



**HAL**  
open science

# Vitrocéramiques nano-structurées SiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> sous forme de monolithes et de guides d'ondes planaires élaborés par voie sol-gel : caractérisation structurale et activation par des ions de terres rares

Thi Thanh Van Tran

## ► To cite this version:

Thi Thanh Van Tran. Vitrocéramiques nano-structurées SiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> sous forme de monolithes et de guides d'ondes planaires élaborés par voie sol-gel : caractérisation structurale et activation par des ions de terres rares. Chimie théorique et/ou physique. Université Lille1, Sciences et Technologies, 2011. Français. NNT: . tel-00674563

**HAL Id: tel-00674563**

**<https://theses.hal.science/tel-00674563>**

Submitted on 27 Feb 2012

**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.

## THESE DE DOCTORAT

*présentée à*

**L'UNIVERSITE LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIES**

**Spécialité : Optique et Lasers – Physico Chimie – Atmosphère**

*par*

**TRAN Thi Thanh Van**

### **VITROCERAMIQUES NANO-STRUCTUREES SiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> SOUS FORME DE MONOLITHES ET DE GUIDES D'ONDES PLANAIRES ELABORES PAR VOIE SOL-GEL : CARACTERISATION STRUCTURALE ET ACTIVATION PAR DES IONS DE TERRES RARES**

*Soutenu le 20 octobre 2011, devant le jury :*

<b>Mr C. FOCSA</b>	Professeur, Université Lille 1	Président
<b>Mr A. AYRAL</b>	Professeur, Université Montpellier 2	Rapporteur
<b>Mr A. BOUKENTER</b>	Professeur, Université Jean Monnet	Rapporteur
<b>Mr M. FERRARI</b>	Directeur de recherche, IFN-Trento Italie	Examinateur
<b>Mme G. CHADEYRON</b>	Professeur, ENSCCF Université Clermont-Ferrand 2	Examinatrice
<b>Mr P. ROUSSEL</b>	Chargé de recherche, Université Lille 1	Invité
<b>Mme S. TURRELL</b>	Professeur, Université Lille 1	Directrice de thèse
<b>Mr B. CAPOEN</b>	Professeur, Université Lille 1	Directeur de thèse
<b>Mr C. KINOWSKI</b>	Maître de conférences, Université Lille 1	Encadrant de thèse

Thèse effectuée au sein des laboratoires du CERLA :  
LASIR (CNRS UMR 8516, Bât. C5) et PhLAM (CNRS UMR 8523, Bât. P5)  
Université Lille 1 Sciences et Technologies 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex



# REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur Guy BUNTINX, directeur du Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman et Monsieur George WLODARZAK, directeur du Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules de m'avoir permis de réaliser mon travail dans les meilleures conditions.

Je tiens à remercier Monsieur André AYRAL et Monsieur Aziz BOUTENKER d'avoir accepté de rapporter ce travail et Monsieur Cristian FOCSA d'avoir accepté de prendre la présidence de mon jury de thèse. Je remercie également Madame Geneviève CHADEYRON, Monsieur Maurizio FERRARI et Monsieur Pascal ROUSSELL d'avoir jugé mon travail en acceptant de faire partie de mon jury de thèse.

Je remercie vivement Madame Sylvia TURRELL du LASIR et Monsieur Bruno CAPOEN et Monsieur Christophe KINOWSKI du PhLAM, de m'avoir encadré durant ces trois années. Ils m'ont appris à être autonome et ont surtout fait preuve de patience et de rigueur. Les connaissances et les expériences que j'ai apprises dans cette période sont vraiment indispensables et utiles pour mon futur travail. Leur enthousiasme et intérêt m'ont encouragé de franchir des difficultés dans les séjours en France. Je leur adresse toute ma gratitude.

Mes pensées vont également à Monsieur Rui M. ALMEIDA de l'Instituto Superior Técnico (IST) de l'Universidade de Lisboa au Portugal et Monsieur Maurizio FERRARI de l'Istituto di Fotonica e Nanotecnologie à Trento en Italie qui m'ont accueilli dans leurs laboratoires pour effectuer des mesures de recherche.

J'adresse également mes remerciements à l'Université des Sciences Ho Chi Minh Ville, au Département de Physique Appliquée et à la Faculté de Physique de m'avoir permis de faire des études à l'étranger dans les meilleures conditions.

Je remercie vivement le Ministère Vietnamien de m'avoir alloué une bourse sans laquelle mon séjour n'aurait pas été possible.

De nombreuses personnes ont également contribué au bon déroulement de cette thèse, je tiens en particulier à citer :

- Monsieur Luc BOUSSEKEY (LASIR, Lille) pour son assistance technique avec les spectroscopies Raman guidé et de micro- et macro- Photoluminescence, pour son engagement et pour sa disponibilité.

- Monsieur Franck BECLIN (UMET, Lille) pour son aide avec les mesures par MET.
- Monsieur Pascal ROUSSELL (UCCS, Lille) pour toute son aide avec les mesures DRX ainsi que les discussions fructueuses sur l'analyse et l'interprétation des diffractogrammes.
- Monsieur Arnaud STOLZ (IEMN, Lille) pour les mesures de M-lines.
- Monsieur Didier DECOSTER (IEMN, Lille) pour m'avoir accordé l'accès aux dépôts en salle blanche.
- Monsieur Davor RISTIC (IFN, Italie) pour son assistance avec les mesures de durée de vie.
- Messieurs Bruno NUNES, Luis SANTOS et Yi GANG (IST, Portugal) pour leurs assistance et discussions sur les mesures AFM.

Pour toutes ces personnes, merci pour leur patience, leur gentillesse et surtout leurs compétences.

Je remercie également Hicham, Walid pour leur aide lors de mes expériences au PhLAM. J'exprime aussi mes remerciements à Isabelle, Sophie, Mathieu, Farah et toute l'équipe du laboratoire du LASIR pour l'aide et l'amitié qu'ils m'ont apportés.

Je tiens vivement à remercier Sylvia, Odile, Kasia, Nacer, Meryeme, Justin qui m'ont toujours entouré avec leur amitié. Je les remercie pour leurs conseils, leur soutien quotidien et tout ce que nous avons pu partager. Je remercie aussi tous mes amis Vietnamiens : Luan, Binh, Tuan, P. Anh, Trang, Ly, ...pour les encouragements et pour tous les bons moments pendant ma vie à Lille.

Enfin, je tiens tout particulièrement à remercier toute ma famille de m'avoir soutenu de loin pendant ces trois longues années. Je pense à Tu Nguyen qui m'a toujours encouragé prendre confiance en moi et sans qui la vie ne serait pas aussi agréable.

# **TABLE DES MATIERES**



# TABLE DES MATIERES

<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I : MATERIAUX OPTIQUES ELABORES PAR PROCEDE SOL-GEL ET TECHNIQUES DE MESURE UTILISEES .....</b>	<b>7</b>
I.1.  Le procédé sol-gel .....	7
I.1.1.  Réactions chimiques et cinétique .....	7
I.1.2.  Mise en forme.....	10
I.1.3.  Avantages et inconvénients du procédé sol-gel .....	11
I.2.  Les vitrocéramiques.....	12
I.2.1.  Méthodes d'élaboration des vitrocéramiques.....	12
I.2.1.1.  Synthèse par dévitrification des verres .....	12
I.2.1.2.  Synthèse par chimie douce .....	13
I.2.2.  Propriétés des vitrocéramiques et domaines d'application .....	13
I.2.2.1.  Propriétés mécaniques des vitrocéramiques .....	13
I.2.2.2.  Propriétés thermomécaniques des vitrocéramiques.....	14
I.2.2.3.  Propriétés optiques des vitrocéramiques .....	15
I.3.  Guides d'onde planaires .....	16
I.3.1.  Définition .....	16
I.3.2.  Equation de dispersion .....	17
I.3.3.  Excitation des modes guidés : le couplage.....	18
I.3.3.1.  Le couplage par la tranche.....	19
I.3.3.2.  Le couplage par biseau .....	19
I.3.3.3.  Le couplage par réseau de diffraction.....	20
I.3.3.4.  Le couplage par prisme.....	20
I.4.  Techniques de caractérisation des matériaux massifs et des couches minces optiquement guidantes .....	21
I.4.1.  Porosimétrie par adsorption-désorption de gaz .....	21
I.4.1.1.  Isothermes d'adsorption-désorption .....	22
I.4.1.2.  Détermination des aires spécifiques .....	25



I.4.1.3.	Détermination de la distribution de taille des mésopores.....	27
I.4.1.4.	Dispositif de mesure .....	28
I.4.2.	Analyse structurale et morphologique.....	28
I.4.2.1.	Diffraction de rayons X .....	28
I.4.2.2.	Etat de surface de films minces : Microscopie à Force Atomique (AFM).....	30
I.4.2.3.	Morphologie de nanoparticules : Microscopie électronique en transmission (MET).....	31
I.4.2.4.	Spectroscopie de diffusion Raman .....	32
I.4.2.4.1.	Principe de la spectroscopie de diffusion Raman .....	33
I.4.2.4.2.	Spectroscopie de diffusion Raman en configuration guidée.....	34
I.4.2.5.	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) .....	35
I.4.2.6.	Spectroscopie des lignes noires (ou M-lines) .....	37
I.4.2.7.	Spectroscopie de photoluminescence .....	39
I.4.2.7.1.	En régime continu : Spectre d'émission .....	39
I.4.2.7.2.	En régime d'impulsions : durée de vie .....	40
I.5.	BIBLIOGRAPHIE.....	41
<b>CHAPITRE 2 : XEROGELS MASSIFS ET CERAMIQUES DE SILICE CONTENANT DE FORTES CONCENTRATIONS EN OXYDE D'ETAIN .....</b>		<b>45</b>
II.1.	ELABORATION DES MATERIAUX MASSIFS (100-x)SiO <sub>2</sub> -xSnO <sub>2</sub> .....	45
II.1.	Synthèse du sol.....	45
II.1.2.	Vieillessement et séchage .....	47
II.1.3.	Densification des gels par traitement thermique .....	48
II.2.	STRUCTURE ET TEXTURES DES SYSTEMES VITROCERAMIQUES.....	50
II.2.1.	Identification des phases .....	50
II.2.1.1.	Etude par diffraction des rayons X .....	51
II.2.1.2.	Etude par analyse sous microscope MET .....	52
II.2.1.3.	Etude par spectroscopie Raman et IRTF.....	54
II.2.2.	Détermination de la morphologie et de la taille des cristaux .....	57
II.2.2.1.	Estimation de la taille des cristaux par diffraction des rayons X .....	57

II.2.2.2. Analyses des images MET .....	59
II.2.2.3. Exploitation des spectres Raman basses fréquences pour la détermination de la taille des cristallites .....	61
II.2.3. Etude cinétique de la densification des xérogels massifs.....	65
II.2.3.1. Influence de la température de recuit .....	65
II.2.3.1.1. Caractérisation par spectroscopie Raman .....	65
II.2.3.1.2. Caractérisation par spectrométrie IRTF.....	68
II.2.3.1.3. Caractérisation par BET.....	69
II.2.3.2. Influence de la concentration de SnO <sub>2</sub> .....	72
II.2.3.2.1. Caractérisation par spectroscopie Raman .....	72
II.2.3.2.2. Caractérisation par IRTF.....	74
II.2.3.2.3. Caractérisation par BET.....	75
II.3. CONCLUSION.....	77
II.4. BIBLIOGRAPHIE.....	79
<b>CHAPITRE III : INCORPORATION DES IONS DE TERRES RARES DANS LES VITROCERAMIQUES MASSIVES.....</b>	<b>85</b>
III.1.    INFLUENCE DE LA TERRE RARE SUR LA STRUCTURE DES GELS .....	88
III.1.1.  Etude par spectroscopie Raman .....	88
III.1.2.  Etude par IRTF.....	89
III.2.    SPECTROSCOPIE D'EMISSION DES IONS DE TERRES RARES.....	90
III.2.1.  Propriétés optiques des ions de terres rares dans une matrice.....	90
III.2.2.  Exemple de Eu <sup>3+</sup> dans les matrices massives SiO <sub>2</sub> -SnO <sub>2</sub> .....	95
III.2.3.  Exemple de Er <sup>3+</sup> dans les matrices massives SiO <sub>2</sub> -SnO <sub>2</sub> .....	99
III.2.3.1. Luminescence de l'Er <sup>3+</sup> dans le domaine infrarouge.....	99
III.2.3.1.1. Caractérisation par spectroscopie d'absorption UV-Visible et proche Infrarouge.. .....	100
III.2.3.1.2. Caractérisation par spectroscopie de luminescence .....	102
III.2.3.2. Mesure de durée de vie.....	104
III.2.3.2.1. Influence de la température de recuit.....	106

III.2.3.2.2. Influence de la concentration en Er <sup>3+</sup> .....	107
III.2.3.2.3. Influence de la concentration en SnO <sub>2</sub> .....	109
III.3.    SENSIBILISATION D'IONS DE TERRES RARES PAR LES NANOPARTICULES DE SnO <sub>2</sub> .....	109
III.3.1.    Phénomènes de sensibilisation et codopage.....	110
III.3.1.1. Interaction dipôle-dipôle.....	111
III.3.1.2. Interaction de type échange .....	112
III.3.1.3. Etat de l'art .....	112
III.3.2.    Mise en évidence du transfert d'énergie par spectroscopie d'émission et spectroscopie d'excitation.....	114
III.3.2.1. EUROPIUM .....	114
III.3.2.2. ERBIUM.....	116
III.4.    CONCLUSION.....	118
III.5.    BIBLIOGRAPHIE.....	120
<b>CHAPITRE IV : GUIDES D'ONDE VITROCERAMIQUES DOPES Er<sup>3+</sup> .....</b>	<b>125</b>
IV.1.    ELABORATION DES GUIDES D'ONDES (100-x)SiO <sub>2</sub> -xSnO <sub>2</sub> .....	129
IV.1.1.    Préparation du sol.....	129
IV.1.2.    Dépôts des films et traitements thermiques.....	130
IV.1.2.1. Préparation du substrat .....	130
IV.1.2.2. Utilisation du dispositif de trempage-retrait.....	131
IV.1.2.3. Traitement thermique .....	132
IV.2.    DENSIFICATION DES FILMS MINCES.....	133
IV.2.1.    Indice de réfraction et épaisseur des couches (lignes noires).....	133
IV.2.2.    Structure cristalline et taille des nanoparticules de SnO <sub>2</sub> .....	135
IV.2.2.1. Etude par diffraction DRX .....	135
IV.2.2.2. Etude par spectroscopie Raman.....	138
IV.2.3.    Structure de surface des films .....	140
IV.2.3.1. Analyse par microscopie AFM.....	140
IV.2.3.2. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) .....	145

IV.2.4. Evolution de la matrice .....	145
IV.2.4.1. Etude par spectroscopie de diffusion Raman en configuration guidé .....	145
IV.2.4.2. Etude par IRTF .....	148
IV.3. SPECTROSCOPIE DE L'ION $\text{Er}^{3+}$ DANS LES GUIDES $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ .....	150
IV.3.1. Environnement des ions d'erbium.....	150
IV.3.2. Influence de la concentration en erbium .....	152
IV.3.3. Influence de la température de recuit .....	153
IV.3.4. Durée de vie de luminescence .....	154
IV.4. CONCLUSION.....	156
IV.5. BIBLIOGRAPHIE .....	157
<b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....</b>	<b>161</b>



# **INTRODUCTION**



## INTRODUCTION

Les matériaux à base de silice dopés avec des ions de terres rares (TR) ont été étudiés et utilisés depuis 40 ans dans une variété d'applications photoniques, telles que les lasers [1, 2], les amplificateurs [3, 4] ou les convertisseurs de fréquences [5]. Cependant, la silice pure n'est généralement pas un verre hôte approprié pour le dopage par des ions actifs en raison de la faible solubilité de ces dopants. Dans la silice en effet, les ions ont tendance à se regrouper en agrégats, même à une faible concentration, conduisant à des phénomènes d'extinction de luminescence (quenching). Par exemple, l'interaction  $\text{Er}^{3+}$ - $\text{Er}^{3+}$  devient significative dans la silice à une concentration aussi faible que 100 ppm [6]. Il en résulte une réduction du rendement de luminescence due à des transferts d'énergie entre les ions, ce qui entraîne des relaxations non-radiatives. Ce problème n'est pas encore crucial dans les fibres optiques (par exemples les amplificateurs EDFA) où la faiblesse du dopage peut être compensée par la longueur de fibre. Néanmoins, afin d'envisager des composants optiques plus compacts, une forte concentration en ions de TR est requise [1, 7-9]. Dans ce contexte, les matériaux vitrocéramiques apparaissent comme de très bons candidats pour réaliser des guides d'onde optiques fortement dopés. Associant une matrice vitreuse avec des nanoparticules cristallines, ces matériaux présentent les avantages combinés des deux composantes: la matrice de silice fournit la transparence optique requise, tandis que les nanocristaux (NCs) empêchent l'agrégation de ces ions à haute concentration. Qui plus est, dans certaines conditions, la présence de NCs semi-conducteurs améliore l'efficacité de la luminescence de ces ions via un transfert d'énergie depuis les NCs vers ces ions, ce qui peut compenser une faible section efficace d'absorption des transitions f-f au sein des TR [10]. Ce phénomène de transfert est souvent appelé « sensibilisation de la TR ».

La transition électronique de l'ion trivalent d'erbium qui donne lieu à une émission de lumière autour de la longueur d'onde 1540nm attire l'attention car elle coïncide avec la bande d'absorption optique minimale des fibres optiques à base de silice. La région spectrale au voisinage de cette longueur d'onde correspond à la troisième fenêtre des télécommunications. Les bandes d'absorption des ions  $\text{Er}^{3+}$  sont très fines. Afin d'exciter ces ions, il est nécessaire d'utiliser une source d'excitation monochromatique très stable : les modules de pompage des fibres dopées  $\text{Er}^{3+}$  dans les EDFA sont généralement des diodes laser stabilisées en température, ce qui rend le montage lourd et coûteux. Un des enjeux majeurs du co-dopage par des NCs et des ions de TR est donc de profiter d'une sensibilisation efficace de la TR de



manière à employer de simples diodes électroluminescentes dans les modules de pompage, l'excitation des semi-conducteurs étant large bande.

L'oxyde d'étain  $\text{SnO}_2$  est transparent dans une large gamme de longueurs d'onde. Il est considéré comme un semi-conducteur à bande interdite large ( $E_g = 3.6\text{eV}$  à 300K). Ce gap peut encore être augmenté dans les NCs par l'effet du confinement quantique. En outre,  $\text{SnO}_2$  a une énergie de coupure des phonons relativement faible (à  $630\text{ cm}^{-1}$ ), ce qui réduit la probabilité des transitions non radiatives des états excités. Les NCs de  $\text{SnO}_2$  peuvent être excités par une large gamme de sources lumineuses dans l'UV telles que des lasers, des diodes ou des lampes à arc. Ainsi, une vitrocéramique à base de silice et de dioxyde étain fait une matrice-hôte de choix pour la plupart des ions actifs. Cependant, selon la littérature, la concentration en  $\text{SnO}_2$  demeure limitée à 8% molaire dans les silicates massifs [11] et à 25% molaire pour les couches minces [12]. En outre, l'effet d'une augmentation de la concentration en  $\text{SnO}_2$  et en  $\text{Er}^{3+}$  sur la forme du spectre de luminescence dans la région de  $1.5\text{ }\mu\text{m}$  et sur la durée de vie du niveau  $^4\text{I}_{13/2}$  de  $\text{Er}^{3+}$  n'a pas été discuté. Enfin, le mécanisme de transfert d'énergie des NCs de  $\text{SnO}_2$  vers les ions de terres rares est encore un sujet de controverses.

Dans le présent travail, des matériaux vitrocéramiques de  $(100-x)\text{ SiO}_2 - x\text{ SnO}_2$  ont été préparés sous forme de massifs et de couches minces sur substrat de verre. L'objectif principal est l'étude de matériaux transparents, donc potentiellement guidants pour la lumière, constitués d'une matrice de silice contenant des NCs de  $\text{SnO}_2$  et éventuellement dopée par de l'erbium ou de l'euporium. Les propriétés optiques et structurales des couches minces seront comparées à celles des systèmes massifs.

Il existe de nombreuses techniques d'élaboration pour les composés d'oxydes binaires dopés avec des ions actifs. Dans le cas des couches minces, on peut citer la fusion, l'évaporation, la pulvérisation, le dépôt chimique en phase vapeur (C.V.D.), le procédé sol-gel, etc. En ce qui concerne les vitrocéramiques massives, des techniques comme la fusion, le frittage, le dépôt C.V.D. ou le procédé sol-gel sont employées.

Dans ce travail, la voie sol-gel a été choisie pour synthétiser des monolithes ainsi que des couches minces. Ce procédé autorise en effet l'obtention de diverses formes finales, ainsi que les dopages multiples et l'élaboration des matériaux à basse température.

Ce manuscrit est constitué de quatre chapitres. Le premier chapitre permettra d'introduire les principes généraux relatifs au développement des matériaux sol-gel, principalement à base de silice. Les propriétés ainsi que les méthodes d'élaboration des matériaux vitrocéramiques seront détaillées. Puis, les techniques de caractérisation utilisées

dans ce travail seront décrites. Pour analyser les propriétés structurales de la matrice et des NCs, pour déterminer aussi la présence et la taille des nanoparticules dans les matériaux obtenus, il a été nécessaire d'utiliser conjointement plusieurs techniques d'analyses. Les principales d'entre elles sont la spectroscopie Raman, la microscopie électronique en transmission (MET), la diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie à force atomique (AFM). La photoluminescence des ions  $\text{Er}^{3+}$  et  $\text{Eu}^{3+}$  a pu être utilisée pour sonder l'environnement de ces ions. La texture des systèmes massifs a été aussi caractérisée par adsorption-désorption d'azote. La technique M-line a été utilisée pour déterminer des paramètres optiques des films tels que l'indice de réfraction et l'épaisseur.

Le deuxième chapitre est consacré à l'élaboration et à l'étude des gels massifs de composition  $(100-x) \text{SiO}_2 - x \text{SnO}_2$  non dopés. L'influence de la température de recuit et de la concentration en  $\text{SnO}_2$  sur la cinétique de la densification des systèmes a été suivie par spectroscopie macro-Raman. La formation des cristaux de  $\text{SnO}_2$  et la taille des particules ont été également étudiées en fonction de ces paramètres par DRX, Raman et MET.

Le troisième chapitre est consacré aux gels massifs  $(100-x) \text{SiO}_2 - x \text{SnO}_2$  dopés avec  $\text{Er}^{3+}$  ou  $\text{Eu}^{3+}$ . L'influence du dopage sur la cinétique de densification y est également étudiée par spectroscopie macro-Raman. La luminescence de ces ions en fonction de la température de recuit et de la concentration en  $\text{SnO}_2$  a fait l'objet d'une attention particulière puisqu'elle renseigne à la fois sur les performances attendues de ces matériaux dans des composants optiques dédiés et sur la façon dont les ions s'insèrent dans la matrice. Enfin le phénomène de transfert d'énergie entre les nanoparticules de  $\text{SnO}_2$  et les ions de TR a été démontré par spectroscopies d'émission et d'excitation. Un autre paramètre pertinent pour certaines applications, telles que les lasers ou les amplificateurs, est la durée de vie d'émission. La durée de vie du niveau  $^4\text{I}_{13/2}$  de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  a donc été mesuré en fonction de la température de recuit, des concentrations de  $\text{SnO}_2$  et d' $\text{Er}^{3+}$ .

Le dernier chapitre est dédié à l'élaboration et à la caractérisation des propriétés des guides d'ondes  $(100-x) \text{SiO}_2 - x \text{SnO}_2$  vitrocéramiques non-dopés ou dopés avec l'ion  $\text{Er}^{3+}$ . L'indice de réfraction et l'épaisseur des films ont été déterminés par la spectroscopie des lignes noires (M-lines). L'évolution de la structure des films a été étudiée par spectroscopie macro-Raman en configuration guidée, par DRX et par AFM. Enfin, les propriétés de luminescence des ions  $\text{Er}^{3+}$  ont été analysées par spectroscopie de photoluminescence. En

régime continu (luminescence, excitation), les niveaux électroniques des ions de TR et les phénomènes de transfert d'énergie entre ions et NCs ont été caractérisés, alors qu'en régime d'impulsions (décroissance), la durée de vie des niveaux électroniques renseigne sur l'effet de la concentration SnO<sub>2</sub> sur la dispersion des ions de TR.

---

**BIBLIOGRAPHIE**

- [1] **J. del Castillo, V. D. Rodriguez, A. C. Yanes, J. Méndez-Ramos**, *Energy transfer from the host to  $Er^{3+}$  dopants in semiconductor  $SnO_2$  nanocrystals segregated in sol-gel silica glasses*, J. Nanopart. Res. **2008**, 10: p. 499-506.
- [2] **A. Q. Le Quang, J. Zyss, I. Ledoux, V. G. Truong, A. M. Jurdyc et al.**, *An hybrid organic-inorganic approach to erbium-functionalized nanorods for emission in the telecom window*, Chem. Phys. **2005**, 318: p. 33.
- [3] **A. Mori, Y. Ohishi, S. Sudo**, *Erbium-doped tellurite glass fibre laser and Amplifier*, Electro. Lett., **1997**, 33(10): p. 863-864.
- [4] **V. Martinez, A. M. Jurdyc, D. Vouagner, C. Martinet, B. Champagnon**, *Density and concentration fluctuans in a erbium-doped fiber amplifiers glass : Raman and small angle X-ray scattering study*, J. Non-crystalline Solids, 2005, 351: p. 2421-2424.
- [5] **B.G. Potter Jr., A.J. Bruce**, Ceramic Transactions, Vol. 67, The American Ceramic Society, Ohio, USA, 1996.
- [6] **W.J. Miniscalco**, *Erbium-Doped Glasses for Fiber Amplifiers at 1500 nm*, J. Lightwave Technol. **1991**; 9, p. 234-250.
- [7] **C. Xueyuan, L. Wenqin, L. Yongsheng, L. Guokui**, *Recent Progress on Spectroscopy of Lanthanide Ions Incorporated in Semiconductor Nanocrystals*, J. Rare Earths 2007, 25:p. 515-525.
- [8] **M.Mortier**, *Between glass and crystal: glass-ceramics, a new way for optical materials*, Philosophical Magazine B 2002, 82:p. 745-753.
- [9] **S. Brovelli, N. Chiodini, A. Lauria, F. Meinardi, A. Paleari**, *Kinetics of luminescence of interface defects and resonant  $Er^{3+}$  ions in nanostructured  $SnO_2:SiO_2$* , Solid State Communication **2006**, 138:p. 574-576.
- [10] **P.G. Kik, et A. Polman**, *Exciton-erbium energy transfer in Si nanocrystal-doped  $SiO_2$* , Mat. Sci. Eng. B-Solid, **2001**, 81: p. 3-8.
- [11] **S. Brovelli, N. Chiodini, F. Meinardi, A. Monguzzi, A. Lauria, R. Lorenzi, B. Vodopivec, M. C. Mozzati, A. Paleari**, *Confined diffusion of erbium excitations in  $SnO_2$  nanoparticles embedded in silica: A time-resolved infrared luminescence study*, Phys. Rev. B. 2009, 79:p. 153108-4.
- [12] **B.N. S. Bhaktha, C. Kinowski, M. Bouazaoui, B. Capoen, O. Robbe-Cristini, F. Beclin, P. Roussel, M. Ferrari, and S. Turrell**, *Controlled Growth of  $SnO_2$*

*Nanocrystals in Eu<sup>3+</sup>-Doped SiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> Planar Waveguides: A Spectroscopic Investigation*, J. Phys. Chem. C 2009, 113:p. 21555-21559.

# CHAPITRE I



# **CHAPITRE I : MATERIAUX OPTIQUES ELABORES PAR PROCEDE SOL-GEL ET TECHNIQUES DE MESURE UTILISEES**

## ***1.1. Le procédé sol-gel***

Le procédé met en jeu un sol qui évolue vers un gel via un processus de gélification. Il existe deux voies de synthèse sol-gel qui sont [1]:

- Voie inorganique ou colloïdale: obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures...) en solution aqueuse. Cette voie est peu chère mais difficile à contrôler. C'est pourquoi elle est encore moins utilisée. Toutefois, c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques et des nanoparticules métalliques, oxydes et sulfures.
- Voie métallo-organique ou polymérique: obtenue à partir d'alkoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie.

Dans le cadre de ce travail, nous avons combiné ces deux voies en élaborant les vitrocéramiques  $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$ . La première étape de la synthèse consiste en l'élaboration d'une solution (appelée sol), puis en la formation d'un gel par polymérisation. Le tétraéthoxysilane (TEOS) est le précurseur de silice, alors que le chlorure d'étain ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) est utilisé comme le précurseur des cristaux de  $\text{SnO}_2$ .

### **1.1.1. Réactions chimiques et cinétique**

En présence de molécules d'eau, les alkoxydes métalliques  $\text{M(OR)}_n$  (où M désigne un atome métallique ou un métalloïde de valence, n et R une chaîne alkyle ( $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ )) subissent des réactions d'hydrolyse et de condensation. Lors de la réaction d'hydrolyse, il y a substitution d'un groupe alkoxy (OR) par un groupement hydroxyl (OH), qui s'accompagne de la libération d'une molécule d'alcool.

Les alkoxydes de silicium réagissent très lentement avec l'eau, et sont d'ailleurs indéfiniment stables en l'absence d'eau. C'est pourquoi, la synthèse de gels de silice requiert une étape d'hydrolyse. Les précurseurs commerciaux les plus répandus sont les tétraméthoxy- et tétraéthoxysilanes (en abrégé **TMOS** et **TEOS** respectivement). Les alkoxydes de silicium étant non miscibles dans l'eau, on utilise un co-solvant (généralement un alcool parent de l'alkoxyde) pour effectuer la réaction.



