la composition chimique de la couche mince. Les modifications du spectre Micro-Raman mesuré après un an de vieillissement des couches sont très importantes dans le cas de  $GeO_{0.2}S_{1.8}$  et  $GeO_{0.4}S_{1.6}$  (fig 2-28 et 2-29), mais s'atténuent pour des couches plus riches en oxygène. Très peu de modifications sont remarquables dans le cas d'une couche mince riche en oxygène comme  $GeO_{1.6}S_{0.4}$  (figure 2-31). Le signal obtenu pour la couche mince  $GeO_2$  n'a pas été modifié du tout en une année (fig 2-32).

La figure 2-33 montre des photographies en microscopie électronique à balayage de deux couches minces un an après leur synthèse. A gauche se trouve une couche mince de composition  $\text{GeO}_{0.4}\text{S}_{1.6}$ , donc riche en soufre. La photographie de droite montre une couche mince riche en oxygène, de composition  $\text{GeO}_{1.6}\text{S}_{0.4}$ . Le cliché de gauche a été pris avec un grossissement de 20000, celui de droite a été pris avec un grossissement de 10000.



*Fig 2-33 : Photographies MEB de couches minces oxysulfures un an après dépôt*

On continue de voir une différence assez notable entre les couches minces riches en soufre et riches en oxygène. La couche  $\text{GeO}_{0.4}\text{S}_{1.6}$ , à gauche, semble présenter des motifs de structuration, tandis que la couche riche en oxygène à droite semble bien plus monolithique.

En conclusion, le vieillissement des couches minces apparaît être très dépendant du rapport oxygène/soufre. Pour des matériaux oxysulfures contenant beaucoup de soufre, le vieillissement de la couche mince semble accéléré, et, dans le cas du verre contenant le plus de soufre, l'apparition de  $\text{GeO}_2$  cristallisé se voit déjà 3 mois après le dépôt (figure 2-28). Cette évolution du vieillissement ne semble pas linéaire avec le rapport oxygène/soufre des couches minces, car très peu de modifications sont discernables que ce soit pour  $\text{GeOS}$  où le ratio O/S est égal à 1, et pour des couches minces oxysulfures riches en oxygène où ce même ratio est supérieur à 1.

### **2.2.8 Conclusion sur le système $\text{GeO}_2 - \text{GeS}_2$**

Les couches minces oxysulfures synthétisées montrent bien une évolution de leurs propriétés physiques et chimiques en fonction du rapport Oxygène/Soufre de leur

composition. Cependant, ils présentent visiblement une faible résistance à l'hydrolyse. La présence d'eau ou de groupements hydroxyls à la surface des couches conduit à une substitution progressive du soufre par de l'oxygène, et à la cristallisation de  $\text{GeO}_2$ . La stabilité chimique à long terme ainsi que la résistance à l'oxydation sous air des couches est meilleure pour des compositions oxysulfures plus riches en oxygène qu'en soufre.

D'autre part, il est difficile de trouver une méthode de caractérisation idéale qui puisse s'assurer in-situ de l'oxygénation réelle d'une couche lors d'une irradiation sous air.

Afin de palier à ces deux problèmes, deux solutions différentes ont été envisagées :

L'introduction de gallium, qui pourrait agir comme modificateur de réseau, et ainsi stabiliser le système oxysulfure de germanium.

L'introduction d'un élément luminescent, par exemple l'euporium III, dont la luminescence est très dépendante de l'environnement de la terre rare dans le verre. Une variation de cet environnement comme une oxydation pourrait donc être détectée par spectroscopie UV/visible ou par fluorescence.

## 2.3 Résultats préliminaires sur les couches minces du système GeGaOS:Eu

### **2.3.1 Introduction du système vitreux**

L'association de gallium au germanium a été très étudiée dans les sulfures et les sulfoséléniures afin d'élargir le domaine vitreux. Une des applications possibles de ce système est le dopage par ions terres rares pour les fibres de télécommunication, et l'amplification de signal [66]. Le groupe Verre et Céramiques de Jean-Luc Adam (Sciences Chimiques de Rennes, Université de Rennes 1) a exploré l'addition d'antimoine dans le système  $\text{GeS}_2 - \text{Ga}_2\text{S}_3$  [67], qui conduit à la stabilisation d'un large domaine vitreux. La composition  $\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{Sb}_{10}\text{S}_{65}$  (souvent notée 2S2G) étant au centre de ce domaine. Le groupe de Frumar de l'Université de Pardubice (République Tchèque) a travaillé sur l'élaboration de films chalcogénures dans ces compositions par déposition laser (pulsed laser deposition PLD) [68].

L'étude de ce système vitreux, dans le cas d'oxysulfures, et son dépôt en couches minces, a pour objectif d'améliorer la résistance à l'air des matériaux, et de caractériser par spectrofluorimétrie l'environnement oxygène/soufre de la terre rare. La luminescence de l'euporium est, en effet, très dépendante de l'environnement de la terre rare. Les résultats présentés sont préliminaires.

Le dopage de couches minces sulfures et plus généralement des couches minces chalcogénures par une terre rare présente le même problème de synthèse que les verres oxysulfures : les sulfures de terres rares étant peu volatils, il est généralement difficile d'obtenir ces matériaux par une méthode de dépôt comme l'évaporation thermique. Il est nécessaire d'utiliser des méthodes de synthèse spécifiques, comme le dépôt assisté par laser. La pulvérisation cathodique RF permet également de s'affranchir de ce problème. D'autre part, des phénomènes de ségrégation de la terre rare dans ces verres sont possibles, il est difficile d'incorporer un pourcentage élevé de terre rare. La plupart des études de dopage par des ions terres rares dans les sulfures de germanium et de gallium ne dépassent pas 5000 ppm [69].

Les précurseurs utilisés pour la préparation de la cible de déposition sont l'oxyde de gallium  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  et l'oxyde d'euporium (III)  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Ces oxydes ont été ajoutés à  $\text{GeO}_2$  et  $\text{GeS}_2$  lors de la préparation d'une cible oxysulfure. La composition chimique de la cible préparée est donnée dans le tableau 2-4. La couche mince déposée à partir de cette cible, qui n'a pas encore été analysée par spectroscopie AUGER, sera notée GeGaOS:Eu.

	Pourcentage atomique (%)
$\text{GeS}_2$	52,5
$\text{Ga}_2\text{O}_3$	7,5
$\text{Eu}_2\text{O}_3$	2,5
$\text{GeO}_2$	37,5

Tab 2-4 : Composition de la cible préparée dans le système  $\text{GeS}_2 - \text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{Eu}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$

### 2.3.2 Premières caractérisations de GeGaOS:Eu

Les spectres d'absorption et Micro-Raman de la couche mince du système GeGaOS:Eu ont été mesurés. La figure 2-34 montre une comparaison du spectre d'absorption de cette couche avec les couches minces du système  $\text{GeO}_2\text{-GeS}_2$  de formulation  $\text{GeOS}$  et  $\text{GeO}_{1,4}\text{S}_{0,6}$ . La figure 2-35 montre les spectres Micro-Raman des couches minces GeGaOS:Eu avec celle de formulation  $\text{GeO}_{1,4}\text{S}_{0,6}$ . Les spectres Micro-Raman ont été collectés grâce au même appareil expérimental que pour les couches minces  $\text{GeS}_2 - \text{GeO}_2$ . Il a cependant été plus difficile de collecter un spectre Raman de la couches mince GeGaOS:Eu du fait de sa plus faible épaisseur. Le spectre Raman a été collecté pour une accumulation de 60 secondes, et en fournissant une puissance laser de 10 mW sur l'échantillon pour la mesure.

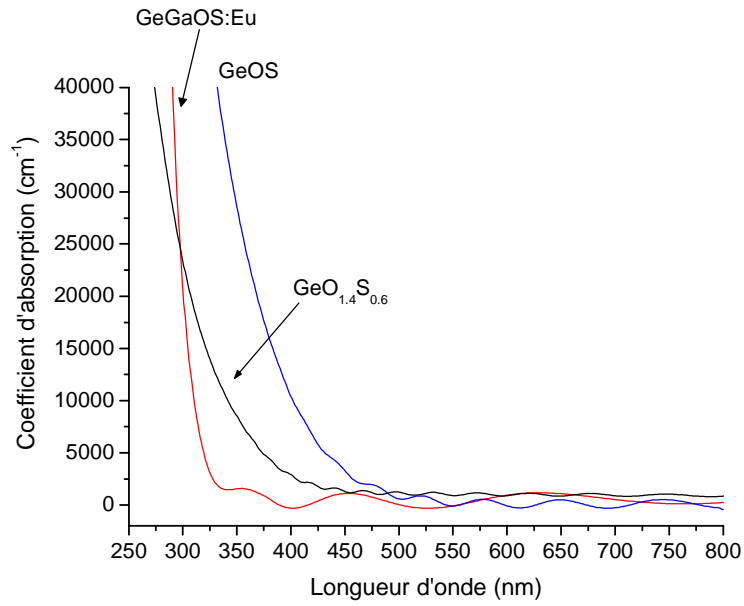


Fig 2-34 : Comparaison des spectres d'absorption de GeGaOS:Eu, de GeOS et de GeO<sub>1.4</sub>S<sub>0.6</sub>

Pour le spectre de transmission, ainsi que celui d'absorption, la même approximation de la faible contribution des réflexions de Fresnel dans la zone de forte absorption nous permet de réduire cette valeur à 0 aux grandes longueurs d'onde.

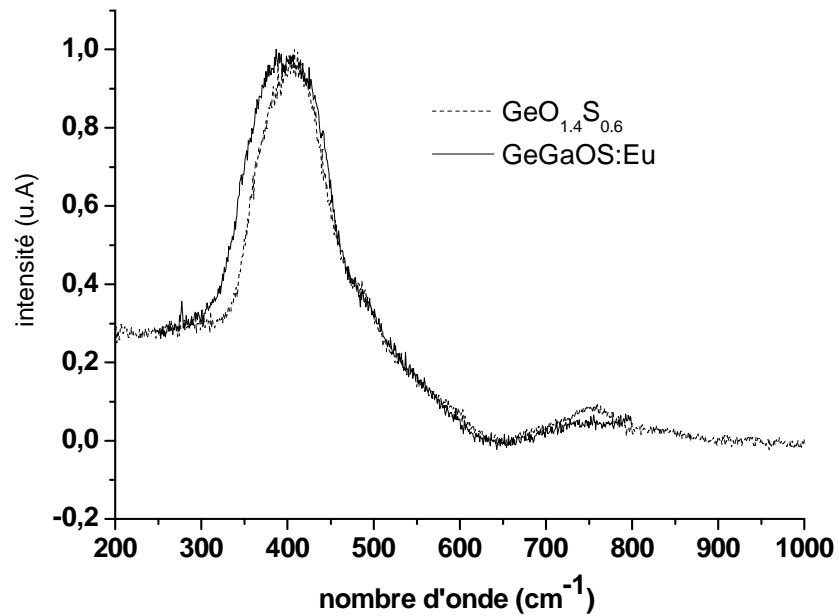


Fig 2-35 : Comparaison des spectres Raman de GeGaOS:Eu et de GeO<sub>1.4</sub>S<sub>0.6</sub>

Ces premières mesures montrent que la couche mince déposée présente les caractéristiques d'un oxysulfure. La bande de vibration principale du spectre Raman de GeGaOS:Eu est très similaire à celle de l'oxysulfure  $\text{GeO}_{1.4}\text{S}_{0.6}$  du système  $\text{GeO}_2 - \text{GeS}_2$ , et centrée à  $400 \text{ cm}^{-1}$ . Cette vibration ne correspond pas à celle rencontrée dans des composés contenant du sulfure de gallium ou de l'oxyde de gallium [70-72].

Les premières mesures de spectrofluorimétrie ont également été menées. Il est apparu que l'euporium se stabilisait sous forme d'euporium divalent dans cette couche mince, alors qu'il y avait été introduit sous forme trivalente. L'origine de cette réduction a été attribuée à une possible sous stoechiométrie en anion due à un départ éventuel de soufre lors du dépôt. La luminescence caractéristique de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  est observée après un recuit de la couche mince sous air, à  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant une nuit, et correspond à une oxygénation de la couche.

### **2.3.3 Conclusions sur le système GeGaOS:Eu**

Il est possible d'élaborer une couche mince oxysulfure à partir d'une cible dans le système  $\text{GeS}_2 - \text{Ga}_2\text{O}_3 - \text{Eu}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$ . Il n'est pas apparu en spectroscopie Raman d'altération de cette couche plusieurs semaines après son dépôt. Il semble à première vue intéressant de travailler dans ce système vitreux, où le gallium peut aider à renforcer la résistance chimique à l'air des couches.

## 2.4 Elaboration et caractérisation de verres oxysulfures massifs

### 2.4.1 Introduction

Cette partie du travail de thèse a été réalisée lors d'un séjour de 8 mois à l'Université de Clemson, en Caroline du Sud (USA) dans le cadre d'un programme de collaboration PICS. Le groupe de Kathleen Richardson au laboratoire COMSET de l'Université dispose des compétences de synthèses de verres chalcogénures. Historiquement, les recherches du groupe ont commencé sur des verres sulfures et sulfo-séléniures d'arsenic [15] [19]. Par la suite, de nouvelles matrices vitreuses ont été explorées, principalement des sulfo-séléniures de germanium contenant des agents modifiants comme le gallium ou encore l'antimoine [73-74]. Dans le cadre de l'élaboration de verres oxysulfures massifs, plusieurs problématiques se dressent et vont influencer le choix du système vitreux à synthétiser. Tout d'abord, la vitrification par trempe thermique dans l'air d'un système  $\text{GeO}_2 - \text{GeS}_2$  est difficile, les températures de fusion des composés purs étant éloignées. Il est donc nécessaire d'introduire un autre formateur de verre qui réagisse avec le sulfure et l'oxyde de germanium afin de faciliter la fusion du verre. Le choix est vite restreint. Un élément au caractère métallique fort risquerait de provoquer des variations des degrés d'oxydation des ions présents dans le verre, voire des phénomènes de réduction, comme ceux mentionnés dans le § 2.1.2. Nous avons choisi d'écarter l'antimoine pour ces raisons, et de regarder l'influence de l'introduction d'arsenic ayant également un fort caractère de formateur de verre (sous forme d'oxyde et de sulfure) dans le système vitreux  $\text{GeO}_2\text{-GeS}_2$ . De plus, l'introduction de sulfure de gallium a également été envisagée. Le gallium permettra d'assurer une meilleure solubilisation des ions terres rares dans les verres, comme montré dans le cas des sulfures [71]. Trois familles de verres sont donc envisagées :

Le système  $(1-x)\text{Ge}_{23}\text{As}_7\text{S}_{70} - x\text{Ge}_{33}\text{O}_{67}$

Le système  $(1-y)\text{Ge}_{18}\text{Ga}_5\text{As}_7\text{S}_{70} - y\text{Ge}_{33}\text{O}_{67}$

Le système  $\text{Ge}_{18}\text{Ga}_5\text{As}_7\text{S}_{(70-z)}\text{O}_z$

Une comparaison entre les verres du système  $(1-x)\text{Ge}_{23}\text{As}_7\text{S}_{70} - x\text{Ge}_{33}\text{O}_{67}$  et les verres du système  $(1-y)\text{Ge}_{18}\text{Ga}_5\text{As}_7\text{S}_{70} - y\text{Ge}_{33}\text{O}_{67}$  a permis d'étudier les effets de l'introduction de gallium dans les réseaux sulfures et oxysulfures, sur les propriétés thermiques, optiques et structurales. La famille de verres du système  $\text{Ge}_{18}\text{Ga}_5\text{As}_7\text{S}_{(70-z)}\text{O}_z$  permet de s'affranchir de



l'augmentation du taux de germanium, introduit via  $\text{GeO}_2$  et donc, de conserver le rapport entre les cations ( $\text{Ge}/\text{Ga}$ ,  $\text{Ge}/\text{As}$  et  $\text{Ga}/\text{As}$ ) constant avec l'évolution du rapport oxygène/soufre. Les verres du système  $(1-x)\text{Ge}_{23}\text{As}_7\text{S}_{70} - x \text{Ge}_{33}\text{O}_{67}$  sont attendus moins cohésifs, du à l'absence de gallium dans leur formulation. L'introduction de gallium, conduisant à la famille  $(1-y)\text{Ge}_{18}\text{Ga}_5\text{As}_7\text{S}_{70} - y \text{Ge}_{33}\text{O}_{67}$  sera particulièrement regardée. Il faut noter que nous avons choisi de conserver l'écriture en pourcentage atomique des verres chalcogénures et oxysulfures (convention couramment adoptée pour les verres sulfures). Par conséquent, le calcul de l'ajout d'oxyde de germanium doit être basé sur une même écriture :  $\text{Ge}_{33}\text{O}_{67}$ .

## 2.4.2 Synthèse et caractérisation de verres du système Ge-Ga-As-O-S

### 2.4.2.1 Elaboration des verres massifs sulfures et oxysulfures

Les verres oxysulfures massifs ont été synthétisés par un procédé en deux étapes. La première consiste en l'élaboration d'une matrice sulfure qui est ensuite refondue avec  $\text{GeO}_2$ .

#### *Elaboration des verres chalcogénures*

L'élaboration des verres sulfures se fait par synthèse en tube scellé. Les matériaux Ge, As,  $\text{Ga}_2\text{S}_3$  et S sont pesés en boîte à gants sous atmosphère d'azote, et introduits dans un tube de silice. La nature et la pureté des éléments utilisés sont données dans le tableau 2-5.

Elément	Origine et pureté (en %)	Nature
Ge	Aldrich 99,999	Fragments métalliques
As	Aldrich 99,999	Fragments métalliques
$\text{Ga}_2\text{S}_3$	Aldrich 99,99	poudre
S	Cerac 99,999	Copeaux

Tab 2-5 : Récapitulatif des réactifs utilisés pour la synthèse d'un verre sulfure

Le tube est pompé sous vide secondaire à l'aide d'une pompe turbo pendant 4 heures, pendant ce temps là, le mélange réactionnel dans le tube est chauffé à  $100^\circ\text{C}$ . Ceci permet de limiter les traces d'humidité qui pourraient être éventuellement présentes. Après 4 heures, le tube est alors scellé sous vide au chalumeau (mélange oxygène / propane). Le tube scellé est

placé dans un four oscillant autour d'une position d'équilibre verticale, et chauffé jusqu'à 600 °C à 2.5 °C.min<sup>-1</sup>, puis jusqu'à 925°C, à 1°C.min<sup>-1</sup>. Il est gardé 24 heures à cette température avant d'être trempé à l'air. Le tube est alors ouvert pour récupérer le verre et le mettre au recuit à 40 °C en dessous du Tg des verres. Le schéma de la figure 2-36 ci-dessous illustre le procédé d'élaboration des verres sulfures.

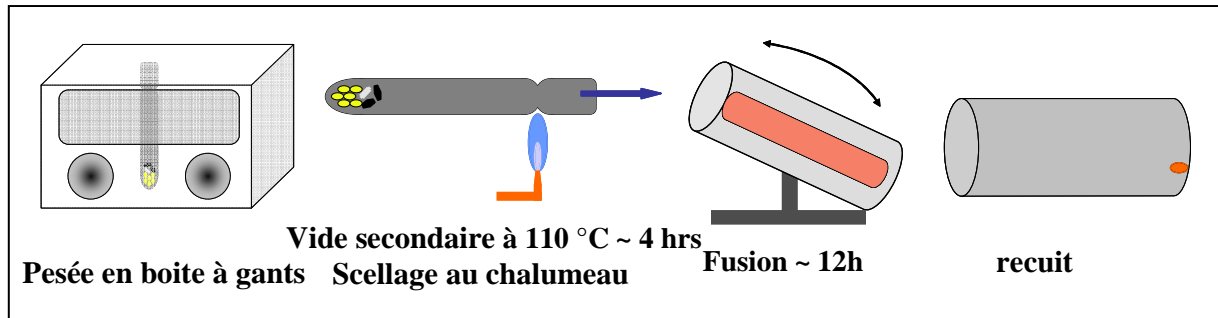


Fig 2-36 : Schéma des 4 étapes principales de la synthèse de verres sulfures en tube scellé

Ce verre sulfure sert de matrice pour l'élaboration d'un verre oxysulfure. Des verres chalcogénures ont été préparés déficitaires en germanium pour la synthèse des verres oxysulfures dans le système  $\text{Ge}_{18}\text{Ga}_5\text{As}_7\text{S}_{(70-z)}\text{O}_z$ .

#### *Elaboration des verres oxysulfures*

Les verres oxysulfures sont préparés en portant à fusion moins de 3 grammes du verre sulfure mélangé avec de l'oxyde de germanium  $\text{GeO}_2$  utilisé comme source d'oxygène. L'ensemble des réactifs est placé dans un creuset de graphite et recouvert d'un couvercle. Cette opération ne nécessite pas l'usage d'une boîte à gants,  $\text{GeO}_2$  étant peu hygroscopique. Le creuset de graphite est placé dans un tube de silice, et soumis au même traitement sous vide, et thermique que décrit précédemment pour la synthèse d'un verre sulfure. Cependant, le système rotatif du four de synthèse est désactivé, et le four sera simplement basculé légèrement manuellement au cours du traitement thermique, afin d'homogénéiser le contenu du tube de graphite. Le même recuit est effectué pour les verres oxysulfures que pour les verres sulfures.

Il faut noter que l'utilisation d'un creuset de graphite est nécessaire dans le cas de la synthèse de verres oxysulfures, car une fois porté à température, le verre fondu attaquerait le tube de silice contrairement aux verres sulfures.

Les verres sulfures et oxysulfures sont polis à l'eau sur des plateaux abrasifs de carbure de silicium, de différentes granulométries : P800, P1200, P2500 et P4000. La dernière étape du polissage consiste en l'utilisation d'une solution d'abrasif d'alumine de granulométrie 1 µm sur un plateau de feutrine. Ceci permet de s'assurer la parfaite qualité optique des échantillons.