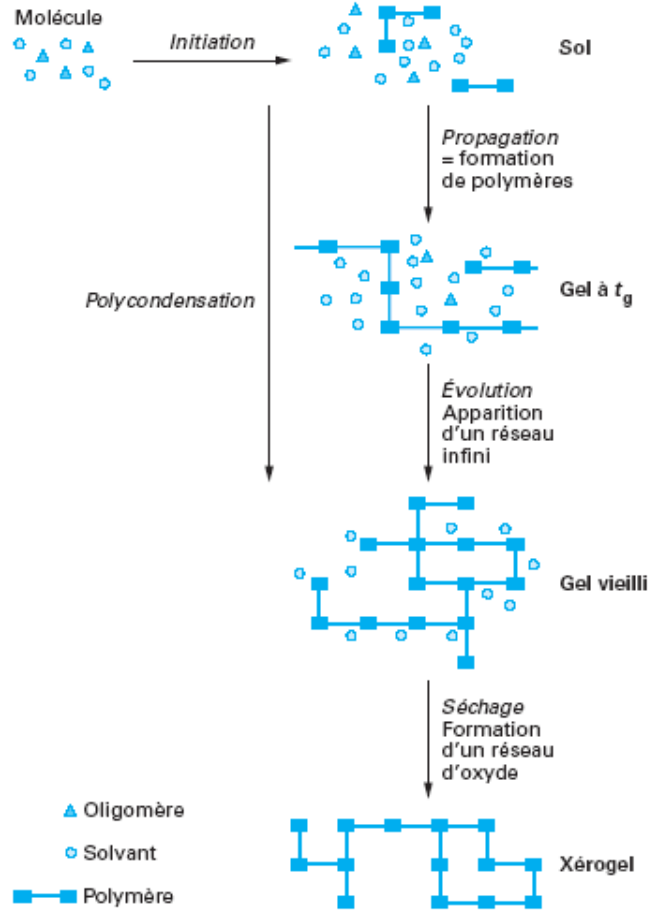
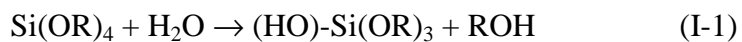


Figure I-1: Description schématique du processus de polymérisation sol-gel [2].

L'hydrolyse d'un alkoxyde de silicium peut s'écrire :



L'hydrolyse est partielle ou totale selon la quantité d'eau et d'acide. Lorsqu'il est plus juste de rendre compte de la poursuite de l'hydrolyse à tous les groupements du précurseur, on écrira :



Après cette première substitution, la réaction de condensation établit des pontages via les atomes d'oxygène, conduisant à la formation d'un réseau tridimensionnel. Les premières étapes de la condensation conduisent à la formation de dimères suivant deux processus avec une libération d'eau ou d'alcool :

*La déshydratation :*



*La désalcoolisation:*



Les réactions de condensation successives conduisent à la polymérisation du précurseur hydrolysé (voir Figure I-1).

### ***Paramètres influençant la vitesse de réaction***

La structure finale du gel et ses propriétés dépendent des réactions d'hydrolyse et de condensation des précurseurs. Néanmoins, certaines caractéristiques pourront être modifiées au cours des étapes suivantes (dépôt, séchage, recuit). Les cinétiques relatives de l'hydrolyse et de la condensation, responsables de la croissance des amas polymériques qui engendrent le réseau, vont imposer les caractéristiques du gel obtenu. Ces vitesses de réaction dépendent de plusieurs paramètres dont il faudra tenir compte lors de la mise en œuvre du procédé :

- La température : c'est le premier paramètre à considérer, qui intervient dans toute réaction chimique. Dans notre cas, elle a une influence sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation dès la préparation du sol, puis pendant le vieillissement ou le stockage. Plus elle est élevée, plus les réactions sont rapides.
- Le type et la concentration de l'alkoxyde : ce choix se fait en fonction de la réactivité de l'alkoxyde (ou précurseur) et du type d'échantillon que l'on veut élaborer. La concentration dans le sol, quant à elle, est surtout importante lors de la condensation : plus elle est faible, plus les molécules aptes à se lier sont éloignées les unes des autres, ce qui retarde les réactions.
- Le solvant : les alkoxydes sont généralement peu ou pas miscibles dans l'eau. Il est donc nécessaire de mélanger ces précurseurs, l'eau (et éventuellement le catalyseur) dans un solvant commun. Il est alors préférable d'utiliser comme solvant l'alcool correspondant au ligand -OR de l'alkoxyde, ceci afin d'éviter d'éventuelles réactions entre les différents composants susceptibles de modifier les cinétiques de réaction. Le sol de départ est donc généralement une solution alcoolique. Le choix du solvant est également dicté par des impératifs de procédé (facilité de séchage sans fissures), par la possibilité d'éviter une toxicité éventuelle, enfin par des contraintes environnementales (émission de composés organiques volatils).
- Le choix du catalyseur : l'étape d'hydrolyse étant très lente avec l'eau pure, on ajoute toujours un catalyseur, qui peut être un acide ou une base. En effet, les ions  $H_3O^+$  et  $OH^-$  n'ont pas la même influence sur les deux types de réaction.
- ✓ Le cation  $H_3O^+$ , attiré par l'oxygène, facilite la substitution des groupes OR. Un pH acide accélère donc l'hydrolyse. Un fort taux d'hydrolyse (pH acide) favorise la

croissance du réseau et conduit à une solution polymérique. Sous catalyse acide, qui est la voie de synthèse la plus rapide, le gel formé est appelé « gel polymérique » : on obtient après gélification une structure dense (Voir la Figure I-2).

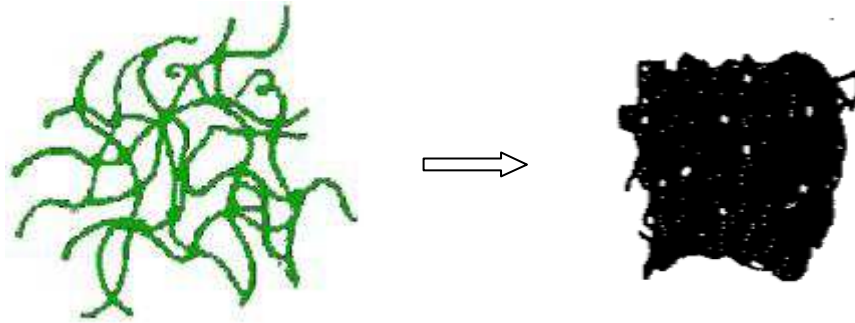


Figure I-2 : Schéma d'un gel sec formé en utilisant une catalyse acide.

- ✓ L'anion  $\text{OH}^-$ , attiré par le métal M électro-négatif, privilégie la formation de liaison M-O-M par *condensation*. Un taux faible d'hydrolyse (pH basique) favorise plutôt la nucléation et conduit à la formation d'une solution colloïdale. Dans le cas de la catalyse basique, la taille des pores est contrôlable (contrairement à la catalyse acide). Le gel formé est appelé « gel colloïdal » et possède une structure à larges pores (clusters).

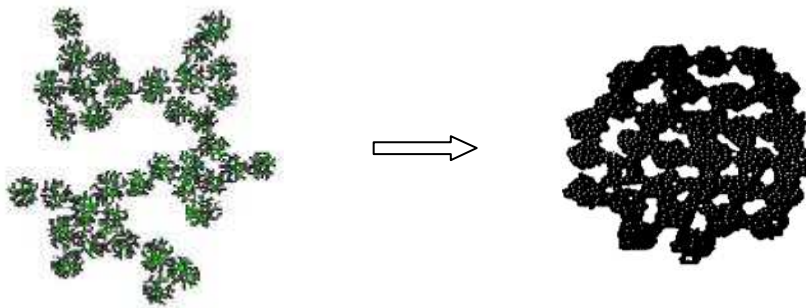


Figure I-3: Schéma d'un gel sec formé en utilisant une catalyse basique.

Par exemple, l'hydrolyse des alkoxydes de silicium permettant la synthèse de la silice  $\text{SiO}_2$ , qui se produit dans un milieu soit acide soit basique, donne des produits totalement différents. En milieu acide, on obtient une structure polymérique en chaîne qui conduit à la formation d'une structure relativement dense, tandis qu'en milieu basique on forme des particules colloïdales qui donnent une structure de gel poreux.

### I.1.2. Mise en forme

Si le procédé sol-gel permet d'obtenir des matériaux de grande pureté et de grande homogénéité avec des compositions variées, la voie liquide d'élaboration autorise également une mise en forme très diversifiée. En partant des mêmes précurseurs, en contrôlant le rapport

eau/solvant ainsi que l'utilisation d'un séchage approprié, nous pouvons obtenir le matériau final sous différentes formes, telles que des matériaux massifs (monolithes de verres ou céramiques), des poudres, des aérogels (séchage supercritique), des fibres, des gels poreux ou des membranes, et bien entendu des films minces.

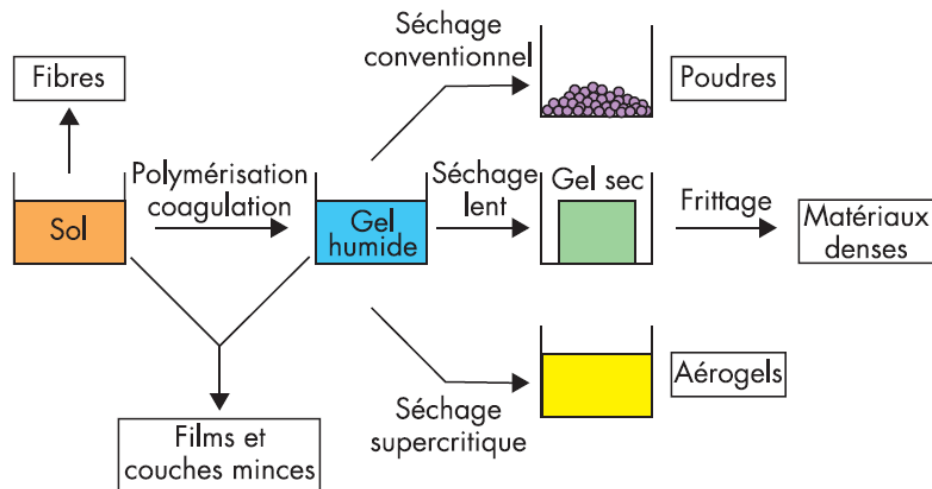


Figure I-4: Matériaux obtenus par le procédé sol-gel en fonction des conditions d'élaboration.

La Figure I-4 présente les matériaux sous différentes formes que l'on peut obtenir par le procédé sol-gel en fonction des conditions d'élaboration.

### I.1.3. Avantages et inconvénients du procédé sol-gel

Le procédé sol-gel possède certains avantages suivants :

- ✓ La synthèse à basse température par rapport aux techniques utilisées actuellement pour la réalisation de verres (fusion ou procédé en phase vapeur, pour la silice : 1800-2000°C). Ceci implique notamment un coût des matériels relativement faible.
- ✓ La pureté du matériau obtenu, grâce à la pureté des précurseurs et à l'élimination des résidus organiques.
- ✓ Les nombreuses textures réalisables (poudres, fibres, monolithes et couches minces).
- ✓ La possibilité de dopage, c'est-à-dire l'insertion d'éléments actifs, relativement simple durant l'élaboration du sol.
- ✓ La porosité contrôlée du matériau obtenu qui permet un dopage du gel par imprégnation.

Grâce à ces nombreux avantages, le procédé sol-gel est une méthode très compétitive pour l'élaboration de matériaux à base d'oxydes. Il compte de nombreuses applications

(revêtements antireflets, guides d'onde, matériaux transparents conducteurs,...), notamment en tant que matrice hôte pour l'optique [3-5].

Cependant, la voie sol-gel présente certains désavantages. Par exemple, de nombreux paramètres chimiques sont à contrôler (notamment les quantités relatives alcoxydes/ eau/ solvant) car ils gouvernent la structure finale du matériau. D'autre part, l'utilisation de composés coûteux limite encore l'usage de la méthode dans beaucoup d'applications.

## ***1.2. Les vitrocéramiques***

Les vitrocéramiques, matériaux relativement modernes par rapport aux verres et aux monocristaux, ont été découverts par hasard en 1952 par *Stookey* [6], un chercheur américain de Corning Glass Works. Il travaillait sur des verres photosensibles à base de silicate de lithium contenant de faibles quantités de cuivre, d'or ou d'argent. En chauffant un de ces verres, le régulateur du four tomba en panne et l'échantillon subit alors une température de 900°C au lieu de 700°C. Il obtient ainsi un matériau polycristallin et opaque qui fut la première vitrocéramique.

En général, les vitrocéramiques sont des matériaux contenant des particules cristallisées appelées cristallites dispersées dans une phase vitreuse, amorphe. La taille de ces cristallites peut varier de quelques nanomètres à une centaine de microns et la fraction volumique cristallisée, de quelques % à plus de 90% du volume total.

Dans la partie suivante, nous allons présenter les méthodes de synthèse des vitrocéramiques, leurs propriétés ainsi que les domaines d'applications.

### **1.2.1. Méthodes d'élaboration des vitrocéramiques**

Il existe deux méthodes de synthèse des vitrocéramiques : la dévitrification des verres et la synthèse par chimie douce.

#### **1.2.1.1. Synthèse par dévitrification des verres**

La synthèse de vitrocéramiques par dévitrification d'un verre est la méthode la plus répandue. La première étape consiste à synthétiser un verre par fusion de poudres polycristallines, puis de lui faire subir une trempe rapide. Ce verre est ensuite partiellement dévitrifié, c'est-à-dire que certains de ses composés cristallisent et que le reste du matériau demeure à l'état amorphe. Cette dévitrification conduit à la formation d'une vitrocéramique.

Le verre peut être partiellement dévitrifié, soit par traitement thermique, soit par irradiation avec un laser pulsé femtoseconde [7,8], soit par l'utilisation conjointe d'un laser

UV et d'un traitement thermique [9]. La méthode la plus courante est la dévitrification par traitement thermique. Cependant, la dévitrification par irradiation, apparue très récemment, est de plus en plus étudiée car elle permet de dévitrifier localement un verre [10, 11]. Par exemple, cette méthode peut être utilisée pour fabriquer des guides d'onde en canaux dans un verre massif [12].

### **1.2.1.2. Synthèse par chimie douce**

La synthèse de vitrocéramiques par chimie douce est une méthode récente, qui consiste à préparer des gels, puis à les recuire pour en cristalliser une partie des composantes [13-15].

Prenons l'exemple de la synthèse d'une vitrocéramique  $\text{SiO}_2:\text{LaF}_3$  [16]. Une solution de  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$  et  $(\text{CH}_3)_2\text{NCOH}$  (DMF : diméthylformamide) est préparée dans le méthanol. Une seconde solution d'acétate de lanthane et d'acide trifluoro-acétique est également préparée dans le même solvant. Le mélange progressif de ces deux solutions conduit à la formation d'un gel qui est ensuite séché vers  $70\text{-}150^\circ\text{C}$ , puis chauffé entre  $500^\circ\text{C}$  et  $800^\circ\text{C}$  pour cristalliser la phase  $\text{LaF}_3$ , sans modifier le réseau vitreux de silice.

Cette méthode de synthèse de vitrocéramiques présente quelques avantages par rapport à la méthode de dévitrification :

- **la température de synthèse** (entre  $500^\circ\text{C}$  et  $800^\circ\text{C}$ ) est plus basse que celle nécessaire pour obtenir un verre par fusion (de  $1200^\circ$  à  $1600^\circ\text{C}$ ) [17, 18].
- **la mise en forme des vitrocéramiques** peut être plus variée. En particulier, il est possible d'obtenir des films minces [19, 20] pouvant être utilisés comme guides d'ondes.

En revanche, comme cette méthode de synthèse nécessite l'utilisation de précurseurs et de solvants organiques, les gels formés contiennent des groupes organiques et hydroxyles qui peuvent s'avérer néfastes pour certaines applications. Par exemple, pour des applications optiques, la présence de liaisons de type O-H ou C-H est à proscrire, car ces dernières induisent des pertes de luminescence par désexcitations non radiatives [21].

## **1.2.2. Propriétés des vitrocéramiques et domaines d'application**

### **1.2.2.1. Propriétés mécaniques des vitrocéramiques**

La présence de cristallites dans une matrice vitreuse augmente la résistance mécanique des verres en stoppant le front de fissure ou en le déviant [22]. Les vitrocéramiques ont donc

de meilleures propriétés mécaniques que les verres. Donnons quelques exemples de leurs applications :

- Les verres de composition  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-CaO-CaF}_2$  donnent, après dévitrification, des vitrocéramiques dont la phase cristallisée est de type fluoro-apatite  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ , composant les dents et les os des mammifères. Par conséquent, ces vitrocéramiques, biocompatibles, peuvent être utilisées dans le domaine médical soit pour des prothèses osseuses [23], soit pour des reconstructions dentaires [24, 25]. Ce sont des matériaux de choix grâce à leurs propriétés mécaniques.

- Des vitrocéramiques  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-ZrO}_2\text{-TiO}_2$  sont étudiées pour le stockage de déchets radioactifs car ces vitrocéramiques ont une phase cristallisée de composition  $\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$  (zirconolite), qui incorpore très bien certains ions radioactifs tels que les actinides mineurs (Np, Am, Cm). Par conséquent, les radionucléides piégés dans la structure des cristaux bénéficient d'une double barrière de confinement à la fois par les cristaux et par le verre entourant les cristaux [26].

### **1.2.2.2. Propriétés thermomécaniques des vitrocéramiques**

La résistance aux chocs thermiques dépend du rapport entre le coefficient de dilatation thermique et la conductivité thermique du matériau. Les vitrocéramiques ont un très faible coefficient de dilatation thermique  $\alpha$  compris entre  $0,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  et  $0,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  jusqu'à  $800^\circ\text{C}$  pour les systèmes les plus performants [27, 28]. Par comparaison, les verres possèdent un coefficient de dilatation thermique compris entre 1 et  $20 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Dans certains cristaux,  $\alpha$  peut être négatif [29, 30]. En effet, une augmentation de la température induit une contraction de la structure cristalline qui peut compenser la dilatation de la matrice vitreuse.

Si un matériau présentant une forte dilatation thermique mais une mauvaise conduction de la chaleur n'est pas chauffé de manière homogène, sa partie chaude se dilate et exerce une pression sur les parties restées à plus basse température. Si la pression est trop élevée, le matériau se rompra. Par contre, dans le cas d'une vitrocéramique à faible dilatation thermique, aucune contrainte ne s'exerce sur le matériau : les vitrocéramiques ont de meilleures propriétés thermomécaniques que les verres.

Des vitrocéramiques à base d'oxyde de silice et d'alumine sont utilisées pour la fabrication de pièces amenées à subir des chocs thermiques (plats de cuisson, protection contre l'incendie ...).

Les vitrocéramiques à base de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:SiO}_2\text{:Li}_2\text{O:MgO}$  sont des matériaux adéquats pour le chauffage puisque, à côté de leur bonne résistance thermique, elles transmettent jusqu'à

90% du rayonnement infra-rouge. Elles entrent dans la fabrication des plaques de cuisson et des fours.

Des vitrocéramiques sont également utilisées comme miroir dans des télescopes. Leur coefficient de dilatation thermique étant quasiment nul, les aberrations optiques dues à la déformation du miroir lors des changements de température sont éliminées.

### **1.2.2.3. Propriétés optiques des vitrocéramiques**

Bien que les verres précurseurs de vitrocéramiques soient initialement transparents pour la lumière visible, les conditions de dévitrification de ces verres (temps et température) peuvent conduire à la formation de vitrocéramiques soit opaques, soit transparentes [31]. Comme la formation de la phase cristalline peut être contrôlée par le traitement thermique, par la composition et par la méthode de synthèse, nous pouvons donc ajuster la durée et la température de recuit afin d'éviter l'opacification des vitrocéramiques.

Dans certaines vitrocéramiques, les ions dopants (ions de transition ou lanthanides) semblent s'incorporer au moins partiellement dans la phase cristallisée [32, 33]. Ainsi, ces ions passent d'un environnement amorphe dans le verre à un environnement cristallin dans les vitrocéramiques, conférant ainsi aux vitrocéramiques des propriétés optiques se rapprochant de celles des monocristaux. En particulier, l'efficacité d'émission des ions dopants peut être renforcé dans ces systèmes à cause d'un transfert d'énergie des cristaux vers des ions dopants [34, 35].

Lorsque les conditions de transparence et de ségrégation des ions dopants sont vérifiées, les vitrocéramiques trouvent bon nombre d'applications optiques et les recherches dans le domaine sont de plus en plus nombreuses depuis une dizaine d'années. Le nombre annuel de publications dans le domaine des vitrocéramiques pour l'optique ne cesse d'augmenter depuis les années 90.

En 1993, *Wang et Ohwaki* [32] ont publié pour la première fois un article sur des vitrocéramiques transparentes dopées par les ions  $\text{Er}^{3+}$  et  $\text{Yb}^{3+}$ . En utilisant un traitement thermique approprié, des microcristaux de  $\text{Pb}_x\text{Cd}_{1-x}\text{F}_2$  étaient formés dans un verre. Les auteurs ont montré que les émissions de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  à 550 et 600 nm sont 2 et 10 fois plus forte que dans le verre de fluorure. Ces résultats ont ouvert des perspectives dans l'utilisation des vitrocéramiques en optique (doublage de fréquence [36], réalisation d'absorbants saturables [37] etc. ...). En particulier, des vitrocéramiques dopées par des ions de transition ( $\text{Cr}^{3+}$ ) et des ions de terres rares ( $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  [38, 39]...) sont fabriqués pour l'amplification optique (lasers, fibres actives ...) [40, 41].



Il existe différents types de vitrocéramiques transparentes pour l'amplification optique :

- **les vitrocéramiques d'oxydes**, dont le réseau vitreux et les cristallites sont composées d'oxydes.
- **les vitrocéramiques fluorées**, dont le réseau vitreux et les cristallites sont constituées de fluorures.
- **les vitrocéramiques oxyfluorées**, composées d'un réseau vitreux oxyde et de cristallites fluorées.

Des vitrocéramiques à base de chalcogénures ont également été synthétisées par dévitrification [42]. Le domaine de transparence de ces verres est dans l'infrarouge moyen et lointain. Ils ne sont pas donc réellement adaptés aux applications d'amplification dans le domaine du proche IR. Cependant, ces verres sont utilisés pour de multiples applications : disques optiques réinscriptibles (RW), mémoire PRam, xérographie et systèmes de vision nocturne.

### I.3. Guides d'onde planaires

#### I.3.1. Définition

Un guide d'onde optique planaire est un milieu diélectrique, caractérisé par son indice de réfraction  $n_g$  et son épaisseur  $e$  (généralement de l'ordre du micromètre). Il est positionné entre un superstrat et un substrat d'indices respectifs  $n_c$  et  $n_s$ . Les matériaux sont choisis de telle sorte que  $n_c$  et  $n_s$  soient inférieurs à  $n_g$ .

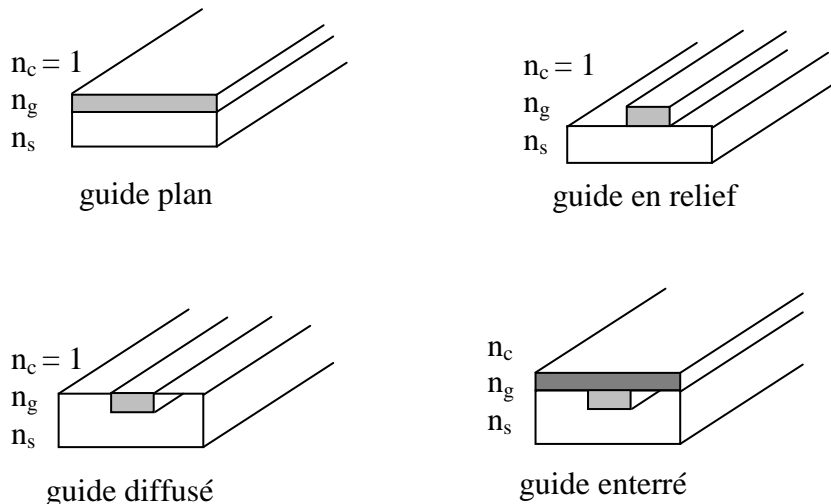


Figure I-5: Différentes géométries de guide d'onde planaires.

Un guide d'onde planaire peut être symétrique ( $n_c = n_s$ ) ou asymétrique ( $n_c \neq n_s$ ) (dans ce cas, le superstrat est le plus souvent l'air) (voir Figure I-5).

### I.3.2. Equation de dispersion

On considère un guide d'onde planaire composé d'un film d'indice de réfraction  $n_g$  et d'épaisseur ( $e$ ), d'un substrat ( $n_s$ ) et d'un superstrat ( $n_c$ ) (Figure I-6). Dans le cadre de la théorie des rayons, un mode guidé peut être représenté par le cheminement en zigzag d'un rayon lumineux. Les réflexions totales aux deux interfaces sont régies par les conditions suivantes :

- ✓ L'indice de réfraction  $n_g$  de la couche doit être supérieur à la fois à l'indice  $n_c$  du superstrat ( $n_c = 1$  dans le cas où le superstrat est l'air) et à l'indice  $n_s$  du substrat.
- ✓ L'angle d'incidence  $\theta$  doit vérifier :  $\theta > \theta_c$  et  $\theta > \theta_s$

$$\text{où } \theta_c = \arcsin \frac{n_c}{n_g} \quad \text{et} \quad \theta_s = \arcsin \frac{n_s}{n_g} \quad (\text{I-5})$$

$\theta_c$  et  $\theta_s$  représentent les angles limites (critiques) de réflexion totale à l'interface air-film et film-substrat, respectivement.

La propagation a lieu uniquement suivant la direction Oz.

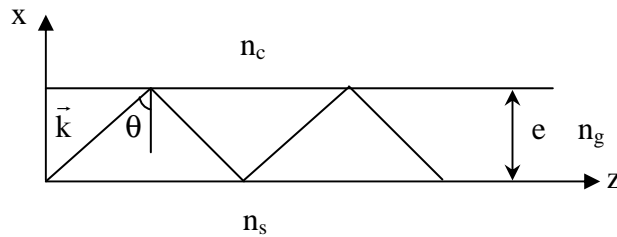


Figure I-6: Propagation d'un rayon lumineux dans un guide plan.

L'onde électromagnétique se propageant dans le guide est caractérisée par son vecteur d'onde  $k$  défini par  $k=2\pi/\lambda=k_0.n_g$ .

avec  $\lambda$  : Longueur d'onde dans le guide

$\lambda_0$  : longueur d'onde dans le vide

$k_0=2\pi/\lambda_0$  : module du vecteur d'onde dans le vide

Les modes guidés sont caractérisés par leur constante de propagation  $\beta$  définie par :

$$\beta=k_0n_g\sin\theta \quad (\text{I-6})$$

où  $\theta$  ne prend que des valeurs discrètes correspondant aux angles de propagation de modes.

Pour qu'un mode soit guidé, il doit satisfaire :

$$k_0n_g > \beta > k_0n_s \quad (\text{I-7})$$

Il convient d'introduire un indice effectif, défini comme

$$N_e = \beta/k_0 = n_g \sin\theta \quad (n_s < N_e < n_g) \quad (\text{I-8})$$

Le traitement complet des équations de Maxwell aboutit à une équation liant les paramètres du guide  $n_s$ ,  $n_g$ ,  $n_c$ ,  $e$  (épaisseur du film) et l'indice effectif  $N_e$ . Cette équation est appelée équation de dispersion:

$$m\pi = \frac{2\pi}{\lambda_0} e \sqrt{n_g^2 - N_e^2} - \arctan\left[\left(\frac{n_g}{n_c}\right)^{2\varepsilon} \sqrt{\frac{N_e^2 - n_c^2}{n_g^2 - N_e^2}}\right] - \arctan\left[\left(\frac{n_g}{n_s}\right)^{2\varepsilon} \sqrt{\frac{N_e^2 - n_s^2}{n_g^2 - N_e^2}}\right] \quad (\text{I- 9})$$

où  $m$  est un entier indiquant l'ordre du mode guidé et  $\varepsilon = 0$  ou  $1$  pour les modes TE (mode transverse électrique) et TM (mode transverse magnétique), respectivement.

Selon les paramètres optogéométriques du film, celui-ci peut admettre un ou plusieurs modes guidés : on parle alors respectivement de guide monomode ou multimode. Pour chaque valeur de  $m$ , il existe une valeur minimale de l'épaisseur appelée épaisseur de coupure et notée  $e_c^m$  correspondant à l'apparition du mode  $m$ . Pour une épaisseur  $e < e_c^m$ , le mode  $n$  n'est pas guidé. Cette épaisseur de coupure peut être calculée à partir de l'équation de dispersion par la condition  $N_e = n_s$ . On obtient alors :

$$e_c^m = \frac{1}{k_0 \sqrt{n_g^2 - n_s^2}} \left( m\pi + \arctan\left[\left(\frac{n_g}{n_c}\right)^{2\varepsilon} \sqrt{\frac{n_s^2 - n_c^2}{n_g^2 - n_s^2}}\right] \right) \quad (\text{I-10})$$

Par ailleurs, l'équation de Lorentz - Lorentz pour un matériau composite s'écrit

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} (N_1 \alpha_1 + N_2 \alpha_2) \quad (\text{I-11})$$

où  $n$  est l'indice de réfraction moyen du système,  $N_1$  et  $N_2$  sont respectivement les concentrations volumiques des 2 composants,  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  leurs polarisabilités respectives (cette équation n'est valable que pour des systèmes densifiés). Après avoir calculé séparément les valeurs de  $\alpha_1$  pour  $\text{SnO}_2$  et  $\alpha_2$  pour  $\text{SiO}_2$ , on peut ensuite déterminer l'indice moyen des couches de  $x \text{ SiO}_2$ -  $(100-x) \text{ SnO}_2$  densifiées grâce à l'eq. (I-11). A l'aide de l'eq. (I-10), on peut ensuite en déduire précisément l'épaisseur de coupure attendue pour obtenir un guide présentant 2 modes TM.