Les compositions des trois familles étudiées sont regroupées dans le tableau 2-6. Les compositions chimiques relevées par spectroscopie dispersive en énergie (Energy Dispersive Spectroscopy ou EDS) sont présentées dans la colonne de droite. Le détail des mesures EDS est discuté au paragraphe 2.4.2.2. La précision des mesures ainsi que les limites expérimentales sont également discutées.

famille $(1-x) \text{Ge}_{23}\text{As}_7\text{S}_{70} + x\text{Ge}_{33}\text{O}_{67}$		
	composition théorique	composition EDS
X = 0	$\text{Ge}_{23}\text{As}_7\text{S}_{70}$	$\text{Ge}_{23}\text{As}_7\text{S}_{70}$
X = 0.05	$\text{Ge}_{24}\text{As}_7\text{S}_{66}\text{O}_3$	$\text{Ge}_{22}\text{As}_7\text{S}_{61}\text{O}_9$
X = 0.1	$\text{Ge}_{24}\text{As}_6\text{S}_{63}\text{O}_7$	$\text{Ge}_{23}\text{As}_7\text{S}_{58}\text{O}_{12}$
X = 0.15	$\text{Ge}_{25}\text{As}_6\text{S}_{59}\text{O}_{10}$	$\text{Ge}_{25}\text{As}_7\text{S}_{53}\text{O}_{15}$

Famille $(1-y) \text{Ge}_{18}\text{Ga}_5\text{As}_7\text{S}_{70} + y \text{Ge}_{33}\text{O}_{67}$		
	composition théorique	composition EDS
Y = 0	$\text{Ge}_{18}\text{Ga}_5\text{As}_7\text{S}_{70}$	$\text{Ge}_{16}\text{Ga}_5\text{As}_9\text{S}_{70}$
y = 0.025	$\text{Ge}_{19}\text{Ga}_5\text{As}_7\text{S}_{66}\text{O}_4$	$\text{Ge}_{24}\text{Ga}_7\text{As}_6\text{S}_{57}\text{O}_6$
y = 0.05	$\text{Ge}_{20}\text{Ga}_4\text{As}_6\text{S}_{61}\text{O}_8$	$\text{Ge}_{23}\text{Ga}_5\text{As}_6\text{S}_{58}\text{O}_8$
Y = 0.095	$\text{Ge}_{21}\text{Ga}_5\text{As}_5\text{S}_{54}\text{O}_{15}$	$\text{Ge}_{20}\text{Ga}_5\text{As}_6\text{S}_{48}\text{O}_{20}$
y = 0.15	$\text{Ge}_{23}\text{Ga}_3\text{As}_5\text{S}_{47}\text{O}_{21}$	$\text{Ge}_{24}\text{Ga}_5\text{As}_5\text{S}_{41}\text{O}_{31}$

famille $\text{Ge}_{18}\text{Ga}_5\text{As}_7\text{S}_{70(1-z)}\text{O}_z$		
	composition théorique	composition EDS
$z = 0$	$\text{Ge}_{18}\text{Ga}_5\text{As}_7\text{S}_{70}$	$\text{Ge}_{16}\text{Ga}_5\text{As}_9\text{S}_{70}$
$z = 2,5$	$\text{Ge}_{18}\text{Ga}_5\text{As}_7\text{S}_{67}\text{O}_3$	$\text{Ge}_{20}\text{Ga}_7\text{As}_7\text{S}_{61}\text{O}_4$
$z = 5$	$\text{Ge}_{18}\text{Ga}_5\text{As}_7\text{S}_{65}\text{O}_5$	$\text{Ge}_{20}\text{Ga}_7\text{As}_8\text{S}_{58}\text{O}_7$
$z = 12,5$	$\text{Ge}_{18}\text{Ga}_5\text{As}_7\text{S}_{57}\text{O}_{13}$	$\text{Ge}_{20}\text{Ga}_8\text{As}_7\text{S}_{50}\text{O}_{16}$

Tab 2-6 : Composition théorique et relevées par spectroscopie EDS des 3 familles de verres oxysulfures massifs

L'introduction de gallium dans la composition chimique du verre influence la tenue mécanique des verres de façon non négligeable. Dans le cas de la famille de verres  $(1-x)\text{Ge}_{23}\text{As}_7\text{S}_{70} + x\text{Ge}_{33}\text{O}_{67}$ , les verres oxysulfures élaborés sont très friables, et il n'est pas possible de récupérer des échantillons de grande dimension. L'introduction de sulfure de gallium que ce soit pour la famille  $(1-y)\text{Ge}_{18}\text{Ga}_5\text{As}_7\text{S}_{70} + y\text{Ge}_{33}\text{O}_{67}$  ou bien pour la famille  $\text{Ge}_{18}\text{Ga}_5\text{As}_7\text{S}_{(70-z)}\text{O}_z$  élimine complètement ce problème de manque de cohésion du matériau.

#### 2.4.2.2 Mesures par spectroscopie dispersive d'énergie (EDS) de la composition chimique

Un spectromètre EDS envoie un faisceau d'électrons sur un échantillon pour qu'il l'absorbe, et analyse l'énergie du spectre du rayonnement de rayons X émis. Ceci permet de remonter à la signature énergétique de chaque élément, et donc de doser les éléments d'un matériau. Les échantillons ont été fragmentés juste avant leur introduction dans la chambre d'analyse EDS et l'analyse a été faite sur la tranche des échantillons pour minimiser les pollutions de carbone et d'eau qui peuvent se déposer sur l'échantillon, et fausser la mesure.

In-situ, une caméra optique permet de positionner l'échantillon sous le faisceau d'électrons, et de choisir la zone à analyser. Il est possible d'analyser point par point, ou des surfaces plus larges d'échantillon. Dans ce dernier cas, une moyenne de la composition chimique de la surface analysée est donnée par le spectromètre. Il est également possible de tracer une ou plusieurs lignes le long d'un l'échantillon, et de regarder l'évolution de la composition chimique le long de cette ligne. Pour une précision optimale sur les mesures de

composition chimique, il a été choisi d'analyser des surfaces de l'ordre de  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ . La figure 2-37 montre un exemple d'analyse à la surface d'un échantillon de verre.

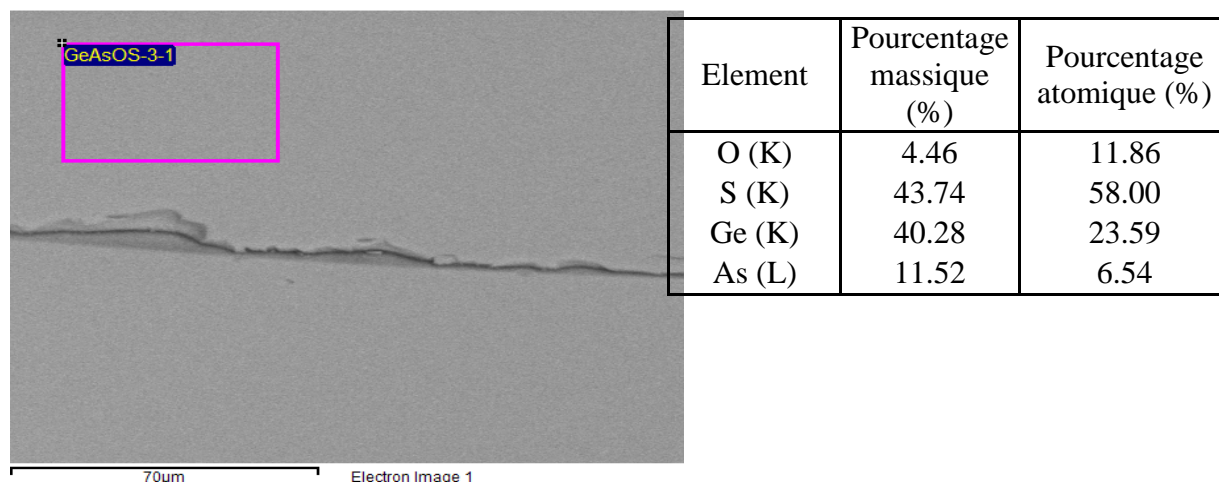


Fig 2-37 : Exemple de surface d'analyse EDS d'un verre  $\text{Ge}_{23}\text{As}_7\text{S}_{58}\text{O}_{12}$ . A droite, le relevé de composition chimique.

Malgré les précautions prises lors de l'introduction des échantillons dans la chambre d'analyse EDS, une pollution récurrente de carbone a cependant été constatée dans les verres oxysulfures massifs. Celui-ci se présente sous forme d'inclusions propres, non lié à la structure chimique des verres. Par conséquent, nous avons choisi d'éliminer ce pourcentage lorsque nous présentons les résultats des mesures de composition chimique par EDS présentées au tableau 2-6.

Les atomes lourds, typiquement dans notre cas les cations Ge, Ga et As ont une signature forte en spectroscopie EDS, et la précision de leur mesure est de  $\pm 2\%$  atomique. Les éléments plus légers comme le soufre et surtout l'oxygène, ont une signature plus faible, et la précision de mesure sur ces éléments est de  $\pm 5\%$  atomique. Les résultats des mesures de composition chimique montrent une bonne concordance entre la composition initiale du batch, et celle du verre mesuré. De plus, pour les trois différentes familles de verre, le pourcentage d'oxygène relevé par EDS augmente bien, en accord avec les pesées effectuées. Dans la famille de verres  $(1-y)\text{Ge}_{18}\text{Ga}_5\text{As}_7\text{S}_{70} + y\text{Ge}_{33}\text{O}_{67}$ , l'évolution du pourcentage atomique de germanium mesurée n'est pas linéaire avec l'ajout de  $\text{GeO}_2$ . Pour  $y = 0.025$  par

exemple un pourcentage atomique de 24% a été détecté, alors que la concentration théorique de Ge est supposée être à 19%. Ces variations de compositions sont sûrement liées aux erreurs expérimentales durant la synthèse des verres (précision de la balance à  $\pm 0.1$  mg, perte d'une petite partie du mélange réactionnel lors du scellage du tube au chalumeau, etc..).

En ce qui concerne la famille de verre  $\text{Ge}_{18}\text{Ga}_5\text{As}_7\text{S}_{70(1-z)}\text{O}_z$ , les pourcentages atomiques des cations Ge/Ga, Ge/As et Ga/As sont très bien conservés pour les verres oxysulfures. En revanche, ils varient légèrement comparés à ceux du verre sulfure initial. Il faudra donc rester prudent lorsque l'on discutera de cette famille, en excluant potentiellement le verre sulfure de la discussion.

#### 2.4.2.3 Absorption des verres oxysulfures

Les verres oxysulfures massifs ont été étudiés à l'aide d'un spectromètre Perkin-Elmer. Les verres de la famille  $(1-x) \text{Ge}_{23}\text{As}_7\text{S}_{70} + x\text{Ge}_{33}\text{O}_{67}$  étant très friables, il a été impossible de synthétiser des échantillons de taille suffisante pour assurer leur maintien sur le porte-échantillon de l'appareil. Par conséquent, les fragments les plus volumineux de ces verres ont été fixés grâce à de la cire sur une lame de silice pour les mesures d'absorption. Les spectres de cette famille de verre, présentés ci-dessous, sont par conséquent davantage bruités que les spectres des autres verres oxysulfures. L'échantillon de verre  $\text{Ge}_{25}\text{As}_7\text{S}_{53}\text{O}_{15}$  était cependant trop petit pour qu'un spectre d'absorption soit recueilli. La figure 2-38 montre les spectres d'absorption des trois autres verres de la famille  $(1-x) \text{Ge}_{23}\text{As}_7\text{S}_{70} + x\text{Ge}_{33}\text{O}_{67}$ . Les compositions des verres mentionnées sont celles mesurées par spectroscopie EDS au paragraphe précédent, et rappelées au tableau 2-6. On constate, comme dans le cas des couches minces oxysulfures, un décalage de la longueur d'onde de coupure vers l'UV avec la substitution du soufre par l'oxygène.

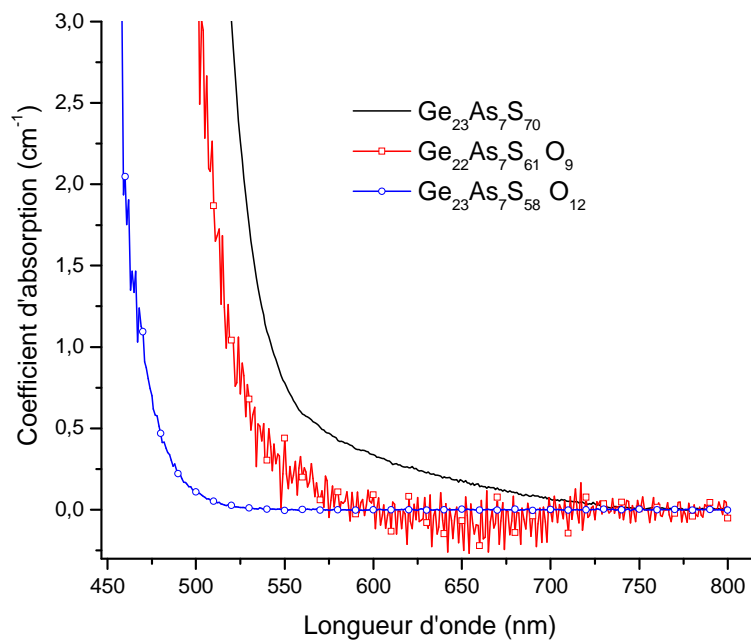


Fig 2-38 : Absorption de la famille de verre  $(1-x)Ge_{23}As_7S_{70} + xGe_{33}O_{67}$

La figure 2-39 montre les spectres d'absorption de la famille de verre  $(1-y)Ge_{18}Ga_5As_7S_{70} + yGe_{33}O_{67}$ .

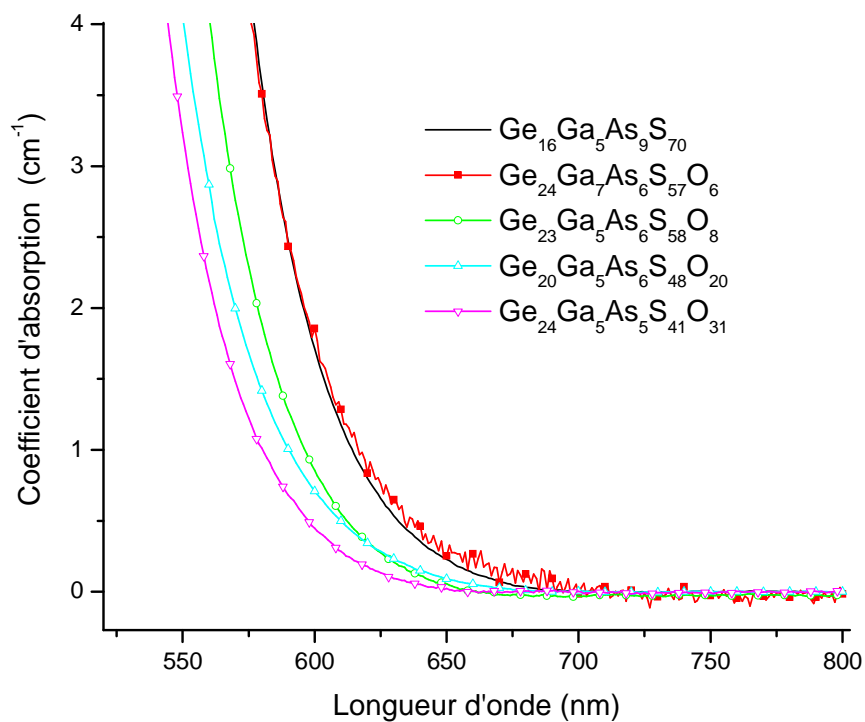


Fig 2-39 : Absorption de la famille de verre  $(1-y)Ge_{18}Ga_5As_7S_{70} + yGe_{33}O_{67}$

La présence dans la composition des oxysulfures massifs d'un autre formateur de réseau (ici l'Arsenic), déplace visiblement la longueur d'onde de coupure des verres sulfures et oxysulfures vers l'infrarouge. La longueur d'onde de coupure du verre  $\text{Ge}_{33}\text{As}_7\text{S}_{70}$  est au-delà de 500 nm, plus élevée que la couche mince  $\text{GeS}_{1.8}\text{O}_{0.2}$ . L'ajout de  $\text{GeO}_2$  dans la composition vitreuse décale la longueur d'onde de coupure vers l'UV, comme dans le cas de l'augmentation du rapport oxygène/soufre dans les couches minces. Il se pourrait que l'ajout de germanium inclus par  $\text{GeO}_2$  participe également à ce décalage. Cependant, dans la précision des mesures faites par EDS, on constate que dans la série de verres oxysulfures de la famille  $(1-x)\text{Ge}_{23}\text{As}_7\text{S}_{70} + x\text{Ge}_{33}\text{O}_{67}$ , le pourcentage atomique de germanium n'évolue pas de manière significative. On peut donc supposer que son influence sur un déplacement éventuel du gap optique reste mineure.

Si l'on substitue partiellement du gallium au germanium dans la composition chimique, ce qui conduit à la famille  $(1-x)\text{Ge}_{18}\text{Ga}_5\text{As}_7\text{S}_{70} + x\text{Ge}_{33}\text{O}_{67}$ , la longueur d'onde de coupure des verres sulfures et oxysulfures est davantage déplacée vers l'infrarouge. Les spectres d'absorption de cette famille sont montrés figure 2-40. Le même cas de figure que précédemment est rencontré : l'ajout de  $\text{GeO}_2$  décale la longueur d'onde de coupure vers l'ultraviolet.



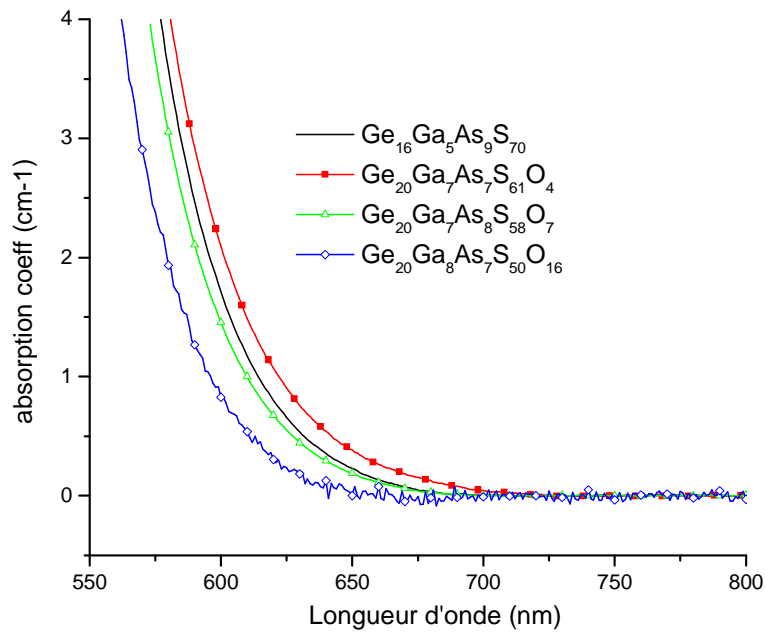


Fig 2-40 : Absorption de la famille de verre  $Ge_{18}Ga_5As_7S_{70-z}O_z$

On constate également que le verre sulfure  $Ge_{16}Ga_5As_9S_{70}$  affiche un profil d'absorption qui se superpose presque exactement avec un verre oxysulfure à faible taux d'oxygène  $Ge_{24}Ga_7As_6S_{57}O_6$ . Ceci est un témoignage de la présence d'impuretés d'oxydes dans le verre sulfure. Leur origine vient probablement du précurseur sulfure de gallium  $Ga_2S_3$  introduit dans le tube de silice sous forme de poudre, donc davantage sensible à l'oxydation, à la différence des autres métaux, le germanium et l'arsenic, introduits sous forme de copeaux métalliques. Ce pourcentage de pollution d'oxygène est probablement inférieur à 5% atomique, car il n'a pas été détecté par spectroscopie EDS.

En ce qui concerne les verres de la famille  $Ge_{18}Ga_5As_7S_{70-z}O_z$ , les mêmes tendances sont observées. Le verre sulfure contient une pollution en oxygène, qui décale sa longueur d'onde de coupure vers celle d'un oxysulfure à faible taux d'oxygène. Pour les oxysulfures à fortes concentrations en oxygène, le déplacement du gap optique vers l'UV est encore plus évident. Comme les ratios cationiques des trois verres oxysulfures de cette famille sont bien identiques (bien que tous différents du verre sulfure), l'évolution du gap est à attribuer uniquement à l'augmentation du rapport O/S dans la famille de verre.

En conclusion, les verres oxysulfures massifs présentent des longueurs d'onde de coupure allant du proche UV en ce qui concerne  $Ge(As)O_2$  jusqu'au visible, dans le cas du

sulfure de germanium  $\text{Ge}(\text{As})\text{S}_2$ . L'addition d'un autre formateur de réseau comme le gallium, qui facilite l'obtention de verres massifs semble déplacer la valeur de leur longueur d'onde de coupure dans le domaine du visible, et permettra donc de moduler les propriétés d'absorption. Cependant, une pollution à l'oxygène des verres sulfures a été détectée, ce qui superpose son spectre d'absorption à celui d'un oxysulfure contenant un faible pourcentage d'oxygène (environ 4% ou 5%). L'origine de cette pollution est probablement attribuable à l'introduction de gallium. Il faut donc rester prudent quant à l'interprétation de l'effet de l'introduction de gallium dans la composition vitreuse. Pour les oxysulfures massifs contenant un fort taux d'oxygène (supérieur à 15% atomique), le décalage des longueurs d'onde en absorption est davantage marqué, et les spectres sont clairement différenciables.

#### 2.3.2.4 Micro-Raman sur les verres oxysulfures massifs

Les spectres Raman des verres ont été collectés avec le même dispositif expérimental que celui mentionné pour les couches minces au § 2.3.3. Cependant, la source d'excitation utilisée a été cette fois-ci la raie à 752 nm d'un laser Ar-Kr. Ces spectres ont été enregistrés en polarisation VV. La figure 2-41 montre les spectres d'absorption de la famille de verres oxysulfures  $(1-x)\text{Ge}_{23}\text{As}_7\text{S}_{70} + x\text{Ge}_{33}\text{O}_{67}$ , qui ne contient donc pas de gallium.

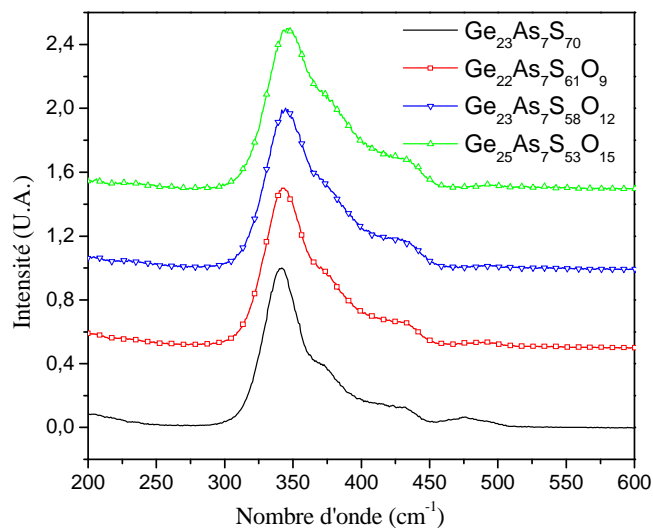


Fig 2-41 : Spectres Micro-Raman de la famille  $(1-x)\text{Ge}_{23}\text{As}_7\text{S}_{70} + x\text{Ge}_{33}\text{O}_{67}$ .  $\lambda_{exc} = 752 \text{ nm}$

Le maximum d'intensité de ces spectres se situe à  $340 \text{ cm}^{-1}$ , et est attribuable aux vibrations symétriques  $A_1$  du tétraèdre  $\text{GeS}_4$ , comme celles observées dans le cas des couches minces  $\text{GeS}_2$  à  $342 \text{ cm}^{-1}$  au paragraphe 2.2.3. Les vibrations symétriques de  $\text{As}_2\text{S}_3$  sont

attendues à  $344\text{ cm}^{-1}$  (les modes  $A_1$  de  $As_{3/2}$ ), donc confondues dans cette bande de vibration principale [75]. Lorsque l'on regarde plus précisément les deux composés les plus éloignés de cette famille : le verre sulfure  $Ge_{23}As_7S_{70}$ , et le verre oxysulfure  $Ge_{25}As_7S_{53}O_{15}$  on constate un léger décalage du maximum de vibration de la bande à  $340\text{ cm}^{-1}$  avec l'introduction de  $GeO_2$ , comme dans le cas des couches minces. La figure 2-42 montre les spectres Raman normalisés de ces deux verres.

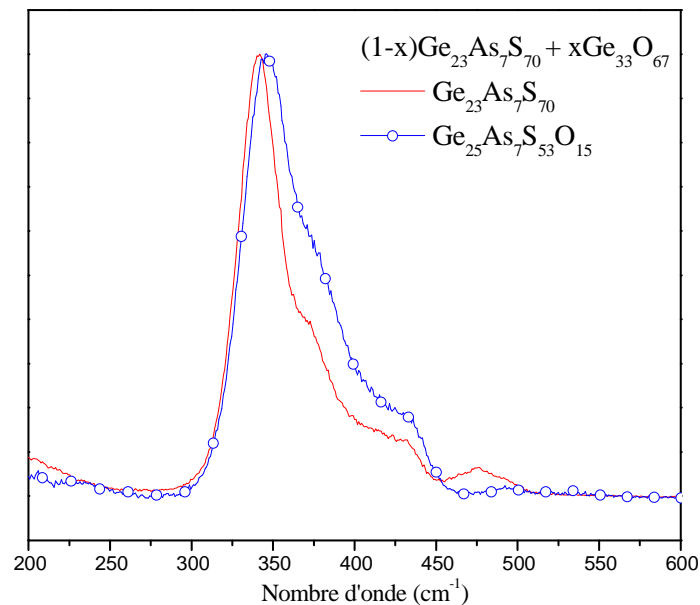


Fig 2-42 : Spectres Micro-Raman normalisés des verres  $Ge_{23}As_7S_{70}$  et  $Ge_{25}As_7S_{53}O_{15}$ .  $\lambda_{exc} = 752\text{ nm}$

Une deuxième constatation sur ces spectres Raman est la diminution en intensité de la bande située entre  $475\text{ cm}^{-1}$  et  $485\text{ cm}^{-1}$  lors de l'introduction de  $GeO_2$  dans la matrice sulfure. Ces bandes sont attribuables respectivement aux vibrations  $A_1$  des anneaux de soufre  $S_8$  et aux vibrations  $A_1$  des chaînes disulfure S-S. La disparition de cet excédent de soufre est probablement due à la refonte du verre lors de l'introduction de  $GeO_2$ , où un peu de soufre peut éventuellement adhérer au creuset de graphite en formant un sulfure de carbone. Les deux bandes à  $375\text{ cm}^{-1}$  et à  $420\text{ cm}^{-1}$  sont aussi retrouvées dans le spectre Raman de  $GeS_2$ , et sont respectivement : la « bande compagnon » des tétraèdres  $GeS_2$  reliés entre eux par une arête commune, et les vibrations de deux tétraèdres reliés entre eux par un pont sulfure :  $S_3Ge - S - GeS_3$ . Une montée en intensité de ces bandes avec l'introduction de  $GeO_2$  dans les verres oxysulfures témoigne de l'incorporation d'oxygène dans le réseau vitreux, et

donc de la participation des vibrations oxydes, qui se retrouvent à plus hautes fréquences que les sulfures.

La figure 2-43 montre les spectres Micro-Raman du verre sulfure  $\text{Ge}_{16}\text{Ga}_5\text{As}_9\text{S}_{70}$ , et deux verres oxysulfures dont la formulation relevée par EDS est  $\text{Ge}_{23}\text{Ga}_5\text{As}_6\text{S}_{58}\text{O}_8$  et  $\text{Ge}_{24}\text{Ga}_5\text{As}_5\text{S}_{41}\text{O}_{31}$ .

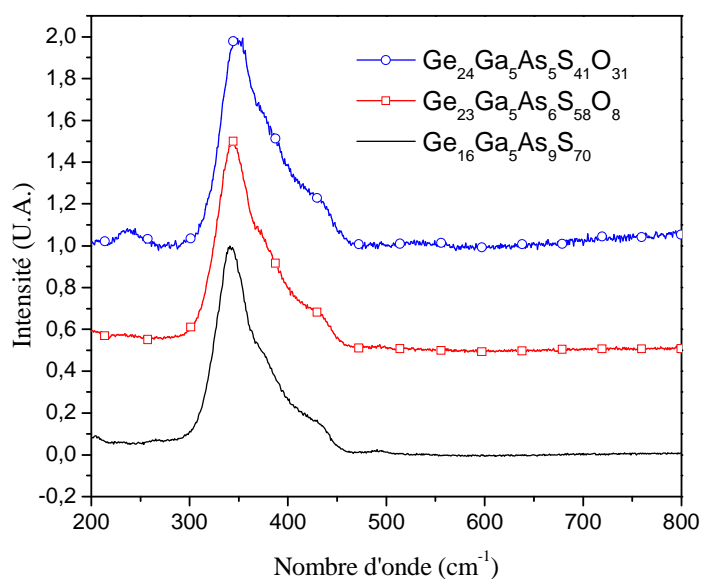


Fig 2-43 : Spectres Micro-Raman de la famille  $(1-y)\text{Ge}_{18}\text{Ga}_5\text{As}_7\text{S}_{70} + y\text{Ge}_{33}\text{O}_{67}$ .  $\lambda_{exc} = 752$  nm

Le pourcentage introduit de gallium dans cette famille de verres est globalement trop faible pour être à l'origine de modifications significatives sur le spectre Raman hors un léger élargissement de la bande principale de vibration du verre sulfure  $\text{Ge}_{16}\text{Ga}_5\text{As}_9\text{S}_{70}$  par rapport au verre  $\text{Ge}_{23}\text{As}_7\text{S}_{70}$ . De façon générale, les profils de ces spectres de la famille  $(1-y)\text{Ge}_{18}\text{Ga}_5\text{As}_7\text{S}_{70} + y\text{Ge}_{33}\text{O}_{67}$  ressemblent à ceux de la famille de verre précédente  $(1-x)\text{Ge}_{23}\text{As}_7\text{S}_{70} + x\text{Ge}_{33}\text{O}_{67}$ . Si l'on compare une fois encore les spectres normalisés des deux extrêmes, le verre sulfure  $\text{Ge}_{16}\text{Ga}_5\text{As}_9\text{S}_{70}$  et le verre oxysulfure  $\text{Ge}_{24}\text{Ga}_5\text{As}_5\text{S}_{41}\text{O}_{31}$  (figure 2-44), on constate globalement les mêmes différences que celles observées dans le cas des verres oxysulfures sans gallium. La position du maximum d'intensité de la vibration principale est décalée vers les plus hauts nombres d'ondes, et on constate une augmentation de l'intensité des vibrations à  $375\text{ cm}^{-1}$  et à  $420\text{ cm}^{-1}$ .

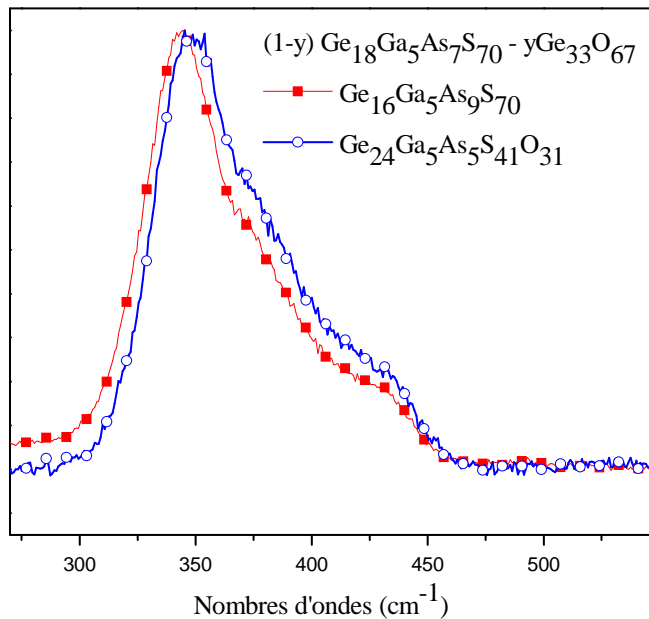


Fig 2-44 : Spectres Micro-Raman normalisés des verres  $Ge_{16}Ga_5As_9S_{70}$  et  $Ge_{24}Ga_5As_5S_{41}O_{31}$ .  
 $\lambda_{exc} = 752 \text{ nm}$

La figure 2-45 montre les spectres Raman de la troisième famille de verres  $Ge_{18}Ga_5As_7S_{70-z}O_z$ . Les mêmes constatations que précédemment peuvent être faites. Le spectre global ressemble au sulfure de germanium. De façon générale, le pourcentage d'oxygène introduit dans cette famille de verres est assez faible, et les modifications du spectre Raman des verres oxysulfures sont assez peu remarquables. La figure 2-46 montre les spectres normalisés.

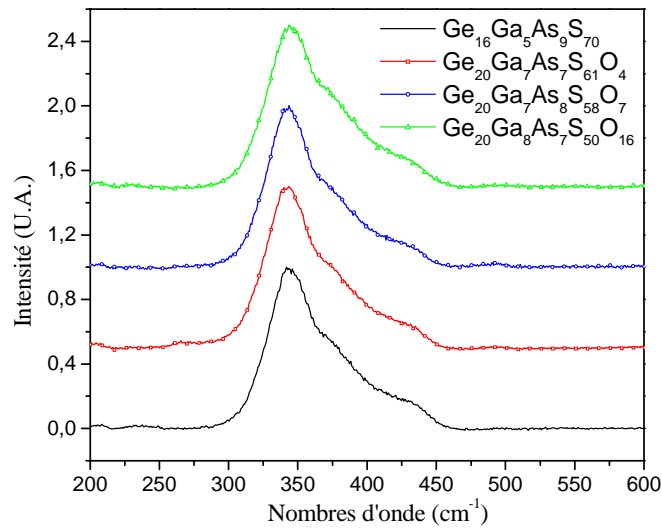


Fig 2-45 : Spectres Micro-Raman de la famille  $Ge_{18}Ga_5As_7S_{70-z}O_z$ .  $\lambda_{exc} = 752 \text{ nm}$

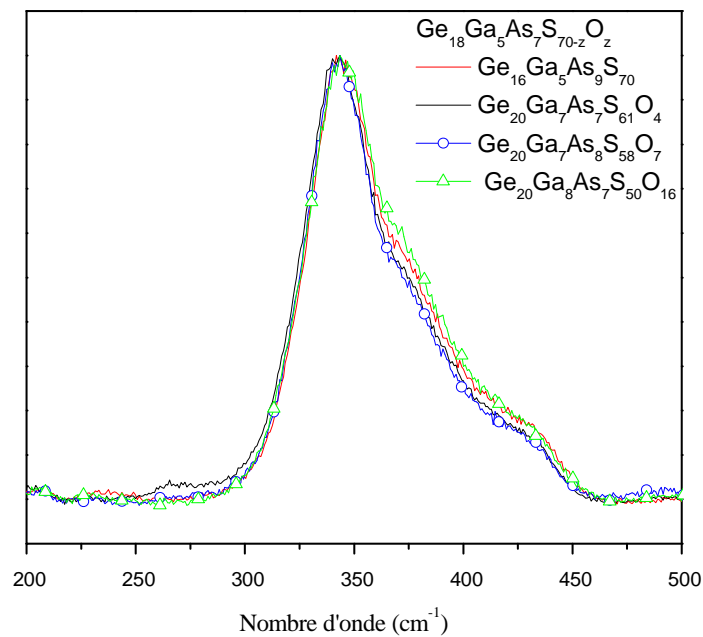


Fig 2-46 : Spectres Raman normalisés des verres de la famille  $Ge_{18}Ga_5As_7S_{70-z}O_z$ .  $\lambda_{exc} = 752 \text{ nm}$

On constate que la pollution en oxygène du verre sulfure place celui-ci entre les deux spectres Raman des verres oxysulfures à faible taux d'oxygène :  $Ge_{20}Ga_7As_7S_{61}O_4$  et  $Ge_{20}Ga_7As_8S_{58}O_7$ . Ceux-ci sont par ailleurs quasiment superposables. On peut donc en déduire que pour de faibles concentrations en oxygène, l'incertitude sur la mesure de la

concentration en oxygène, ainsi que la pollution éventuelle des échantillons contenant du gallium ne permet pas de commenter de façon significative les changements du spectre Raman.

Ce n'est que lorsque l'on introduit une quantité suffisante d'oxygène, supérieure à 15% atomique, que l'on observe alors une différence notable dans l'évolution du spectre. Celle-ci se traduit par un léger décalage vers les grands nombres d'onde de la position du maximum d'intensité de la vibration symétrique du tétraèdre principal  $\text{GeS}_4$ . Cette observation est en accord avec celle observée pour les couches minces dans le système  $\text{GeO}_2$ - $\text{GeS}_2$  (paragraphe 2.2.3).

Afin de pouvoir confirmer l'introduction de l'oxygène dans le réseau vitreux, ainsi que vérifier la nature des pollutions relevées dans les verres, des mesures de spectroscopie infrarouge ont été entreprises.

#### 2.3.2.5 Spectroscopie Infra-rouge sur les verres oxysulfures massifs

Les spectres infrarouges des verres oxysulfures ont été collectés à la National Hellenic Research Foundation, Athènes, Grèce, en collaboration avec Marc Dussauze et Efstratios I. Kamitsos. Les mesures de réflexion et de transmission ont été réalisées à température ambiante. La figure 2-47 montre les spectres Infrarouge en réflexion des verres sulfures avec et sans gallium  $\text{Ge}_{23}\text{As}_7\text{S}_{70}$  et  $\text{Ge}_{18}\text{Ga}_5\text{As}_7\text{S}_{70}$ .

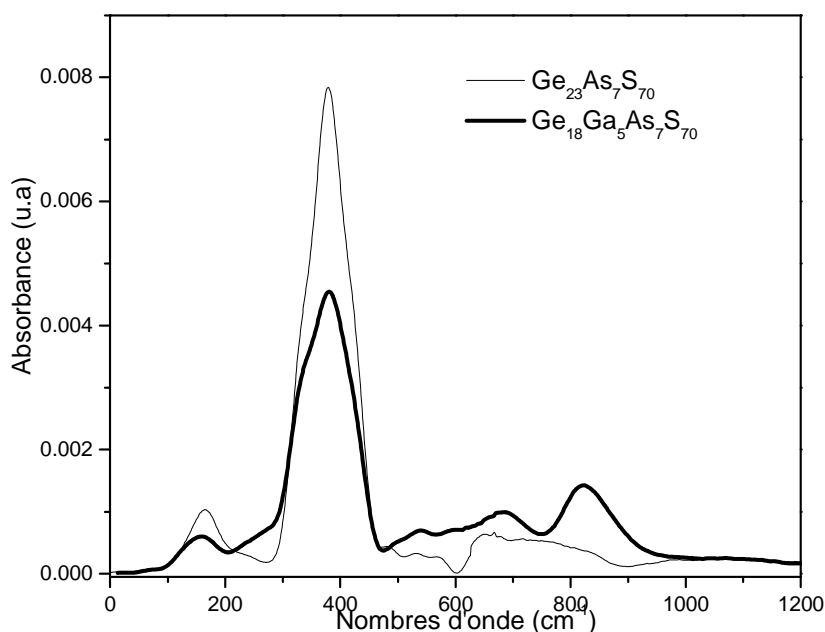


Fig 2-47 : Spectres infrarouge en réflexion des verres sulfures

Aux basses fréquences à  $155\text{ cm}^{-1}$ , on peut relever les vibrations des déformations angulaires  $\nu_4$  des tétraèdres  $\text{GeS}_{4/2}$ . Vers  $380\text{ cm}^{-1}$ , se situe une bande de vibration avec un épaulement à bas nombre d'onde. Autour cette fréquence, les vibrations sont généralement attribuées aux élongations symétriques de Ge-S-Ge [76]. A  $325\text{ cm}^{-1}$  se situe la vibration de l'arsenic sous forme de pyramides  $\text{AsS}_{3/2}$  [77]. Son intensité relative par rapport à la bande de vibration principale du sulfure de germanium est plus importante dans le verre  $\text{Ge}_{18}\text{Ga}_5\text{As}_7\text{S}_{70}$ , ce qui est probablement lié au rapport cationique Ge/As plus élevé dans ce verre que dans le verre sans gallium  $\text{Ge}_{23}\text{As}_7\text{S}_{70}$ .

Aux plus hautes fréquences, la pollution en oxygène du verre contenant du gallium est très visible dans le composé  $\text{Ge}_{18}\text{Ga}_5\text{As}_7\text{S}_{70}$ , avec l'apparition de trois bandes de vibrations dues à des oxydes. La plus faible en intensité à  $530\text{ cm}^{-1}$  est à attribuer aux vibrations d'élongations de As-O [78]. A  $680\text{ cm}^{-1}$ , se trouvent des vibrations dues à l'oxyde de gallium Ga-O [79]. Enfin, à  $820\text{ cm}^{-1}$ , on trouve les vibrations d'élongation asymétriques de Ge-O-Ge [80].

La figure 2-48 qui suit montre les spectres infrarouge en réflexion de la famille de verres oxysulfures  $(1-x)\text{Ge}_{23}\text{As}_7\text{S}_{70} + x\text{Ge}_{33}\text{O}_{67}$ . On constate une diminution progressive des bandes de vibrations principales entre  $300$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  dues aux sulfures avec l'introduction de  $\text{GeO}_2$  dans le verre. En parallèle, la bande de vibration due à l'oxyde de germanium à  $820$



$\text{cm}^{-1}$  croît en intensité. Il faut remarquer également que la bande de vibration de l'oxyde d'arsenic à  $530 \text{ cm}^{-1}$  monte également, mais ses variations sont moins faciles à détecter. Qualitativement, on peut cependant conclure que l'oxygène ajouté par le biais de  $\text{GeO}_2$  participe à la formation de liaisons As-O et Ge-O.

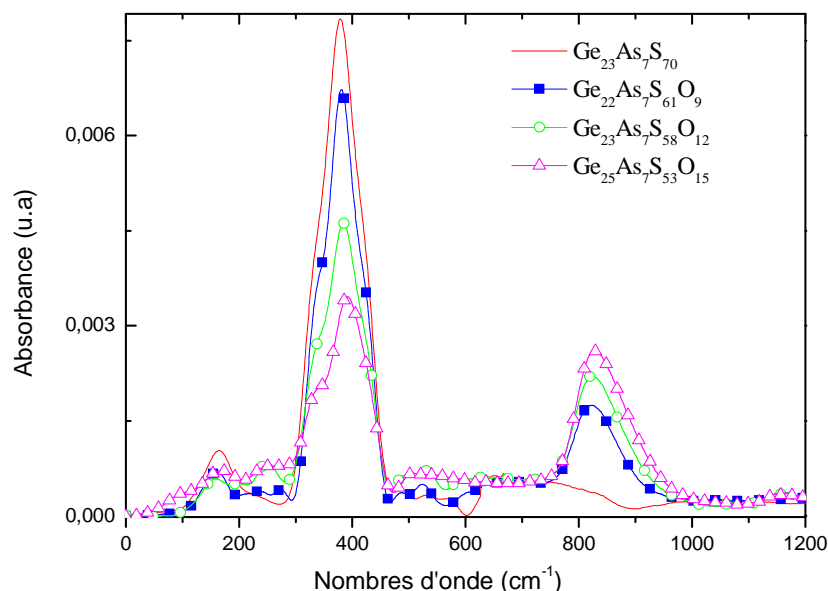


Fig 2-48 : Spectres infrarouge en réflexion de la famille de verres  $(1-x)\text{Ge}_{23}\text{As}_7\text{S}_{70} + x\text{Ge}_{33}\text{O}_{67}$

La figure 2-49 montre les spectres infrarouge en réflexion de la famille de verre oxysulfure  $(1-y)\text{Ge}_{18}\text{Ga}_5\text{As}_7\text{S}_{70} + y\text{Ge}_{33}\text{O}_{67}$ . Une première constatation à faire est qu'à nouveau, pour un verre oxysulfure contenant un faible taux d'oxygène, il n'y a pas énormément de différence entre le verre sulfure, et le verre oxysulfure. Si l'on compare donc les verres  $\text{Ge}_{16}\text{Ga}_5\text{As}_9\text{S}_{70}$ , et  $\text{Ge}_{23}\text{Ga}_5\text{As}_6\text{S}_{58}\text{O}_8$ , les spectres infrarouges en réflexion sont très similaires. Le maximum d'intensité de la vibration des sulfures à  $380 \text{ cm}^{-1}$  est plus haut dans le cas du verre  $\text{Ge}_{23}\text{Ga}_5\text{As}_6\text{S}_{58}\text{O}_8$ , par rapport au verre sulfure  $\text{Ge}_{16}\text{Ga}_5\text{As}_9\text{S}_{70}$ . Ceci est probablement dû à la différence entre les rapports cationiques Ge/Ga et Ge/As des deux verres, plus élevés pour le verre oxysulfure.

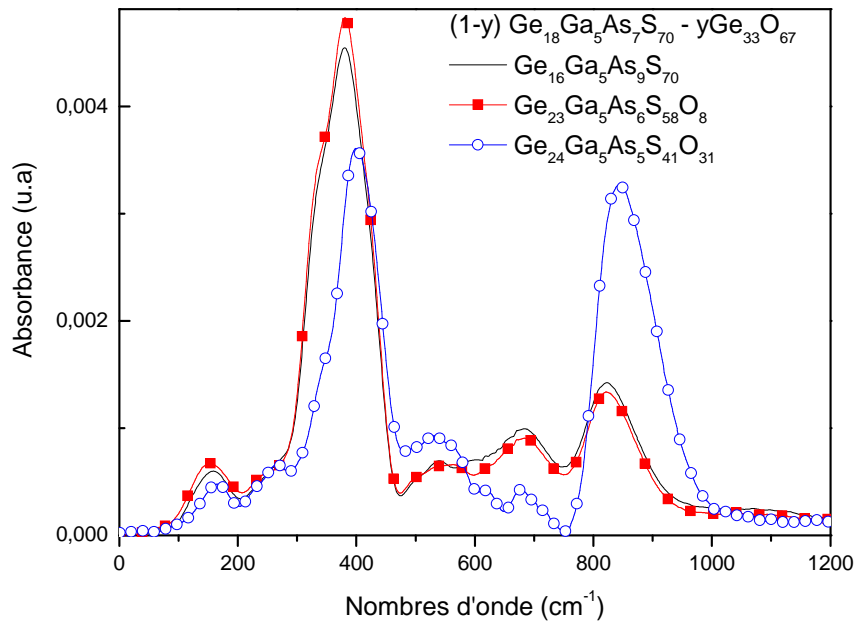


Fig 2-49 : Spectres infrarouge en réflexion de la famille  $(1-y)\text{Ge}_{18}\text{Ga}_5\text{As}_7\text{S}_{70} + y\text{Ge}_{33}\text{O}_{67}$

Ce n'est que lorsque l'on introduit un pourcentage élevé d'oxygène par le biais de  $\text{GeO}_2$  comme dans le cas du composé  $\text{Ge}_{24}\text{Ga}_5\text{As}_5\text{S}_{41}\text{O}_{31}$ , que les vibrations dues à Ge-O-Ge montent clairement en intensité comparées aux vibrations des sulfures. On retrouve également une augmentation en intensité relative de la bande liée à  $520\text{ cm}^{-1}$  dans ce verre par rapport au verre sulfure, et au verre oxysulfure contenant un plus faible taux d'oxygène.