### **I.3.3. Excitation des modes guidés : le couplage**

Le couplage de la lumière dans la couche présente un intérêt fondamental, non seulement pour l'utilisation pratique des guides, mais également pour la détermination des paramètres optogéométriques et leurs propriétés structurales. Il existe plusieurs techniques pour coupler la lumière à l'intérieur d'un guide d'onde plan.

### I.3.3.1. Le couplage par la tranche

Le faisceau incident est focalisé sur la tranche du guide (Figure I-7). Ce couplage peut être effectué par une fibre optique, par un laser focalisé à l'aide d'un objectif de microscope ou par un autre guide. Cette méthode présente toutefois quelques inconvénients, source de pertes optiques importantes :

- l'alignement du guide avec la source doit être stable.
- la tranche du guide doit avoir une bonne qualité optique.

Mais l'inconvénient majeur réside dans la non-sélectivité des modes guidés. En effet, plusieurs modes peuvent être excités en même temps. Cette méthode a été utilisée sur des guides d'onde de  $ZrO_2$  élaborés par voie sol-gel [43].

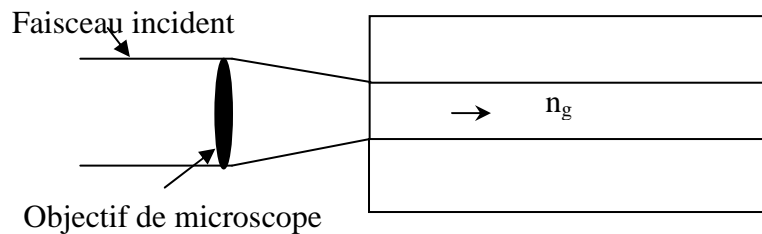


Figure I-7 : Couplage par la tranche.

### I.3.3.2. Le couplage par biseau

Cette méthode utilise un guide en biseau à l'extrémité pour coupler la lumière dans un guide d'onde [44]. La longueur du biseau doit être de l'ordre de 10 à 100 fois la longueur d'onde utilisée (Voir la Figure I-8). Cette technique destructive est délicate à mettre en œuvre, non sélective et présente un couplage peu efficace (de l'ordre de 40%). Elle est néanmoins intéressante pour des guides de très haut indice de réfraction pour lesquels il est difficile de trouver un prisme adapté.

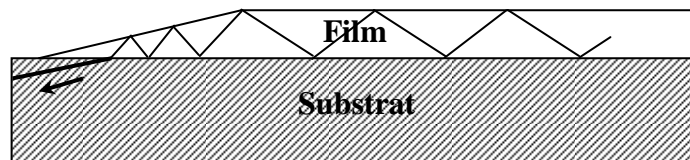


Figure I-8 : Couplage par un guide en biseau.

### I.3.3.3. Le couplage par réseau de diffraction

Cette technique consiste à graver un réseau à la surface du guide (Voir la Figure I-9). La lumière incidente est alors diffractée par le réseau et peut exciter des modes guidés si la condition d'accord de phase est respectée :

$$N_e = n_g \cdot \sin \theta = n_c \cdot \sin \theta_m + \frac{\gamma \lambda_0}{\Lambda} \quad (\text{I-12})$$

avec  $\gamma$  un entier qui correspond à l'ordre diffracté et  $\Lambda$  le pas du réseau ;  $N_e$  est l'indice effectif du mode guidé. Ce système de couplage est néanmoins très délicat à mettre en œuvre.

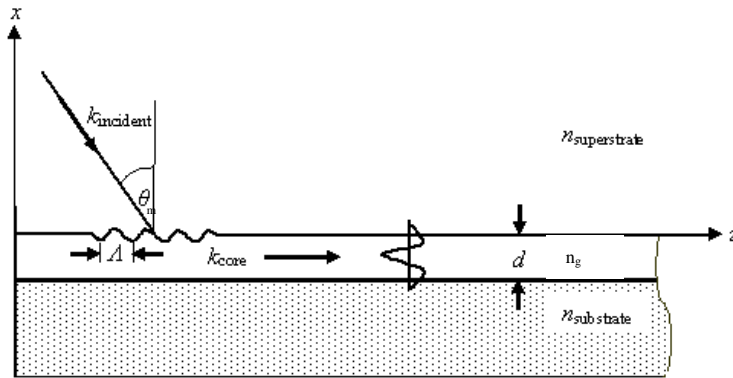


Figure I-9: Couplage par réseau.

### I.3.3.4. Le couplage par prisme

Cette méthode est la plus simple et la plus courante en optique guidée. C'est aussi celle que nous utilisons pour nos caractérisations par spectroscopies de diffusion Raman, de photoluminescence et M-lines. Un prisme d'indice  $n_p$  supérieur à l'indice du film, est placé contre la surface du guide d'onde plan, comme représenté sur la Figure I-10. La pression permet d'ajuster un « gap d'air » entre le prisme et le guide. Le prisme est éclairé sur sa face d'entrée par un faisceau laser faisant un angle  $\theta$  avec la normale à la base du prisme. Si cet angle, supérieur à l'angle limite de réflexion totale, permet de plus l'accord de phase avec un mode guidé, une grande partie de l'énergie est transférée au guide par effet tunnel optique à travers le gap d'air.

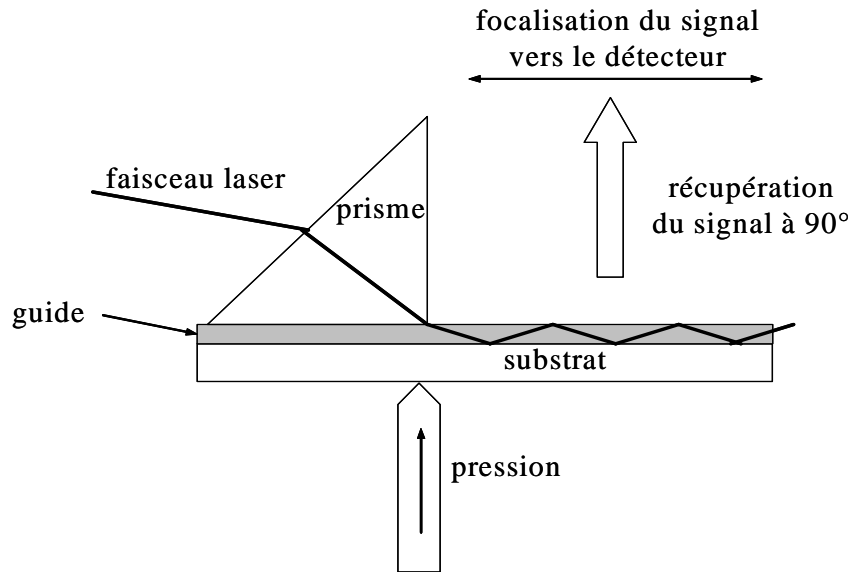


Figure I-10 : Couplage par prisme.

Le couplage par prisme est particulièrement bien adapté pour l'injection de la lumière dans les guides d'onde plans. Cette technique ne requiert pas la destruction des échantillons et permet de réaliser le couplage en différents endroits de l'échantillon en déplaçant le prisme. De plus, le couplage par prisme permet de sélectionner le mode guidé. Il est facile à mettre en œuvre et présente une bonne efficacité théorique de couplage (jusqu'à 90%). Cette efficacité dépend de la qualité du film, de l'épaisseur du gap d'air, du profil de l'onde incidente, et de la section du faisceau à la base du prisme.

#### ***I.4. Techniques de caractérisation des matériaux massifs et des couches minces optiquement guidantes***

##### ***I.4.1. Porosimétrie par adsorption-désorption de gaz***

Dans cette thèse, l'adsorption physique (ou physisorption) de gaz a été utilisée pour caractériser la texture des matériaux poreux. Les matériaux poreux possèdent des cavités ou des canaux, appelés pores, dont les parois engendrent d'une augmentation de l'aire spécifique.

La Figure I-11 schématise un grain poreux, on peut y voir :

- les irrégularités se trouvant à la surface du grain (a) caractéristiques de sa rugosité.
- les pores ouverts qui débouchent à la surface du grain (b, c, d, e) ou fermés (f) ; dans ce dernier cas, ils sont inaccessibles aux fluides mais décelables par diffraction des rayons X aux petits angles.
- les pores borgnes, c'est-à-dire ouverts à une seule extrémité (b,e)

- les pores en intercommunication (c et d)

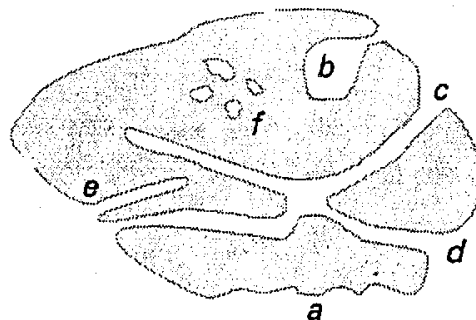


Figure I-11: Schéma d'un grain poreux.

Les propriétés d'un solide poreux dépendent essentiellement de la géométrie et de la taille des pores, ainsi que de leur distribution. L'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC) a défini les trois classes de matériaux poreux suivantes:

- Taille de pore < 2 nm : matériaux microporeux
- 2 nm < Taille de pore < 50 nm : matériaux mésoporeux
- Taille de pore > 50 nm : matériaux macroporeux

L'évaluation de la taille des pores et de l'aire spécifique d'un matériau est reliée à des modèles de processus d'adsorption et de désorption.

#### I.4.1.1. Isothermes d'adsorption-désorption

Le phénomène d'adsorption qui nous intéresse, la physisorption, est réversible et résulte de l'attraction des molécules d'un gaz (appelées adsorbat), en dessous de sa température critique, par des forces de Van der Waals à la surface du solide (appelé adsorbant). L'isotherme d'adsorption ( $V_{\text{ads}} = f(P/P_0)$ ) est obtenue par l'introduction en incréments successifs de quantités connues de gaz (mesurées par sa pression) à température constante. A chaque introduction de gaz et lorsque le système atteint l'équilibre (P: pression d'équilibre et  $P_0$ : pression de vapeur saturante de gaz), on détermine la quantité de vapeur adsorbée par différence entre la quantité de gaz introduite et celle qui reste libre dans l'enceinte.

La majorité des isothermes d'adsorption observées peut être divisée en cinq types, décrits initialement par Brunauer, Emmett et Teller en 1940 (Figure I-12). Leur classification a ensuite été reprise par l'IUPAC en 1985.

L'isotherme d'adsorption du type I est obtenue avec des adsorbants ayant uniquement des micropores. L'isotherme d'adsorption du type II apparaît dans le cas de solides non

poreux ou macroporeux. L'isotherme du type IV correspond à des adsorbants mésoporeux et elles sont associées à des phénomènes de condensation capillaire dans les mésopores. Les isothermes d'adsorption du type III et V sont beaucoup plus rares: elles diffèrent des isothermes d'adsorption du type II et IV aux pressions les plus faibles. Celles-ci sont interprétées par le fait que les interactions entre adsorbant et adsorbant sont faibles. Un sixième type d'isotherme (en escalier), rencontré moins fréquemment, a été ajouté par la suite à cette classification.

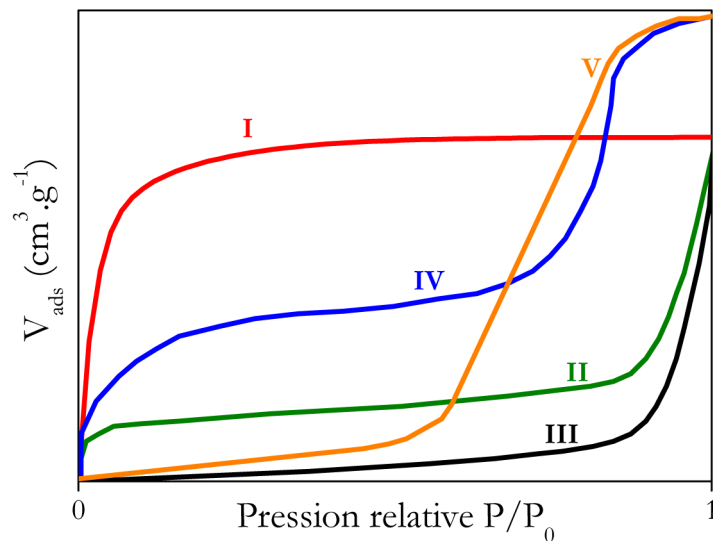


Figure I-12: Représentation schématique des cinq types d'isothermes d'adsorption physique selon Brunauer et al.[45].

Après arriver près de la saturation ( $P/P_0=1$ ), en déterminant les quantités de vapeur restant adsorbées sur le solide pour les valeurs de pressions relatives décroissantes, on peut obtenir l'isotherme de désorption. Celle-ci ne coïncide pas toujours avec l'isotherme d'adsorption. Il y a alors apparition d'un phénomène d'hystérésis : la quantité de vapeur restant adsorbée lors de la désorption, pour une valeur  $P/P_0$  donnée, est supérieure à celle retenue lors de l'adsorption à la même pression. Ce phénomène est toujours observé dans le cas des isothermes IV et V, et quelquefois pour les isothermes II et III. Les différents types d'hystérésis classiquement obtenus ont été classés par l'IUPAC et sont représentés sur la Figure I-13. En fonction du type d'hystérésis obtenu, on peut déterminer la forme des pores du solide analysé.



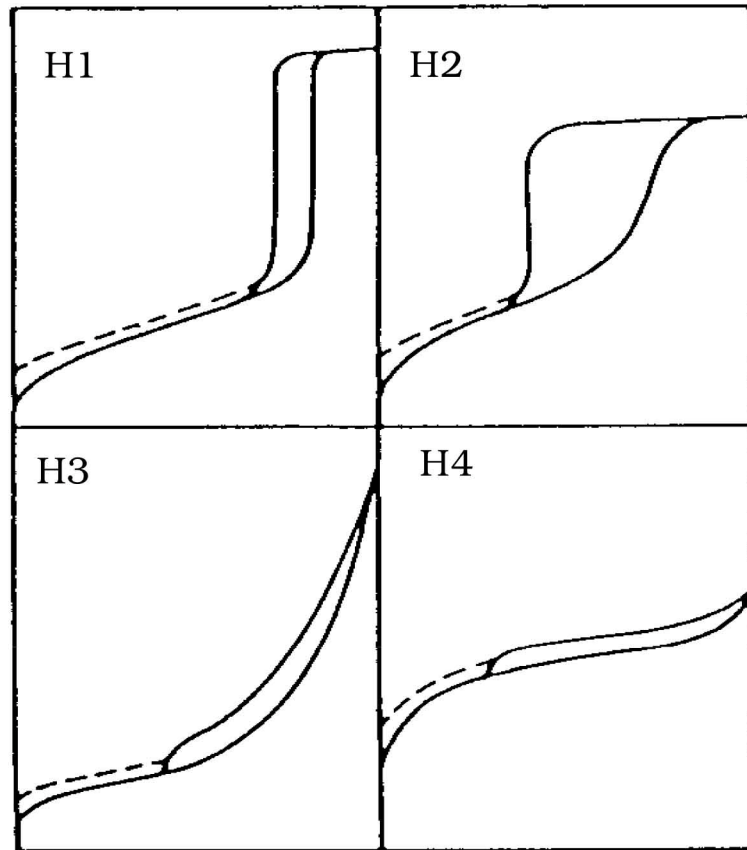


Figure I-13: Classification selon l'IUPCA des hystérésis.

Les deux boucles d'hystérésis, notées H1 et H2, apparaissent sur des isothermes du type IV, caractérisés par un palier de saturation et qui sont représentatives des adsorbants mésoporeux. La boucle d'hystérésis H1 présente des branches d'adsorption et de désorption parallèles et presque verticales : elle est observée dans le cas d'adsorbants ayant une distribution très étroite de mésopores. La boucle d'hystérésis H2 est observée dans le cas d'adsorbants ayant des mésopores en intercommunication.

Les deux boucles d'hystérésis, notées H3 et H4, apparaissent sur des isothermes de type II qui ne présentent pas de palier de saturation. Dans ces conditions, la branche de désorption n'est pas toujours reproductible et dépend souvent de la valeur maximale de la quantité adsorbée aux pressions relatives voisines de 1. La boucle d'hystérésis H3, observée dans le cas où l'adsorbant forme des agrégats, peut être attribuée à une condensation capillaire s'effectuant dans une texture non rigide et n'est pas caractéristique d'une mésoporosité définie. La boucle d'hystérésis H4 est souvent observée avec des adsorbants microporeux ayant des feuillets liés entre eux de façon plus ou moins rigide et entre lesquels peut se produire une condensation capillaire.

#### I.4.1.2. Détermination des aires spécifiques

La surface spécifique, exprimée par unité de masse, représente l'aire totale accessible aux atomes et aux molécules. Elle peut être déterminée expérimentalement par l'adsorption physique d'un gaz à basse température et sa valeur sera plus ou moins précise suivant la nature du gaz utilisé. La surface spécifique totale est constituée de la surface externe du solide, et d'une surface interne égale à l'aire développée par les parois des pores. Il existe de nombreux modèles pour déterminer la surface spécifique d'un solide. Parmi eux, la théorie B.E.T. (*Brunauer, Emmett et Teller*) [46] est utilisée pour déterminer des aires spécifiques des matériaux poreux et sa base théorique est la théorie de Langmuir.

Les hypothèses sur lesquelles s'appuient Brunauer *et al.* sont les suivantes :

- Dans le cas de la physisorption, une molécule de vapeur interagit avec la surface par l'intermédiaire des forces de Van der Waals. Le potentiel électrochimique fluctue spatialement sur la surface du solide et présente des minima locaux qui constituent des sites potentiels d'adsorption pour les molécules de gaz. Pour simplifier le problème, les auteurs négligent cette disparité et considèrent que tous les sites d'adsorption sont identiques et présentent une énergie d'adsorption  $E_1$  pour la première monocouche ( $i = 1$ );
- Les interactions latérales entre molécules de gaz d'une même couche sont négligées;
- Lorsque la pression du gaz tend vers la pression de vapeur saturante  $P_0$ , le gaz se condense à la surface du solide et le taux de recouvrement  $\theta$ , c'est à dire la fraction de solide recouverte d'adsorbat tend vers 1. Le taux de recouvrement est défini comme suit:

$$\theta = \frac{N}{N_m} \quad (\text{I-13})$$

où  $N_m$ , appelé capacité monocouche, correspond au nombre de molécules adsorbables nécessaire pour recouvrir la surface du solide d'une couche monomoléculaire,  $N$  est le nombre de molécules adsorbées à la pression relative d'équilibre  $P/P_0$ .

- Dans les couches supérieures, l'interaction solide/gaz est peu à peu remplacée par une interaction gaz/gaz et l'énergie d'adsorption tend progressivement vers l'énergie de liquéfaction de l'adsorbat  $E_l$ . Pour simplifier, les auteurs supposent  $E_i = E_l$ , pour  $i > 1$ .
- Chaque couche  $i$  est en équilibre avec ses voisines (Figure I-14).

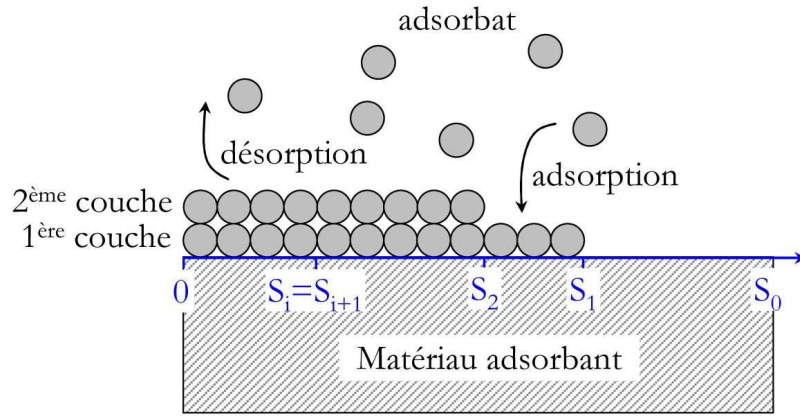


Figure I-14: Représentation de l'interface adsorbant/adsorbat dans le modèle B.E.T. Un équilibre dynamique existe entre la couche  $i$ , occupant une surface  $S_i$ , et ses voisines.

Les équilibres d'adsorption/désorption entre les couches successives peuvent s'écrire :

$$a_i \cdot S_{i-1} \cdot P = b_i \cdot S_i \cdot e^{-\frac{E_i}{RT}} \quad (I-14)$$

avec  $S_i$  l'aire qui est recouverte par des molécules adsorbées de la couche  $i$ ,  $a_i$  et  $b_i$  sont des constantes,  $T$  la température de l'adsorption,  $P$  la pression partielle de l'adsorbat,  $E_i$  l'énergie d'adsorption et  $R$  la constante des gaz parfaits.

Le terme de gauche représente le flux de molécules qui s'adsorbent dans la couche  $i$  ; il est proportionnel à la pression partielle de l'adsorbat et au nombre de sites disponibles, donc à la surface de la couche inférieure  $i-1$ . Le terme de droite, correspondant au flux de molécules qui se désorbent de la couche  $i$ , est proportionnel à la surface de cette couche et dépend du rapport entre l'énergie d'adsorption  $E_i$  et l'énergie d'agitation thermique ( $RT$ ) ;  $a_i$  et  $b_i$  sont des constantes.

Après un traitement mathématique, on obtient la forme définitive de l'équation de l'isotherme d'adsorption suivant le modèle B.E.T. :

$$\theta = \frac{N}{N_m} = \frac{C \frac{P}{P_0}}{\left(1 - \frac{P}{P_0}\right) \left(1 - \frac{P}{P_0} + C \frac{P}{P_0}\right)} \quad (I-15)$$

$C$  est une constante caractéristique du système gaz-solide étudié (la constante B.E.T) définie comme suit :

$$C \approx e^{\left(\frac{\Delta Q}{RT}\right)} \quad (I-16)$$

où  $\Delta Q = Q_{\text{ads}} - Q_L$  est la chaleur nette d'adsorption ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). La valeur de  $C$  différencie notamment les isothermes de type II ( $C > 2$ ) et III ( $C < 2$ ) pour les solides macroporeux.

L'équation (I-15) peut s'exprimer selon l'égalité suivante :

$$\frac{1}{N \cdot \left( \frac{P_0}{P} - 1 \right)} = \frac{1}{C \cdot N_m} + \frac{(C-1)}{C \cdot N_m} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (\text{I-17})$$

Cependant, cette équation présente des limites. En effet, elle n'est valable que pour des pressions relatives  $P/P_0$  comprises entre 0,05 et 0,35. En traçant  $\frac{1}{N \cdot \left( \frac{P_0}{P} - 1 \right)}$  en fonction de

$P/P_0$ , on obtient une droite de type  $y = a \cdot x + b$ , avec  $a = (C-1)/C \cdot N_m$  et  $b = 1/C \cdot N_m$ . On peut alors déterminer, à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de cette droite, les paramètres  $N_m$  et  $C$ . Connaissant  $N_m$ , on peut alors déterminer la surface spécifique  $S_{\text{BET}}$  par la relation suivante :

$$S_{\text{BET}} = \frac{N_m \cdot N_A \cdot \sigma}{m} \quad (\text{I-18})$$

où  $\sigma$  est la surface occupée par une molécule adsorbée sur le solide recouvert d'une couche monomoléculaire ( $\sigma = 0,162 \text{ nm}^2$  pour le diazote adsorbé à 77,4 K),  $N_A$  est le nombre d'Avogadro ( $6,025 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ) et  $m$  est la masse de l'adsorbant.

#### **I.4.1.3. Détermination de la distribution de taille des mésopores**

La méthode la plus utilisée pour estimer la distribution de taille des mésopores est la méthode de Barrett, Joyner et Halenda (souvent appelée méthode B.J.H.) [47]. Celle-ci est basée sur l'équation de Kelvin qui relie le rayon de pores  $r_p$  d'un solide et la pression  $P$ . Pour un gaz et un solide connus, la relation est la suivante :

$$r_p = t - \frac{0,415}{\log \frac{P}{P_0}} \quad (\text{I-19})$$

où  $t$  est l'épaisseur de la couche adsorbée. De plus, l'isotherme  $V = f(P)$  associée à chaque valeur de pression  $P$  un volume  $V$  de vapeur adsorbé par le solide. Il est alors possible d'écrire une relation entre le volume adsorbé à la pression  $P$  et le rayon des pores  $r_p$  résultant de l'équation (I-19). Cette relation, notée ici  $V = f(r_p)$ , donne le volume de gaz qui est nécessaire afin de remplir, après condensation, tous les pores du solide ayant au plus un rayon

égal à  $r_p$ . En dérivant cette fonction  $V = f(r_p)$ , on a alors accès à la répartition du volume poreux en fonction du rayon des pores. Cependant, afin de calculer le rayon des pores  $r_p$  correspondant à la pression  $P$  en utilisant l'éq. (I-19), il faut préalablement poser deux conditions :

- les pores doivent être de forme cylindrique et ouverts aux deux extrémités.
- les mesures de pressions relatives  $P_0 / P$  doivent être prises sur l'isotherme de désorption.

#### **I.4.1.4. Dispositif de mesure**

Dans notre étude, la détermination de la surface spécifique et la caractérisation des pores en volume et en diamètre, ont été effectuées à partir des isothermes d'adsorption-désorption d'azote à l'aide d'un analyseur d'adsorption de gaz Autosorb 1 (Quantachrome). Avant de procéder aux mesures, l'eau des échantillons est éliminée par dégazage sous vide (pression inférieure à  $10^{-6}$  Torr) à  $150^\circ\text{C}$  pendant 24 heures. L'équipement Autosorb permet de mesurer, avec de l'azote, des surfaces aussi faibles que  $0,01 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  à condition d'utiliser une masse suffisante d'adsorbant. Dans le cas où les surfaces spécifiques à mesurer sont très faibles ( $< 0,01 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ), on est amené à diminuer l'erreur commise sur l'évaluation de la quantité adsorbée, en utilisant du krypton adsorbé à  $-196^\circ\text{C}$  (température de l'azote liquide).

### **I.4.2. Analyse structurale et morphologique**

#### **I.4.2.1. Diffraction de rayons X**

La diffraction des rayons-X permet d'identifier des phases cristallines de matériaux ainsi que de suivre l'évolution de leurs phases selon certaines conditions expérimentales telles que la température de recuit, la pression, la composition etc. Cette méthode ne constitue pas une analyse chimique, car les phases amorphes ne peuvent pas être déterminées. Par contre, elle permet d'établir les modifications cristallines (polymorphes) des phases présentes et de les quantifier.

L'identification des phases cristallines par diffraction des rayons-X est rendue possible grâce aux périodicités de l'arrangement atomique (structure) des cristaux qui sont uniques d'une phase à l'autre. Ces périodicités sont dues à un empilement de plans identiques dans un cristal et sont décrites par des longueurs correspondant aux distances entre les plans d'empilement, appelés plans réticulaires. Cette distance entre les plans réticulaires est nommée distance réticulaire  $d_{hkl}$ , où les indices  $hkl$  désignent la direction considérée dans le

cristal. Nous observons des pics de diffraction lorsque l'angle  $\theta$  formé par le faisceau incident et un plan cristallographique satisfait la loi de Bragg :  $2d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda$  (Figure I- 15), où  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X et n est l'ordre de diffraction

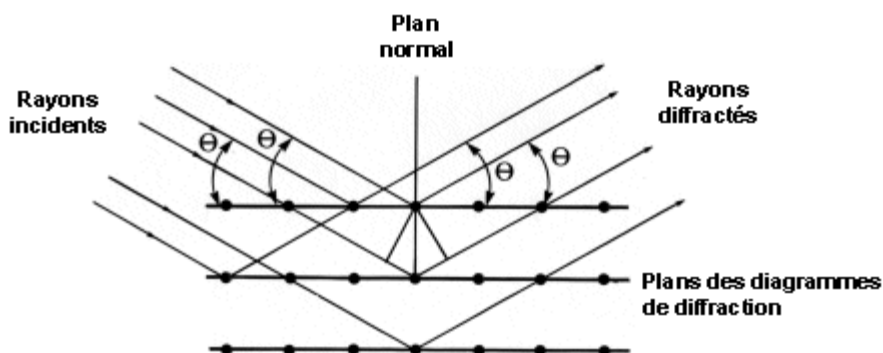


Figure I- 15 : Principe de diffraction de rayons X.

L'identification des phases présentes dans un échantillon se fait par comparaison de son diffractogramme (positions et intensités des raies diffractées) avec des diffractogrammes de phases connues.

Afin de pouvoir comparer les diffractogrammes obtenus à partir de différentes radiations ( $\lambda$ ) on utilise, au lieu des angles  $2\theta_{hkl}$ , les valeurs  $d_{hkl}$ , qui sont une propriété caractéristique du cristal.

La procédure d'identification des phases se présente donc comme suit :

- D'abord, mesurer des angles  $\theta_{hkl}$  sous lesquels des intensités diffractées sont observées.
- Puis, calculer les valeurs de  $d_{hkl}$  correspondantes selon la loi de Bragg et comparer les valeurs de  $d_{hkl}$  obtenues avec celles de substances connues
- Enfin, comparer les intensités relatives des pics dans les diffractogrammes donnés avec ceux de substances connues.

Un diffractomètre D8 Advance (Bruker AXS) équipé d'une chambre Anton Paar HTK1200N (Voir la Figure I-16) permettant des mesures de l'ambiante à 1200°C a été utilisé pour réaliser des mesures à haute température. Un détecteur linéaire de type Vantec permet des temps d'acquisition très courts.

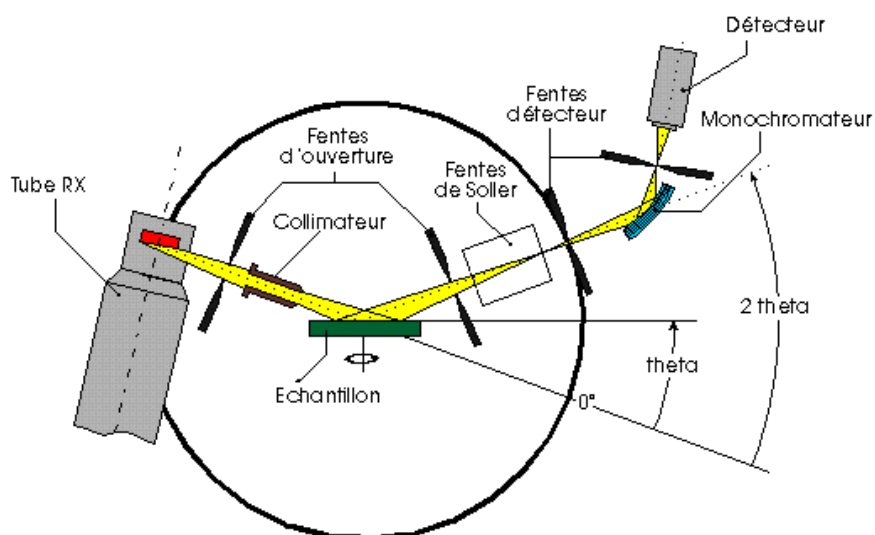


Figure I-16: Schéma de principe d'un diffractomètre avec un goniomètre  $\theta$ - $\theta$ .

Les mesures ont été réalisées par Pascal Roussel, à l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (Université de Lille 1).

#### 1.4.2.2. Etat de surface de films minces : Microscopie à Force Atomique (AFM)

Le principe de fonctionnement de cette microscopie est basé sur la détection des forces interatomiques (Van der Waals, capillaires, électrostatiques,...) s'exerçant entre une pointe associée à un levier (de constante de raideur fixe) et la surface d'un échantillon.

L'échantillon peut être déplacé dans les trois dimensions par rapport à la pointe fixe à l'aide de tubes piézoélectriques (PZT cylindriques creux). L'obtention d'images topographiques (le relief) de la surface peut se faire en maintenant la force d'interaction pointe-échantillon constante au cours du balayage de la zone étudiée. Une boucle d'asservissement permet d'ajuster la position de l'échantillon par rapport à la pointe. Dans la plupart des cas, la détection de la déflexion est optique. Elle se fait au moyen d'un faisceau laser dirigé vers l'extrémité du levier et réfléchi vers un système de photodiode à 2 ou 4 cadrans. La différence d'éclairement entre ces cadrans est proportionnelle à la déflexion angulaire du levier au point d'impact du laser.

Le signal récupéré par la photodiode est comparé à un signal de consigne et un signal d'erreur est généré. Celui-ci est envoyé au tube piézoélectrique et a pour effet de provoquer des déplacements verticaux de l'échantillon. Ce sont ces déplacements verticaux qui sont enregistrés et utilisés pour la création d'une image qui reflète le relief de la surface. Le signal de consigne est lié soit à la déflexion du levier (mode contact) soit à l'amplitude d'oscillation

de ce même levier (mode contact intermittent). Le schéma de la Figure I-17 représente le principe de fonctionnement d'un microscope à force atomique.

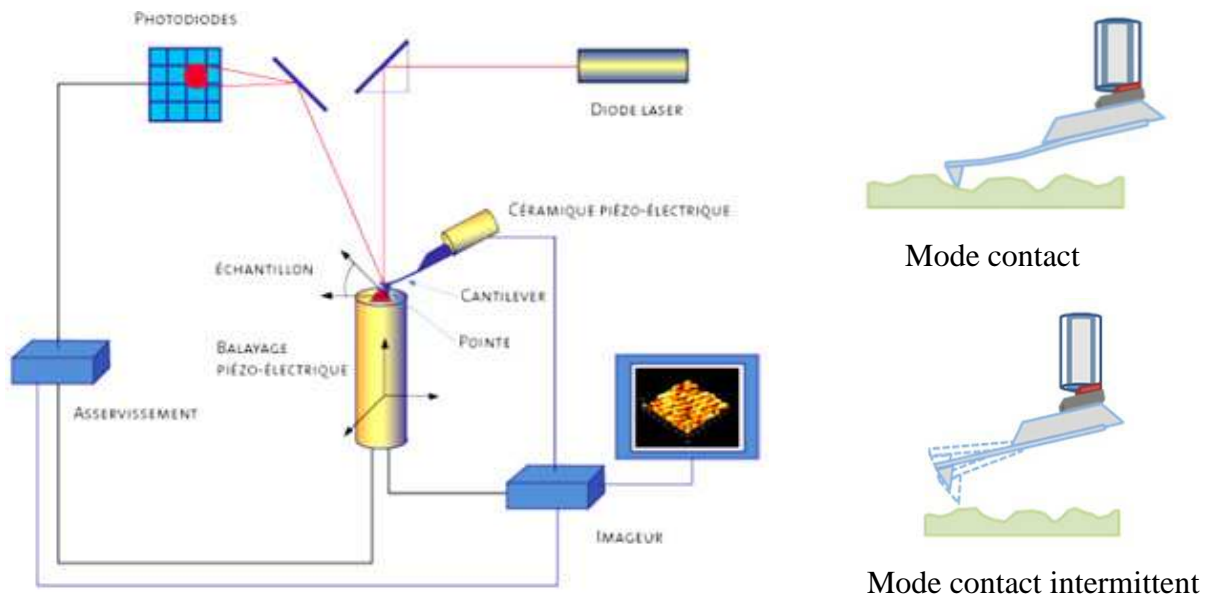


Figure I-17 : Schéma de principe de fonctionnement d'un microscope à force atomique, en mode contact et en mode contact intermittent [48].

La mesure des états de surface des films par AFM a été réalisée par Bruno Nunes à l'Instituto Superior Técnico (IST) de l'Universidade de Lisboa au Portugal avec le dispositif AFM Veeco DI CP-II en utilisant une pointe en silicium.

#### I.4.2.3. Morphologie de nanoparticules : Microscopie électronique en transmission (MET)

L'observation à l'échelle nanométrique de matériaux nécessite l'utilisation d'un Microscopie Electronique en Transmission (MET, Philips CM30 ou FEI Tecnai G2 20) dont un schéma est présenté sur la Figure I-18. Son principe fonctionnel est proche d'un projecteur à diapositives mais le faisceau lumineux est remplacé dans ce cas par un faisceau d'électrons, obtenu par chauffage d'un filament de tungstène ou à partir d'un cristal d'hexaborure de lanthane. Les électrons produits sont alors accélérés par l'application d'une forte tension (200 ou 300 kV dans notre cas) au niveau du canon. A l'aide de lentilles magnétiques, un faisceau parallèle est créé. Celui-ci traverse alors l'échantillon, qui suivant son épaisseur, sa densité ou sa nature chimique, absorbe plus ou moins les électrons.

De plus, pour les échantillons cristallins, les électrons arrivant en condition de Bragg seront diffractés de la même manière que les rayons X. Les lentilles magnétiques, constituées



d'une bobine et d'un noyau de fer, focalisent le faisceau sur un écran fluorescent pour former l'image. Selon qu'on sélectionnera le faisceau transmis ou diffracté, on formera respectivement une image dite en champ clair ou en champ sombre. La variation de la distance focale permet de faire varier le grandissement (jusqu'à 1 000 000 sur certains appareils) et la mise au point.

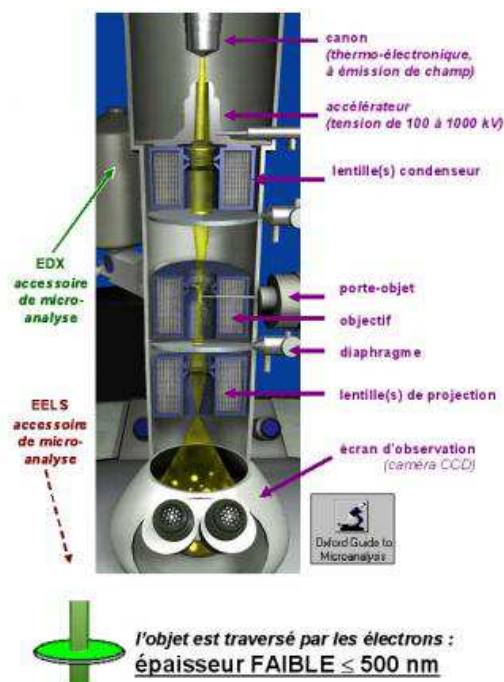


Figure I-18 : Schéma représentant un MET.

Les électrons peuvent, lorsqu'ils traversent l'échantillon, céder une partie de leur énergie à un atome et l'ioniser. La désexcitation se fait par des sauts électroniques de façon à ce que l'atome retrouve sa configuration stable. L'atome restitue alors l'énergie acquise sous forme de photons X quand un électron retombe sur son orbitale initiale. Ces photons X ont des énergies caractéristiques de l'atome ionisé. On pourra ainsi mesurer les énergies des photons X réémis par l'échantillon pour déterminer la composition chimique de l'échantillon (microanalyse). Le microscope est alors équipé d'un dispositif de microanalyse par spectrométrie en énergie (Energie Dispersive Spectromètre, EDS). Cette sonde permet d'identifier les composés présents dans la zone étudiée.

#### 1.4.2.4. Spectroscopie de diffusion Raman

Dans le domaine des sciences des matériaux, la spectroscopie de diffusion Raman est utilisée pour la caractérisation de phases cristallisées ou amorphes (verres, catalyseurs, semi-conducteurs, composés inorganiques et organométalliques, minéraux, polymères...), et pour l'étude des transitions de phase sous contraintes (pression, température). Par ailleurs, on peut

évaluer la taille des cristallites à partir de la position du pic observé à basse fréquence dans le spectre Raman. Enfin, la spectroscopie Raman permet d'étudier des échantillons sous diverses formes sans préparation préalable.

Dans le cadre de notre étude, nous avons utilisé un spectromètre Raman T64000 (Jobin-Yvon) à trois réseaux de diffraction disposés en configuration soustractive. Dans cette option, les deux premiers réseaux constituent le pré-monochromateur qui sert à éliminer au maximum la diffusion Rayleigh, permettant l'analyse aux très faibles fréquences (de l'ordre de  $5 \text{ cm}^{-1}$ ). Le système multicanal est équipé d'une détection CCD (Charged-Coupled Device) refroidie par l'azote liquide. La configuration macroscopique a été utilisée pour les gels massifs et la configuration guidée pour les films minces dans la plupart des cas. Les longueurs d'onde d'excitation choisies étaient 488nm et 514.5 nm, délivrées par un laser à  $\text{Ar}^+$ .

#### **1.4.2.4.1. Principe de la spectroscopie de diffusion Raman**

La Figure I-19 présente le schéma de principe de la diffusion Raman. La spectroscopie de diffusion Raman est basée sur l'effet Raman, qui est un phénomène de diffusion inélastique de la lumière. Lorsqu'une entité structurale liquide ou solide est irradiée par une onde électromagnétique de fréquence  $\nu_0$ , une partie de la lumière est absorbée et une partie est diffusée soit avec la même fréquence, (c'est la diffusion élastique ou Rayleigh), soit avec une fréquence différente  $\nu_{\text{diff}}$ , (c'est la diffusion Raman) (Figure I-19). Si  $\nu_{\text{diff}} < \nu_0$ , on parle alors de la diffusion Raman Stokes ; si  $\nu_{\text{diff}} > \nu_0$ , c'est la diffusion Raman anti-Stokes d'intensité généralement plus faible.

Comme la spectroscopie d'absorption infrarouge (IR), la spectroscopie de diffusion Raman met en jeu des états d'énergies vibrationnels et rotationnels d'une molécule ou d'une entité. Elle donne des renseignements sur la structure des composés : nature et environnement des atomes, distances interatomiques, symétries, constantes de force et structures cristallines. Un spectre Raman est donc l'empreinte vibrationnelle et rotationnelle du composé analysé au niveau moléculaire et/ou cristallin. Il se présente comme un ensemble de bandes d'intensités variables dont les positions correspondent aux fréquences de vibrations existantes dans la molécule ou le composé et dont l'observation est permise par les règles de sélection déterminées par la symétrie moléculaire.

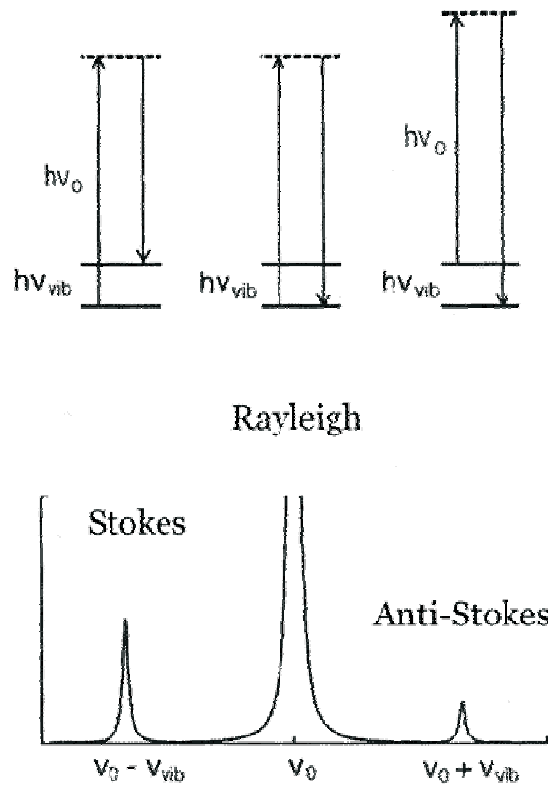


Figure I-19: Schéma de principe de la diffusion Raman.

#### 1.4.2.4.2. Spectroscopie de diffusion Raman en configuration guidée

Le couplage de la lumière dans la couche présente un intérêt fondamental, non seulement pour l'utilisation pratique des guides, mais également pour la détermination de leurs propriétés structurales. C'est que l'on peut étudier les couches très minces – chose impossible par d'autres techniques où on aurait que le spectre du support. Les dispositifs conventionnels d'étude des couches minces par spectroscopie Raman sont extrêmement sensibles aux perturbations occasionnées par le substrat [49] lorsque les couches étudiées ont une épaisseur inférieure au micromètre, ce qui est le cas de la plupart des couches minces inorganiques élaborées par procédé sol-gel. La spectroscopie Raman en configuration guidée (Waveguide Raman Spectroscopy: WRS) présente donc l'énorme avantage de s'affranchir de la diffusion du support. Elle est particulièrement bien adaptée à l'étude des couches ultraminces (de l'ordre de 50 nm), dès lors que la couche à étudier possède des propriétés guidantes à la longueur d'onde d'excitation. Proposée par Levy et al. [50], cette technique a été appliquée pour la première fois dans l'étude de couches minces organiques ou de films déposés par la méthode de Langmuir-Blodgett [51]. Pour coupler la lumière à l'intérieur d'un film, il existe plusieurs techniques présentées dans la partie I.3.3.

La Figure I-20 présente un guide d'onde dans lequel la lumière a été injectée à l'aide d'un prisme pour une mesure en spectroscopie de diffusion Raman.



*Figure I-20: Guide d'onde pour une mesure en spectroscopie de diffusion Raman en configuration guidée.*

#### **I.4.2.5. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)**

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau à analyser. Via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, la spectroscopie IRTF permet d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule ou de la liaison, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. Le domaine infrarouge entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  ( $2,5 - 25\ \mu\text{m}$ ) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une bande d'absorption dans le spectre, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une symétrie donnée, on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge ou en Raman grâce à la Théorie des Groupes. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes, de la constante de force entre elles et des masses des atomes.

Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier et de caractériser les composantes du matériau.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge, mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités transmises ou réfléchies. La Figure I-21 donne le schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.

Le faisceau infrarouge provenant de la source A est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler la lumière à chaque longueur d'onde du faisceau. Dans l'interféromètre en effet, le faisceau lumineux arrive sur la lame séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice pour être dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé réfléchi par les deux miroirs revient à la séparatrice et ensuite passe à l'échantillon, où il est plus ou moins absorbé. Le faisceau transmis arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique.

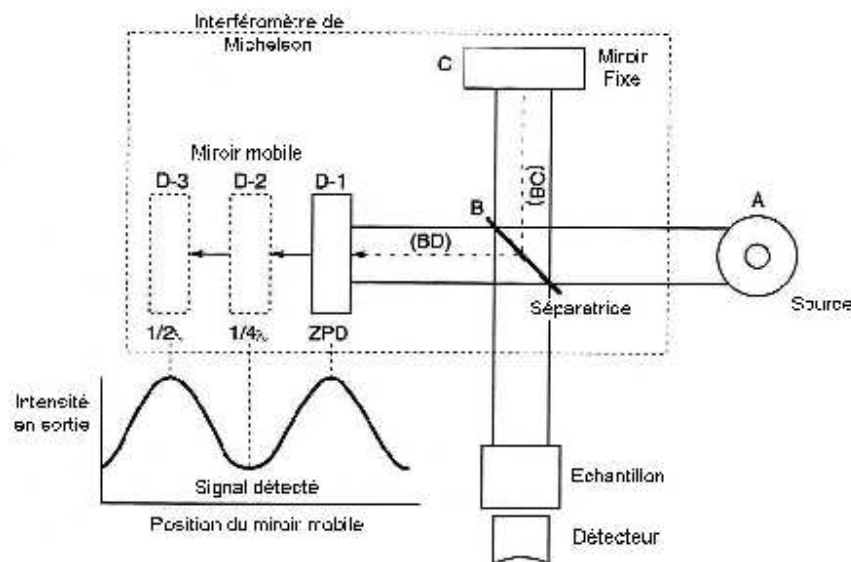


Figure I-21: Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.

Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme, c'est-à-dire comme une intensité représentée en fonction de la position du miroir mobile. L'interférogramme, qui comporte toutes les fréquences du faisceau, est ensuite converti en un spectre infrarouge par

transformée de Fourier. Un interférogramme typique d'une source continue lors d'un déplacement du miroir de  $-\sigma/2$  à  $+\sigma/2$  est présenté sur la Figure I-22.

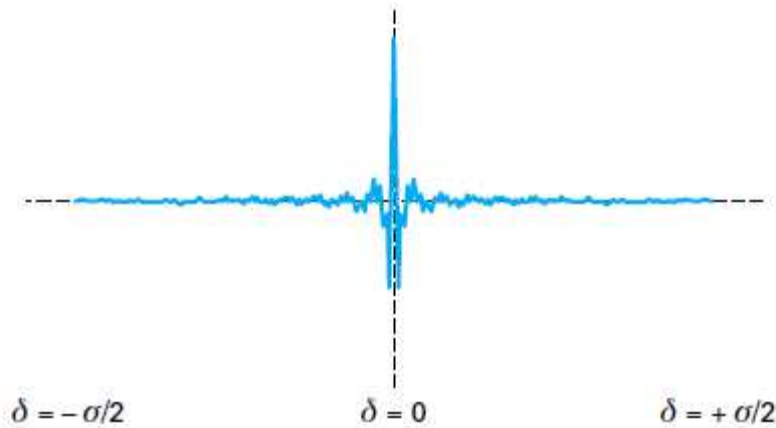


Figure I-22: Interférogramme en sortie du détecteur.

Dans ce travail, un spectromètre Thermo Nicolet Avatar 360, avec une résolution spectrale de  $0,5 \text{ cm}^{-1}$ , a été utilisé.

#### **1.4.2.6. Spectroscopie des lignes noires (ou M-lines)**

Les mesures de l'indice de réfraction et de l'épaisseur d'un film mince par cette technique sont basées sur la propagation guidée du rayonnement dans le plan du film.

Le principe de cette technique consiste à injecter un faisceau laser dans la couche à étudier par l'intermédiaire d'un prisme isocèle. Le faisceau converge vers la base du prisme, si bien qu'il existe un ou plusieurs rayons lumineux qui correspondent à un angle de synchronisme (mode guidé). La méthode consiste à mesurer les angles d'incidence  $\alpha$  sur la face d'entrée du prisme, pour lesquels il y a synchronisme. La réflexion sur la face du prisme en contact avec le guide est incomplète puisqu'il manque la partie du rayonnement qui s'est propagée dans le film. On observe alors une ou plusieurs lignes noires sur l'écran de projection ou des variations d'intensité sur un détecteur placé en sortie du prisme. La Figure I-23 présente un schéma du spectromètre Metricon 2010 utilisé à l'IEMN. D'autres mesures ont été obtenues avec un dispositif « fait-maison » à Telecom Lille 1.

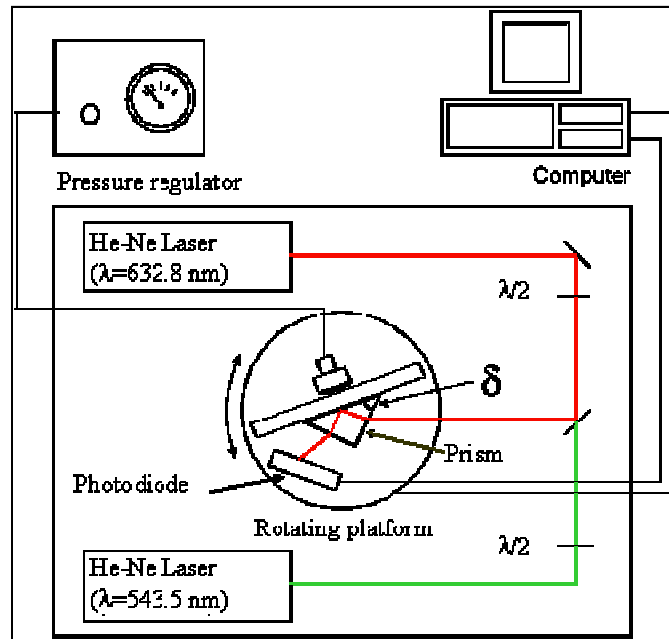


Figure I-23: Dispositif expérimental pour les mesures M-lines.

En déterminant expérimentalement l'angle  $\alpha$  pour au moins deux modes, il est possible de trouver les valeurs de l'indice et de l'épaisseur du guide. En effet, si plusieurs modes optiques de même polarisation se propagent dans le film, deux valeurs particulières d'indices effectifs ou de  $\theta$  se déduisent aisément des mesures de  $\alpha$  par la relation (Voir la Figure I-24):

$$n_g \cdot \sin \theta = \sin \alpha \cdot \cos \varepsilon + \sin \varepsilon \sqrt{n_p^2 - \sin^2 \alpha} \quad (I-20)$$

Il est dès lors possible de déterminer simultanément les deux paramètres inconnus  $e$  et  $n_g$  par résolution des équations de dispersion (I- 9).

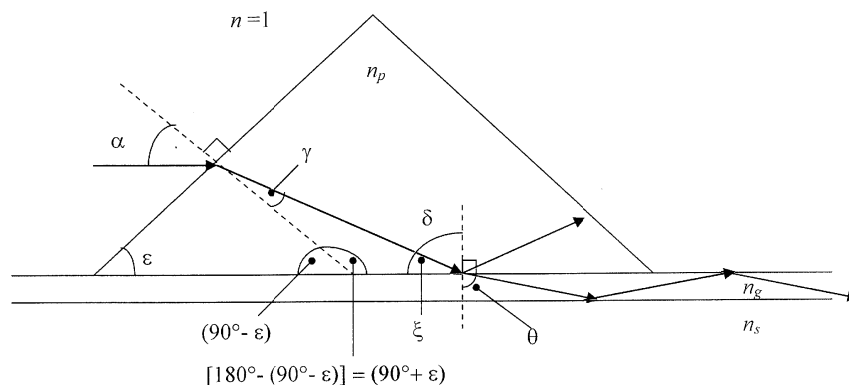


Figure I-24 : Couplage par prisme: relations entre les angles de propagation dans l'air, le prisme et le film.

### I.4.2.7. Spectroscopie de photoluminescence

#### I.4.2.7.1. En régime continu : Spectre d'émission

La spectroscopie de photoluminescence est une méthode d'étude de la structure électronique des matériaux, non destructive et ne nécessitant pas de contacts électriques. La spectroscopie d'émission est basée sur le principe de l'émission spontanée. On excite un matériau avec un laser émettant une radiation dont l'énergie soit égale à celle d'une transition d'absorption dans le cas d'un ion de terre rare par exemple, soit supérieure à l'énergie de la bande interdite (gap) dans le cas de l'étude d'un semi-conducteur. Les électrons situés dans les niveaux excités vont alors se désexciter en émettant de la lumière dont l'énergie correspond à la transition optique relative aux niveaux électroniques impliqués.

La Figure I-25 présente le dispositif utilisé : l'échantillon est excité par un faisceau provenant d'un laser à argon ionisé. La lentille cylindrique ( $L_1$ ) permet de focaliser ce faisceau sur l'échantillon. La luminescence est alors collectée à  $90^\circ$  par le spectromètre U1000 composé d'un double monochromateur et d'un photomultiplicateur. Moyennant quelques précautions concernant les conditions d'acquisition, la forme et la position de l'échantillon, ce système permet de réaliser des mesures quantitatives et comparatives entre deux matériaux.

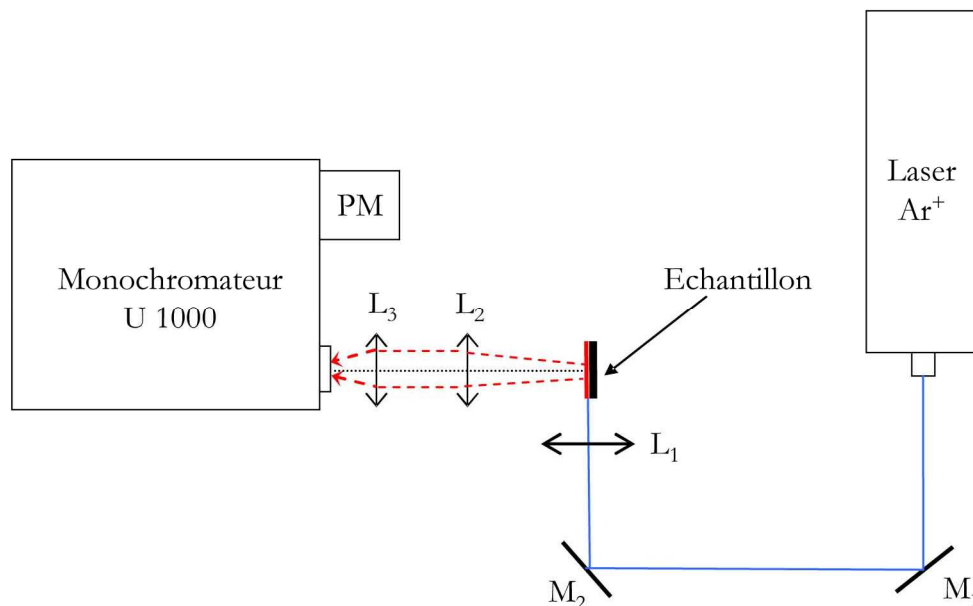


Figure I-25: Dispositif expérimental de spectroscopie d'émission (photoluminescence) à température ambiante:  $M_1$  et  $M_2$  sont des miroirs,  $L_1$ ,  $L_2$ ,  $L_3$  sont des lentilles convergentes et  $PM$  est un photomultiplicateur.



Les spectres d'émission infrarouge ont été collectés par un spectromètre micro-macro iHR320 (Horiba Jobin-Yvon) composé d'un monochromateur et d'un détecteur InGaAs refroidis par effet Peltier.

Selon la forme des échantillons et la longueur d'onde d'excitation, il est possible de travailler en configuration guidée ou en configuration macroscopique simple. Ces mesures ont été réalisées à température ambiante.

#### **1.4.2.7.2. En régime d'impulsions : durée de vie**

L'utilisation d'un laser impulsionnel et de détecteurs rapides permet d'envisager la mesure de la constante du déclin de luminescence. Cette mesure consiste à exciter le matériau par une brève impulsion laser (du femtoseconde à la nanoseconde) à la longueur d'onde choisie, puis à observer la décroissance de l'intensité de sa luminescence en fonction du temps. Si cette décroissance possède une forme exponentielle, un simple ajustement du déclin avec une fonction du type :  $I_0.e^{-t/\tau}$  permet de déterminer la durée de vie expérimentale  $\tau$ .

Dans ce travail, un hacheur optique a été placé dans le trajet du faisceau laser Ar<sup>+</sup>. Sa fréquence a été ajustée afin de pouvoir mesurer la décroissance entière dans la fenêtre de blocage du laser. Par exemple, pour une décroissance d'environ 10 ms, on a besoin au moins de 40-50 ms de signal détecté, ce qui correspond à la fréquence de hacheur 20-25 Hz. La luminescence est collectée par le spectromètre composé d'un monochromateur Jobin-Yvon et d'un photomultiplicateur Hamamatsu H9170-45/-75 NIR. La décroissance est mesurée en utilisant un oscilloscope numérique Tektronix TDS 350.

Les mesures ont été réalisées par Davor Ristic, à l'Istituto di Fotonica e Nanotecnologie à Trento, en Italie.