La figure 2-50 montre les spectres infrarouges en réflexion de la troisième famille de verres oxysulfures  $\text{Ge}_{18}\text{Ga}_5\text{As}_7\text{S}_{(70-z)}\text{O}_z$ . Malheureusement, il a été impossible de collecter un spectre de l'échantillon contenant le plus d'oxygène, l'oxysulfure  $\text{Ge}_{20}\text{Ga}_8\text{As}_7\text{S}_{50}\text{O}_{16}$ . Le verre sulfure  $\text{Ge}_{16}\text{Ga}_5\text{As}_9\text{S}_{70}$  affiche un signal qui se situe exactement entre les deux verres oxysulfures, ce qui est dû à la pollution partielle en oxygène. On observe une plus grande diminution des vibrations dues aux sulfures par rapport à une augmentation des vibrations dues aux oxydes pour le composé oxysulfure  $\text{Ge}_{20}\text{Ga}_7\text{As}_8\text{S}_{58}\text{O}_7$ , et ce en particulier pour les vibrations As-O à  $520\text{ cm}^{-1}$ . Ceci renforce le fait que l'oxygène introduit par  $\text{GeO}_2$  est bien dilué dans la matrice vitreuse, et est lié aux autres cations  $\text{Ga}^{4+}$  et  $\text{As}^{3+}$ .

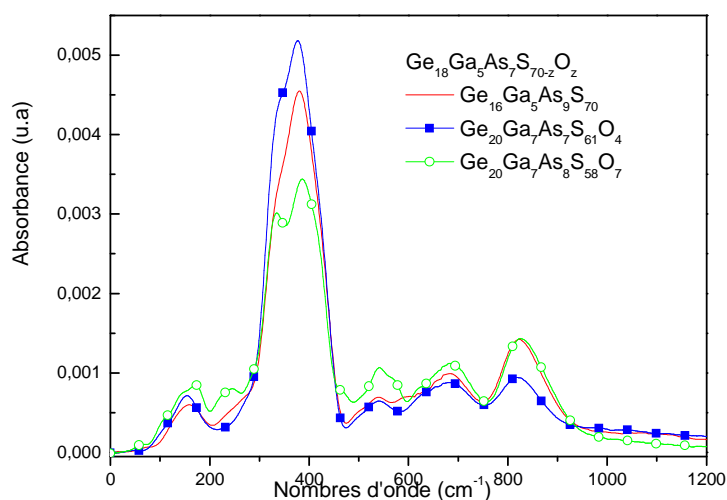


Fig 2-50 : Spectres infrarouge en réflexion de la famille  $Ge_{18}Ga_5As_7S_{(70-z)}O_z$

Les spectres infrarouges en transmission des verres sulfures et oxysulfures ont également été enregistrés. La figure 2-51 montre le spectre de transmission des deux verres sulfures, celui sans gallium  $Ge_{23}As_7S_{70}$ , et celui contenant du gallium,  $Ge_{18}Ga_5As_7S_{70}$ .

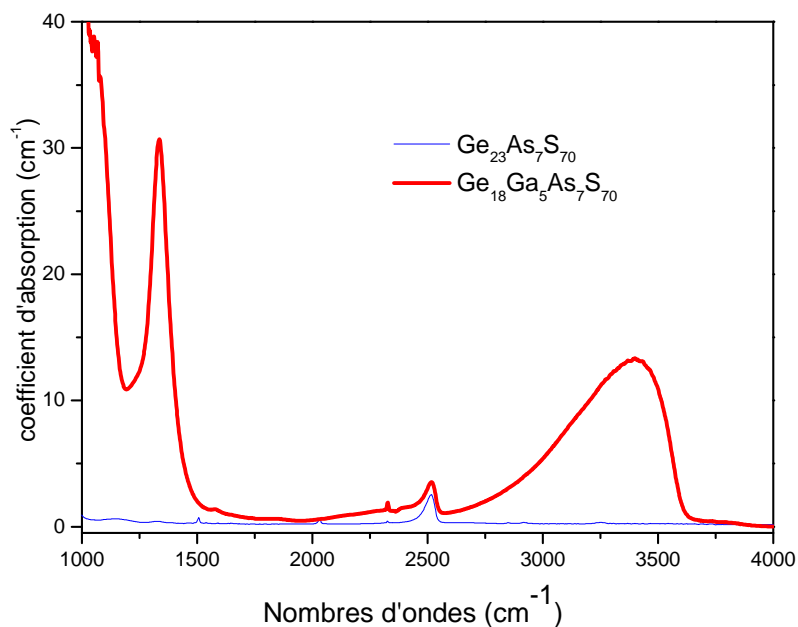


Fig 2-51 : Spectres infrarouge en transmission de  $Ge_{23}As_7S_{70}$  et  $Ge_{18}Ga_5As_7S_{70}$

On constate immédiatement les bandes de vibrations supplémentaires sur le spectre du verre  $Ge_{23}As_7S_{70}$ . A  $1330\text{ cm}^{-1}$  se situent les vibrations O-S, à  $2500\text{ cm}^{-1}$ , les vibrations S-H et

entre 2700 et 3500  $\text{cm}^{-1}$  la large bande due aux vibrations  $-\text{OH}$ . La contamination mentionnée précédemment s'est donc probablement faite par adsorption d'eau sur la poudre de  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ . Il n'y a pas de pollution oxyde visible de l'échantillon  $\text{Ge}_{23}\text{As}_7\text{S}_{70}$ .

La figure 2-52 montre les spectres de transmission infrarouge de la famille de verres  $(1-y)\text{Ge}_{18}\text{Ga}_5\text{As}_7\text{S}_{70} + y\text{Ge}_{33}\text{O}_{67}$ , et la figure 2-53 montre les spectres de transmission de la famille  $\text{Ge}_{18}\text{Ga}_5\text{As}_7\text{S}_{(70-z)}\text{O}_z$ . En accord avec les mesures de réflexion, le verre sulfure possède des bandes oxydes, qui correspondent au cas d'un verre oxysulfure possédant un faible taux d'oxygène comme le verre  $\text{Ge}_{23}\text{Ga}_5\text{As}_6\text{S}_{58}\text{O}_8$  sur la figure 2-49, ou le verre  $\text{Ge}_{20}\text{Ga}_7\text{As}_7\text{S}_{61}\text{O}_4$  sur la figure 2-50. Les vibrations à 1330  $\text{cm}^{-1}$ , 2500  $\text{cm}^{-1}$  et la bande  $-\text{OH}$  entre 2700 et 3500  $\text{cm}^{-1}$  sont également présentes sur l'ensemble des spectres. De plus, une bande très fine apparaît pour les verres oxysulfures à 2330  $\text{cm}^{-1}$ . Ce pic est dû à la présence de  $\text{H}_2\text{S}$  piégé dans le verre qui pourrait provenir d'une réaction pendant la synthèse impliquant des molécules d'eau ou des groupements hydroxyls. Ce phénomène pourrait avoir également pour conséquence la substitution du soufre par l'oxygène au sein du verre.

**Pour ces deux familles de verres oxysulfures, pour des concentrations élevées en oxygène, les bandes de vibrations des oxydes augmentent clairement en intensité.**

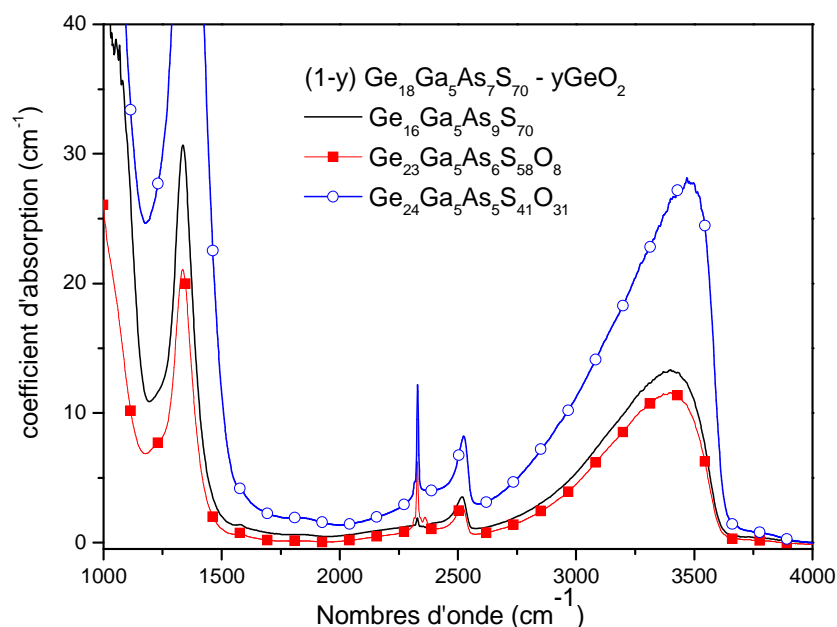


Fig 2-52 : Spectres de transmission de la famille de verres  $(1-y)\text{Ge}_{18}\text{Ga}_5\text{As}_7\text{S}_{70} + y\text{Ge}_{33}\text{O}_{67}$

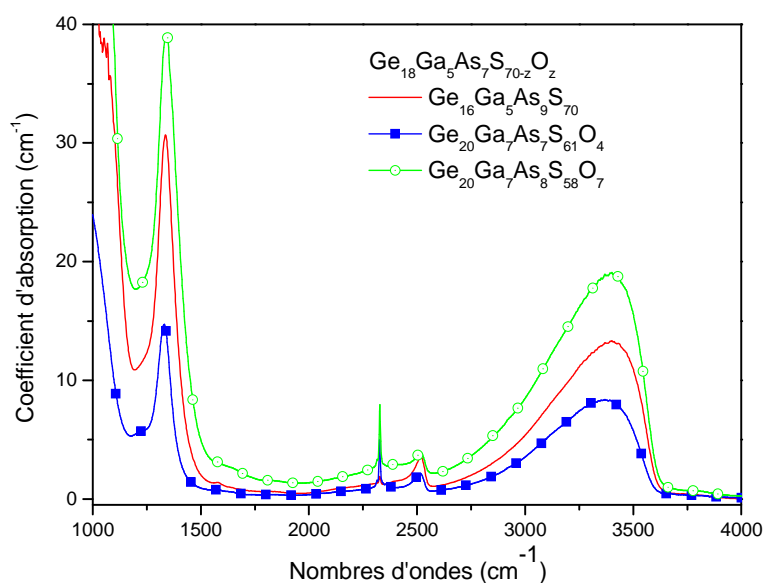


Fig 2-53 : Spectres de transmission de la famille de verres  $Ge_{18}Ga_5As_7S_{(70-z)}O_z$

La spectroscopie infrarouge donne bien des informations complémentaires à la spectroscopie Raman. Les verres oxysulfures présentent bien des bandes de vibrations de liaisons oxydes multiples As-O, Ga-O et Ge-O, ce qui corrobore la bonne incorporation de l'oxygène qui participe au réseau vitreux.

### 2.4.3 Conclusion sur les verres oxysulfures massifs

**La préparation de verres oxysulfures massifs en effectuant une deuxième fusion d'un verre sulfure, et par ajout de  $GeO_2$  est possible.** Les différentes caractérisations montrent bien une incorporation de l'oxygène dans tout le réseau vitreux. L'ajout de gallium dans la composition chimique permet d'améliorer la tenue mécanique des verres oxysulfures.

Des expérimentations récentes nous ont permis d'avoir également des résultats très encourageants en incorporant cette fois l'oxyde par l'intermédiaire de l'oxyde d'antimoine et non plus de l'oxyde de germanium. Par cette méthode aucune réduction du degré d'oxydation de l'antimoine n'a été observée et des verres faiblement dopés erbium ont été obtenus.

En dessous d'un seuil de concentration atomique d'environ 5%, il n'a pas été possible de contrôler avec précision le pourcentage d'oxygène introduit dans le verre dans les conditions expérimentales utilisées. Ceci est dû à la présence de traces d'humidité, qui proviendrait du sulfure de gallium, incorporé sous forme de poudre divisée, donc plus sensible

à l'oxygénation. Un traitement de purification sur le verre sulfure permettrait d'améliorer le contrôle de la quantité d'oxygène. Au-delà de ce seuil de concentration, les effets caractéristiques de l'introduction d'oxygène sont bien visibles. Les spectres Raman et surtout infrarouges montrent clairement l'augmentation des bandes de vibrations liées aux oxydes.

## 2.5 Conclusions sur les verres oxysulfures

**Les verres oxysulfures ont pu être élaborés dans des systèmes vitreux comportant du germanium.** Les résultats montrent bien une bonne corrélation entre leurs propriétés optiques et leur composition chimique, principalement la valeur du rapport oxygène/soufre. Des résultats identiques se retrouvent lors de la synthèse de verres massifs et de couches minces.

**D'une façon générale, les propriétés optiques d'indice de réfraction, ou d'absorption dans l'ultraviolet varient globalement linéairement avec la valeur du rapport oxygène/soufre.** Les résultats d'ellipsométrie sur les couches minces (§ 2.2.4.2) montrent bien des valeurs d'indice de réfraction intermédiaire pour une couche mince GeOS, par rapport à des couches minces GeS<sub>2</sub> et GeO<sub>2</sub>. De même, la longueur d'onde de coupure de GeOS est bien intermédiaire à celle des composés purs. Dans le cas des verres massifs, notre choix s'est porté sur des compositions de verres oxysulfures riches en soufre. Il a été possible d'atteindre des ratio S/(S+O) de 0.57.

Du point optique, les verres oxysulfures sont homogènes et lorsque l'on s'intéresse aux techniques vibrationnelles, la présence de nouvelles entités vibrationnelles d'origine oxysulfure est proposée. **Il semble donc que l'oxygène et le soufre participe au même réseau vitreux sans donner lieu à un phénomène de démixtion.**

Nous avons également montré sur les couches minces du système GeO<sub>2</sub> GeS<sub>2</sub> que la photosensibilité des oxysulfures variait également en fonction du rapport O/S. **Un réseau d'interférence par irradiation dans le visible a pu être inscrit, et des mesures quantitatives sur l'efficacité de diffraction des réseaux inscrits ont été enregistrées.**

Les verres oxysulfures de germanium riche en soufre sous forme de films comme sous forme de massifs montrent une sensibilité à l'oxygénation, en particulier par le biais d'adsorption d'humidité. Lorsque le rapport S/(S+O) devient inférieur à 0.5, cette sensibilité s'effondre. **La résistance au vieillissement des couches minces, comme l'accroissement de la tenue mécanique des verres est obtenue par l'introduction de gallium dans la composition des verres.**

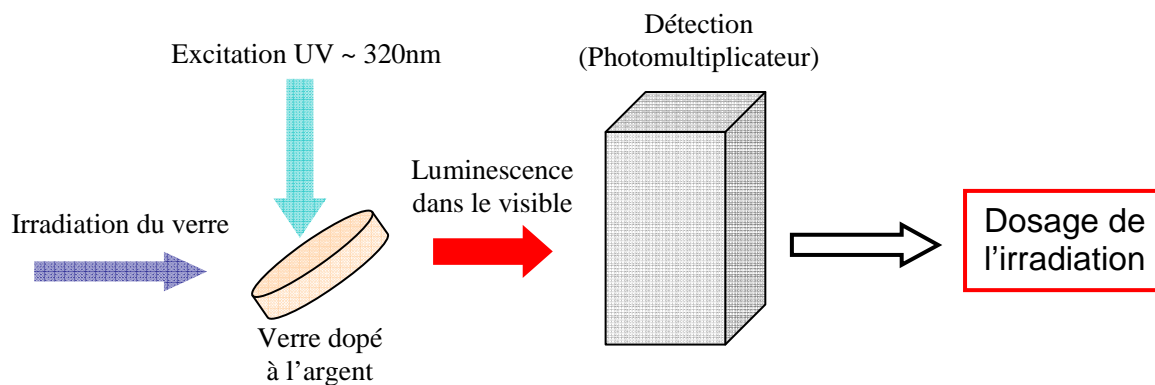
En conclusion de ce chapitre, **le germanium et le gallium sont des éléments qui lorsqu'ils sont associés et présents au sein d'une composition permettent l'obtention de verres oxysulfures prometteurs pour des applications optiques.**



# CHAPITRE 3 : PHOTOSTRUCTURATION DE VERRES PHOSPHATES

Cette deuxième partie du travail de thèse traite de mécanismes de photosensibilité extrinsèques. Elle s'appuie sur l'étude d'une famille de verres oxydes sur laquelle le groupe III de l'ICMCB a un historique de recherche appuyée : les verres phosphates d'argent [45].

Bien que les verres phosphates d'argent aient été étudiés depuis longtemps, l'étendue de leurs applications a évolué. Dès 1951 la Navy aux USA, à travers son laboratoire U.S. Naval Research Laboratory, a mis au point un dosimètre pour rayonnement X et gamma [39] (le DT-60/PD Series Radiac Detectors). Ce dosimètre était principalement constitué d'un verre phosphate d'argent qui a la propriété de présenter une fluorescence proportionnelle à la dose d'exposition. Ces verres seront ensuite appelés Radio Photo Luminescents (RPL). Dans les années 90, les travaux réalisés en URSS sur ce verre visaient la même application comme détecteur aux irradiations par rayonnement  $\gamma$  [81-82]. En 2007, l'Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire (IRSN) a commercialisé un dosimètre sur le même principe radiophotoluminescent. Le matériau reste un phosphate contenant des ions argent [83]. Le principe est illustré sur la figure 3-1 : un verre est irradié au préalable par un rayonnement ionisant (rayonnement X, gamma ou bêta) qui arrache des électrons au réseau vitreux. Ces électrons seront captés par les ions  $\text{Ag}^+$  dissous dans le verre, qui vont ainsi se réduire en argent métallique. Par la suite, d'autres ions  $\text{Ag}^+$  peuvent migrer à proximité de ces centres réduits pour former de petits clusters métalliques. Il est également attendu que sous irradiation importante ou énergétique, une réduction de l'argent ait lieu, et qu'elle puisse, sous réserve d'apporter une mobilité suffisante aux espèces dans la zone irradiée, conduire à la formation d'agrégats, de petits clusters d'argent réduits partiellement ou totalement [40]. La luminescence de l'argent s'avère donc un outil très intéressant pour surveiller l'évolution et la formation de nouvelles espèces dans les verres phosphates. Il est intéressant de préciser que la luminescence de ces clusters est différente de celle des ions  $\text{Ag}^+$  isolés dans le verre et peut être caractérisée par spectrofluorimétrie. Illias Belharouak [45] a montré que cette luminescence était très dépendante de la proximité des ions argent les uns des autres, ou bien de leur état d'agrégation. Ceci présente un intérêt non négligeable pour l'étude de la photosensibilité de l'argent dans les verres phosphates.



*Fig 3-1 Principe de fonctionnement d'un dosimètre Radiophotoluminescent*

C'est dans cette optique là que l'on parle de photosensibilité extrinsèque. Il s'agit de modifications d'éléments minoritaires, dispersés dans la matrice vitreuse. Dans le cas des verres phosphates, l'argent est assimilé à un modificateur, c'est à dire qu'il ne participe pas à la structure du squelette de la matrice vitreuse. Les modifications par irradiation qui seront étudiées dans ce chapitre concerneront donc essentiellement l'argent, et l'on verra que le réseau vitreux reste inchangé dans la plupart des cas.

Ce chapitre sera divisé en trois parties. La première traitera des généralités sur la synthèse et la caractérisation des verres phosphates d'argent, en reprenant l'historique de synthèse effectuée dans le groupe avant ce travail de thèse.

La deuxième partie présentera les différents travaux d'irradiation effectués sur les verres phosphates d'argent, afin d'étudier la formation d'espèces réduites.

Enfin, la troisième partie sera consacrée à la présentation d'irradiation par laser femtosecondes réalisées en collaboration avec l'équipe de Lionel Canioni au CPMOH, et nous montrerons les premiers succès quant à la formation de nano-objets en 3 dimensions de taille bien inférieure à la longueur d'onde par irradiation par laser infrarouge dans les verres phosphates.

### 3-1 Synthèse et caractérisation des verres phosphates d'argent

Le système exact étudié dans le groupe III par Illias Belharouak est le  $P_2O_5 - ZnO - Ag_2O$ . L'intérêt initial porté sur l'étude de la luminescence de l'argent dans cette matrice était la possibilité éventuelle d'obtenir une luminescence de lumière blanche à partir d'une

excitation dans l'UV grâce à la présence simultanée d'ions  $\text{Ag}^+$ , de clusters  $\text{Ag}_2^+$  et de particules d'argent métalliques  $\text{Ag}^0$  [84]. La figure 3-2 montre le positionnement du domaine vitreux dans le système, ainsi que les composés à domaine d'existence. Le point rouge correspondant à la composition en pourcentage molaire 5  $\text{Ag}_2\text{O}$  – 55  $\text{ZnO}$  – 40  $\text{P}_2\text{O}_5$  est la composition de référence dans le cas de notre étude.

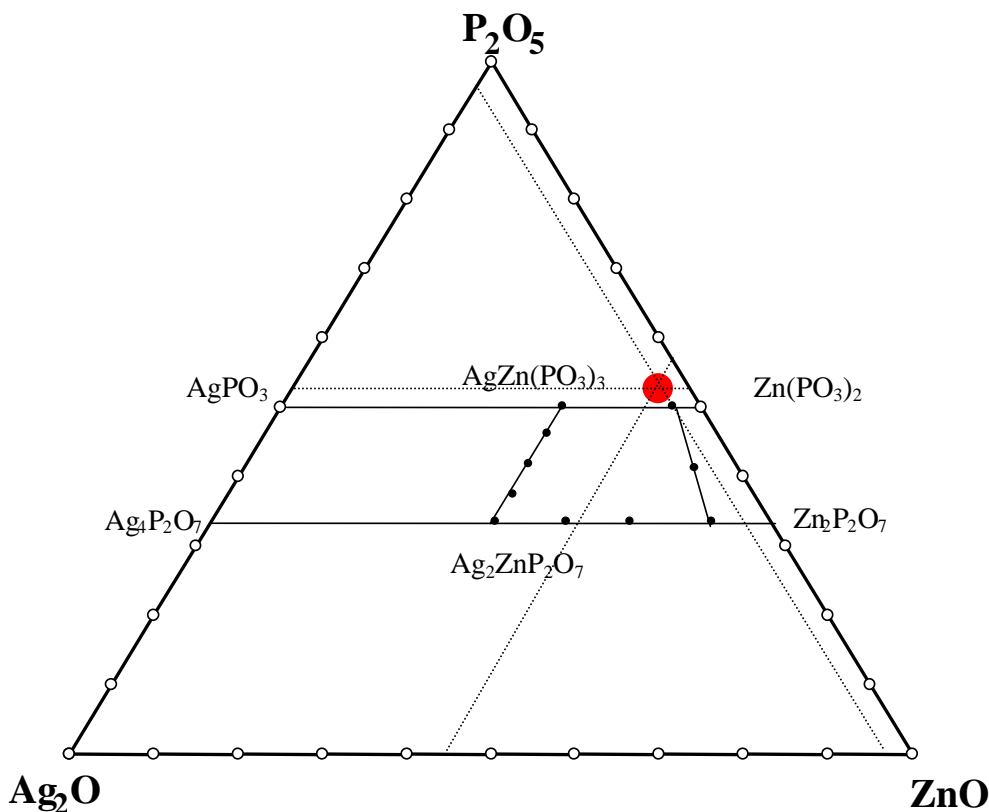
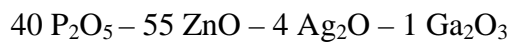


Fig 3-2 Localisation des compositions vitreuses dans le diagramme «  $\text{Ag}_2\text{O}$ - $\text{ZnO}$ - $\text{P}_2\text{O}_5$  »

Une description simplifiée de la structure des verres phosphates est l'enchevêtrement de chaînes constituées d'entités  $\text{PO}_2$  qui se terminent aux deux extrémités par des groupements  $\text{PO}_3$ . Dans les verres très riches en  $\text{P}_2\text{O}_5$  (polyphosphates) ces chaînes sont de longueur quasi-infinie. La présence d'oxyde de zinc en quantité importante dans la composition du verre se traduit par le raccourcissement des chaînes phosphates allant jusqu'à la formation d'entités pyrophosphates et un nombre faible de groupements orthophosphates. Le verre de formulation 5  $\text{Ag}_2\text{O}$  – 55  $\text{ZnO}$  – 40  $\text{P}_2\text{O}_5$  est appelé métaphosphate, du à la faible longueur des chaînes phosphates en comparaison avec un verre possédant un ratio  $\text{P}_2\text{O}_5/\text{ZnO}$  plus fort. Ce verre

dans ce cas présente une instabilité à long terme. Nous avons cependant remarqué que la synthèse en creuset d'alumine permet d'obtenir des verres stables (depuis 1995 à nos jours). Cependant l'alumine provoquait une précipitation de particules métalliques dès la synthèse [85]. L'oxyde de gallium a été introduit dans la composition en faible quantité afin de réticuler d'avantage le réseau vitreux sans déstabiliser le verre. L'une des observations dans ce sens est l'augmentation de la transition vitreuse qui est en dessous de 400°C pour les verres sans gallium et qui passe au dessus dès l'introduction de 1% de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La formulation du verre étudié en pourcentage molaire est donc :



L'argent dans ce verre est dilué, sa luminescence est principalement celle de l'ion Ag<sup>+</sup> isolé. Elle provient de la transition  $4d^95s^1 \rightarrow 4d^{10}$ , qui est interdite par les règles de sélection de Laporte. Elle pourra avoir lieu dans les verres qui présentent naturellement une forte dissymétrie autour de l'ion émetteur. Cependant, de part sa nature, cette transition restera très dépendante de l'environnement et, dans les solides cristallisés, ne se produira que si l'ion Ag<sup>+</sup> est présent dans un site non centro-symétrique. L'émission de Ag<sup>+</sup> isolé se présente sous la forme de bandes larges dans le proche U.V. ou dans le visible pour une excitation dans l'U.V.