## **I.5. BIBLIOGRAPHIE**

- [1] **C.J. Brinker, G. W. Scherer**, *Sol-gel Science : The Physics and Chemistry of sol-gel processing*, Academic press ed. **1990**, San Diego.
- [2] **P. Audebert, F. Miomandre**, *Procédé sol-gel de polymérisation*, Cachan, **2005**.
- [3] **E. Brinley, S. Seal, R. Folks, E. Braunstein, L. Kramer**, *High efficiency SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> hybrid sol-gel antireflective coating for infrared applications*, J. Vac. Sci. Technol., **2006**, 24(4) : p. 1141-1146.
- [4] **A. Beganskiene, S. Sakirzanovas, I. Kazadojev, A. Melninkaitis, V. Sirutkaitis, A. Kareiva**, *Sol-gel derived antireflective coating with controlled thickness and reflective index*, Mater. Sci. Poland, **2007**, 25(3):p. 817-824.
- [5] **L. C. Klein**, *Sol-Gel Optics: Processing and Applications*, Springer Verlag, **1994**.
- [6] [http://www.corning.com/lifesciences/us\\_canada/en/technical\\_resources/product\\_guid/shp/pyro.aspx](http://www.corning.com/lifesciences/us_canada/en/technical_resources/product_guid/shp/pyro.aspx).
- [7] **J. Qui, A. Makishima**, *Rare-earth containing nanocrystal precipitation and up-conversion luminescence in oxyfluoride glasses*, J. Nanosci. Nanotech. **2005**, 5(9) : p. 1541-5.
- [8] **M. Nogami, A. Ohno**, *Laser precipitation of SnO<sub>2</sub> nanocrystals in glass and energy transferred-fluorescence of Eu<sup>3+</sup> ions*, J. Non-Cryst. Solids **2003**, 330 : p. 264-267.
- [9] **F. Goutaland, M. Mortier, B. Capoen, S. Turrell, M. Bouazaoui, A. Boukenter, Y. Ouerdane**, *UV-assisted crystallisation of tellurite and germanate-based glasses*, Opt. Mater. **2006**, 28 : p. 1276-1279.
- [10] **S. González-Pérez, I. R. Martín, D. Jaque, P. Haro-González, N. Capuj**, *Control of the local devitrification on oxyfluoride glass doped with Er<sup>3+</sup> ions under diode laser irradiation*, J. Appl. Phys., **2010**, 108:p. 101103-5.
- [11] **L.L. Martín, P. Haro-González, I.R. Martín, D. Puerto, J. Solís, J.M. Cáceres, N.E. Capuj**, *Local devitrification of Dy<sup>3+</sup> doped Ba<sub>2</sub>TiSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub> glass by laser irradiation*, Opt. Mater., 2010, 33:p. 186-190.
- [12] **S. Ruschin, K. Sugioka, G. Yarom, T. Akane and K. Midorikawa**, *Modification of refractive index in Ag/Na ion-exchanged glasses by vacuum-ultraviolet pulse laser irradiation*, Appl. Phys. Lett., **2001**, 78(13):p. 1844-1846.
- [13] **A. Biswas, G.S. Maciel, C. S. Friend, P. N. Prasad**, *Upconversion properties of a transparent Er<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> co-doped LaF<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glass-ceramics prepared by sol-gel method*, J. Non-Cryst. Solids, **2003**, 316 : p. 393-397.

- [14] **V. D. Rodriguez, D. Del Castillo, A. C. Yanes, J. Méndez-Ramos, M. Torres, J. Peraza**, *Luminescence of Er<sup>3+</sup>-doped nanostructured SiO<sub>2</sub>-LaF<sub>3</sub> glass-ceramics prepared by the sol-gel method*, *Opt. Mat.*, **2007**, 29 : p. 1557-1561.
- [15] **V. Gueu, H. You, T. Hayakawa, M. Nogami**, *Eu<sup>3+</sup>-fluorescence properties in nano-crystallized SnO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> glass-ceramics*, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **2007**, 41 : p. 231-236.
- [16] **S. Fujihara, C. Mochizuki, T. Kimura**, *Formation of LaF<sub>3</sub> microcrystals in sol-gel silica*, *J. Non-Cryst. Solids*, **1999**, 244 : p. 267-274.
- [17] **J.W. Nicholson**, *Chemistry of Glass-ionomer Cements: A Review*, *Biomaterials*, **1998**, 19 :p. 485-494.
- [18] **G. Laudisio, M. Catauro, A. Costantini, F. Branda**, *Sol-gel preparation and crystallisation of 2.5CaO-2SiO<sub>2</sub> glassy powders*, *Thermochimica Acta* **1998**, 322 :p. 17-23.
- [19] **S. Fujihara, S. Koji, T. Kimura**, *Structure and optical properties of (Gd,Eu)F<sub>3</sub>-nanocrystallized sol-gel silica films*, *J. Mater. Chem.*, **2004**, 14 : p. 1331-1335.
- [20] **S. N. B. Bhaktha, F. Béclin, M. Bouazaoui, B. Capoen, A. Chiasera, M. Ferrari, C. Kinowski, G. C. Righini, O. Robbe, S. Turrell**, *Enhanced fluorescence from Eu<sup>3+</sup> in low-loss silica glass-ceramic waveguides with high SnO<sub>2</sub> content*, *App. Phys. Lett.*, **2008**, 93: p. 211904-3.
- [21] **B. Henderson, G. F. Imbusch**, *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, **1989**, Clarendon Press-Oxford.
- [22] **E. Bernardo, G. Scarinci, S. Hreglich**, *Development and mechanical characterization of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> platelet-reinforced glass matrix composites obtained from glasses coming from dismantled cathode ray tubes*, *J. Euro. Ceram. Soc.*, **2005**, 25 : p. 1541-1550.
- [23] **J. Zarzycki**, *Les verres et l'état vitreux*, **1982**, Ed. Masson – Paris.
- [24] **W. Höland, V. Rheinberger, M. Schweiger**, *Nucleation and crystallization phenomena in glass-ceramic*, *Adv. Eng. Mater.*, **2001**, 3(10): p. 768-774.
- [25] **G. H. Beall, L. R. Pinckney**, *Nanophase glass-ceramics*, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1999**, 82(1): p. 5-16.
- [26] **Thèse de P. Loiseau**, *Contribution à l'étude de vitrocéramiques à base de zirconolite (CaZrTi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) destinées au confinement de radionucléides à vie longue*, **2001**, Université Paris VI.
- [27] **M. J. Weber**, *Handbook of optical Materials*, CRC Press, **2003**.
- [28] **G. H. Beall**, *Design and Properties of Glass-Ceramics*, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, **1992**, 22: p. 91-119.

- [29] **F. A. Hummel**, *Thermal expansion properties of some synthetic lithia minerals*, J. Am. Ceram. Soc., **1951**, 34 (8) :p. 235-239.
- [30] **E. J. Smoke**, *Ceramic compositions having negative linear thermal expansion*, J. Am. Ceram. Soc., **1951**, 34 :p. 87-90.
- [31] **S. Hendy**, *Light scattering in transparent glass ceramics*, Appl. Phys. Lett., **2002**, 81(7): p. 1171-4.
- [32] **Y Wang, J. Ohwaki**, *New transparent vitroceraamics codoped with  $Er^{3+}$  and  $Yb^{3+}$  for efficient frequency upconversion*, Appl. Phys. Lett., **1993**, 63(24) : p. 32686.
- [33] **J. Mendez-Ramos, V. Lavin, I. R. Martin, U. R. Rodriguez-Mendoza, J. A. Gonzalez-Almeida, V. D. Rodriguez, A. D. Lozano-Gorrin, P. Nunez**, *Optical properties of  $Er^{3+}$  ions in transparent glass ceramics*, J. Alloys Comp. **2001**, 323-324 : p. 753-758.
- [34] **D. Deng, S. Xu, S. Zhao, C. Li, H. Wang, H. Ju**, *Enhancement of upconversion luminescence in  $Tm^{3+}/Er^{3+}/Yb^{3+}$ -codoped glass ceramic containing  $LiYF_4$  nanocrystals*, J. Lumin., **2009**, 129(11) :p. 1266-1270.
- [35] **H. Guo, F. Li, J. Li, H. Zhang**, *Luminescent Properties of Eu-Doped Transparent Glass–Ceramics Containing  $YPO_4$  Nanocrystals*, J. Am. Ceram. Soc., **2011**, 94(6):p. 1651-1653.
- [36] **V. N. Sigaev, P. Pernice, A. Aronne, O. V. Akimova, S. Y. Stefanovich, A. Scaglione**,  *$KTiOPO_4$  precipitation from potassium titanium phosphate glasses, producing second harmonic generation*, J. Non Cryst. Solids **2001**, 292(1-3) : p. 59-69.
- [37] **A. M. Malyarevich, I. A. Denisov, Y. V. Volk, K. V. Yumashev, O. S. Dymshits, A. A. Zhilin**, *Nanosized glass-ceramics doped with transition metal ions: nonlinear spectroscopy and possible laser applications*, J. Alloys Comp. **2002**, 341(1-2) : p. 247-250.
- [38] **M. Mortier**, F. Auzel, *Rare-earth doped transparent glass-ceramics with high cross-sections*, J. Non-Cryst. Solids **1999**, 256-257 : p. 361-365.
- [39] **F. Lahoz, I.R. Martín, U.R. Rodríguez-Mendoza, I. Iparraguirre, J. Azkargorta, A. Mendioroz, R. Balda, J. Fernández, V. Lavín**, *Rare-earths in nanocrystalline glass–ceramics*, Opt. Mater. **2005**, 27 : p. 1762-1770.
- [40] **M. C. Gonçalves, L. F. Santos, R. M. Almeida**, *Rare-earth-doped transparent glass ceramics*, C. R. Chimie **2002**, 5 :p. 845-854.
- [41] **M. Mortier**, *Between glass and crystal: glass-ceramics, a new way for optical materials*, Philosophical Magazine B, **2002**, 82(6) : p. 745-753.

- [42] **H. Ma, X. Zhang, J. Lucas**, *Infrared transmitting chalcogenide glass ceramics*, J. Non-Cryst. Solids, **2003**, 317(3) :p. 270-274.
- [43] **C. Urlacher, C. Marco De Lucas, J. Mugnier**, *Chemical and physical aspects of sol – gel process for planar waveguides elaboration: application to zirconia waveguides*, Synthetic Met., **1997**, 90: p. 199-204.
- [44] **P. K. Tien, R. J. Martin**, *Experiments on light waves in a thin tapered film and new light-wave coupler*, Appl. Phys. Lett., **1971**, 18 : p. 398-401.
- [45] **S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming, E. Teller**, *On a theory of the Van der Waals Adsorption of gases*, J. Am. Chem. Soc., **1940**, 62(7):p. 1723-1732.
- [46] **S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller**, *Adsorption of gases in multimolecular layers*, J. Am. Chem. Soc., **1938**, 60 (2), pp. 309–319.
- [47] **E.P. Barret, G.L. Joyner, P.P. Halenda**, *The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms*, J. Am. Chem. Soc. **1951**, 73 : p. 373-380.
- [48] **C. Rayraud**, *Outil de la recherche*, CEA-France, **2008**.
- [49] **M. Bahtat**, *Caractérisation structurales et propriétés de couches minces de TiO<sub>2</sub> obtenues par le procédé sol-gel*, Thèse de l'Université Claude Bernard-Lyon 1, **1992**.
- [50] **Y. Levy, C. Imbert, J. Cipriani, S. Racine, R. Dupeyrat**, *Raman scattering of thin films as a waveguide*, Opt. Communication, **1994**, 11(1) : p. 66-69.
- [51] **J. Cipriani, S. Racine, R. Dupeyrat, H. Hasmonay, M. Dupeyrat, et al.**, *Raman scattering of Langmuir-Blodgett barium stearate layers using a total reflection method*, Opt. Communication, **1974**, 11(1) : p. 70-73.

# CHAPITRE II



## **CHAPITRE 2 : XEROGELS MASSIFS ET CERAMIQUES DE SILICE CONTENANT DE FORTES CONCENTRATIONS EN OXYDE D'ETAIN**

Les matériaux vitreux céramiques, en particulier les systèmes binaires composés de la silice et d'un semi-conducteur, ont attiré beaucoup de l'attention des chercheurs par leurs applications variées. Dans le domaine optique, les applications visées sont le développement des fibres optiques actives compactes, les lasers solides, les capteurs chimiques, et l'amplificateur optique [1-4]. Pour cette dernière application, les systèmes vitrocéramiques sont généralement utilisés comme des matrices hôtes afin d'incorporer des ions de terre rare.

Du point de vue de l'optique, le système silice-étain est potentiellement attractif pour les raisons suivantes :

- Il possède des propriétés photo-réfractives intéressantes.
- Comme les ions actifs sont plus solubles dans  $\text{SnO}_2$  que dans la silice, la présence de l'étain permet une augmentation de la concentration des ions actifs, nécessaire à la fabrication de composants optiques compacts. De plus, l'étain peut aider à diminuer l'agrégation des ions dopants qui produit des relaxations non-radiatives.
- Les niveaux d'énergie de  $\text{SnO}_2$  sont compatibles avec un transfert d'énergie des nanocristaux vers les ions actifs, ce qui peut compenser la faible section efficace d'absorption des ions de terre rare, comme  $\text{Er}^{3+}$  et  $\text{Eu}^{3+}$ . Par conséquent, il est envisageable d'améliorer notablement l'efficacité de luminescence des ions de terres rares dans ces systèmes.

Ce chapitre débutera avec une brève description de la synthèse des échantillons  $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{SnO}_2$  par procédé sol-gel. Par la suite, l'effet de la température de recuit et de la concentration en  $\text{SnO}_2$  sur la structure de la matrice de silice, sur la croissance et la morphologie des cristaux de  $\text{SnO}_2$  ainsi que l'interaction entre eux, seront étudiés.

### ***II.1. ELABORATION DES MATERIAUX MASSIFS $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{SnO}_2$***

#### **II.1. Synthèse du sol**

Le diacétate de dibutylétain  $\text{Sn}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2(\text{OOCCH}_3)_2$ , le butoxyde d'étain  $\text{Sn}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$  et le chlorure d'étain  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  sont souvent utilisés comme précurseurs de  $\text{SnO}_2$  [5-7]. Dans ce travail, le dichlorure d'étain a été choisi comme précurseur parce que la



formation des nanocristaux de  $\text{SnO}_2$  dans un réseau amorphe de  $\text{SiO}_2$  à partir de ce sel est plus facile qu'à partir de  $\text{SnCl}_4$  [8]. Le sol de  $(100-x)\text{SiO}_2-x\text{SnO}_2$  est synthétisé selon la procédure présentée dans la Figure II-1. Le rapport molaire entre TEOS:EtOH:H<sub>2</sub>O (0,05M HCl) est de 1 :4 :10. L'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) est premièrement dilué dans l'éthanol qui favorise la solubilité de l'alkoxyde dans l'eau. Les réactions d'hydrolyse-condensation sont ensuite déclenchées en ajoutant l'eau distillée. Ce mélange est agité pendant 2 heures à température ambiante. En même temps, une autre solution est préparée en faisant dissoudre le sel  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dans l'éthanol. Puis on mélange les deux solutions avec un ratio molaire ( $\text{SnCl}_2/\text{TEOS}$ ) variable entre 4% et 20%. Le pH de cette solution est réglé par l'acide chlorhydrique (0,05 M) qui sert aussi de catalyseur. De l'éthanol absolu et de l'eau distillée sont encore ajoutés. Ce mélange est fortement agité pendant 2 heures. Le choix du catalyseur acide au lieu d'un catalyseur basique permet de prolonger le temps de gélification et de limiter ainsi les fissures lors du processus de traitement thermique.

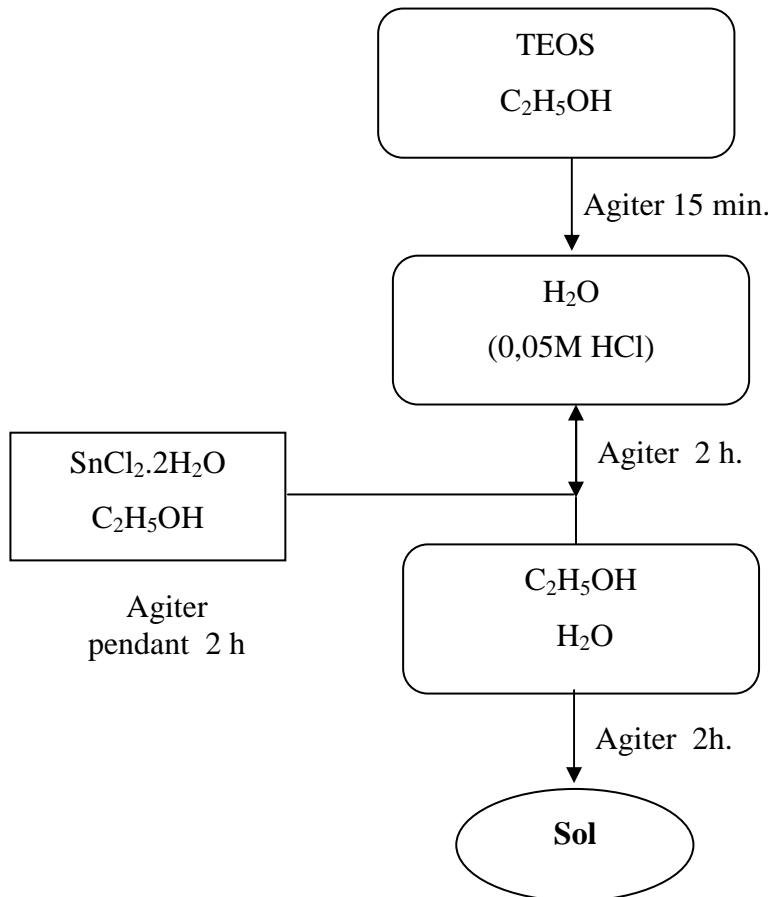


Figure II-1: Principe de la synthèse.

La Figure II-2 présente le temps de gélification en fonction de la concentration en  $\text{SnO}_2$  que nous avons mesuré. Les variations de la cinétique de la transition sol-gel en fonction de

différents cations (métaux nobles, alcalins, terres rares...) ajoutés en faible quantité à un sol de silice ont été étudiées précédemment dans l'équipe. Mais dans la présente thèse, la quantité d'ions  $\text{Sn}^{4+}$  dans les systèmes  $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$  dépasse de loin les concentrations de dopage utilisées dans ces études antérieures [9, 10]. Par ailleurs, la présente synthèse est catalysée par un acide, contrairement aux dites études. Normalement, dans le cas d'un sol de type « acide », l'hydrolyse étant favorisée, la condensation et la gélification sont lentes.

Néanmoins, le comportement de la gélification en fonction du pourcentage de  $\text{SnO}_2$  ressemble à ce qui avait été observé sous l'effet des métaux alcalins, à savoir une accélération du processus. Dans les travaux précédents [9], ces effets ont été reliés à un comportement des sols de type « basique ». Les molécules du précurseur alkoxyde ne seraient alors que partiellement hydrolysées, ce qui conduirait à la formation autour d'une espèce hydrolysée d'agrégats de tailles et de réactivités différentes, favorisant ainsi une condensation rapide, comme cela observé dans le cas d'un fort dopage avec  $\text{Pb}^{2+}$  [11].

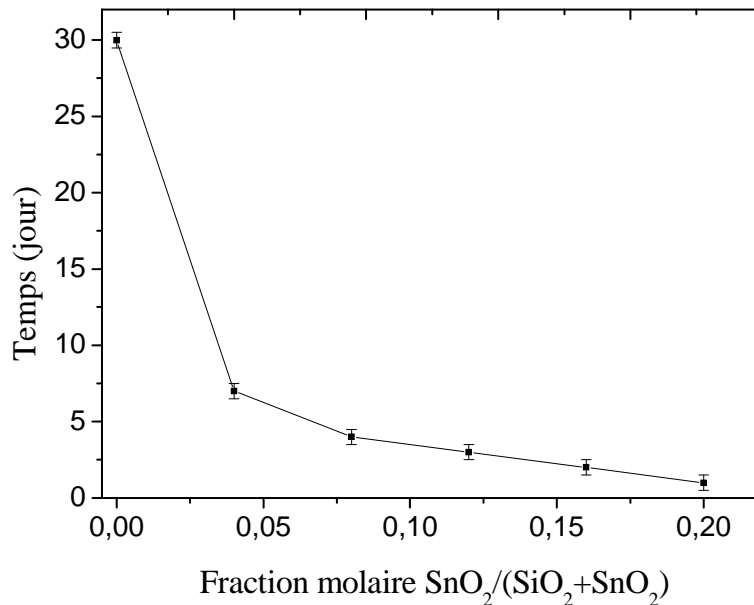


Figure II-2: Temps de gélification en fonction de la concentration de  $\text{SnO}_2$  (Ce travail)

### II.1.2. Vieillessement et séchage

Le sol est ensuite versé dans des tubes de polypropylène hermétiquement fermés et laissé à la température ambiante pendant 2 semaines afin d'obtenir un gel humide (voir Figure II-3). Après la formation du gel, ce dernier vieillit en restant le siège de différents processus, principalement la polymérisation et la synérèse. La polymérisation n'est autre que la poursuite des réactions de condensation qui conduisent à l'augmentation de la connectivité du réseau.

La synérèse, quant à elle, est la contraction du réseau qui conduit à l'expulsion du liquide contenu dans les pores du gel (eau, solvant) par évaporation. Pour contrôler la vitesse de cette évaporation, des petits trous sont percés à travers le bouchon, évitant ainsi les fissures engendrées par le séchage des gels humides.

Ensuite, les gels humides sont gardés à l'étuve à 55°C. Le gel sec obtenu après 2 semaines présente un volume deux fois moindre que son volume initial. Pour compléter la réaction d'hydrolyse, ce gel a été mis en présence d'une atmosphère saturée en vapeur d'eau (à température 55°C pendant 2 jours suivis de 2 jours à 80°C). Enfin, on laisse descendre la température jusqu'à température ambiante.

### II.1.3. Densification des gels par traitement thermique

Un recuit est indispensable pour éliminer des résiduels organiques. Le problème le plus difficile, dans la densification d'un gel sec, est la fissuration qui provient de l'évaporation de l'eau (ou du solvant) dans des pores du gel pendant le chauffage. C'est la raison pour laquelle il faut contrôler la vitesse de chauffage afin d'éviter la formation des microfissures.

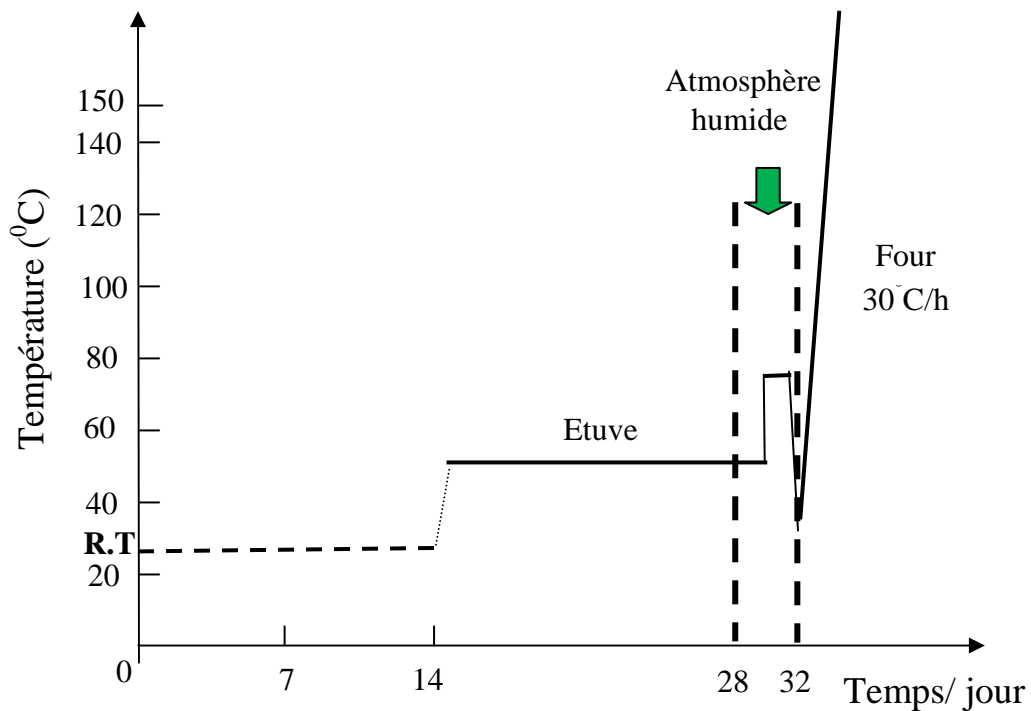


Figure II-3: Etapes de traitement thermique utilisée.

Les xérogels ont été ensuite traités à différentes températures allant de 400 à 1100°C avec une rampe de température de 0,5°C.min<sup>-1</sup> dans un four tubulaire sous conditions atmosphériques. A la température finale, l'échantillon est maintenu pendant une heure. Les

échantillons obtenus sont des cylindres de 5 mm de diamètre et 10 mm de haut, sans fissures, jaunes pâles transparents (voir Figure II-4).

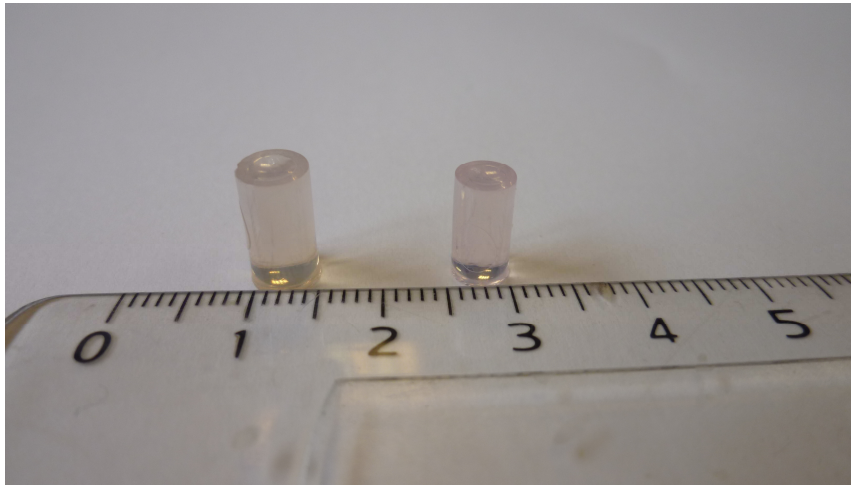
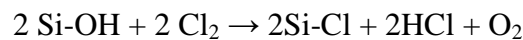


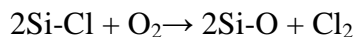
Figure II-4 : Echantillon traité à 800°C (à gauche) et à 1100°C (à droite).

Le phénomène de « moussage » du gel a été également observé systématiquement pour tous les échantillons de faible concentration en SnO<sub>2</sub> (4 et 8%) quand la température de recuit était supérieure à 1100°C. Il est possible d'expliquer le moussage en invoquant la densification de la surface qui se produit avant la densification au sein du gel. Ceci résulte de la fermeture prématurée des pores et de l'emprisonnement des gaz à l'intérieur du gel [9, 12]. *I. Matsuyama et al.* [13] expliquent la formation de mousse par la présence de groupements silanols dans les échantillons de verre. Le mécanisme le plus probable implique la fermeture des pores résiduels du verre, qui empêche l'évacuation de la vapeur d'eau issue des réactions de condensation des silanols.

Afin d'éliminer complètement les groupes hydroxyles dans les massifs de silice, certains auteurs ont utilisé un traitement thermique sous Cl<sub>2</sub>, CCl<sub>4</sub>, F<sub>2</sub> ou HF. Dans le cas de Cl<sub>2</sub>, par exemple, le chlore remplace les groupements hydroxyles lors d'un traitement à température plus élevée que 700°C [14, 15]:



Mais avec le départ des groupements hydroxyles, le chlore qui est incorporé dans la structure peut également causer un effet de moussage aux températures aussi basses que 1350°C. Pour éviter ce problème, le chlore doit être éliminé à son tour par une oxygénation comme suit :



Ce processus de déchlorination devient effectif aux températures supérieures à 900°C.

Nous avons essayé cette approche pour le système  $92 \text{ SiO}_2 - 8 \text{ SnO}_2$  en utilisant un protocole développé par *El Hamzaoui et al.* [15]. Le schéma de la Figure II-5 présente le déroulement du traitement. Cependant, les premiers essais n'ont pas été concluants en raison même de la présence de  $\text{SnO}_2$  et d'une taille de pores trop petite, comme on le verra dans la suite du chapitre. En effet, après ce traitement, les échantillons sont sortis déformés et totalement blanchis (céramisés).

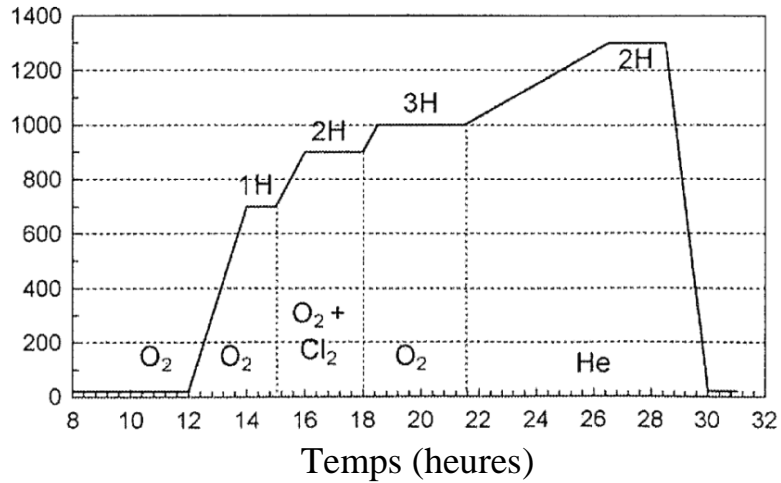


Figure II-5 : Etapes de traitement thermique sous chlore [15].

## II.2. STRUCTURE ET TEXTURES DES SYSTEMES VITROCERAMIQUES

### II.2.1. Identification des phases

La cassitérite  $\text{SnO}_2$  possède la structure quadratique de type rutile avec un groupe d'espace  $P4_2/mnm$ . La maille élémentaire est quadratique ( $a = b = 0,475 \text{ nm}$  et  $c = 0,318 \text{ nm}$ ) et contient six atomes : deux unités de  $\text{SnO}_2$  par maille (Figure II-6).