Il est possible de relever en spectrofluorimétrie, dans les verres étudiés, une luminescence de l'argent, non plus isolé, mais en interaction avec ses proches voisins. Cette luminescence est attribuée à des paires Ag<sup>+</sup>- Ag<sup>+</sup> [85]. La figure 3-3 récapitule les domaines de longueur d'onde spectrale des émissions de Ag<sup>+</sup> isolé, et de l'émission des paires.

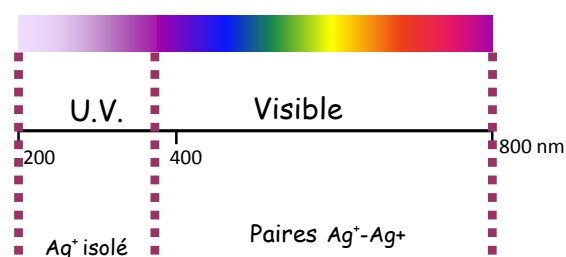


Fig 3-3 Domaine d'émission de l'ion Ag<sup>+</sup> sous forme isolée, ou sous forme de paires

Dans le système P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – ZnO – Ag<sub>2</sub>O, l'émission de Ag<sup>+</sup> isolé est rapportée à 380 nm pour une excitation dans l'UV autour de 260 nm. L'émission des paires Ag<sup>+</sup>-Ag<sup>+</sup> est rapportée à 550 nm pour une excitation au dessus de 300 nm [86-87].

### 3.1.1 Synthèse et caractérisation des phosphates de zinc

La composition chimique du verre étudié est  $40 \text{ P}_2\text{O}_5 - 55 \text{ ZnO} - 4 \text{ Ag}_2\text{O} - 1 \text{ Ga}_2\text{O}_3$ . Etant donné la forte hygroscopicité de  $\text{P}_2\text{O}_5$  et la faible stabilité de  $\text{Ag}_2\text{O}$ , les précurseurs utilisés lors de la synthèse sont  $\text{AgNO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{ZnO}$  et  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . Le mélange initial de poudres est broyé, placé dans un creuset de platine, et mis dans un four pour subir un traitement de décomposition (figure 3-4).

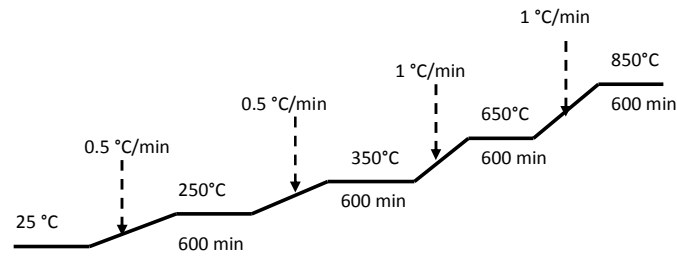


Figure 3-4 : Traitement effectué sur le mélange de précurseurs pour le décomposer

Ce traitement préalable permet de s'assurer le départ des entités [88] :

- ✓  $\text{H}_2\text{O}, \text{NH}_3$  à partir de 155 °C
- ✓  $\text{NO}_2$  à 444 °C

Une fois décomposé, le mélange est fondu à 1100 °C puis coulé sur un support refroidi par courant d'eau. Il faut noter que le mélange doit être maintenu à 1100 °C suffisamment longtemps avant d'être coulé, typiquement une douzaine d'heures afin d'homogénéiser au maximum les ions  $\text{Ag}^+$  dans la matrice vitreuse. Le verre est alors immédiatement mis à recuire à 320 °C, légèrement en dessous de sa température de transition vitreuse (380 °C) pendant une durée de 3 heures. Pour déterminer la température de transition vitreuse, une analyse thermique différentielle a été réalisée pour une pente de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . La température de transition vitreuse est prise au point d'inflexion du phénomène thermique ou minimum de la dérive du phénomène thermique. Après le recuit, le verre est poli par une suspension d'alumine de granulométrie allant de 30 à 3  $\mu\text{m}$  sur des plateaux de duretés différentes afin d'obtenir un poli optique. Une expérience de diffraction des rayons X a été réalisée sur le verre broyé pour vérifier le caractère amorphe du verre fondu en suivant les conditions de pas de  $0.1^\circ$  (en  $2\theta$ ) et de temps d'accumulation de 1 seconde.

Comme dans le cas des couches minces oxysulfures, la spectroscopie Raman est un bon outil pour caractériser le verre phosphate. Le spectre Raman figure 3-5 a été collecté avec le même montage expérimental Micro-Raman décrit dans le chapitre 2. La longueur d'onde excitatrice était 632 nm. Les deux bandes de vibrations principales se situent à  $705\text{ cm}^{-1}$  et à  $1175\text{ cm}^{-1}$ . Elles sont accompagnées chacune par une et deux bandes en épaulement respectivement, à  $750\text{ cm}^{-1}$ ,  $1125$  et  $1250\text{ cm}^{-1}$ . Deux autres bandes de plus faible intensité sont à noter à  $1000\text{ cm}^{-1}$  et  $1050\text{ cm}^{-1}$ . La présence de ces bandes est exclusivement due à des vibrations de groupements phosphates. Les bandes autour de  $700\sim 750\text{ cm}^{-1}$  sont dues aux modes de vibrations symétriquement de groupements P-O-P ( $\nu_s(\text{P-O-P})$  à  $730\text{ cm}^{-1}$ ). Aux hauts nombres d'ondes, les  $\nu_s(\text{PO}_3)$  vibrent à  $1035\text{ cm}^{-1}$  ainsi que  $\nu_s(\text{PO}_2)$  à  $1173\text{ cm}^{-1}$ .

L'évaluation du rapport d'intensité des aires correspondant aux groupements  $\text{PO}_2 / \text{PO}_3$  permet de vérifier, par la suite que les irradiations conduites pour modifier les espèces  $\text{Ag}^+$  n'affectent pas la structure de la matrice vitreuse, autrement dit la valeur de ce rapport.

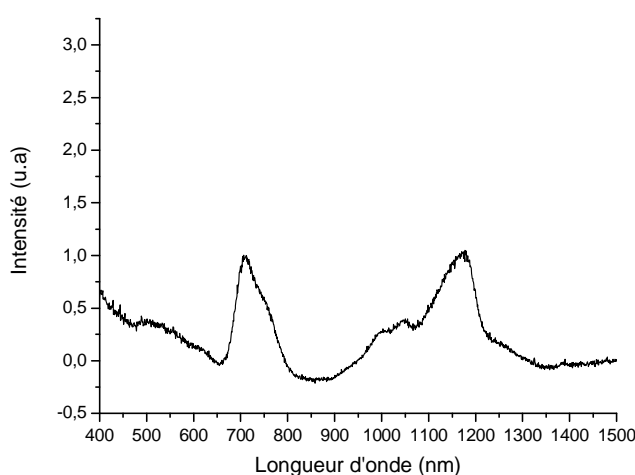


fig 3-5 : Spectre Raman du verre  $40\text{ P}_2\text{O}_5 - 55\text{ ZnO} - 4\text{ Ag}_2\text{O} - 1\text{ Ga}_2\text{O}_3$

Le spectre d'absorption du même verre est donné figure 3-6. La réflexion de Fresnel dans la zone de transmission du verre a été ramenée à 0. La longueur d'onde de coupure du matériau se trouve donc aux alentours de 300 nm.

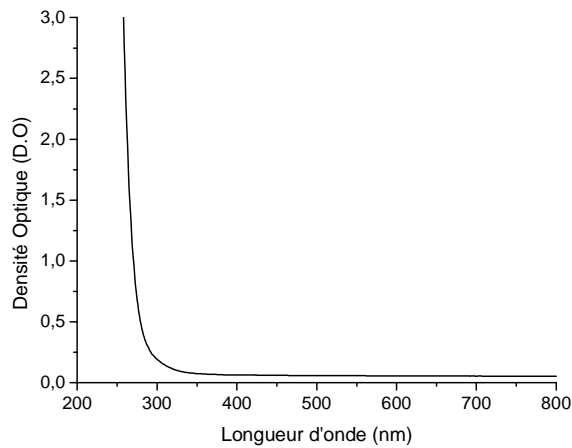


Fig 3-6 Spectre d'absorption du verre  $40 \text{ P}_2\text{O}_5 - 55 \text{ ZnO} - 4 \text{ Ag}_2\text{O} - 1 \text{ Ga}_2\text{O}_3$

Cette absorption est reliée à la transition  $4d^{10} - 4d^95s^1$  au sein des ions  $\text{Ag}^+$  dispersés dans le verre. La figure 3-7 montre les spectres de réflexion diffuse de différents verres d'une famille analogue :  $\text{Na}_{2-x}\text{Ag}_x\text{ZnP}_2\text{O}_7$ . L'effet de l'incorporation d'argent sur la position de la longueur d'onde de coupure du verre est remarquable [89]. Il n'est cependant pas possible de donner une estimation du gap énergétique du matériau à partir de ce spectre d'absorption (fig 3-6).

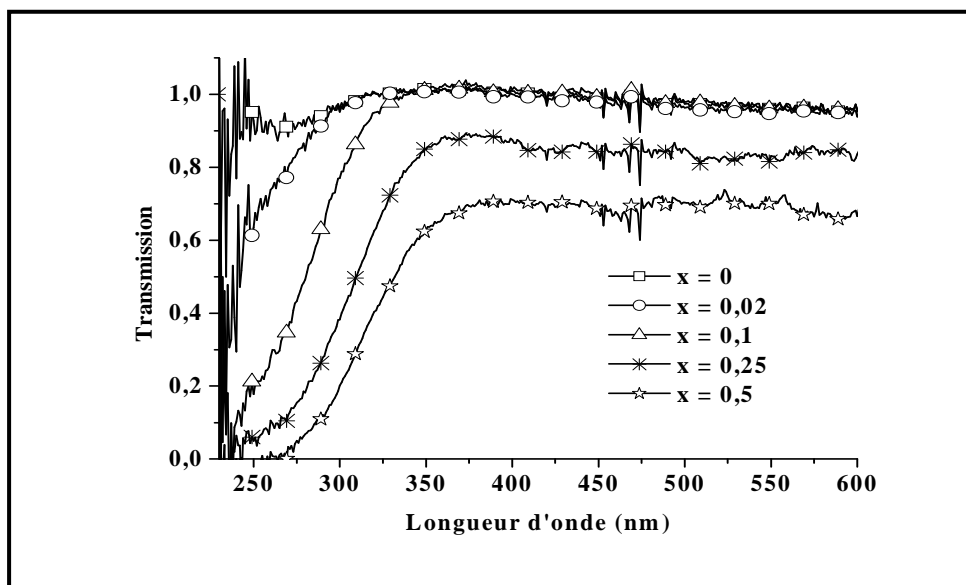


Fig 3-7 : Spectre de réflexion diffuse de verres du système  $\text{Na}_{2-x}\text{Ag}_x\text{ZnP}_2\text{O}_7$



### 3.1.2 Luminescence de l'ion $\text{Ag}^+$ dans les verres phosphates de zinc

Deux différents types de centres luminescents sont attendus dans le verre  $40 \text{ P}_2\text{O}_5 - 55 \text{ ZnO} - 4 \text{ Ag}_2\text{O} - 1 \text{ Ga}_2\text{O}_3$ . La première est celle des ions  $\text{Ag}^+$  isolés dans le réseau vitreux. Pour une excitation dans le proche UV entre 240 nm et 300 nm, le spectre d'émission montre une bande d'émission unique, centrée à 370 nm. La durée de vie à température ambiante est de l'ordre de 25  $\mu\text{s}$  à température ambiante. Une deuxième émission peut être observée vers 550 nm pour une excitation à 350 nm (autrement dit en excitant directement les ions  $\text{Ag}^+$  isolé). Elle a été largement étudiée par I. Belharouak et est attribuée à la présence de paires  $\text{Ag}^+ - \text{Ag}^+$  lorsque la distance entre deux ions  $\text{Ag}^+$  dans le verre est suffisamment faible. La durée de vie associée à cette émission est de l'ordre de 125  $\mu\text{s}$  à température ambiante. La figure 3-8 présente les deux bandes d'émissions pour leur excitation respective ( $\lambda_{\text{exc}} = 280 \text{ nm}$  pour les  $\text{Ag}^+$  isolés et  $\lambda_{\text{exc}} = 350 \text{ nm}$  pour les paires  $\text{Ag}^+ - \text{Ag}^+$ ).

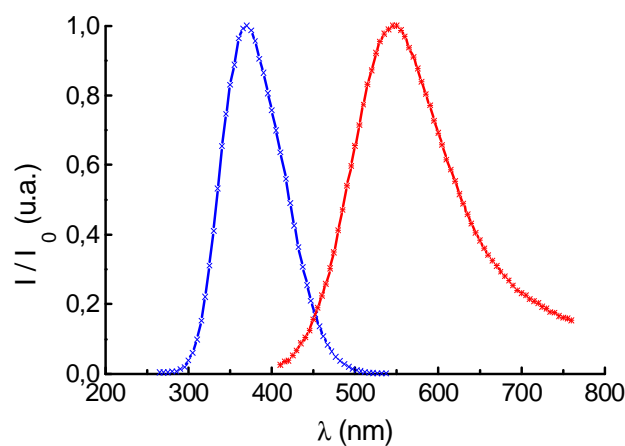


Fig 3-8 : Luminescence de l'ion  $\text{Ag}^+$  dans les phosphates : A gauche émission des  $\text{Ag}^+$  isolés ( $\lambda_{\text{exc}} = 280 \text{ nm}$ ). A droite émission des paires  $\text{Ag}^+ - \text{Ag}^+$  ( $\lambda_{\text{exc}} = 350 \text{ nm}$ ).

Dans le cas d'un verre où la réduction des espèces  $\text{Ag}^+$  a déjà été entreprise, un troisième type de luminescence peut apparaître. Il a été qualifié par Illias Belharouak de luminescence des ions  $\text{Ag}^+$  a proximité de particules  $\text{Ag}_n$ . La figure 3-9 montre la position de la bande d'émission de cette luminescence, autour de 450 nm, par rapport à celle des ions  $\text{Ag}^+$  isolés, et celle des paires  $\text{Ag}^+ - \text{Ag}^+$ . La longueur d'onde excitatrice est la même que celle des

ions  $\text{Ag}^+$  isolés, aux alentours de 280 nm. Les deux images à droite de la figure sont des images de microscope optique lorsque le verre est illuminé par rayonnement UV à 320 nm.

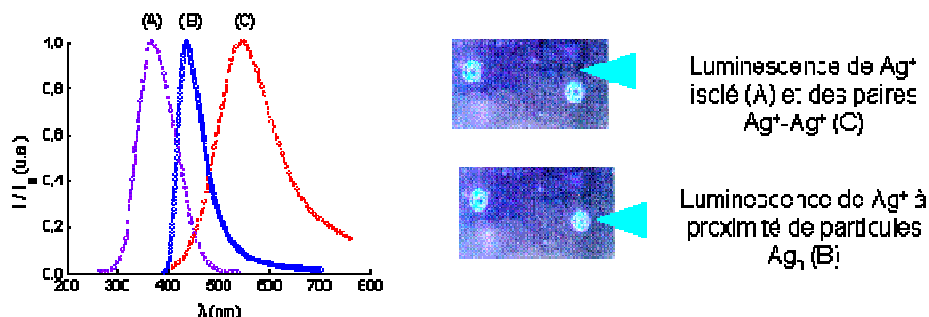


Fig 3-9 Luminescence de  $\text{Ag}^+$  à proximité de particules réduites  $\text{Ag}_n$

A partir de ces antécédents sur ce type de composition vitreuse, une étude plus complète sur la réduction de l'argent par illumination a été entreprise. Deux principales méthodes d'illumination ont été regardées : l'éclairement par un faisceau laser impulsif (nanoseconde) dans le proche UV, et l'exposition à un rayonnement  $\gamma$ . Ce travail fait suite à celui amorcé par Frédéric Rocco en thèse dans le groupe III à l'ICMCB [90].

## 3-2 Etude de la réduction par illumination d'un verre phosphate d'argent

Ce paragraphe a pour objectif de présenter les résultats expérimentaux obtenus sur l'irradiation de verres phosphates d'argent. Comme il a été mentionné précédemment, la plupart des travaux de la littérature dans ce domaine concernent l'éclairage par une source  $\gamma$ . Dans un premier temps, nous nous sommes attachés à vérifier les résultats publiés, tout en les transposant sur notre système vitreux.

Dans un deuxième temps, l'illumination des verres par une source laser nanoseconde (taux de répétition de 10Hz) dans le proche UV à 355 nm, disponible à l'ICMCB, a été regardée. Les résultats peuvent ainsi être comparés à ceux obtenus par irradiation par rayonnement  $\gamma$ .

### **3.2.1 Etude de l'illumination par rayonnement $\gamma$**

La source de rayons  $\gamma$  utilisée est une source  $\text{Cs}^{137}$  disponible au laboratoire de biophysique de Bordeaux 2. Pour la source gamma, le débit de dose maximal donné est de  $180 \text{ krad.h}^{-1}$  ( $1,8 \text{ kGy.h}^{-1}$ ). La cuve d'irradiation permet d'introduire des échantillons d'un diamètre inférieur à 15 cm avec une hauteur inférieure à 20 cm.

Des traitements par exposition du verre à cette source d'une durée de 5 minutes, 10 minutes et 30 minutes ont été effectués. Le spectre d'absorption des verres irradiés ainsi que leur référence est donnée figure 3-10a. La figure 3-10b montre la différence entre le spectre des verres irradiés, et de la référence non irradiée du même verre. Ces spectres d'absorption ont été enregistrés par un spectromètre Varian Cary 5E à double faisceau.

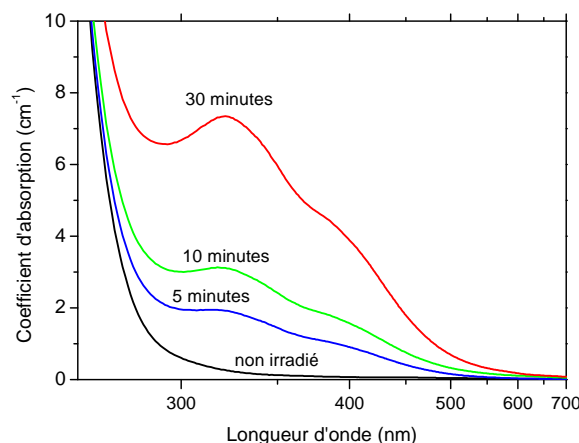


Fig 3-10a : Spectres de transmission du verre irradié par rayonnement  $\gamma$

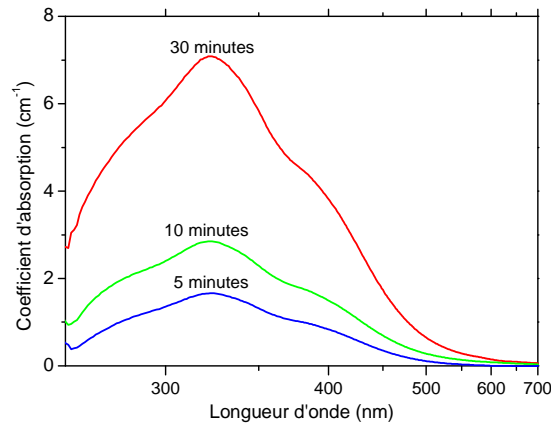
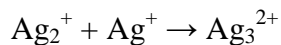
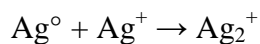
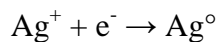
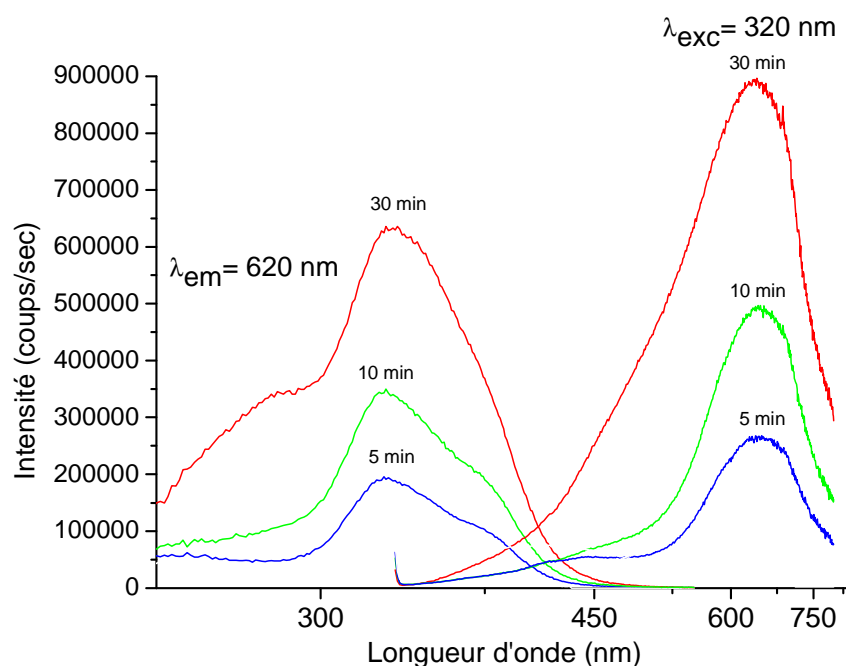


Fig 3-10b : Différence entre le spectre de transmission d'un verre irradié et de la référence non irradiée

On constate sur ces spectres l'apparition de deux bandes d'absorption des verres irradiés centrées à 320 nm et à 390 nm. Ces deux bandes d'absorption sont responsables de l'apparition d'une coloration jaune du verre irradié. De plus, un épaulement apparaît vers 280 nm. Ces bandes d'absorption ont été attribuées à la formation d'espèces telles que  $\text{Ag}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^0$ ,  $\text{Ag}_2^+$  et  $\text{Ag}_3^{2+}$ . Un mécanisme de formation proposé par Syutkin [91] suit une consommation au premier ordre des espèces  $\text{Ag}^+$  du verre :



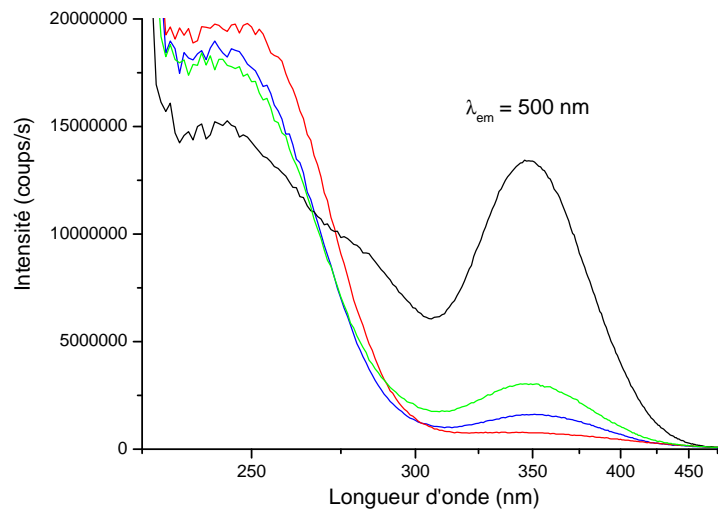
Ce type de mécanisme est contrôlé par la diffusion des ions argent à température ambiante. Les deux bandes d'absorption principales formées, à 320 nm et 390 nm sont responsables de l'apparition d'une nouvelle luminescence orange dans le verre. Les spectres d'excitation de la fluorescence et d'émission ont été réalisés à l'aide d'un spectrofluorimètre SPEX. Ils sont présentés figure 3-11. La source d'excitation est une lampe au xénon de 450 W.



*Fig 3-11 Spectres d'émission et d'excitation de la fluorescence des verres irradiés par rayonnement  $\gamma$*

Une excitation à 320 nm d'un verre irradié par rayons  $\gamma$  pendant 5 minutes et pendant 10 minutes montre bien l'apparition d'une large bande d'émission centrée autour de 630 nm. Cette bande augmente avec la durée de l'exposition du verre aux rayons  $\gamma$ . Le spectre d'excitation de la fluorescence réalisée pour une émission dans cette bande, à 620 nm, recoupe les spectres d'absorption précédents, c'est-à-dire que les bandes des espèces à 320 nm et à 390 nm sont bien responsables de cette nouvelle émission. Des clusters de types  $\text{Ag}_3^{2+}$  sont vraisemblablement responsables de cette bande d'émission orange.

Cependant, pour une large dose d'irradiation, soit 30 minutes d'exposition aux rayonnements  $\gamma$ , des différences apparaissent. Sur le spectre d'émission, la large bande à 630 nm est toujours présente, et continue de croître en intensité. Elle est accompagnée d'un épaulement centré sur 500 nm. Le spectre d'excitation de la fluorescence pour une émission dans cette nouvelle bande, à 500 nm, montre qu'une absorption à 350 nm est responsable de l'émission, en plus de l'absorption en dessous de 250 nm, soit celle des ions  $\text{Ag}^+$  directement dont l'émission s'étale au-delà de 500 nm (fig 3-12). Cette bande d'émission semble donc bien corrélée à une forte concentration locale de centres  $\text{Ag}^0$  suite à une forte irradiation.



*Fig 3-12 Spectre d'excitation de la fluorescence pour une émission à 500 nm des verres irradiés*

Différents centres luminescents apparaissent donc pour une large dose d'irradiation. Il est probable que ces espèces soient des clusters d'atomes d'argent de dimension plus importante que les espèces formées au cours des irradiations de 5 minutes, et de 10 minutes et résultent de concentrations élevées de pièges d'électrons.

Des expériences d'irradiations électroniques par un faisceau d'électrons accélérés ont été réalisées pour vérifier l'apparition de cette seconde population d'espèces pour de fortes irradiations. Les résultats, présentés par Frédéric Rocco [90], montrent effectivement un accroissement des intensités des nouvelles bandes apparues sur le verre irradié pendant 30 minutes. L'épaule qui apparaît autour de 500 nm est une bande d'émission positionnée à 480 nm pour une excitation à 360 nm. Sa nature vient probablement de la formation d'espèces de nature différente et également d'une concentration élevée pendant l'irradiation de pièges d'électrons  $\text{Ag}^0$ .

On peut supposer en résumé, que lorsque l'irradiation se produit avec une source d'électrons très puissante (impulsion brève), une grande collection d'ions  $\text{Ag}^+$  isolés se retrouve réduite sous la forme de  $\text{Ag}^0$  et donne lieu à des clusters luminescents correspondant à l'association en majorité d'atome  $\text{Ag}^0$ . Une forte diminution de la luminescence caractéristique des ions  $\text{Ag}^+$  isolés à 380 nm pour une excitation à 260 nm est observée.

### 3.2.2 Etude de l'illumination par laser nanoseconde

L'irradiation des verres a été conduite à l'ICMCB. Le groupe Matériaux pour l'Optique dispose d'un laser impulsif YAG dopé au néodyme (Nd-YAG). La durée d'une impulsion est de 5 à 7 nanosecondes à 1064 nm en sortie du laser pour un taux de répétition de 10 Hz. Le taux de répétition peut être abaissé par un contrôle externe afin d'éviter les phénomènes d'accumulation et l'échauffement éventuel de l'échantillon. L'énergie des impulsions lumineuses est de 450 mJ à 1064 nm. Deux cristaux possédant des propriétés optiques non linéaires  $\text{BaB}_2\text{O}_4$  (BBO), en sortie de Laser, permettent d'obtenir un faisceau de troisième harmonique à 355 nm. Chaque impulsion laser délivre une énergie à 355 nm de 100 mJ.

Les verres phosphates optiquement polis sur les deux faces ont ainsi pu être irradiés par un nombre fixe de 5, 20 ou 40 impulsions lumineuses en sortie du laser. Le déclenchement des impulsions s'est fait de façon manuelle, par l'ouverture et fermeture instantanée du laser. Un espacement d'une seconde environ a été gardé entre chaque impulsion. Dès la première impulsion, une tache jaune apparaît dans la zone irradiée, le reste de l'échantillon vitreux restant transparent. Les spectres d'absorption des verres irradiés sont présentés figure 3-13a. La différence entre le spectre des verres irradiés, et leur référence non irradiée est montrée figure 3-13b.

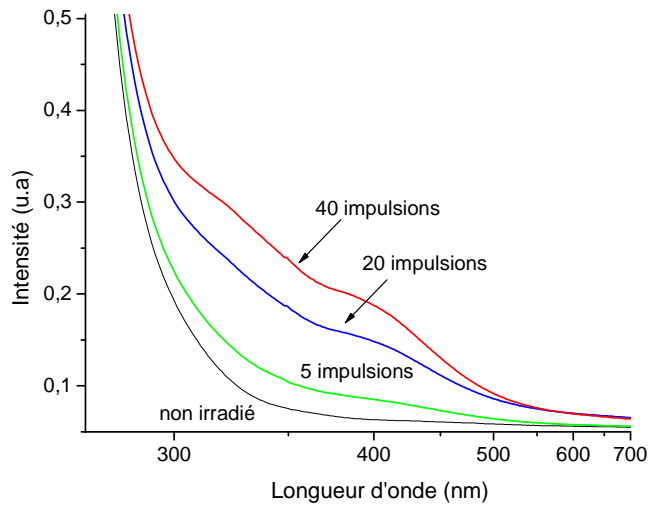


Fig3-13a : Spectres d'absorption des verres irradiés par laser nanoseconde à 355 nm

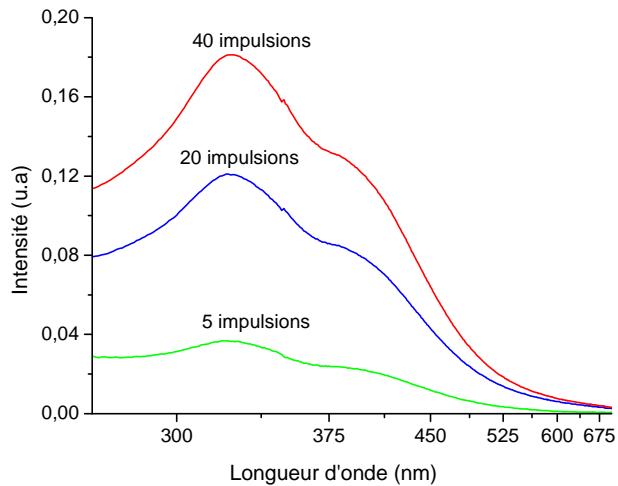
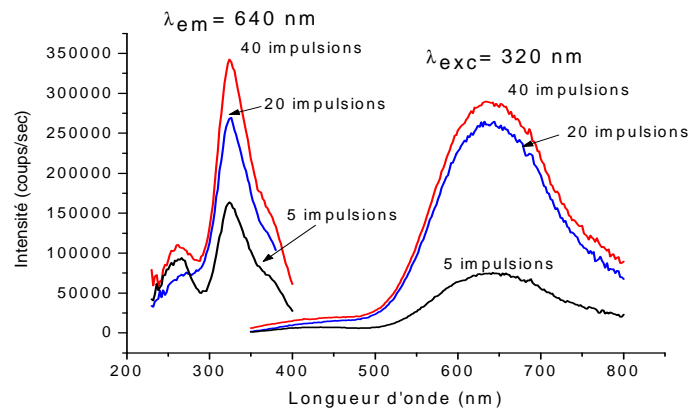


Fig3-13b : Différence d'absorption entre les verres irradiés et la référence non irradiée

On constate l'apparition des deux mêmes bandes d'absorption que dans le cas d'une irradiation par rayonnement  $\gamma$ , centrées à 320 et 390 nm. Les spectres d'émission et d'excitation de la fluorescence des verres phosphates sont donnés figure 3-14. Leur acquisition s'est faite dans les mêmes conditions que celle des verres irradiés par rayonnement  $\gamma$ . Les spectres d'émission ont été réalisés pour une excitation à 320 nm, exactement comme dans le cas des verres irradiés par rayonnement  $\gamma$ , tandis que les spectres d'excitation de la fluorescence ont été enregistrés pour une émission à 640 nm. Une seule émission apparaît à 630 nm correspondant à deux bandes d'excitation à 320 nm et 380 nm. Il faut noter, par comparaison à l'irradiation par rayonnement gamma, qu'aucune émission n'apparaît vers 500



nm et que dans le spectre d'excitation aucun épaulement n'est présent vers 280 nm. En comparaison avec l'irradiation gamma et électronique, moins d'espèces fluorescentes semblent apparaître.



*Fig 3-14 : Spectres d'excitation de la fluorescence et d'émission des verres phosphates irradiés par laser nanoseconde*

## 3-3 Etude de l'irradiation par laser femtoseconde des verres phosphates

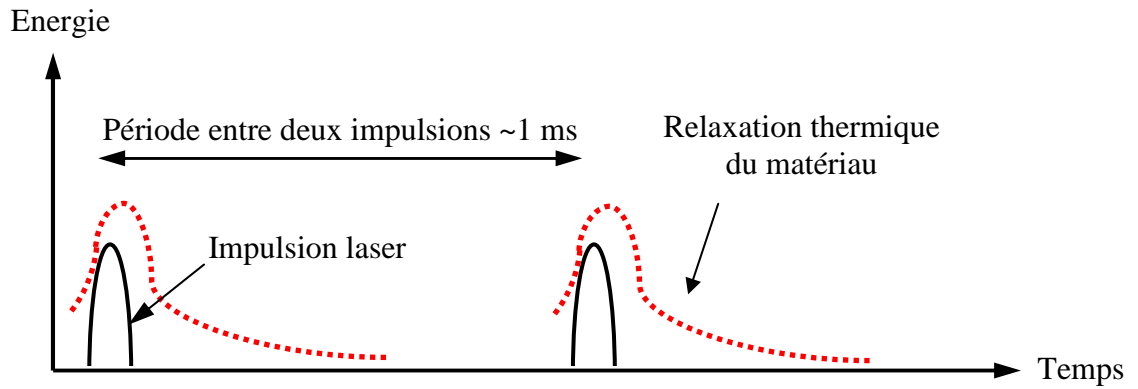
### **3.3.1 Introduction**

L'irradiation par laser femtoseconde présente plusieurs avantages vis-à-vis de l'utilisation d'un laser nanoseconde comme décrite dans le paragraphe 3.2.2. Ces avantages sont dus à la durée de l'impulsion lumineuse du laser, qui est bien plus courte dans le cas d'un laser femtoseconde (fs) que d'un laser nanoseconde (ns). Pour une même énergie par impulsion, la densité instantanée de photons est 1 000 000 fois plus importante dans le cas d'une impulsion fs que celui d'une impulsion ns.

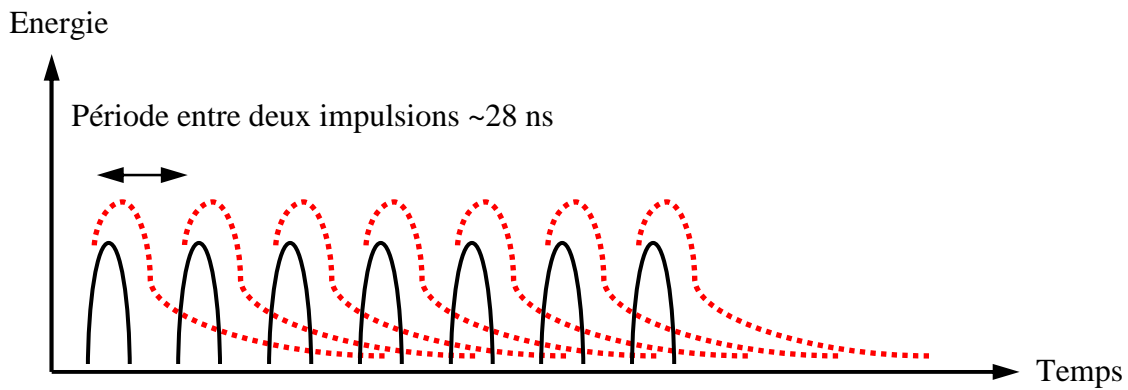
Cette courte durée d'impulsion permet, d'une part, de provoquer des phénomènes d'absorption non linéaires dans le cœur du matériau, avec addition d'au moins deux photons, voire plus.

D'autre part, une seule impulsion d'une durée aussi brève permet de s'affranchir des phénomènes thermiques d'échauffement du matériau. En effet, la durée de l'impulsion est plus courte voire comparable aux temps caractéristiques des phénomènes vibrationnels.

En revanche, lorsqu'un laser femtoseconde avec un taux de répétition de l'ordre du mégahertz est utilisé, les relaxations thermiques ne peuvent avoir lieu entre deux impulsions. En effet, si la durée entre deux impulsions est faible, de l'ordre de quelques dizaines de nanosecondes, il est alors possible d'accumuler de l'énergie et ainsi de provoquer des échauffements du matériau. La figure 3-15a et 3-15b montre un exemple de train d'impulsions avec des périodes de l'ordre de la milliseconde et de quelques nanosecondes, qui correspondent à un taux de répétition de l'ordre du kilohertz et de quelques dizaines de mégahertz respectivement. Dans le cas d'un taux de répétition de l'ordre du kilohertz, le matériau a le temps de relaxer complètement avant l'impulsion suivante. Dans le cas d'un taux de répétition de quelques dizaines de mégahertz, la réponse thermique du matériau ne redescend pas au niveau d'énergie minimum avant la deuxième impulsion, et un phénomène d'accumulation thermique se produit.



*Fig 3-15a : Relaxation du matériau pour une irradiation de fréquence de l'ordre du kilohertz*



*Fig 3-15b : Relaxation du matériau pour une irradiation de fréquence de l'ordre de la dizaine de Mégahertz*

L'utilisation d'un laser femtoseconde à taux de répétition élevé (cas de la figure 3-15b) présente l'intérêt de pouvoir coupler l'irradiation avec un échauffement thermique du matériau, donc de stimuler la diffusion des espèces au cours de l'irradiation.

### **3.3.2 Montage expérimental de l'irradiation femtoseconde**

Un laser femtoseconde laser de taux de répétition 8 Mhz et émettant à 1030 nm a été utilisé pour l'irradiation. Le faisceau incident a été focalisé sur l'échantillon au moyen d'un objectif Zeiss Neofluar de grossissement 40, et d'une ouverture de 0.75. Ceci conduit à une focalisation située 200  $\mu\text{m}$  en dessous de la surface de l'échantillon. La largeur du faisceau

d'irradiance est estimée à  $2.5 \mu\text{m}$ . Plusieurs irradiances comprises entre  $0.06 \text{ J.cm}^{-2}$  et  $1 \text{ J.cm}^{-2}$  ont été utilisées. Une plateforme de translation permet de déplacer l'échantillon dans les trois directions de l'espace. Un schéma du montage expérimental d'irradiation est donné figure 3-16. Ce schéma comporte également la partie détection au-delà du cube séparateur décrite plus bas.

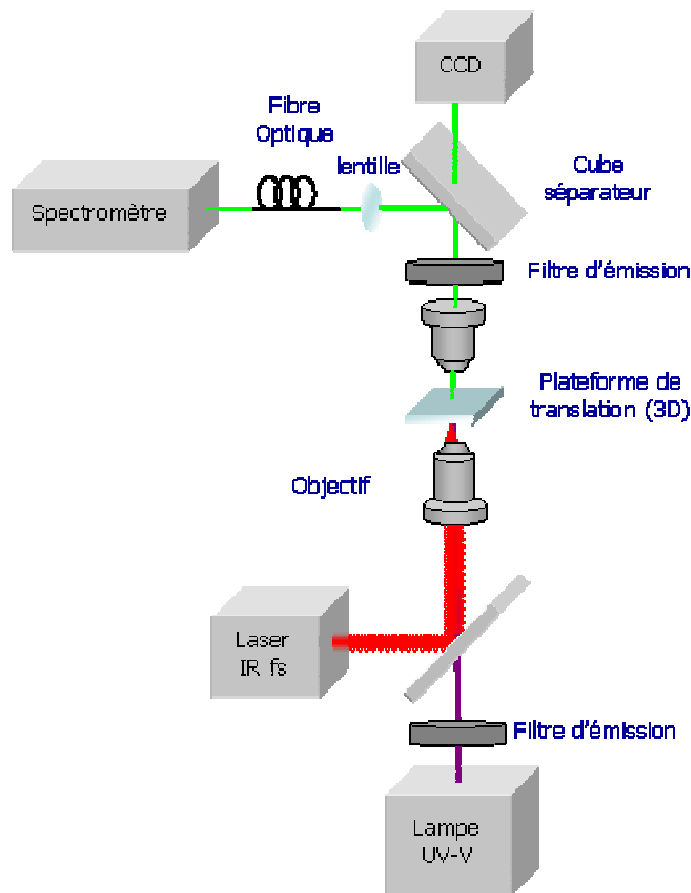


Fig 3-16 : Montage expérimental de l'irradiation par laser femtoseconde

Pour une irradiance en dessous de  $0.45 \text{ J.cm}^{-2}$ , il n'y a pas de modifications visibles de l'échantillon. Le seuil d'ablation du verre phosphate est atteint à partir d'une irradiance de  $1 \text{ J.cm}^{-2}$ . Les différentes variations de fluence que nous nous sommes autorisées sont comprises entre  $0.45 \text{ J.cm}^{-2}$  et  $0.8 \text{ J.cm}^{-2}$ . Un repérage de la zone irradiée de l'échantillon est effectué en créant une zone d'ablation par l'utilisation d'une fluence à  $1 \text{ J.cm}^{-2}$  à une distance de  $500 \mu\text{m}$  de ladite zone. Cette ablation permet de repérer par la suite le défaut photo-inscrit par les différentes techniques de microscopie optiques et électroniques.

Deux spectromètres d'absorption et de fluorescence sont couplés au dispositif expérimental d'irradiation. Ils se composent d'une lampe UV (Nikon Hg HB-10101AF) qui sert de source d'excitation. Une diode blanche est utilisée pour collecter les spectres d'absorption (Spectra-Physics Xe(Hg)). La détection est assurée par un spectromètre Triax 550 Jobin-Yvon et d'une caméra CCD. Un filtre a été utilisé pour supprimer la raie du mercure à 365 nm lors de l'excitation, afin de récupérer uniquement le signal de fluorescence.

L'ensemble du dispositif expérimental a permis de réaliser une cartographie de l'échantillon en faisant varier, d'une part le nombre d'impulsions lumineuses, et d'autre part, l'intensité de chaque impulsion, donc la valeur de l'irradiance sur l'échantillon. Ceci permet de visualiser clairement le seuil d'inscription, et le seuil d'endommagement de l'irradiation sur le verre. La figure 3-17 montre le schéma de cette cartographie. En abscisse, se trouve l'irradiance (en  $10^{12} \text{ W.cm}^{-2}$ ), et en ordonnée, se trouve le nombre d'impulsions, en puissance de 10.

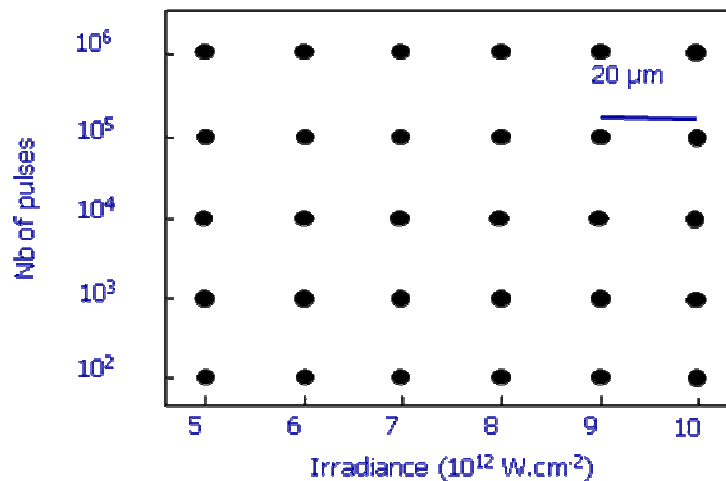


Fig 3-17 : Principe de la cartographie d'irradiation à la surface de l'échantillon

### 3.3.3 Résultats de l'irradiation des verres phosphates

#### 3.3.3.1 Imagerie des irradiations par microscopie optique et fluorescente

La figure 3-18 montre une image, en microscopie optique en lumière blanche, de la cartographie Nombre d'impulsions/Irradiance telle qu'elle a été décrite à la fin du paragraphe précédent sur le verre phosphate d'argent.

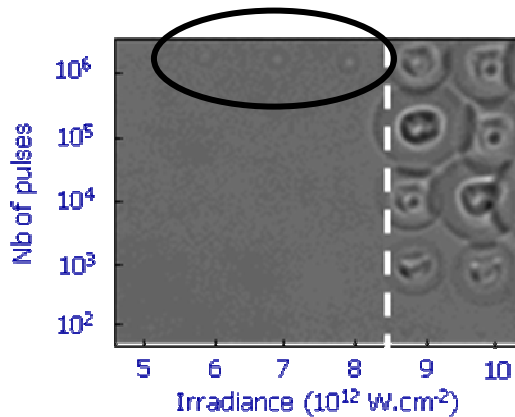


Fig 3-18 : Image de la cartographie obtenue par microscopie optique en lumière blanche

On distingue clairement sur la figure 3-18 qu'il existe une irradiance maximale, au-delà de laquelle il se produit des dommages sur l'échantillon, et ce quel que soit le nombre d'impulsions. Cette irradiance, de  $8.10^{12}$  W.cm<sup>-2</sup> correspond au seuil d'ablation de l'irradiation. On remarque également, en dessous de ce seuil, et pour un nombre d'impulsions de 10<sup>6</sup> quelques tâches blanches entourées d'un anneau plus mat. Ces tâches blanches correspondent aux défauts photoinduits créés dans le verre.