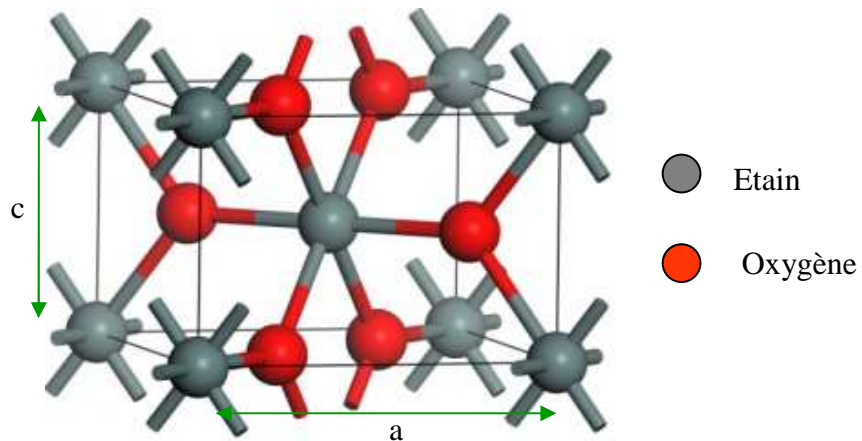


Figure II-6: Maille élémentaire du réseau de l'oxyde d'étain.

Chaque atome d'étain est au centre d'un octaèdre presque régulier dont les sommets sont les six atomes d'oxygène, tandis que chaque atome d'oxygène est entouré de trois atomes d'étain situés aux sommets d'un triangle isocèle. Les rayons ioniques du cation  $\text{Sn}^{4+}$  et de l'anion  $\text{O}^{2-}$  ont pour valeurs respectivement 0,071 et 0,14 nm.

Notre premier objectif était de vérifier la formation de cristaux de  $\text{SnO}_2$  lors des traitements thermiques et de déterminer la température à partir de laquelle cette cristallisation est initiée. Dans un deuxième temps, l'effet de la température de recuit et celui de la concentration en  $\text{SnO}_2$  sur la morphologie des particules et sur leur cinétique de croissance seront abordés. Pour ce faire, nous avons utilisé différentes techniques d'analyse (DRX, MET, Raman et IRTF).

### II.2.1.1. Etude par diffraction des rayons X

La Figure II-7 présente les diffractogrammes pour un système 92% $\text{SiO}_2$ -8% $\text{SnO}_2$  avant tout traitement thermique et après séchage à 55°C. Nous constatons que des cristaux de  $\text{SnO}_2$  commencent déjà à se former à partir de 55°C, avec l'apparition de deux pics de diffraction correspondant aux plans (101) et (211) qui caractérisent la phase cassitérite de  $\text{SnO}_2$ . Par ailleurs, la bande large vers 24° en  $2\theta$  est attribuée à la phase amorphe de  $\text{SiO}_2$ .

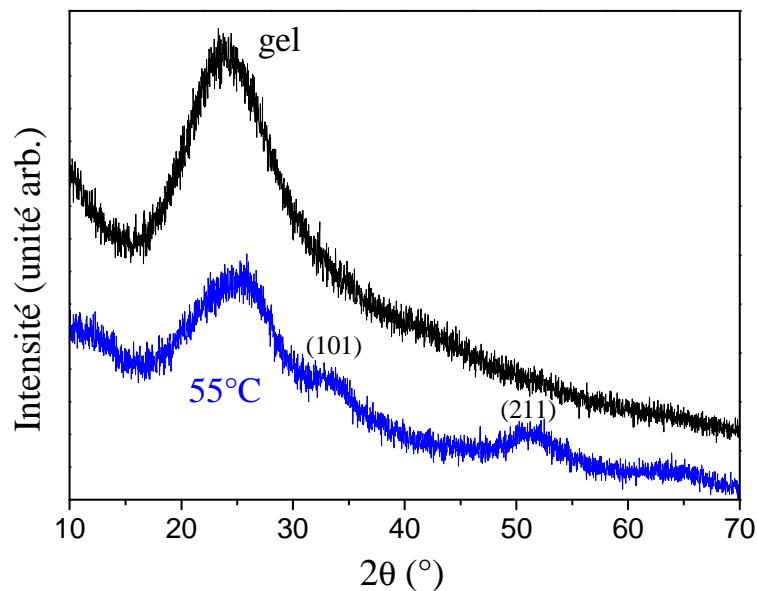


Figure II-7: Diffractogramme du gel 92 $\text{SiO}_2$ -8  $\text{SnO}_2$  avant et après séchage à 55°C pendant 2 semaines.

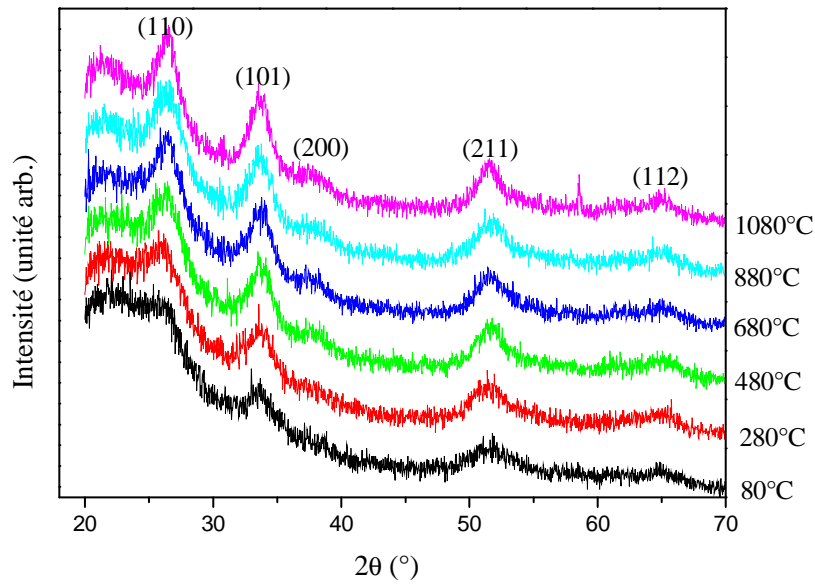


Figure II-8: Diffractogrammes enregistrés *in-situ* pour différentes températures de l'échantillon 92  $\text{SiO}_2$  - 8  $\text{SnO}_2$  traité initialement à 80°C.

L'évolution de la structure des nanocristaux en fonction de la température de recuit est étudiée en utilisant un dispositif de Diffraction des Rayons X *in-situ* à haute température (HTDRX). Pour effectuer ces mesures *in-situ* l'échantillon est placé dans une chambre à haute température Anton Paar HTK1200N où il est chauffé avec une rampe de 2,5°C/minute jusqu'à la température désirée. Puis, il est maintenu à cette température pendant environ 15 minutes pour enregistrer un diffractogramme. La Figure II-8 présente les diffractogrammes de l'échantillon 92% $\text{SiO}_2$ -8% $\text{SnO}_2$  initialement traité à 80°C, puis traité *in-situ* à haute température. Pour toutes les températures jusqu'à 1080°C, on observe clairement les pics de diffraction à  $2\theta = 26.5, 33.6, 37.8, 51.5^\circ$  and  $65^\circ$ , correspondant respectivement aux plans (110), (101), (200), (211) et (112) de la phase rutile de  $\text{SnO}_2$  (JPCD file 41-1445).

### II.2.1.2. Etude par analyse sous microscope MET

En utilisant la fonction de la diffraction électronique en MET, la diffraction d'une zone de l'échantillon 12% $\text{SnO}_2$  traité à 400°C pendant 1 heure a été obtenue (voir la Figure II-9). La diffraction de cette zone donne un ensemble d'anneaux dont les diamètres dans l'espace réciproque sont reliés à des distances inter-réticulaires.

$$5,8843 \text{ nm}^{-1} \rightarrow d_{hkl} = (3,4 \pm 0,2) \text{ \AA} \rightarrow \text{plans (110)}$$

$$7,3163 \text{ nm}^{-1} \rightarrow d_{hkl} = (2,7 \pm 0,2) \text{ \AA} \rightarrow \text{plans (101)}$$

$$10,97 \text{ nm}^{-1} \rightarrow d_{hkl} = (1,8 \pm 0,1) \text{ \AA} \rightarrow \text{plans (211)}$$

$$13,5953 \text{ nm}^{-1} \rightarrow d_{hkl} = (1,47 \pm 0,07) \text{ \AA} \rightarrow \text{plans (112)}$$

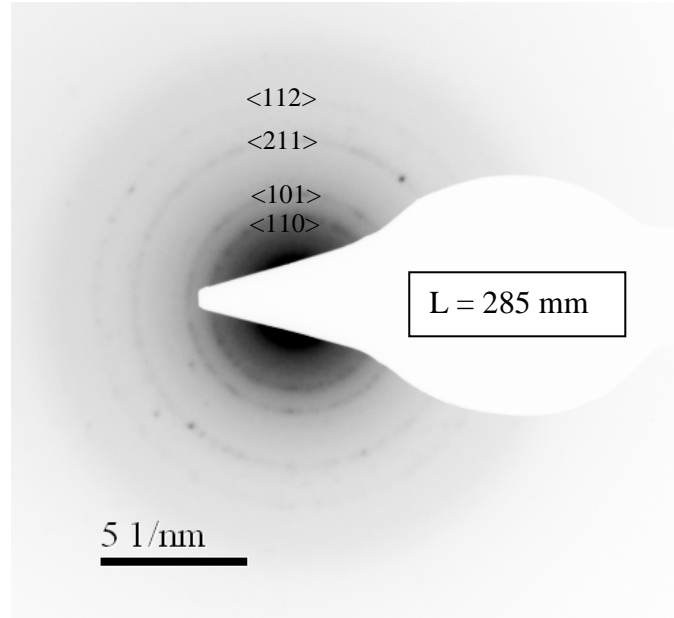


Figure II-9: Clichés de diffraction électronique d'une zone de l'échantillon comportant 12% de  $\text{SnO}_2$  traité à  $400^\circ\text{C}$ .

Les distances obtenues correspondent respectivement aux familles de plans (110), (101), (211) et (112) de la phase rutile de  $\text{SnO}_2$ . Cependant, il manquerait l'anneau correspondant à (200) (distance  $2,37 \text{ \AA}$ ), bien que quelques points de diffraction soient visibles dans cette région. Il manque surtout l'anneau (220) qui devrait être aussi visible que l'anneau (211). Là encore, on distingue un ou deux points dans l'espace compris entre les anneaux (211) et (112).

Nous avons également analysé la composition de cette zone par spectrométrie dispersive en énergie (EDS ou EDX) dans le microscope MET. Le spectre montre bien la présence des éléments Si, O et Sn. Par ailleurs, la présence de cuivre vient du porte-échantillon, de la grille et du microscope. Le pic du carbone provient de la membrane présente sur la grille de cuivre et du dépôt de métallisation effectué lors de la préparation de l'échantillon.



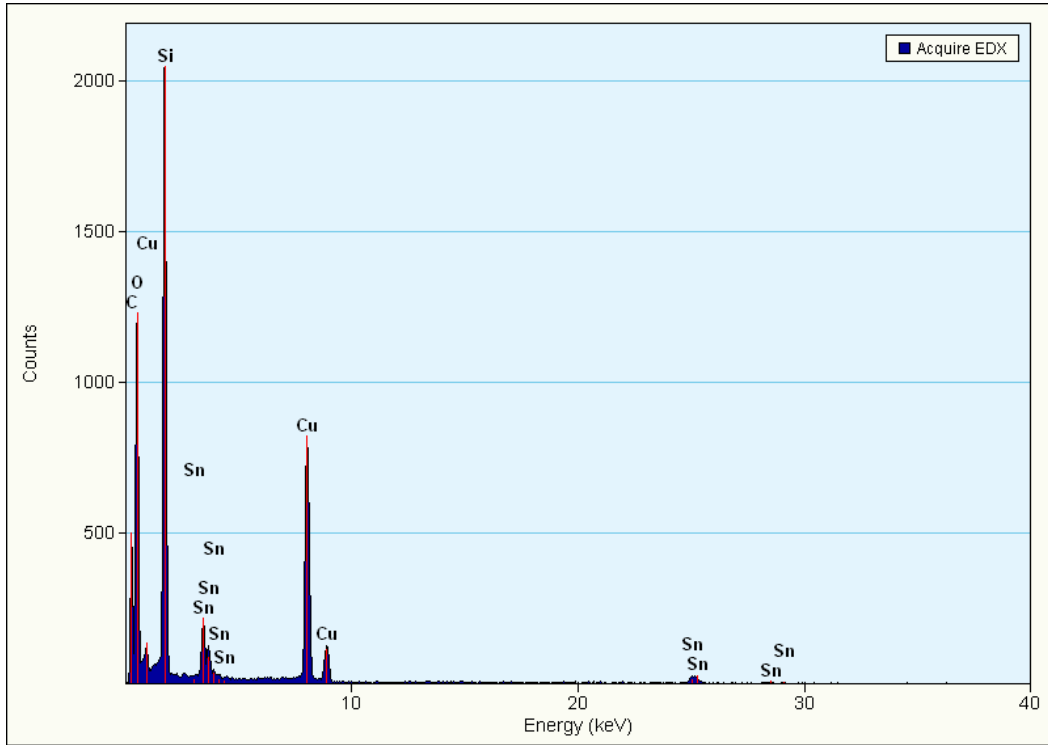


Figure II-10 : Spectre EDX de l'échantillon dopé à 12% en SnO<sub>2</sub> et traité à 400°C.

### II.2.1.3. Etude par spectroscopie Raman et IRTF

On peut aussi identifier les nanocristaux de SnO<sub>2</sub> dans la matrice en utilisant les spectroscopies de vibration, infrarouge et Raman. La Figure II-11 présente les courbes de dispersion de différents modes de phonons pour SnO<sub>2</sub> rutile. Les modes de vibration de la structure quadratique au point  $\Gamma$  ( $\zeta=0$ ) sont déduites des propriétés de symétrie de cette structure [16]:

$$\Gamma = \Gamma_1^+(1A_{1g}) + \Gamma_2^+(1A_{2g}) + \Gamma_3^+(1B_{1g}) + \Gamma_4^+(1B_{2g}) + \Gamma_5^-(1E_g) + \Gamma_1^-(1A_{2u}) + 2\Gamma_4^-(B_{1u}) + 3\Gamma_5^+(E_u)$$

Parmi ces vibrations, les modes des symétries A<sub>2g</sub> et B<sub>1u</sub> sont inactifs optiquement, tandis que les modes de A<sub>2u</sub> et de E<sub>u</sub> sont actifs en spectroscopie l'infrarouge. Les modes optiques restants A<sub>1g</sub>, B<sub>1g</sub>, B<sub>2g</sub> et E<sub>g</sub> sont actifs en Raman.

En effet, certains modes peuvent être interdits dans les systèmes cristallins parfaits de dimension infinie. Cependant, lorsque les cristaux sont réduits à l'échelle nanométrique, la diffusion des phonons n'est plus limitée au centre de la zone de Brillouin  $\Gamma$  et des phonons dispersés au voisinage de  $\Gamma$  doivent également être pris en considération. En effet, les vecteurs d'onde peuvent alors prendre des valeurs comprises entre 0 et  $\pi/D$  où D est le diamètre des particules. Des modes interdits peuvent être en conséquence observés. L'apparition de ces modes est donc attribuée à des relaxations des règles de sélection. Par

ailleurs, cette relaxation peut conduire également à un déplacement en fréquence de ces modes correspondant aux faibles décalages autour de  $\zeta=0$  [17, 18].

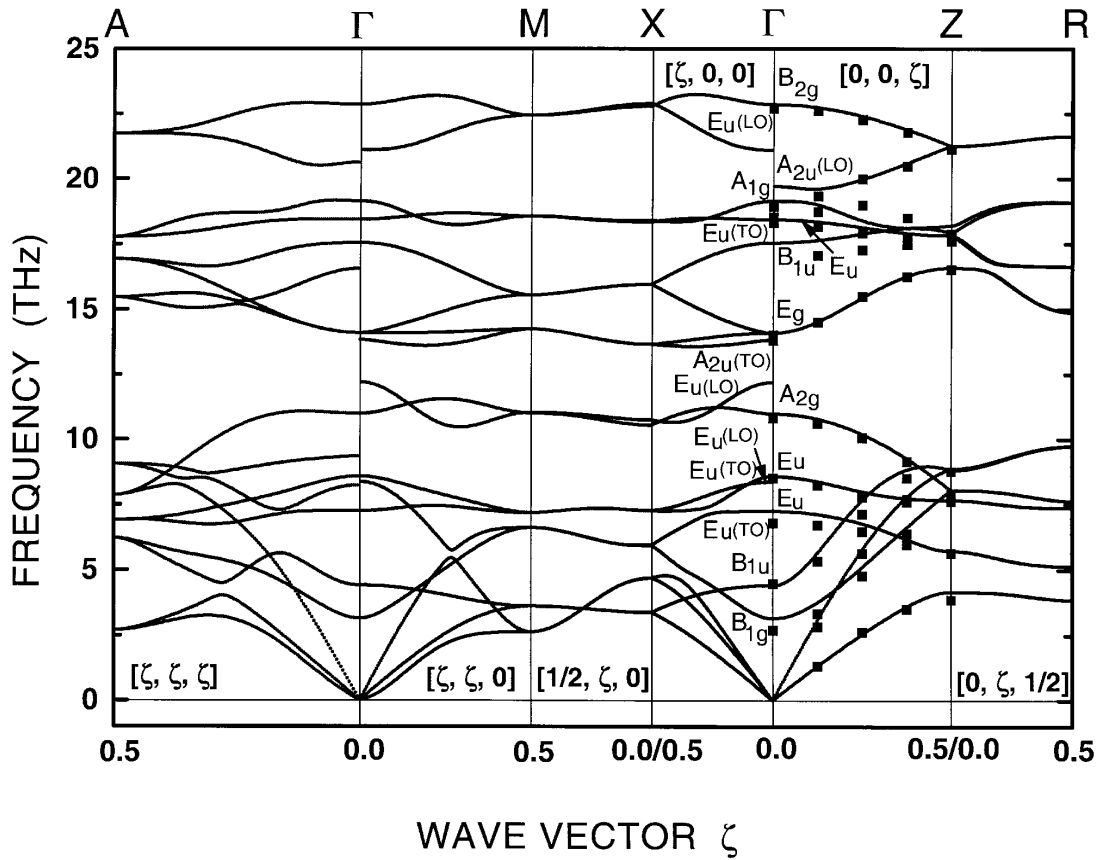


Figure II-11 : Courbe de dispersion de phonons de  $\text{SnO}_2$  rutile [19].

Dans la Figure II-12 sont présentés les spectres Raman d'un gel de silice pur et d'un autre contenant des précurseurs de  $\text{SnO}_2$ . On peut voir dans le deuxième cas l'apparition d'une bande à  $630 \text{ cm}^{-1}$  qui peut être attribuée au mode  $A_{1g}$  de  $\text{SnO}_2$  quadratique [19-22].

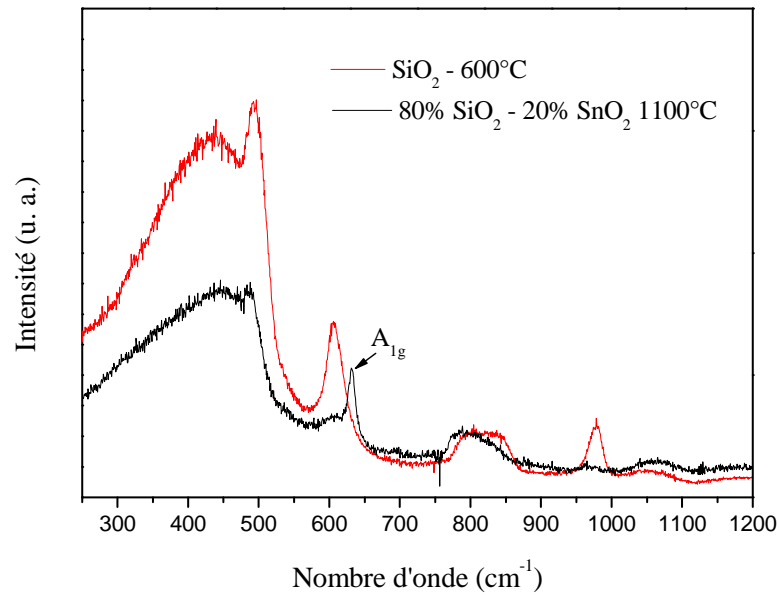


Figure II-12 : Spectres Raman de la silice pure et de l'échantillon 80 SiO<sub>2</sub>– 20 SnO<sub>2</sub>.

De façon analogue, dans le spectre IRTF de la Figure II-13, une bande à 672 cm<sup>-1</sup>, qui n'apparaît pas dans le spectre de la silice pure, est attribuée au mode A<sub>2u</sub>(LO) de SnO<sub>2</sub> [23, 24]. Par ailleurs, la bande autour 1643 cm<sup>-1</sup> dans la silice pure à 600°C est attribuée aux modes de déformation relatifs aux groupes OH dans l'eau et dans l'alcool résiduel. Cette bande disparaît après traitement à 1100°C. Cet effet sera discuté dans la partie II.2.3.1.2.

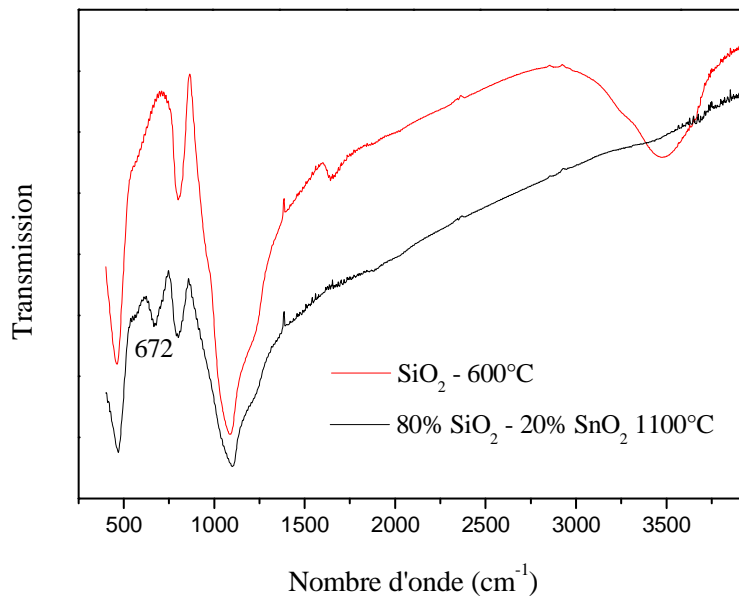


Figure II-13 : Spectre IRTF de la silice pure et de l'échantillon 80 SiO<sub>2</sub> - 20 SnO<sub>2</sub>.

Ainsi, toutes les techniques utilisées convergent vers l'existence de la phase cassitérite de SnO<sub>2</sub>. A présent, il est naturel de chercher à déterminer la morphologie des particules formées.

## II.2.2. Détermination de la morphologie et de la taille des cristaux

### II.2.2.1. Estimation de la taille des cristaux par diffraction des rayons X

En utilisant l'élargissement des raies de diffraction, nous pouvons estimer la taille des domaines cohérents (la taille apparente des NCs). Cependant, cet élargissement possède une contribution d'origine instrumentale et une autre liée à la microstructure de l'échantillon. La deuxième contribution peut être divisée en un élargissement indépendant de l'ordre de diffraction (effet de taille) et un élargissement dépendant de l'ordre de diffraction (effet de contraintes). L'équation de Scherrer est une méthode simple et souvent utilisée pour déterminer la taille apparente. Néanmoins, dans cette équation, la contribution des contraintes et l'anisotropie de taille ne sont pas considérées.

Dans ce travail, la correction des élargissements expérimentaux est effectuée en employant le matériau de référence SRM660a (LaB<sub>6</sub>) et le diagramme de Halder-Wagner-Langford (HWL) a été utilisé pour calculer la taille apparente. Dans cette méthode, la largeur intégrale  $\beta$  d'une fonction de Voigt a été approximée à partir de la largeur intégrale  $\beta_L$  et  $\beta_G$  de sa composante lorentzienne et de sa composante gaussienne. Si on admet que la composante lorentzienne est due aux seuls effets de taille et la partie gaussienne aux contraintes [25-27], la largeur intégrale  $\beta$  est relative à la taille apparente  $D$  et/ou à la contrainte  $\varepsilon$  selon l'équation suivante :

$$\left(\frac{\beta^*}{d^*}\right)^2 = D^{-1} \frac{\beta^*}{(d^*)^2} + \left(\frac{\varepsilon}{2}\right)^2 \quad (\text{II-1})$$

où  $\beta^* = \beta \cdot \cos\theta/\lambda$  et  $d^* = 2\beta \cdot \sin\theta/\lambda$ .

L'ordonnée à l'origine d'un tracé de  $(\beta^*/d^*)^2$  en fonction de  $\beta^*/(d^*)^2$  donne la valeur moyenne de  $\varepsilon$  alors que l'inverse de la pente fournit la valeur moyenne de la taille  $D$  des cristallites.

Le logiciel FullProf a été utilisé pour déterminer et exploiter la largeur intégrale  $\beta$  des 4 pics les plus intenses de la Figure II-8. La taille apparente calculée pour le système 8% de SnO<sub>2</sub> en fonction de la température est présentée dans le Tableau II-1. On constate qu'une

augmentation de la température de 1000°C dans l'*in-situ* conduit à un doublement de la taille des cristaux.

Tableau II-1 : Taille apparente évaluée à partir des données de HTDRX de la Figure II-8 en utilisant la relation (II-1).

Température de recuit /°C	Taille des nanocristaux/nm ± 0,1
80	2,0
280	2,2
480	2,8
680	3,1
980	3,4
1080	3,8

La Figure II-14 présente les diffractogrammes DRX des échantillons traités à 1100°C dans l'air pendant 1 heure en fonction de la concentration en SnO<sub>2</sub>.

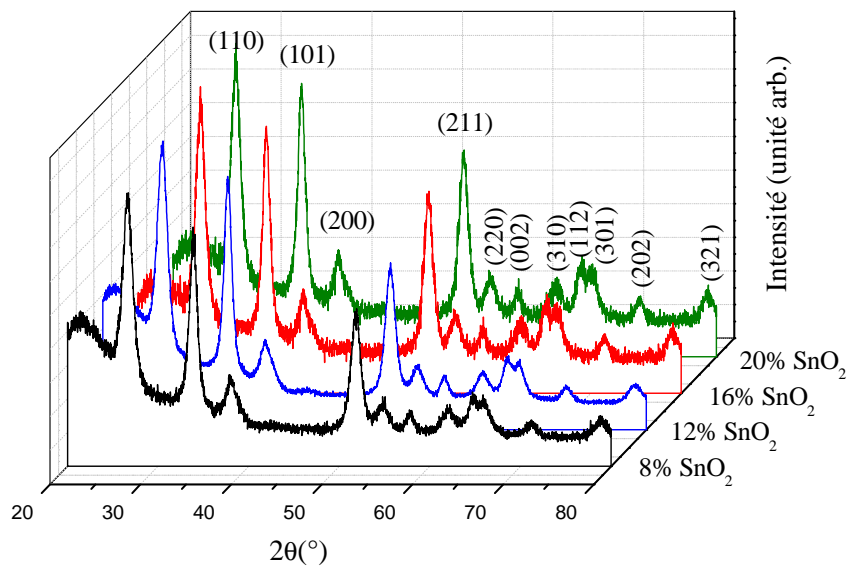


Figure II-14: Diffractogramme des échantillons traités à 1100°C pendant 1 heure en fonction de la concentration de SnO<sub>2</sub>.

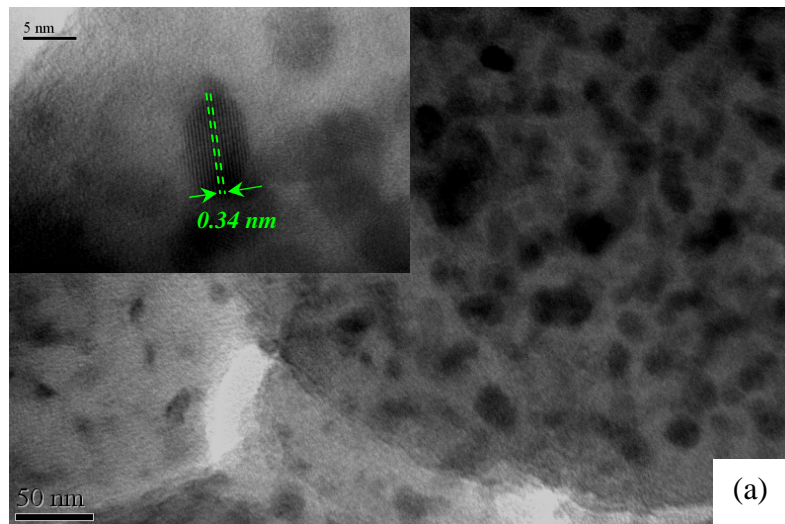
Dans ce cas, les calculs HWL ont été effectués pour les 9 pics les plus intenses. La taille apparente moyenne est estimée à 5,5 nm pour toutes concentrations à cette température 1100°C et la contrainte  $\epsilon$  reste quasiment nulle (la différence entre cette taille et celle présentée dans le Tableau II-1 reflète des conditions de traitement thermique différentes).

Après densification de la matrice, l'influence de la concentration en  $\text{SnO}_2$  sur la taille des domaines cohérents est donc négligeable. Une explication possible pour ce fait est le blocage des cristaux dans les pores de la matrice de silice. Par ailleurs, une augmentation de l'intensité des pics de diffraction indique que le volume cristallin augmente avec la concentration de  $\text{SnO}_2$ .

### II.2.2.2. Analyses des images MET

L'observation de la morphologie et l'évaluation relativement précise de la taille des particules nécessitent l'utilisation d'un Microscope Electronique en Transmission (MET). Des images MET de l'échantillon dopé à 12% traités à 800 et 1100°C pendant 1 heure sont respectivement présentés dans les Figures II-15 et II-16.