Afin de caractériser ces défauts photoinduits, l'acquisition de spectres de fluorescence dans la zone cartographiée a été conduite. La longueur d'onde d'excitation choisie est de 365 nm. Avec cette approche il a été possible de délimiter une zone d'inscription où une fluorescence est observée, pour une excitation à 365 nm, sans endommagement du matériau. La figure 3-19 montre la même cartographie de fluorescence.

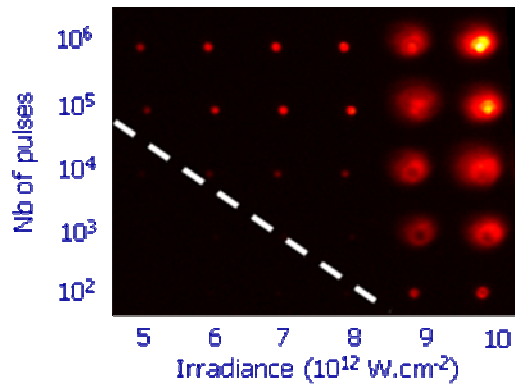


Fig 3-19 : Microscopie de fluorescence pour une excitation à 365 nm

On retrouve, pour une irradiance supérieure à  $8.10^{12} \text{ W.cm}^{-2}$  les défauts d'ablation. Pour un nombre d'impulsions supérieur à  $10^4$ , on remarque également l'apparition de fluorescence dans les zones d'irradiance inférieure à  $8.10^{12} \text{ W.cm}^{-2}$ , où se situent les effets photoinduits. Ces structures photoinduites sont fonction de l'irradiance, et du nombre d'impulsions lumineuses. Il est possible d'observer, par microscopie de fluorescence, que les zones irradiées, de taille de 1 micromètre de diamètre, ne présentent pas une luminescence homogène dans l'impact mais prennent la forme d'un anneau fluorescent, d'une largeur d'environ 1 micromètre de diamètre. La figure 3-20 détaille les images, par microscopie confocale de fluorescence d'un de ces anneaux de fluorescence. La plateforme de microscopie PICIN de l'université Bordeaux 2 a permis l'acquisition de ces images, pour différentes profondeurs dans l'échantillon.

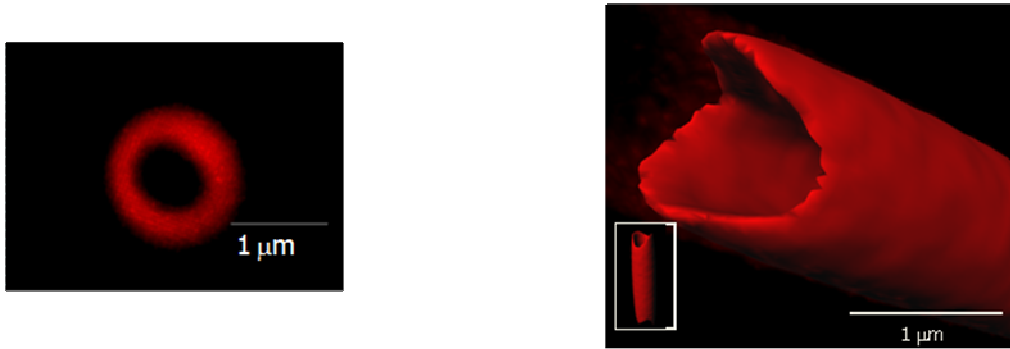
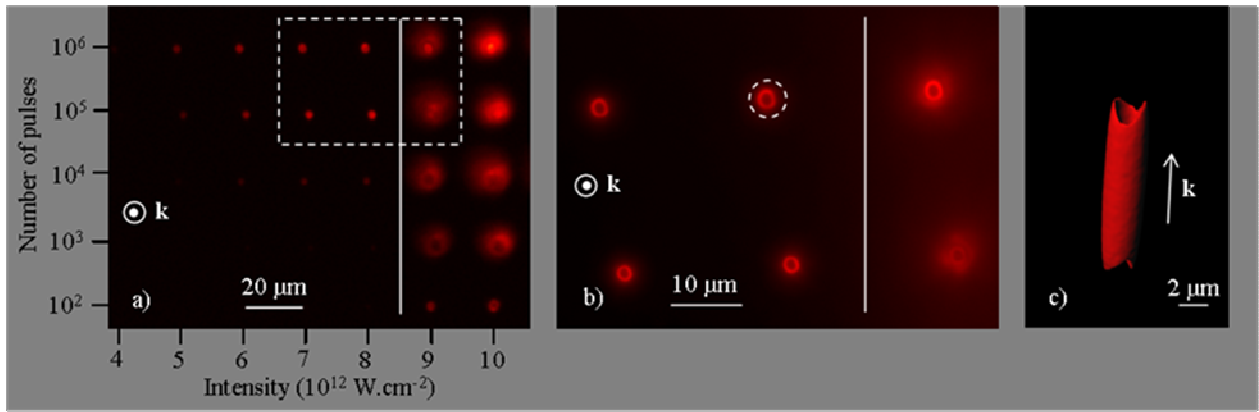


Fig 3-20 : Images de microscopie de fluorescence d'un anneau de fluorescence photoinduit.

$$\lambda_{exc} = 405 \text{ nm}$$

Il a ainsi été possible de montrer que la structure fluorescente est en fait un cylindre creux de 1 micromètre de diamètre et de 6 micromètres de profondeur. Le diamètre de 1 micromètre correspond au diamètre du faisceau focalisé, et la longueur correspond à la distance confocale issu de la focalisation du faisceau. En effet un faisceau focalisé peut être schématisé comme décrit à la figure 3-21.

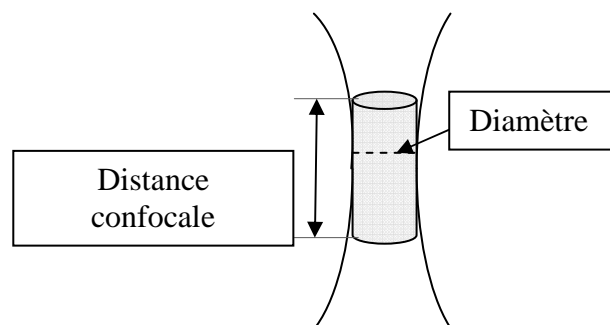


Fig 3-21 : Schéma montrant la zone focalisée avec le diamètre du faisceau et le paramètre confocale



L'épaisseur de l'anneau apparaît de l'ordre de 300 nm sur les images en microscopie de fluorescence. Cette valeur correspondant à la limite de diffraction de l'onde lumineuse, il apparaît probable que l'anneau soit bien plus étroit en réalité.

### 3.3.3.2 Spectre de fluorescence et d'absorption

Le spectre d'émission collecté pour une excitation à 405 nm est présenté à la figure 3-22.

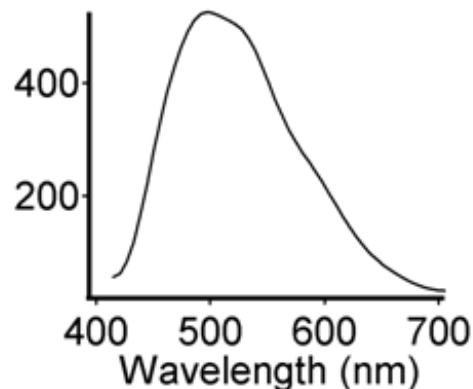


Fig 3-22 : Spectre d'émission obtenu sur un défaut photoinduit pour une excitation à 365 nm

Sur le spectre d'émission apparaît deux bandes d'émission vers 500 nm et vers 620 nm. Ces bandes d'émission sont similaires à celles observées pour de fortes irradiations par rayonnement  $\gamma$  bien que les intensités relatives soient différentes. Parallèlement à la collection du spectre d'émission, un spectre d'absorption a pu être collecté dans la zone irradiée et hors de la zone irradiée. Le spectre différence entre 250 nm et 350 nm est présenté à la figure 3-23.

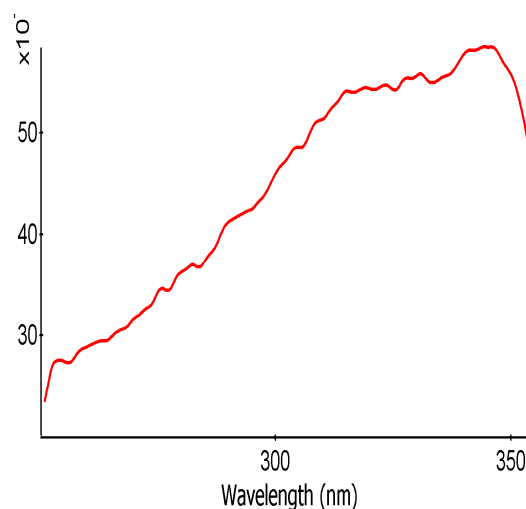


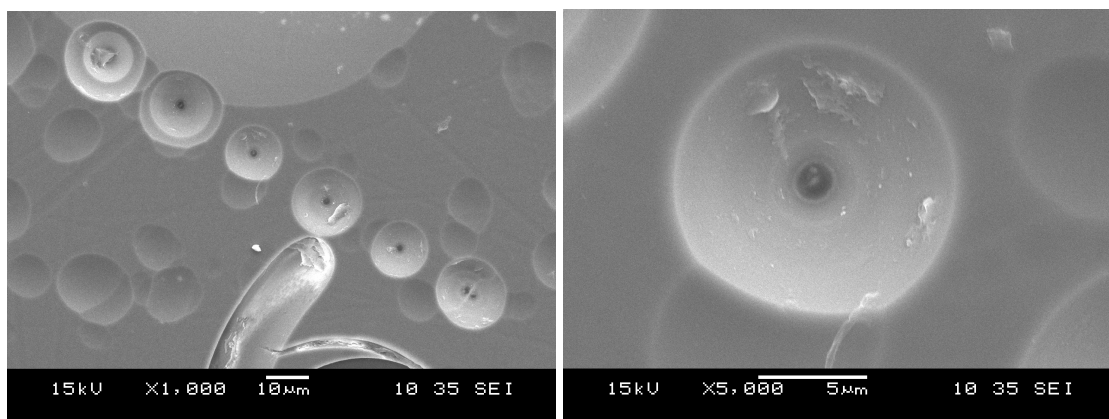
Fig 3-23 : Spectre différence entre l'absorption dans la zone irradiée et la zone non irradiée

Une bande d'absorption apparaît entre 280 nm et 350 nm. Cette dernière limite est fixée par l'instrumentation utilisée, cependant il a été possible sur la plateforme PICIN d'observer la fluorescence pour des longueurs d'onde d'excitation jusqu'à 500 nm.

Aucune variation de l'indice de réfraction n'a pu être mesurée à l'endroit de l'objet fluorescent par microscopie de contraste de phase. Elle est donc estimée inférieure à  $10^{-4}$  ce qui correspond par ailleurs au degré d'homogénéité de nos verres expérimentaux.

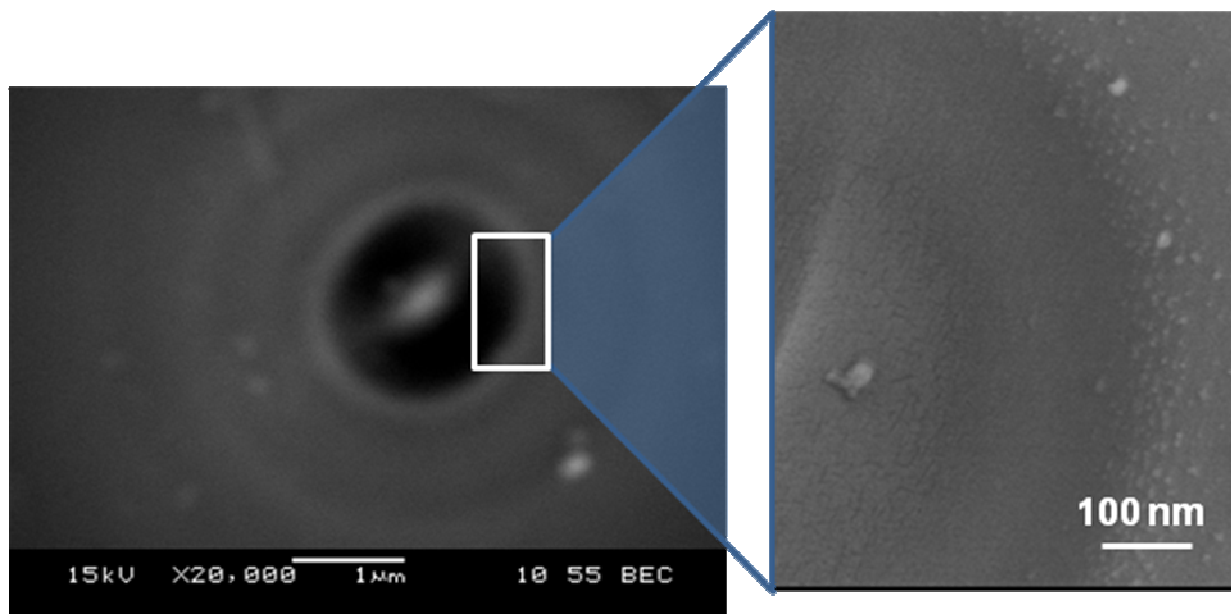
### 3.3.3.3 Microscopie électronique et profilométrie optique

Afin de détailler plus précisément la nature de l'anneau photoinduit, l'imagerie par microscopie à balayage a été entreprise. Après polissage, la section du cylindre inscrit 200  $\mu\text{m}$  sous la surface de l'échantillon a été ramenée à la surface. Une attaque acide a ensuite permis de révéler l'objet peu visible par microscopie optique. La solution acide est obtenue en dissolvant 1% d'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  (66% massique) dans l'eau distillée. Il est ainsi possible de voir clairement les structures du fait de la forte solubilité du verre à cet endroit comme le montre la figure 3-25 qui montre l'attaque chimique sur six cylindres débouchant à la surface. L'attaque chimique provoque une cuvette au centre de laquelle se trouvent les défauts photoinduits. La différence de solubilité du verre au niveau de la zone irradiée provient probablement de la présence de liaisons pendantes voire de la formations de radicaux à la suite du piégeage d'électron ou bien de trous.



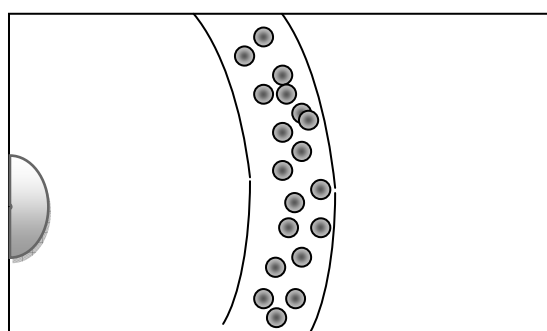
*Fig 3-25 : Image de microscopie électronique à balayage des défauts photoinduits*

Au centre de la zone apparaît par microscopie électronique à balayage une zone blanche entourée d'un anneau de 1 micromètre de diamètre. L'utilisation d'un microscope électronique à balayage haute résolution du CREMEM a permis de confirmer et affiner l'image. La figure 3-26 montre un agrandissement de cet anneau.



*Fig 3-26 : Image MEB haute résolution de l'anneau d'un spot irradié (à gauche). A droite, un zoom de l'anneau de fluorescence*

L'anneau est visible et, au centre, une zone contrastée apparaît. Un zoom de l'anneau est présenté à la figure 3-26 à droite. Cet anneau possède en fait une épaisseur de 100 nm. Sa partie intérieure présente une surface grêlée. Il est possible de supposer qu'une démixtion soit apparue dans cette zone, qui donne lieu à une différence locale d'attaque chimique. L'hypothèse formulée est donc que dans cette zone, des régions fortement concentrées en argent apparaissent. Un schéma de ce zoom est présenté figure 3-27.



*Fig 3-27 : Schéma de la zone de démixtion de l'anneau dans la zone irradiée*

Il n'est pas possible pour le moment de préciser si les îlots visibles dans la partie grêlée de la figure 3-26 à droite correspondent aux zones riches en argent. Une analyse par microscopie électronique en transmission est nécessaire pour confirmer cette hypothèse mais nécessitera une préparation délicate de l'échantillon.

Le contraste différent au centre du cylindre est attribué à une attaque chimique différentielle. Pour confirmer cela, une analyse par interférométrie optique (Veeco) a été menée. L'image optique, obtenue à l'aide d'un objectif de grossissement 10, est montrée figure 3-28. A droite, est représentée un schéma de coupe verticale de l'échantillon.

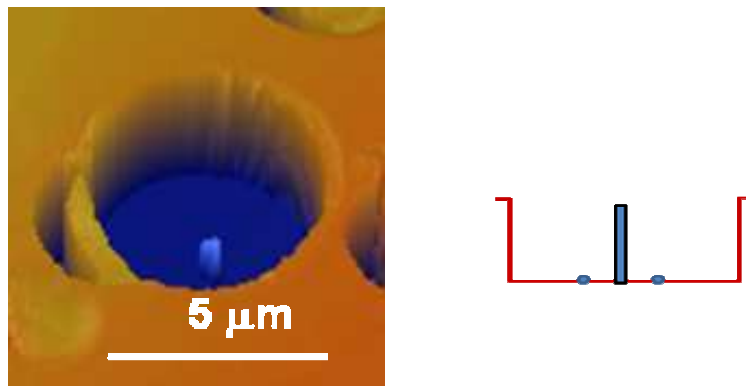
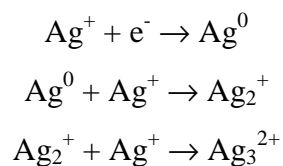


Fig 3-28 : Profil obtenu par profilométrie optique et schéma de la coupe

Cette image a permis de montrer que, suite à l'attaque chimique, apparaissait une cavité d'une profondeur de plusieurs micromètres (2-3 micromètres) et qu'au centre de cette cavité subsistait du verre sous forme d'une dendrite. Cette expérience confirme donc une solubilité moindre au centre de l'impact laser là où l'intensité lumineuse était la plus élevée. En effet, le profil en intensité dans le col du faisceau dans le plan perpendiculaire à l'axe de propagation est gaussien.

Un tel résultat peut s'expliquer par la production d'électrons et de trous suite à une absorption multi-photonique lors de l'irradiation, qui permet d'atteindre l'énergie correspondant à l'écart bande de valence - bande de conduction. Les électrons se recombinent avec les ions  $\text{Ag}^+$  pour former des atomes  $\text{Ag}^0$  et par la suite des espèces  $\text{Ag}_2^+$  puis  $\text{Ag}_3^{2+}$  par exemple.



La présence de bandes d'émission vers 500 nm et 620 nm traduit probablement que différents clusters de type  $Ag_m^{x+}$  avec différents ratios m/x co-existent. En effet dans le cas de l'irradiation par laser UV à 355 nm, seul l'émission vers 620 nm existe (figure 3-14). Ce n'est que pour des productions de densités d'électrons élevées, et donc l'existence probable de fortes concentrations en pièges d'électrons, que les deux bandes d'émission apparaissent comme c'est le cas par le biais d'une forte irradiation gamma (figure 3-11) ou par irradiation par le faisceau d'électron. Toutes ces observations sont en accord avec une diminution progressive de l'émission des ions  $Ag^+$ .

L'irradiation par laser femtoseconde conduit à une forte émission vers 500 nm qui doit être corrélée par la formation en quantité importante d'atomes  $Ag^0$  et donc probablement à des clusters  $Ag_m^{x+}$  avec un ratio m/x fort.

La forme d'anneau de la zone d'émission et la taille bien inférieure à la limite de diffraction du système d'écriture laisse entrevoir un mécanisme assisté. Il semblerait que l'obtention de la structure annulaire soit issue de l'accumulation d'effets thermiques en raison de l'utilisation du laser avec un taux de répétition de 8 MHz. Le mécanisme peut être décrit par la formation de paires électrons trous, et donc d'atomes  $Ag^0$  et de clusters au sein d'un verre, qui atteint très vite une température estimée autour de 300°C. La succession d'impulsions dissout au centre du faisceau les clusters formés. Ce type de photodissociation par laser femtoseconde a déjà été observé par Graener et al. [82] qui se servent de ce procédé pour obtenir une structure en bâtonnet à partir de nanoparticules sphériques d'argent métallique. La température, couplée à la photodissociation au centre du faisceau, provoque successivement la migration et la survie de des clusters luminescents seulement à l'interface entre zone faiblement irradiée et non irradiée. A cette interface, la dissociation ne peut avoir lieu et la température n'est plus suffisante pour permettre une diffusion des ions et atomes d'argent. Ce mécanisme correspond au schéma de la figure 3-27, où l'anneau en périphérie de l'irradiation présente des zones grêlées. Ceci renforce l'hypothèse de la présence de clusters d'argent  $Ag_m^{x+}$  dans les îlots visibles de la figure 3-29 (à droite).

En parallèle à ce phénomène, on s'attend à la formation de trou  $Ag^{2+}$  [2] [92]. Jusqu'à présent nous ne sommes pas parvenus à mettre en évidence ces espèces par RPE. Cependant il est raisonnable de proposer qu'au niveau de l'argent, un processus d'oxydo-réduction avec deux ions argent prenne place avec la formation de centres trous  $Ag^{2+}$  [81]. Il semble également admis que les trous éventuellement présents sur les groupements phosphates relaxent pour former des centres  $Ag^{2+}$  et que les atomes  $Ag^0$ , instables, forment rapidement

avec les ions  $\text{Ag}^+$  par processus de diffusion des clusters  $\text{Ag}_m^{x+}$ . La mobilité des ions  $\text{Ag}^+$  est également considérée comme un facteur important de la formation de ces clusters.