On aperçoit dans les Figures II-15a et II-16a que des nanocristaux de  $\text{SnO}_2$  sont dispersés de manière homogène dans un réseau amorphe de  $\text{SiO}_2$  et qu'ils se présentent sous diverses formes, surtout des sphères et des bâtonnets. La distance inter-réticulaire  $d_{hkl} = (3,3 \pm 0,2) \text{ \AA}$  mesurée en haute résolution sur les particules correspond à la direction (110) de la phase cassitérite (3,35 Å). Après un recuit à une température plus élevée, la forme des particules a tendance à s'allonger (la Figure II-16b). Ce résultat nous permet de penser que, la croissance cristalline étant entravée par la porosité de la matrice, la forme des particules est contrôlée par la forme des pores.



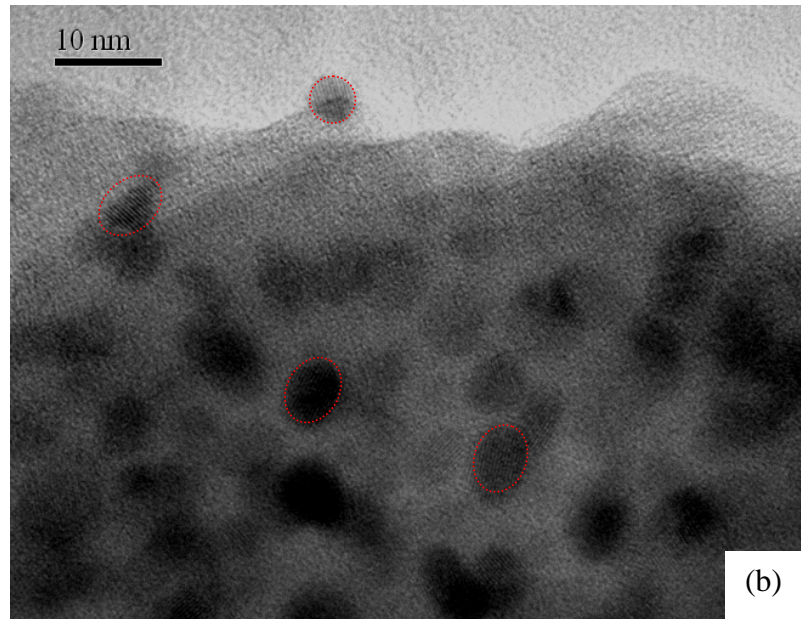


Figure II-15: Images MET d'un échantillon 88 SiO<sub>2</sub>-12 SnO<sub>2</sub> traité à 800°C pendant 1 heure à différentes échelles.

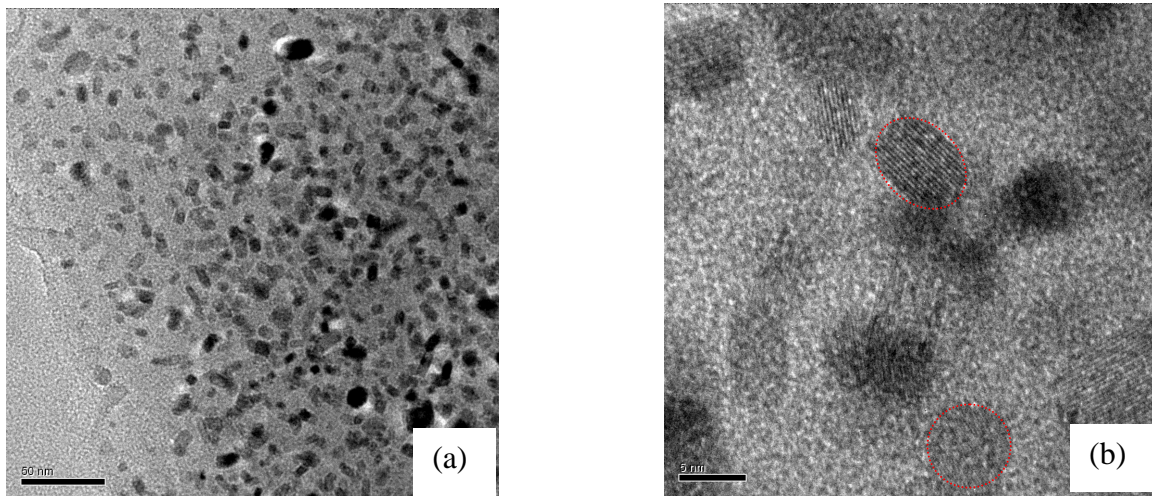


Figure II-16: Images MET d'un échantillon 88%SiO<sub>2</sub>-12% SnO<sub>2</sub> traité à 1100°C pendant 1 heure.

Une analyse statistique manuelle de certaines images MET indique que la taille des particules varie entre 3 et 10 nm. Dans le cas particulier des particules oblongues, une valeur moyenne du diamètre a été calculée à partir des longueurs des deux axes. La distribution de taille en fonction de la température de recuit est présentée sur la Figure II-17.

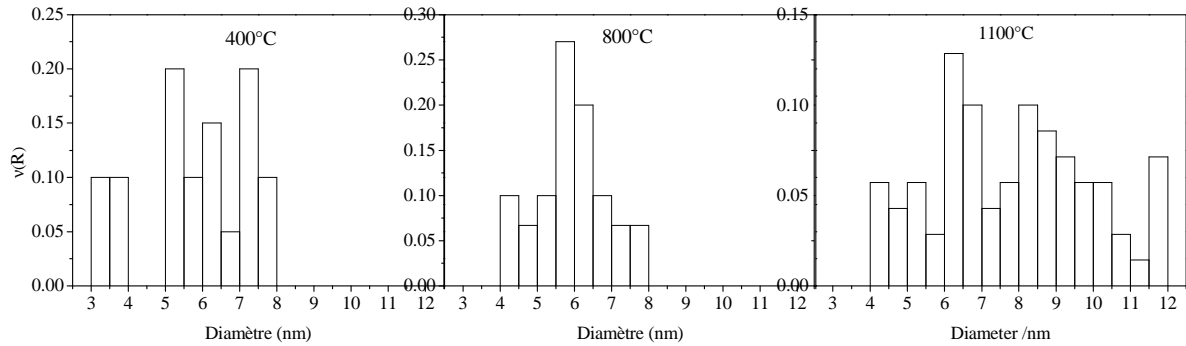


Figure II-17: Distribution de taille des particules de SnO<sub>2</sub> à partir des analyses MET de l'échantillon dopé à 12% en SnO<sub>2</sub> pour différentes températures de recuit.

Si les profils sont très différents, la taille moyenne des particules reste centrée entre 5 et 6 nm après traitement à 400° et à 800°C. Dans le cas d'un recuit à 1100°C, la dispersion de taille augmente sensiblement autour d'une moyenne de 7-8 nm.

### II.2.2.3. Exploitation des spectres Raman basses fréquences pour la détermination de la taille des cristallites

La région des hautes et moyennes fréquences (4000 – 100 cm<sup>-1</sup>) dans un spectre Raman renseigne sur l'ordre à courte distance (variations de liaisons et d'angles) alors que l'analyse des vibrations à basses fréquences (< 100 cm<sup>-1</sup>) donne l'information sur l'ordre à longue distance, c'est-à-dire dans le cas présent, sur la taille des cristaux et leur distribution de taille.

Il est utile de rappeler que dans un cristal massif, les modes de vibration acoustiques sont inactifs en Raman, ce qui n'est pas le cas dans les nanocristaux. En outre, lorsque ces nanocristaux sont insérés dans une matrice vitreuse, la propagation des modes n'est plus infinie et devient limitée par la structure désordonnée. Ces vibrations acoustiques peuvent alors être caractérisées, selon le type de mode, par la vitesse longitudinale  $v_l$  ou la vitesse transverse  $v_t$  du son.

Selon le modèle de Duval et al. [28], la bande apparaissant aux faibles nombres d'onde dans le spectre Raman de verres, appelé le pic boson, peut être interprété comme reflétant les vibrations acoustiques des domaines cohésifs de tailles et de formes mal définies qui sont séparés par des zones interfaciales moins cohésives. L'apparition de nanocristaux de taille bien définie dans une matrice amorphe induit un couplage plus fort entre la lumière et les phonons acoustiques, ce qui conduit à un changement dans la forme de la bande basse fréquences. Elle devient plus étroite, plus intense et est appelée « pic de taille ».



Avec l'augmentation de la température, ce pic devient plus intense, plus fin et se déplace vers les faibles nombres d'ondes.

Dans notre cas, nous observons l'apparition d'une bande à basse fréquence après recuit à 1000°C. Un exemple de ce pic de taille est présenté sur la Figure II-18.

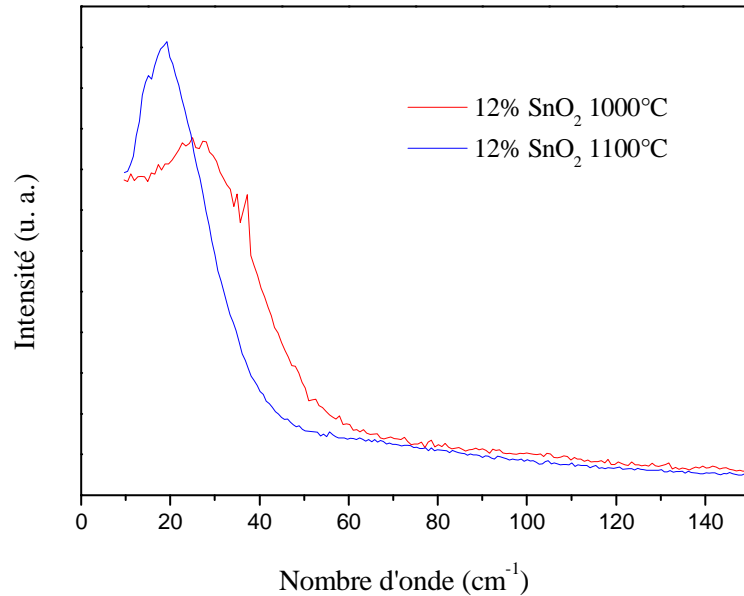


Figure II-18 : Pic de taille observé dans l'échantillon de 88 SiO<sub>2</sub> – 12 SnO<sub>2</sub> aux températures de densification différentes.

La position de cette bande peut être utilisée afin d'estimer la taille des nanocristaux [28-30] en utilisant la relation suivante:

$$D = 2r = \frac{S_{l,n} v}{\nu c} \quad (\text{II-2})$$

où  $v$  est l'une des deux vitesses du son ( $v_l$  pour les modes longitudinaux et  $v_t$  pour les modes transversales);  $S_{n,l}$  est un coefficient qui dépend du choix des conditions aux limites (sans contrainte ou rigide) ainsi que du moment cinétique  $l$  et de l'indice de vibration harmonique  $n$ . Duval et al. [28, 31] ont montré que seuls les modes sphéroïdaux avec les valeurs  $l = 0$  et  $l = 2$  sont actifs en Raman (tous les modes de torsion sont interdits).  $D$  est le diamètre de la particule,  $c$  est la vitesse de la lumière dans le vide et  $\nu$  est le nombre d'onde du pic à basse fréquence observé dans le spectre Raman.

L'équation (II-2) permet donc d'évaluer le diamètre moyen des particules à partir de la fréquence centrale du pic observé dans le spectre Raman mais elle peut également être utilisée

pour déterminer la distribution de taille des particules. En effet, selon Shucker et Gammon [32], l'intensité  $I(\nu, T)$  du spectre Raman à basse fréquence est donné par:

$$I(\nu, T) = \frac{n(\nu, T) + 1}{\nu} C(\nu) g(\nu) \quad (\text{II-3})$$

où  $C(\nu)$  est le coefficient de couplage lumière-vibration,  $g(\nu)$  est la densité d'états vibrationnels et  $n(\nu, T) + 1$  est le facteur d'occupation de Bose-Einstein pour la composante Stokes.

$$n(\nu, T) = \frac{1}{\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1} \quad (\text{II-4})$$

$k_B$  est la constante de Boltzmann et  $h$  est la constante de Planck

Les calculs de Montagna [33] ont montré que  $C(\nu)$  est proportionnelle à la taille des particules et qu'elle est donc inversement proportionnelle à la fréquence  $C(\nu) \propto D \propto \nu^{-1}$ . Ainsi, la densité des états vibrationnels  $g(\nu)$  peut être exprimée comme suit:

$$g(\nu) \propto \frac{I(\nu) * \nu^2}{n(\nu, T) + 1} \quad (\text{II-5})$$

Puisque chaque particule vibre avec une fréquence qui est inversement proportionnelle à son diamètre  $D$ , la densité des états vibrationnels  $g(\nu)$  est corrélée à la distribution de taille  $N(D)$  [34]:

$$N(D) \propto \frac{I(\nu) * \nu^2}{n(\nu, T) + 1} \quad (\text{II-6})$$

Dans notre cas, le pic de taille est polarisé. Selon Diéguez et al. [30], le mode polarisé dans  $\text{SnO}_2$  est un mode sphérique avec  $l = 0$ . Le paramètre de forme à considérer dans l'éq. (II.2) est donc  $S_{1,0}$  de valeur 1.430 ou 0.887, suivant l'environnement immédiat des particules. Ces valeurs correspondent aux conditions aux limites « rigide » et « sans contrainte » respectivement. Par ailleurs, puisque pour un mode sphérique, le déplacement au sein de la particule est purement longitudinal, la vitesse du son longitudinale  $v_l = 6,53.10^5$  cm/s a été utilisée. En utilisant ces deux valeurs de  $S$  et  $v_l$  [30], puis en y associant l'éq. (II-2) et l'éq. (II-6), la distribution de taille a été obtenue. Les résultats, calculés pour le système à 12 mol% de  $\text{SnO}_2$  traité à 1100°C pendant une heure, sont présentés sous forme de courbe dans la Figure II-19. Les formes de la distribution a la même allure générale que celle obtenue par l'analyse de clichés MET. Cependant, la condition sans contrainte seulement donne une taille

moyenne apparente de 7 nm, qui est compatible et proche de la valeur dérivée des données de DRX (5,5 nm).

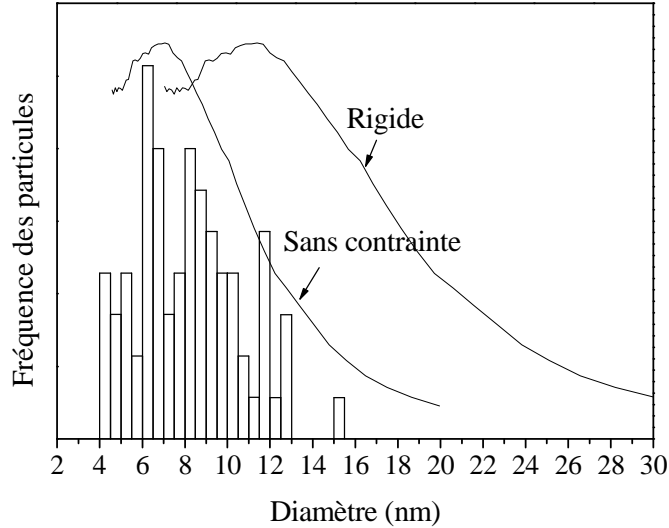


Figure II-19 : Distributions granulométrique obtenue à partir du pic à basses fréquences en spectroscopie Raman (courbes) et à partir d'un cliché MET (histogramme) (12% SnO<sub>2</sub> traité à 1100°C).

A la Figure II-20a on peut voir qu'une augmentation de la concentration de 8% à 20% amène un déplacement du « pic de taille » vers les fréquences plus faibles, ce qui correspond à une augmentation de la taille des nanocristaux. Le changement de la distribution de taille des particules en fonction de la concentration de SnO<sub>2</sub> est présenté sur la Figure II-20b.

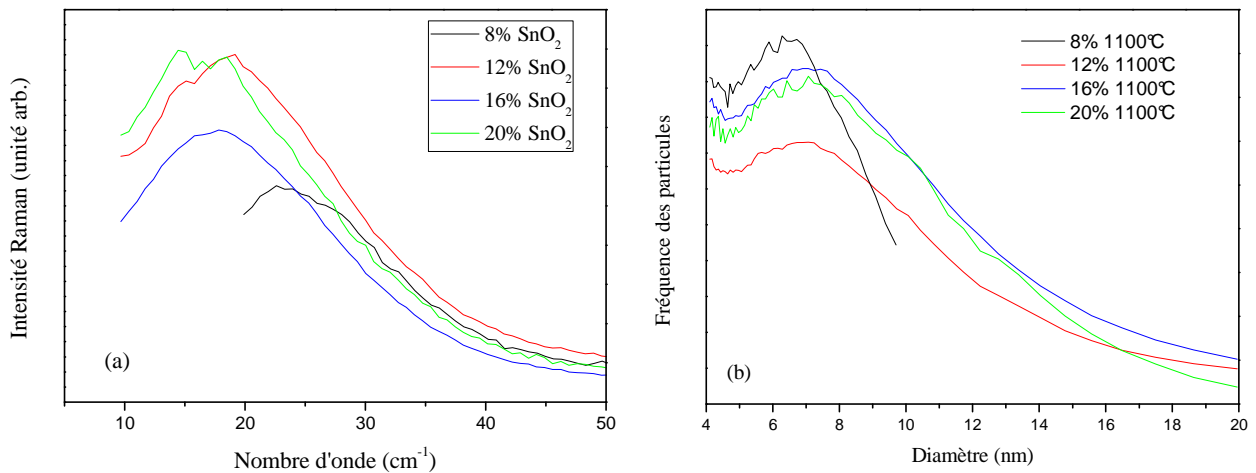


Figure II-20 a) Spectres Raman à basse fréquence des échantillons traités à 1100°C pendant 1 heure en fonction de la concentration en SnO<sub>2</sub>; b) Distribution de la taille des particules.

La taille moyenne des nanoparticules varie très peu (entre 6,5 et 7,3 nm) avec la concentration en SnO<sub>2</sub> (voir le Tableau II-2).

Tableau II-2 : Taille moyenne des particules estimée à partir du pic à basse fréquence pour différentes concentrations de SnO<sub>2</sub> pour les échantillons traités à 1100°C.

Concentration de SnO <sub>2</sub> /% molaire	Taille moyenne des nanocristaux /nm ± 0,2
8	6,5
12	7,0
16	7,2
20	7,3

### II.2.3. Etude cinétique de la densification des xérogels massifs

L'effet de la température de recuit et de la concentration de SnO<sub>2</sub> sur la densification des systèmes vitrocéramiques a été suivi par spectroscopies Raman et IRTF et par BET.

#### II.2.3.1. Influence de la température de recuit

##### II.2.3.1.1. Caractérisation par spectroscopie Raman

La Figure II-21 présente les spectres Raman entre 200 et 1000 cm<sup>-1</sup> pour l'échantillon à 12% en SnO<sub>2</sub> en fonction de la température de recuit. Après un recuit d'une heure à 600°C, nous observons la structure typique de la silice et les modes caractéristiques de SnO<sub>2</sub>.

Les principales bandes associées à la silice sont indiquées [35-38]: la bande à 440 cm<sup>-1</sup> est attribuée au mode de déformation  $\delta(\text{T-O-T})$  (T≡Si) de la structure de polymérisation de SiO<sub>2</sub> amorphe. Un élargissement progressif de cette bande avec la température caractérise un processus de densification des systèmes. Les bandes dites de « défauts » D<sub>1</sub> et D<sub>2</sub> à 490 et à 603 cm<sup>-1</sup> sont attribuées aux modes de respiration symétrique des cycles réguliers constitués de quatre et trois tétraèdres de SiO<sub>4</sub> respectivement. Ces cycles sont associés à la surface des pores. Leurs intensités diminuent par rapport à l'intensité de la bande T-O-T lors de la calcination (voir la Figure II-22). Ceci signifie que la porosité du système diminue avec le recuit, ce qui est évidemment compatible avec le processus de densification.

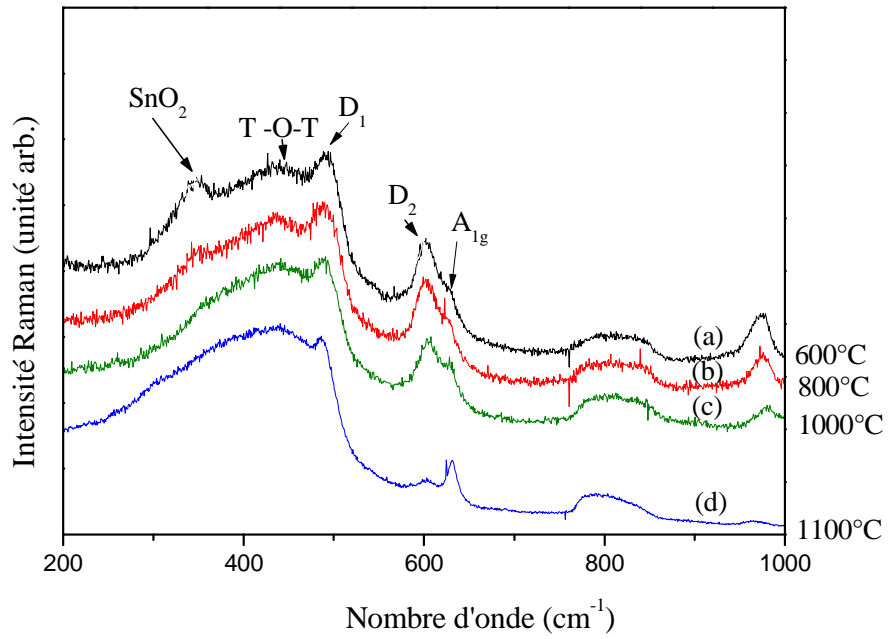


Figure II-21: Spectres Raman de l'échantillon 88 SiO<sub>2</sub>-12 SnO<sub>2</sub> en fonction de la température de recuit.

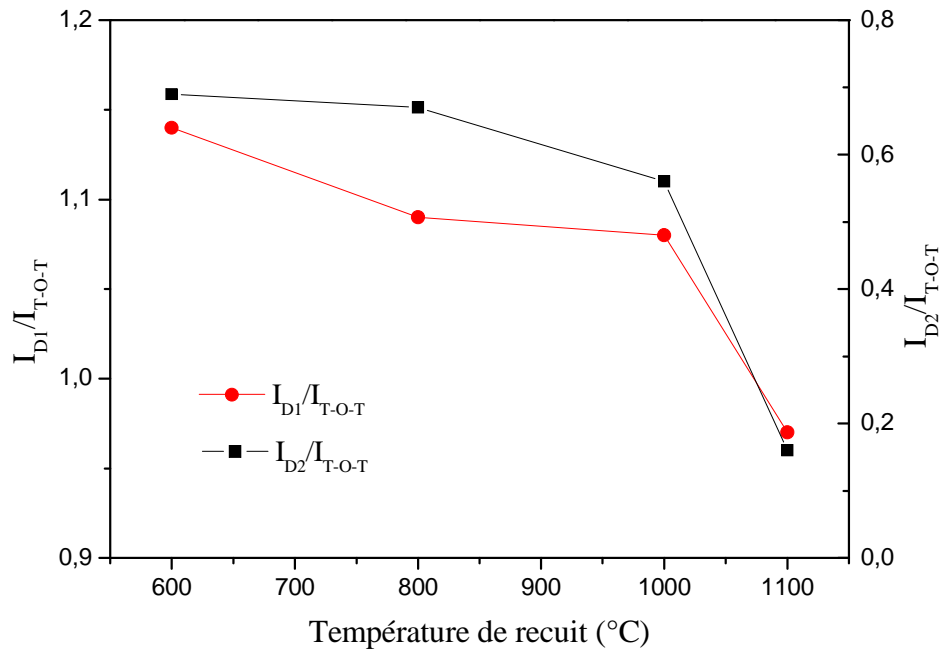


Figure II-22: Rapport des intensités des bandes ( $D_1$ ,  $D_2$ ) à celle de la bande T-O-T pour l'échantillon à 12% en SnO<sub>2</sub> en fonction de la température de recuit.

La bande autour de  $800\text{ cm}^{-1}$ , initialement de profil symétrique, correspond à une vibration complexe impliquant un mouvement de l'atome de silicium en plus d'un mouvement de déformation relié à l'oxygène. Après recuit à  $1100^\circ\text{C}$ , ce profil devient asymétrique, ce qui caractérise une silice densifiée [39]. Enfin, la bande localisée à  $980\text{ cm}^{-1}$ , attribuée au mode d'élongation de groupements silanols Si-OH présents à la surface des pores, diminue en intensité progressivement en fonction de la température pour disparaître quasi-totalement après traitement à  $1100^\circ\text{C}$ . Ceci indique la poursuite de la réaction de polycondensation des groupements Si-OH, et donc la déshydratation du gel. Une disparition complète de ces groupements est essentielle pour les applications optiques.

Sur la Figure II-21 sont également observables deux bandes reliées aux modes des nanocristaux de  $\text{SnO}_2$  : une bande à  $632\text{ cm}^{-1}$  et une bande autour de  $354\text{ cm}^{-1}$ . La bande à  $632\text{ cm}^{-1}$  est attribuée au mode de volume  $A_{1g}$  de  $\text{SnO}_2$  dans sa structure rutile. Son intensité augmente avec la température car le nombre des nanocristaux, et donc le volume cristallin augmente [19, 21, 35].

Par ailleurs, certains auteurs ont utilisé le déplacement et l'élargissement de cette bande pour estimer la taille des nanoparticules à partir d'un modèle de confinement des phonons [30, 40]. Cependant, Diéguez et al. [30] ont montré que ce modèle n'est pas adapté pour des particules de diamètre inférieur 10 nm. De plus, dans le cas présent, le mode  $A_{1g}$  est superposé à la bande  $D_2$  de la silice, ce qui rend toute détermination du profil de bande délicate.

Finalement, la courbe de dispersion présentée sur la Figure II-11 montre que la fréquence du mode  $A_{1g}$  varie très peu autour du point  $\Gamma$  et reste très peu influencée par la taille des nanoparticules. En conséquence, aucun déplacement ou élargissement de cette bande n'est observé ni même attendu dans ces systèmes.

L'apparition dans le spectre Raman de la bande autour de  $354\text{ cm}^{-1}$  peut être causée par le désordre de surface [22] ou par un effet de taille des particules (mode de surface) [21, 41] (voir la Figure II-21). Considérant cette région, Zuo et al. [41] ont rappelé que, contrairement aux atomes internes d'un cristal, le pourcentage des atomes superficiels décroît rapidement avec l'augmentation de la taille de ce cristal. Ceci implique la diminution de l'intensité des bandes de type « phonons de surface » lorsque la taille des particules augmente. D'un autre côté, Yu et al. [22] ont expliqué que la disparition de la bande autour de  $350\text{ cm}^{-1}$  est cohérente avec son attribution au désordre interfacial, car un tel désordre devrait disparaître graduellement avec l'augmentation de la température de recuit. Enfin, Rumyantseva et al. [42], de même que Abello et al. [21] ont suggéré que cette bande correspond à un mode

inactif en Raman dans le cristal massif, mais qui devient actif à cause d'un changement dans les règles de sélection dû à un effet de taille.

Dans le présent travail, l'intensité de la bande vers  $350\text{ cm}^{-1}$  diminue effectivement avec une augmentation de la température de recuit entre  $600^\circ$  et  $1100^\circ\text{C}$  et donc avec l'augmentation de la taille des nanocristaux de  $\text{SnO}_2$ . Bien qu'il soit difficile de proposer une attribution définitive, la majorité des auteurs [41, 43, 44] ont choisi d'attribuer cette bande à un mode de surface. Une telle interprétation expliquerait la disparition graduelle de cette bande avec le traitement thermique comme étant due à une diminution du rapport surface sur volume avec l'augmentation de la taille des NCs.

### **II.2.3.1.2. Caractérisation par spectrométrie IRTF**

Avant une densification totale, des gels peuvent contenir des groupes organiques et hydroxyls résiduels qui proviennent des précurseurs. La présence de ces groupements est préjudiciable aux propriétés de transparence optique dans l'infrarouge ainsi qu'aux propriétés d'émission d'ions de terres rares lorsque les matériaux sont dopés. La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRFT) est la meilleure méthode pour suivre la présence de ces groupes.

Dans le cas présent, l'échantillon a d'abord été réduit en poudre et dilué dans une quantité de KBr avec un ratio de 1:128 en masse. Ensuite, le mélange obtenu a été pressé pour obtenir une pastille d'environ 1 mm d'épaisseur.

La Figure II-23 montre les spectres de l'échantillon  $88\text{SiO}_2\text{-}12\text{SnO}_2$  traités aux températures allant de  $80^\circ\text{C}$  à  $1100^\circ\text{C}$ . A  $80^\circ\text{C}$ , les larges bandes observées autour de  $3458\text{ cm}^{-1}$  et de  $1643\text{ cm}^{-1}$  sont respectivement des modes typiques de vibrations d'élongation et de déformation des groupes -OH dans l'eau et dans l'alcool résiduel. Deux bandes étroites autour de  $2900\text{ cm}^{-1}$  correspondent à des vibrations d'élongation CH des groupes alkyles [23, 24]. La disparition de ces bandes, lorsque l'échantillon est recuit à  $1100^\circ\text{C}$  pendant 1 heure, confirme l'élimination presque complète des groupes hydroxyles et des organiques dans les échantillons densifiés. La bande intense au voisinage de  $1100\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration d'élongation asymétrique des liaisons  $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$  de tétraèdres  $\text{SiO}_4$ . Cette large bande peut être décomposée en deux composantes : une bande forte à  $1078\text{ cm}^{-1}$  qui correspond au mode transverse optique (TO) et un large épaulement à  $1226\text{ cm}^{-1}$  qui est caractéristique du mode longitudinal optique (LO) [45, 46]. La bande à  $798\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à des modes de vibration O-Si-O, tandis que la bande à  $466\text{ cm}^{-1}$  correspond au mode de déformation (Si-O-Si) [47]. La bande à  $960\text{ cm}^{-1}$  est attribuée au mode d'élongation de groupes Si-OH. Un recuit

de 80°C à 1100°C réduit l'intensité de cette bande, qui démontre l'avancement des processus de densification. Enfin, la bande à 672 cm<sup>-1</sup>, qui est caractéristique de la vibration (O-Sn-O) dans la phase cristalline (rutile) de SnO<sub>2</sub>, devient clairement visible à partir de la température 400°C, fournissant une autre indication de la formation des nanocristaux [23, 24]. L'absence des bandes à 882 et 1048 cm<sup>-1</sup>, qui pouvaient être attribuées aux vibrations Sn-O-Si du réseau [48], suggère qu'il existe une séparation de phase quasi-complète, où les domaines de SnO<sub>2</sub> sont isolés à l'intérieur de la matrice SiO<sub>2</sub>.