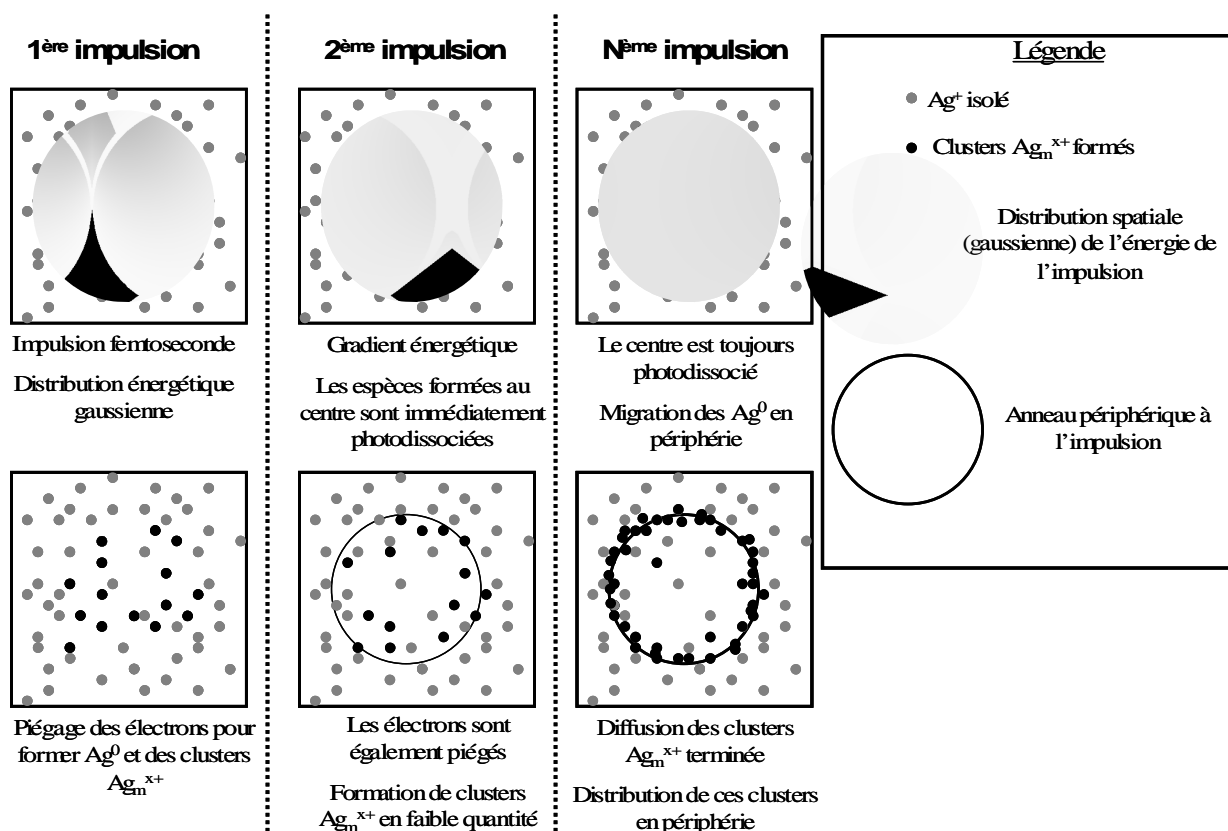


Fig 3-29 : Schéma du mécanisme assisté de formation et de diffusion des espèces  $\text{Ag}_m^{x+}$  au cours de plusieurs impulsions lors de l'irradiation

### 3.3.3.4 Microscopie de troisième harmonique

La même cartographie d'irradiation que présentée à la figure 3-17 a été étudiée par microscopie de troisième harmonique. Le signal de troisième harmonique a été enregistré à l'aide du même laser que pour conduire les irradiations femtosecondes, mais en se servant d'une fluence plus faible (chaque impulsion est inférieure à 10nJ). Les spécificités du laser ont été mentionnées au paragraphe 3.3.2. La figure 3-30 montre la cartographie du signal de troisième harmonique enregistré sur le verre irradié.

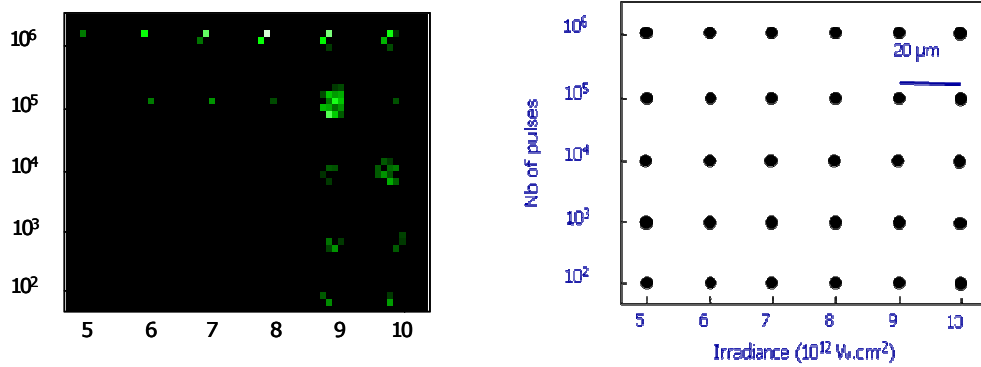


Fig 3-30 : Cartographie en signal de troisième harmonique du verre irradié

Sur la figure 3-30, il apparaît que, comme pour la fluorescence, un signal de troisième harmonique est détecté dans les zones où se produisent les phénomènes photoinduits. Encore une fois ce signal est obtenu alors que la variation d'indice de réfraction n'a pas pu être détectée. Un schéma énergétique de principe est présenté à la figure 3-31.

Le signal de troisième harmonique provient d'un phénomène de résonance. En effet dans la zone irradiée la bande d'absorption caractéristique des clusters vers 320 nm est très proche du signal de troisième harmonique à 343 nm. La proximité de cette absorption locale provoque une résonance qui permet par contraste avec le verre non irradié d'observer un signal de troisième harmonique.

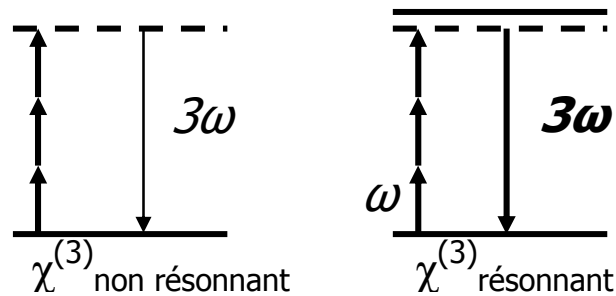


Fig 3-31 : Schéma énergétique de la création de  $\chi^{(3)}$  par résonance

### 3-4 Conclusion sur l'irradiation des verres phosphates d'argent

Cette étude est unique dans le sens où des **structures bien inférieures à la longueur d'onde** (de l'ordre de 85 nm) ont été obtenues par irradiation laser en utilisant un laser infrarouge. Des structures plus petites que la limite de diffraction avait déjà été observées dans la silice, cependant l'énergie déposée sous entendait la formation d'un plasma local, ce qui n'est pas notre cas [93].

**Ces structures ne présentent pas ou très peu de variation d'indice de réfraction**, ce qui ouvre un large champ d'applications dans la mesure où il devient possible d'inscrire et de lire en 3 dimensions. Le signal peut être de différents types : il peut être fluorescent ou non linéaire (génération de troisième harmonique).



## CONCLUSION GENERALE

Cette thèse a permis l'étude approfondie de nouveaux matériaux pour l'optique, visant essentiellement des applications dans la photostructuration. Deux objectifs fixés initialement ont été menés de front : l'étude de l'élaboration et de la photosensibilité intrinsèque de nouveaux matériaux oxysulfures et l'étude de la photostructuration extrinsèque de verres phosphates d'argent. La synthèse de nouveaux matériaux oxysulfures de germanium sous forme de massifs et sous forme de couches minces remplit l'objectif de créer des matériaux vitreux adaptés à des applications de photostructuration intrinsèque. L'étude de la photostructuration de verres phosphates d'argent illustre le deuxième objectif, à savoir la photostructuration extrinsèque de matériaux vitreux.

**Des verres oxysulfures de germanium ont été synthétisés sous forme de matériaux massifs, comme sous forme de couches minces.** Pour des concentrations en oxygène supérieures à 10%, un contrôle du rapport oxygène/soufre des verres est possible. **La spectroscopie Micro-Raman montre une bonne homogénéité de ces verres au niveau de leur microstructure,** et l'élargissement global des signaux de vibrations corrobore l'existence d'un environnement à anions mixtes oxygène et soufre organisé autour des cations.

**Les premières études de photostructuration de ces verres montrent une diminution naturelle de la sensibilité pour une irradiation dans le visible avec l'augmentation du rapport oxygène/soufre du matériau.** Les résultats de l'irradiation sous air des verres oxysulfures tendent à montrer une oxygénation progressive des oxysulfures.

L'ajout de gallium dans la formulation des verres oxysulfures semble renforcer leur résistance chimique. **Des couches minces oxysulfures de germanium et de gallium semblent être une bonne perspective pour la synthèse de compositions oxysulfures dans le futur.** Approfondir l'étude de compositions oxysulfures présentant un rapport O/S élevé apparaît également important, du fait de la très grande réactivité des sulfures, qui diminue visiblement leur stabilité sur le long terme.

L'étude la photosensibilité de verres phosphates d'argent a montré qu'il était possible de **jouer sur l'état d'oxydo-réduction de l'ion argent, ainsi que son agrégation dans une structure vitreuse du système  $P_2O_5 - ZnO - Ga_2O_3 - Ag_2O$  sans modifier le squelette de la matrice vitreuse,** qui se compose essentiellement de groupement pyrophosphates.

La nature des objets formés a pu être éclaircie, en particulier grâce aux techniques de microscopie de fluorescence, et de microscopie électronique à balayage. Sous la présence d'un faisceau lumineux intense, une succession d'association et de dissociation de petits clusters d'argent se produit, ainsi qu'une migration vers le bord externe de la zone irradiée. Ce mécanisme conduit à une démixtion locale du matériau entre sa zone irradiée et non irradiée, **les structures qui en résultent sont des tubes renfermant dans les parois fines des clusters d'argent** de type  $Ag_m^{x+}$ . Les dimensions des structures tubulaires sont donc de taille bien inférieures à la longueur d'onde du laser infrarouge utilisé pour l'inscription.

L'ensemble de cette étude est un premier pas vers l'élaboration de systèmes optiques complexes. **La possibilité d'effectuer, et de contrôler, à différentes échelles des structures photoinduites permettra par la suite la réalisation de systèmes photoniques.**

### Perspectives

L'étude du **dopage par des ions terres rares des verres oxysulfures**, et de la luminescence associée à ces ions est un point intéressant de ce système vitreux. Des premiers travaux ont d'ailleurs été réalisés sur les ions erbium et europium.

Dans le cas des phosphates d'argent, la création de tubes avec des dimensions de parois inférieures à la longueur d'onde laisse envisager la possibilité **de graver des structures photoniques dans le verre (plasmoniques, fluorescence, ONL, ...)**

L'objectif à long terme de cette étude est d'offrir une panoplie de matériaux pour **l'obtention de contraste de constantes optiques localisé**. Par la photostructuration de verres oxysulfures il est possible de modifier l'indice de réfraction, et par la photostructuration de phosphates d'argent, il est possible d'agir sur l'optique non linéaire, ou encore la luminescence.

## Bibliographie

- [1] P.C. Becker, N.A. Olsson, J.R. Simpson, Erbium-Doped Fiber Amplifiers, Academic Press 1999, ISBN 0-12-094590-3
- [2] S.D. Stookey, industrial and engineering chemistry (1949), vol 41-4, 856-861
- [3] le journal du CNRS, n°181, février 2005
- [4] Zarzycki, les verres et l'état vitreux, Masson 1982
- [5] J. C. Lehmann, Bulletin de la S. F. C. (150), juillet-août 2005, p. 4-8
- [6] Inv. BJ652, Paris, musée du Louvre, Photo RMN - Hervé Lewandowski
- [7] <http://www.science-et-vie.net/definition-fibre-optique-81.html>, page consultée le 25/11/08
- [8] Zakariasen W. H., J. Am. Chem. Soc. (1932), 54, 3841
- [9] M. Poulain, M. Poulain and J. Lucas, Mater. Res. Bull. (1975), 10, 243
- [10] E. Lebrasseur, B. Jacquier, M.C. Marco de Lucas, E. Josse, J.L. Adam, G. Fonteneau, J. Lucas, Y. Gao, B. Boulard, C. Jacoboni, J.E. Broquin, R. Rimet, Journal of Alloys and Compounds (1998), 275–277, 716–720
- [11] A. Royon, L. Canioni, B. Bousquet, M. Couzi, V. Rodriguez, C. Rivero, T. Cardinal, E. Fargin, M. Richardson and K. Richardson, Phys. Rev B. (2007), 75, 104207
- [12] E. M. Vogel, M. J. Weber, D. M. Krol, Phys. Chem. Glass. (1991), 32 N°6, 231
- [13] R. Adair, L. L. Chase, S. A. Payne, J. Opt. Soc. Am. B (1987), 4 N°6, 875-881
- [14] B. Jeansannetas, S. Blanchandin, P. Thomas, P. Marchet, T. Champarnaud-Mesjard, T. Merle-Méjean, B. Frit, V. Nazabal, E. Fargin, G. LeFlem, M.O. Martin, B. Bousquet, L. Canioni, S. Le Boiteux, P. Segonds, L. Sarger, J. Solid State Chem. (1999), 146, 329-335
- [15] T. Cardinal, K.A. Richardson, H. Shim, A. Schulte, R. Beatty, K. Le Foulgoc, C. Meneghini, J.F. Viens, A. Villeneuve, J. Non Cryst. Solids (1999), 256-257, 353-360
- [16] E. Fargin, Phosphorus Res. Bull. (1999), 10, 490
- [17] R. W. Boyd, Non linear Optics, Amsterdam: Academic Press (2003), ISBN 0-12-121682-9
- [18] Pfeiffer, M.A. Paesler, S.C. Agarwal, J. Non-Cryst. Solids (1991), vol 130, 111-143
- [19] O.M. Efimov, L.B. Glebov, K.A. Richardson et al., Opt. Mater. (2001), vol 17, 379-386
- [20] M. Frumar, Z. Polák, Z. Černošek, J. Non-Cryst. Solids (1999), vol 256&257, 105-110
- [21] E. Marquez, A.M. Bernal-Oliva, J.M. Gonzalez-Leal, R. Prieto-Alcon, R. Jimenez-Garay, Journal of Non-Cryst. Solids (1997), 222, 250-257

- [22] A. M. Loireau-Lozac'h, M. Guittard, J. Flahaut, *Mat. Res. Bull.* 12 (1977), 881-886
- [23] S. Barnier, M. Guittard, and J. Flahaut, *Mat. Res. Bull.* 19 (1984), 837-848
- [24] S. Barnier, M. Guittard, Jean Flahaut, *Mat. Res. Bull.* 15 (1980), 689-705
- [25] M. Guittard, A. M. Loireau-Lozac'h, M. P. Pardo, J. Flahaut, *Mat. Res. Bull.* 13 (1978), 317-322
- [26] C. Carcaly, J. Flahaut M. Guittard, M. P. Pardo, *Mat. Res. Bull.* 13 (1978), 407-412
- [27] H. Yayama, S. Fujino, K. Morinaga, H. Takebe, D. W. Hewak, D. N. Payne, *J. Non-Cryst. Solids* (1998), 239, 187
- [28] M. Petrovich, A. K. Mairaj, D. W. Hewak, *Proc. Int. Congr. Glass* (2001), vol 2, extended abstracts
- [29] Z. H. Zhou, H. Nasu, T. Hashimoto and K. Kamiya, *J. Non-Cryst. Solids* (1997), 215, 61
- [30] S. D. Jones, J. R. Akridge, *Solid State Ionics* (1992), 53-56, 628-634
- [31] R. Komiya, A. Hayashi, H. Morimoto, M. Tatsumisago and T. Minami, *Solid State Ionics* (2001), 140, 83-87
- [32] M-H. Lindic, B. Pecquenard, P. Vinatier, A. Levasseur, H. Martinez, D. Gonbeau, P-E. Petit, G. Ouvrard, *Thin Solid Films* (2005), 484-1,2, 113-123
- [33] I. Martin-Litas, P. Vinatier, A. Levasseur, J.C. Dupin, D. Gonbeau and F. Weill, *Thin Solid Films* (2002) 416-1, 2, 1-9
- [34] Y. Kim, J. Saienga and S. W. Martin, *J. Non Cryst Solids* (2005), 351, 1973
- [35] N. Terakado, K. Tanaka, *J. Non Cryst. Solids* (2008), 354, 1992-1999
- [36] B. Claudet et al., Manifestation of europium ions in photoinduced absorption of lanthanum–gallium-sulfide-oxide glasses, *Physica B* (2006), vol 390, issue 1-2, 40-44
- [37] D. Milanese, A. Fu, C. Contardi et al., *Opt. Mater.* (2001), vol 18, 295-300
- [38] R. Kashyap, *Fiber bragg grating*, academic press, 1999
- [39] <http://www.civildefensemuseum.com/southrad/dt60pd.html>, page visitée le 19/12/08
- [40] V.M. Syutkin, V.A. Tolkatchev, A.V. Dmitryuk et al, *Chem. Phys.* (1995), vol 196, 139-147
- [41] V.M. Syutkin, V.A. Tolkatchev, A.V. Dmitryuk, S.E. Paramzina, N.F. Uvarov, *Journal Non-Cryst. Solids* (1997), 220, 280-290
- [42] García M. A., Paje S. E., Llopis J., Villegas M. A., Fernández - Navarro J. M., *J. Phys. D* (1999), 32, 975
- [43] De Marchi G., Caccavale F., Gonella F., Mattei G., Mazzoldi P., Battaglin G., Quaranta A., *Appl. Phys. A* (1996), 63, 403
- [44] Stepanov A., Popok V., *Surf. Coat. Tech.* (2004), 185, 30

- [45] I. Belharouak, Luminescence de l'argent dans les phosphates, Thèse présentée à l'Université Bordeaux 1, 1999
- [46] Watanabe Y., Namikawa G., Onuki T., Nishio K., Tsuchiya T., Appl. Phys. Lett. (2001), 78, 2125
- [47] Y. Shimotsuma, K. Hirao, J. Qiu, K. Miura, Journal Non-Cryst Solids (2006), 352, 646-656
- [48] L. Petit et al, Phys. Chem. Glasses (2004), vol 45, 315-321
- [49] L. Zhan, J. Zhong, Q. Luo, J. Non Cryst. Solids (1999), 256&257, 396-399
- [50] Cid B. de Araùjo, G. Boudebs, A. Pradel, Y. Messaddeq, M. Nalin, Optics Communications (2006), 260, 723-726
- [51] I. P. Kotsalas, C. Raptis, Phys. Rev. B (2001), 64, 125210
- [52] K. Jackson, A. Briley, S. Grossman, D. V. Porezag, M. R. Pderson, Phys. Rev. B (1999), 60, 14985
- [53] S. Blaineau, P. Jund, Phys. Rev. B (2004), 69, 06201
- [54] Micoulaut, L. Cormier, G. S. Henderson, J. Phys. Condens. Matter (2006), 18, 753
- [55] S. Sugai, Phys. Rev. B (1987), 35, 1345
- [56] K. Jackson, A. Briley, S. Grossman, D. V. Porezag, M. R. Pderson, Phys. Rev. B (1999), 60, 14985
- [57] G. Lucovsky, F. L. Galeener, R. C. Keezer, R. H. Geils, H. A. Six, Phys. Rev. B (1974), 10, 5134
- [58] V. Rodriguez and C. Sourisseau, J. Opt. Soc. Am. B (2002), 19, 2650
- [59] R. Todorov, Tz. Iliev, K. Petkov, Journal of Non Cryst. Solids (2003), 326&327, 263-267
- [60] N. Terakado, K. Tanaka, Journal of Non Cryst. Solids (2005), 351, 54
- [61] K. Tanaka, Y. Kasanuki, A. Odajima, Thin Solid Films (1984), 117, 251
- [62] C. A. Spence, S. R. Elliott, Physical Review B (1989), 39-8, 5452
- [63] A. Trukhin, M. Kink, Y. Maksimov, J. Jansons, R. Kink, Journal of Non-Cryst Solids (2006), 352, 160–166
- [64] K. Kalebaila, D. Georgiev, S. Brock, J. Non-Cryst Solids 2006, 352-3, 232-240
- [65] J. Xu, R. Almeida, Mater. Sci. Semicond. Process. 2000, 3, 339-344
- [66] R. C. Schimmel, A. J. Faber, H. de Waardt, R. G. C. Beerkens and G. D. Khoe, Journal Non-Cryst. Solids 2001, 284, 1-3, 188-192
- [67] Y. Guimont, Thèse de l'Université de Rennes 1 (1999)
- [68] M. Frumar et al., Journal of Non-Cryst. Solids (2006), 352, 544–561

- [69] V. Nazabal et al., *Optical Materials* 2006, Volume 29, Issues 2-3, 273-278
- [70] J. Heo, J.M. Yoon, S.Y. Ryou, *J. Non-Cryst. Solids*, (1998), 238, 115-123
- [71] Ivanova, V.S. Vassilev, E. Cernoskova, Z. Cernosek, *J. Phys. Chem Solids* (2003), 64, 107-110
- [72] S. Szu, C. Shu, L. Hwa, *J. Non-Cryst Solids* (1998), 240, 22-28
- [73] L. Petit, N. Carlie, R. Villeneuve, J. Massera, M. Couzi, A. Humeau, G. Boudebs and K. Richardson, *J. Non-Cryst Solids* (2006), 352, issue 50-51, 5413-5420
- [74] L. Petit, N. Carlie, K. C. Richardson, M. Couzi, F. Adamietz, and V. Rodriguez, *Mat. Chem. Phys* (2006), 97, 64-70
- [75] G. Lucovsky, *Phys. Rev. B* (1972), 6, 1480–1489
- [76] C. Julien, S. Barnier, M. Massot, N. Chbani, X. Cai, A.M. Loireau-Lozac'h and M. Guittard, *Mater. Sci. Eng. B* (1994), B22 (2&3), 191
- [77] E.I. Kamitsos, J.A. Kapoutsis, I.P. Cuelac, M.S. Iovu, *J. Phys. Chem.* (1997), B 101, 11061–11067
- [78] G.D. Papatheodrou, S.A. Solin, *Solid State Comm.* (1975), vol 16, 5–8
- [79] D. Ilieva, B. Jivov, G. Bogachev, C. Petkov, I. Penkov, Y. Dimitriev, *J. Non-Cryst. Solids* (2001), vol 283, 195–202
- [80] E.I. Kamitsos, Y.D. Yiannopoulos, M.A. Karakassides, G.D. Chryssikos, H. Jain, *J. Phys. Chem.* (1996), vol 100, 11755–11765
- [81] A. Dmitryuk, S. Parmzina, A. Perminov, N. Solov'eva and N. Timofeev, *J. Non-Cryst. Solids* (1996), 202, 173-177
- [82] A. Podlipensky, V. Grebenev, G. Seifert and H. Graener, *J. Lum.* (2004), 109, 135-142
- [83] [http://www.irsn.fr/index.php?position=dosimetre\\_rpl\\_page0](http://www.irsn.fr/index.php?position=dosimetre_rpl_page0) , page visitée le 19/12/08
- [84] I. Belharouak, C. Parent, B. Tanguy, G. Le Flem, M. Couzi, *J. of Non-Cryst. Solids* (1999), 244, 238-249
- [85] B. Atoussi, Thèse de l'Université de Claude Bernard- Lyon 1, 1984
- [86] Mesnaoui M., Parent C., Tanguy B., Maazaz M., Le Flem G., *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* (1992), 29, 1001
- [87] Mesnaoui M., Parent C., Tanguy B., Maazaz M., Le Flem G., Moine B., Pedrini C., *Adv. Mater. Res. (Zug, Switzerland)* (1994), 1-2, 83
- [88] *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, (1975-1976), B 71
- [89] M. El Masloumi, thèse en co-tutelle entre l'Université de Marrakech et l'Université Bordeaux 1, 2008
- [90] Frédéric Rocco, thèse à l'Université Bordeaux 1, 2007

- [91] Syutkin V. M., Dmitryuk A. V., Tolkachev V. A., Translated from *Fisika i himiya Stekla* (1992), 18, 3, 66
- [92] Y. Watanabe, G. Namikawa, T. Onuki, K. Nishio, T. Tsuchiya, *Applied Physics Letters* (2001), 78, 15, 2125-2127
- [93] Y. Shimotsuma, K. Hirao, J. Qiu, K. Miura, *Journal of Non-Cryst. Solids* (2006), 352, 646–656