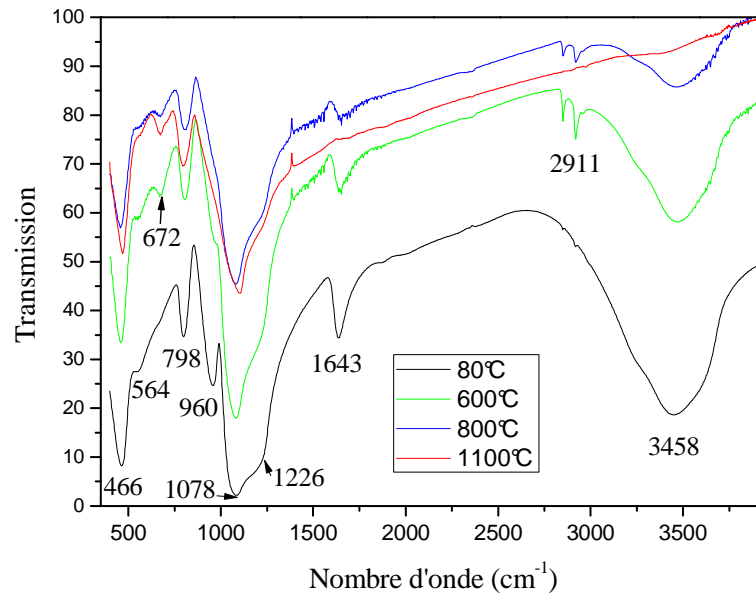


Figure II-23: Spectres IRTF de l'échantillon 88 SiO<sub>2</sub>-12 SnO<sub>2</sub> en fonction de la température.

### II.2.3.1.3. Caractérisation par BET

Dans ce travail, la porosimétrie par adsorption-désorption de gaz a également permis de suivre la densification des systèmes. La surface spécifique, la morphologie des pores et la distribution de la taille des pores des échantillons ont été mesurées en analysant les isothermes d'adsorption d'azote à 77K grâce à un porosimètre Quantachrome Autosorb. Avant les mesures, les échantillons ont été dégazés à 150°C pendant 24 heures sous vide secondaire pour éliminer les contaminants adsorbés à la surface et à l'intérieur des pores des échantillons. Les surfaces spécifiques ont été calculées à partir de la méthode de Brunauer-Emmett Teller (BET) et la distribution de la taille des pores a été donnée par la formule de Barrett-Joyner Halenda (BJH) qui est donnée dans la partie I.4.1.



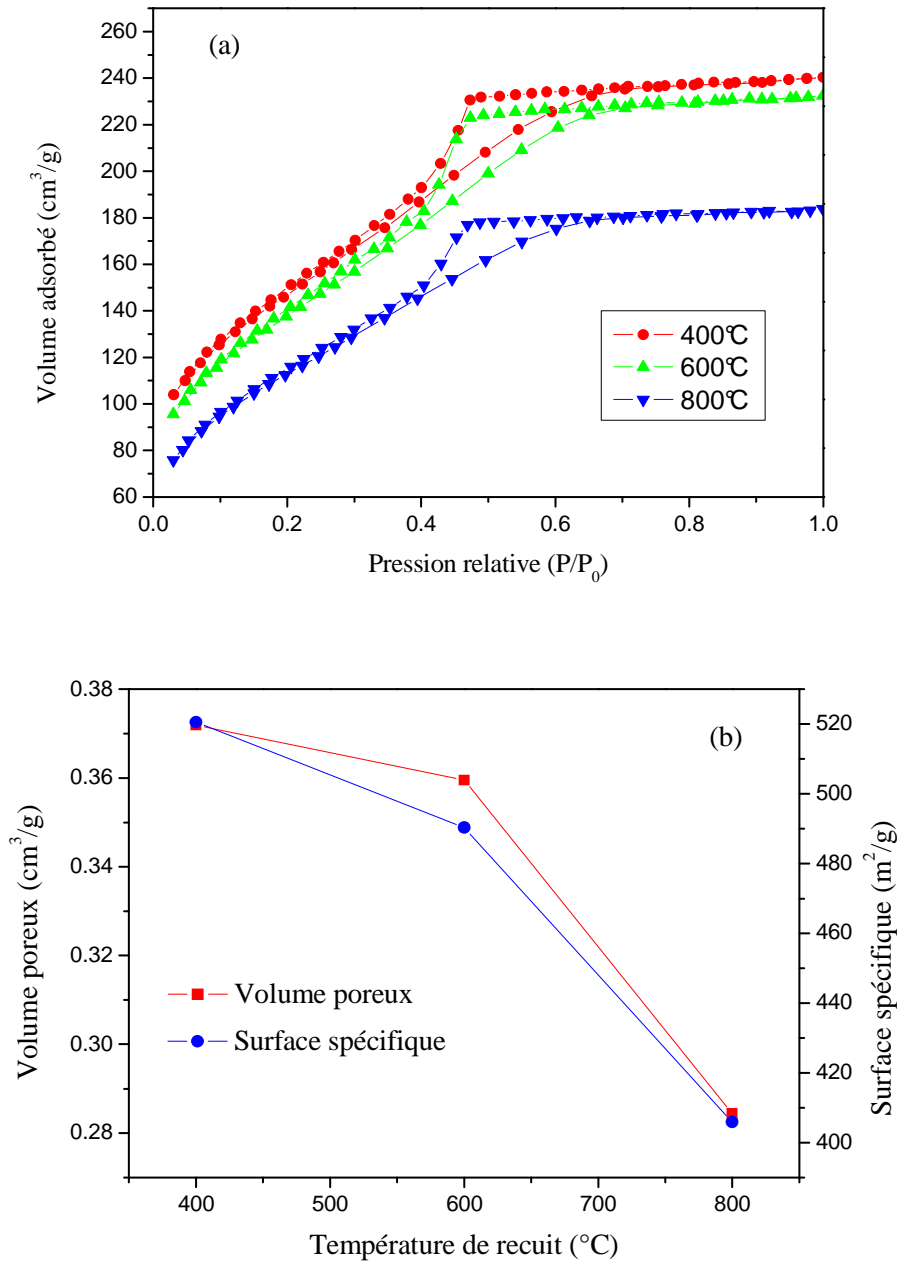


Figure II-24: (a) Isothermes d'adsorption –désorption d'azote, (b) Volume poreux et surface spécifique de l'échantillon 88 SiO<sub>2</sub>-12 SnO<sub>2</sub> en fonction de la température de recuit.

Des isothermes d'adsorption-désorption des échantillons à 12 mol% en SnO<sub>2</sub> sont représentées pour différentes températures de recuit sur la Figure II-24a. Toutes les isothermes sont du type IV selon la classification IUPAC. Ce type est observé dans le cas de surfaces énergétiquement homogènes sur lesquelles les couches adsorbées se forment l'une après l'autre, avec une section réversible à basse pression et une boucle d'hystérésis à plus haute pression. Ces boucles ont des allures d'hystérésis de type H2 avec un palier de

saturation et elles sont observées dans le cas d'adsorbants ayant des mésopores en intercommunication [49-52].

Le volume des pores, déduit de l'analyse des isothermes, diminue d'environ 25% en augmentant la température de recuit de 400°C à 800°C (Voir Figure II-24b). En effet, à 600 °C, le volume poreux est de 0,359 cm<sup>3</sup>/g pour le composite 12% SnO<sub>2</sub> tandis qu'il est de 0,236 cm<sup>3</sup>/g pour le cas de la silice pure (tous les échantillons ont été préparés dans les mêmes conditions). Cette observation suggère que la présence des particules de SnO<sub>2</sub> tend à bloquer la contraction des pores dans les échantillons mésoporeux SiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>.

Un recuit de 400°C à 800°C n'influence pas la forme de l'hystérésis mais il entraîne une diminution sensible de la surface spécifique. Ce résultat pourrait s'expliquer par le fait que des particules plus grosses présentent un rapport surface/volume plus petit. Cependant, nous avons vu au paragraphe II.2.2 que la taille des nanocristaux variait peu dans cette gamme de températures. L'effet prépondérant pourrait donc consister en une réduction du diamètre moyen des pores. Or, ce n'est apparemment pas le cas sur la Figure II-25 où on voit que les systèmes possèdent une distribution de taille étroite au voisinage de 35Å avec une largeur à mi-hauteur de 4 Å, quel que soit le traitement thermique.

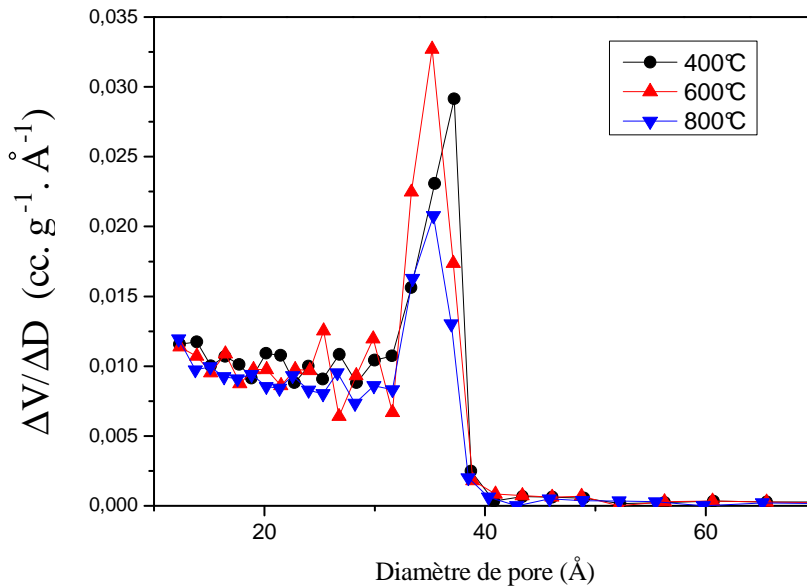


Figure II-25: Distribution de la taille des pores obtenue à partir des isothermes d'absorption-désorption en fonction de la température.

Ainsi, il semblerait plutôt que la réduction de surface spécifique soit intimement liée à la diminution du volume poreux accessible. En effet, outre la disparition de certains pores ne contenant pas de particules de SnO<sub>2</sub>, il est aussi probable que l'apparition croissante des

nanoparticules de SnO<sub>2</sub> avec l'augmentation de température bloque l'accès aux pores de la matrice, conduisant à une réduction conjointe du volume poreux et de la surface libre apparente.

Le profil des courbes de distribution des tailles de pores en fonction de la température présente une asymétrie dans la région des pores ayant les plus petits diamètres (voir Figure II-25). Cette asymétrie confirme l'existence d'une inter-connectivité des pores, correspondant à la présence de tunnels entre les pores, ce qui constitue un avantage pour les techniques de post- imprégnation par des dopants.

### **II.2.3.2. Influence de la concentration de SnO<sub>2</sub>**

#### ***II.2.3.2.1. Caractérisation par spectroscopie Raman***

Une comparaison des spectres Raman d'un système comportant à 20% en SnO<sub>2</sub> et d'un échantillon de SiO<sub>2</sub> pure, tous deux traités dans les mêmes conditions, est présentée sur la Figure II-26.

La similitude du profil des bandes caractéristiques de SiO<sub>2</sub> montre que la présence des particules de SnO<sub>2</sub> a un impact négligeable sur la structure des matrices de silice. Néanmoins, le léger déplacement de la bande T-O-T vers les plus hautes fréquences pour le système contenant SnO<sub>2</sub> (maximum à 444 au lieu de 436 cm<sup>-1</sup>) indique que la présence des cristaux de SnO<sub>2</sub> conduit à une dé-densification de la matrice de silice [53]. Par contre, l'intensité relative  $I_{DI}/I_{TOT}$  dans le spectre de la céramique, qui semble bien plus faible que dans le spectre de la silice pure, reflète l'interaction des nanoparticules avec la surface des pores. L'intensité de la bande à 980 cm<sup>-1</sup>, attribuée aux groupements Si-OH, est plus intense dans le système à 20% en SnO<sub>2</sub> que dans la silice pure. Ceci peut avoir pour origine l'eau supplémentaire apportée par le chlorure d'étain dans la synthèse du sol. Afin d'éliminer les groupements OH et de densifier ces systèmes avec SnO<sub>2</sub>, il est nécessaire de traiter les échantillons à température plus élevée.

A part les vibrations caractéristiques de SiO<sub>2</sub>, on observe dans le spectre de l'échantillon vitrocéramique deux phonons à 350 et 632cm<sup>-1</sup>, déjà attribués dans le paragraphe II.2.3.1.1 à un mode de surface et au mode cristallin A<sub>1g</sub> de SnO<sub>2</sub> respectivement.

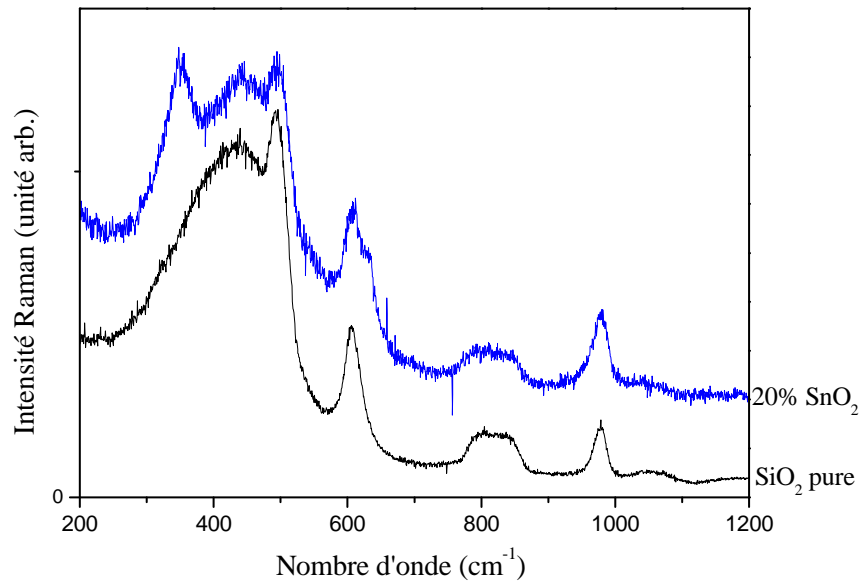


Figure II-26: Spectres Raman normalisés à la bande T-O-T pour l'échantillon 80 SiO<sub>2</sub>-20 SnO<sub>2</sub> et pour SiO<sub>2</sub> pure traités à 600°C.

L'influence de la concentration en SnO<sub>2</sub> sur l'évolution structurale de la matrice est présentée dans la Figure II-27. Après avoir traité les échantillons à 1100°C, l'allure de la bande à 800 cm<sup>-1</sup> indique que ceux-ci sont densifiés, quelle que soit la concentration en étain. Par ailleurs, le phonon de surface à 354 cm<sup>-1</sup> a disparu complètement à cette température, sous l'effet de la croissance des particules, comme expliqué précédemment. Comme pour les échantillons traités à 1100°C, les intensités relatives  $I_{D1}/I_{TOT}$  et  $I_{D2}/I_{TOT}$  sont plus grandes que celles attendues dans un système de silice densifiée. Ce résultat suggère que la présence des nanocristaux de SnO<sub>2</sub> induit une porosité résiduelle. L'intensité de la bande à 632 cm<sup>-1</sup> (le mode A<sub>1g</sub>) augmente avec la concentration en SnO<sub>2</sub>, ce qui confirme une croissance du volume cristallin.

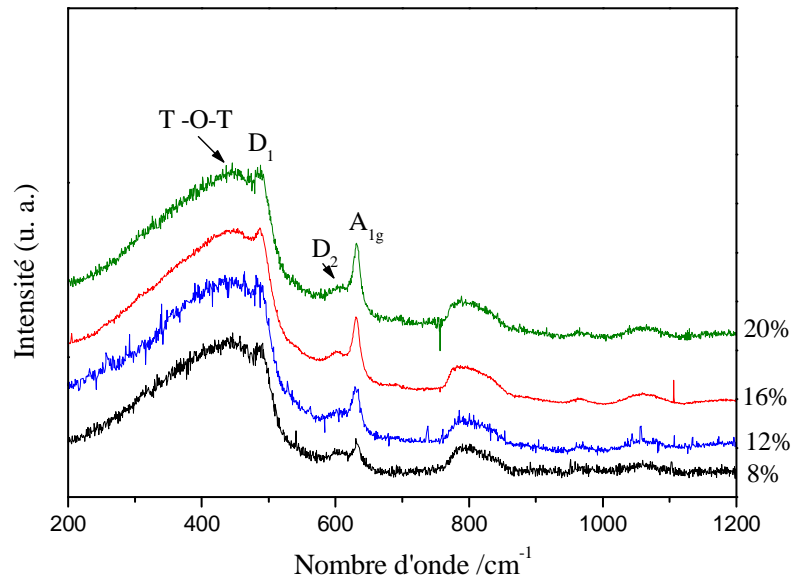


Figure II-27: Spectres Raman des échantillons massifs traités à 1100°C pendant 1 heure en fonction de la concentration en SnO<sub>2</sub>.

### II.2.3.2.2. Caractérisation par IRTF

La Figure II-28 représente les spectres infrarouges des échantillons de différentes concentrations en étain traités à 800°C pendant 1 heure. Une augmentation de l'absorption de la bande à 672 cm<sup>-1</sup>, attribuée au mode  $\nu(\text{O-Sn-O})$ , avec la concentration de SnO<sub>2</sub> indique une augmentation de la taille et/ou la quantité de particules SnO<sub>2</sub>. Par ailleurs, en comparaison avec la silice pure, on remarque que la présence de SnO<sub>2</sub> empêche le processus d'élimination par traitement thermique des groupements organiques (à forte concentration en SnO<sub>2</sub>) et des OH (à faible concentration en SnO<sub>2</sub>). Ceci indique que la présence de SnO<sub>2</sub> ralentit les processus de réticulation de la matrice et empêche l'évacuation des groupements organiques.

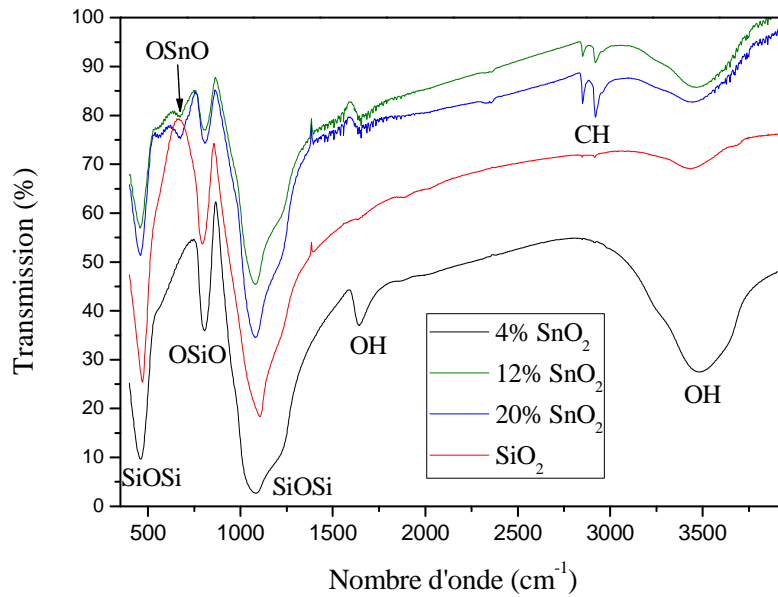


Figure II-28: Spectres IRTF des échantillons traités à 800°C en fonction de la concentration en SnO<sub>2</sub>.

### II.2.3.2.3. Caractérisation par BET

Des isothermes d'adsorption-désorption pour différentes concentrations en SnO<sub>2</sub> sont présentées dans la Figure II-29. Une augmentation de la concentration en SnO<sub>2</sub> n'influence pas la forme des isothermes, qui restent de type IV avec une hystérésis H2 et qui sont caractéristiques des systèmes mésoporeux. Comme nous l'avons démontré dans la partie précédente, la présence des particules de SnO<sub>2</sub> empêche la contraction des pores. De plus, une augmentation de la concentration de SnO<sub>2</sub> conduit à une augmentation de la quantité de particules ainsi qu'à leur croissance. C'est pourquoi le volume poreux augmente légèrement avec la concentration en SnO<sub>2</sub>, comme le montre la Figure II-30.

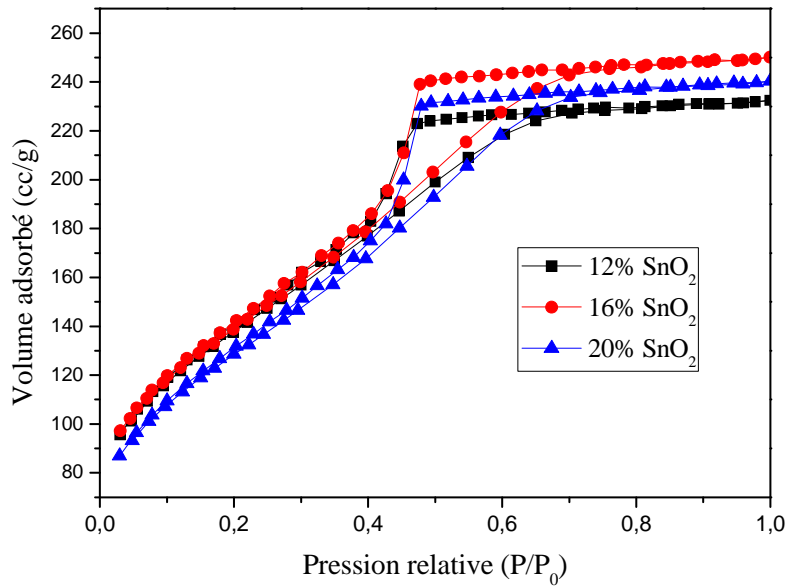


Figure II-29: Isothermes d'adsorption – désorption d'azote des échantillons traités à 600°C pour différentes concentrations de SnO<sub>2</sub>.

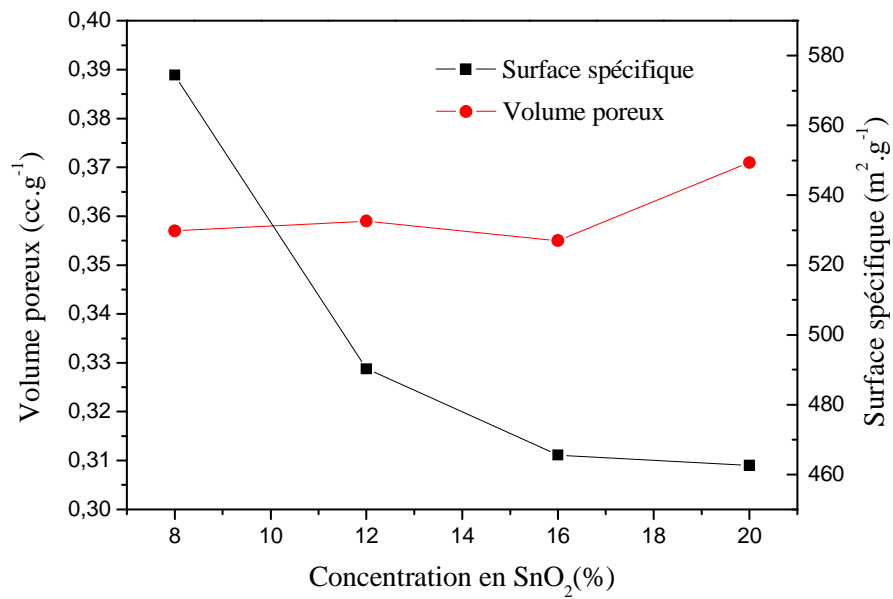


Figure II-30: Volume poreux et surface spécifique des systèmes traités à 600°C en fonction de la concentration de SnO<sub>2</sub>.

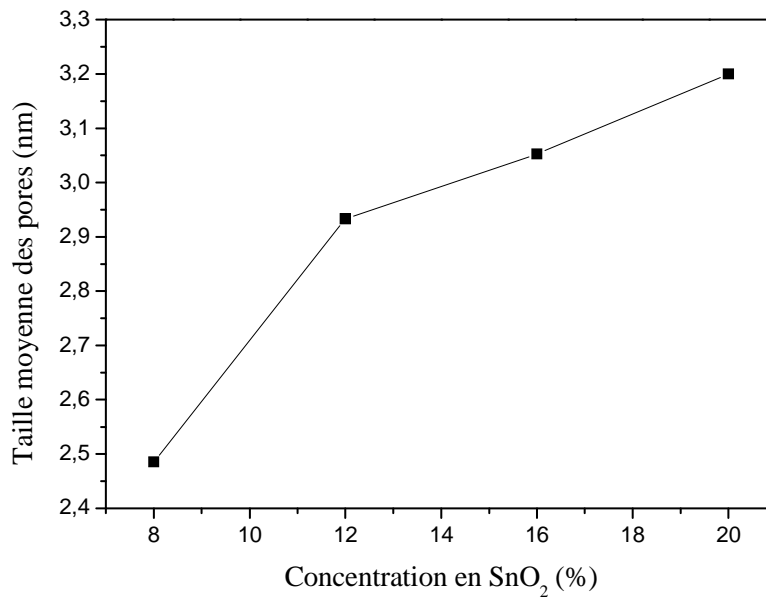


Figure II-31 : Taille des pores des systèmes traités à 600°C en fonction de la concentration en SnO<sub>2</sub>.

Dans la Figure II-30, on voit que la surface spécifique diminue alors que le volume poreux reste stable, voire augmente en fonction de la concentration en étain. Ce paradoxe ne peut être levé que si l'on considère l'action de la croissance des nanoparticules sur les pores de la matrice. La Figure II-31 montre que la taille moyenne des pores augmente avec la concentration. Comme le diamètre des pores est trop petit pour contenir la plupart des particules, une action mécanique sur la matrice a nécessairement lieu, qui dilate les pores ou en casse les parois pour former des espaces plus grands. Ceci permet d'expliquer l'augmentation du volume poreux de la matrice qui est partiellement compensée par une occupation croissante de la porosité par SnO<sub>2</sub> (d'où une relative stabilité de ce volume). Ces processus engendrent également un nombre plus petit de pores de tailles croissantes, ce qui est compatible avec la diminution d'aire effective.

### II.3. CONCLUSION

Dans cette partie, des matériaux vitrocéramiques (100-x)SiO<sub>2</sub>-xSnO<sub>2</sub> (x varie de 4 à 20 mol%) ont été élaborés et recuits jusqu'à 1100°C sans fissures observées. A cette température, la majorité des groupements organiques a pu être éliminée et les massifs obtenus sont densifiés.

La distribution de taille des nanoparticules, calculée en utilisant la bande à faible nombre d'onde dans les spectres Raman, s'accorde bien avec les tailles estimées à partir des



données MET et DRX. Les résultats issus du Raman et de la DRX indiquent que les particules de SnO<sub>2</sub> croissent avec l'augmentation des températures de recuit. De plus, les analyses de texture des monolithes suggèrent que la présence des particules empêche le rétrécissement des pores lors du traitement thermique. On n'observe aucune bande attribuable aux vibrations concernant des liaisons Si-O-Sn dans les spectres Raman et IRTF, ce qui indique qu'il y a une séparation de phase entre la silice amorphe et la phase rutil de SnO<sub>2</sub>. Une telle séparation, bien observée en imagerie MET, se matérialise sous la forme de nanoparticules cristallisées au sein d'une matrice amorphe. Enfin, la création et la croissance des cristaux de SnO<sub>2</sub> à l'intérieur des pores de la matrice de silice permettent de limiter la croissance en taille des NCs, même à des températures aussi élevées que 1100°C.

Une augmentation de la quantité des nanocristaux avec la concentration de SnO<sub>2</sub> renforce évidemment la probabilité des ions de terre rare d'être incorporés dans ces cristaux. Par ailleurs, le contrôle de la croissance des particules cristallisées par la porosité de la matrice amorphe permet d'obtenir un grand nombre de petites particules, ce qui est de nature à disperser les ions luminescents. Ainsi, nous pouvons espérer améliorer l'efficacité de luminescence des terres rares pour des applications telles que lasers ou amplificateurs.

## II.4. BIBLIOGRAPHIE

- [1] **C.Zhu, A. Monteil, M. El-Jouad, N. Gaumer, S. Chaussedent**, *Effect of compositional variation on optical and structure properties of europium-doped SiO<sub>2</sub>-HfO<sub>2</sub> glasses*, Opt. Lett., **2009**, 34(23):p. 3749-3751.
- [2] **E.Y. Kim, C. M. Whang, W. I. Lee, Y. H. Kim**, *Photocatalytic property of SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> nanoparticles prepared by sol-hydrothermal process*, J. Electroceram., **2006**, 17:p. 899-902.
- [3] **I. K. Battisha**, *Visible up-conversion photoluminescence from IR diode-pumped SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> nano-composite films heavily doped with Er<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> and Nd<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup>*, J. Non-Cryst. Solids, **2007**, 353:p. 1748-1754.
- [4] **S.Berneschi, S. Soria, G. C. Righini, G. Alombert-Goget, A. Chiappini, A. Chiasera, Y. Jestin, M. Ferrari, S. Guddala, E. Moser, S. N. B. Bahaktha, B. Boulard, C. Duverger Arfuso, S. Turrell**, *Rare-earth-activated glass-ceramic waveguides*, Opt. Materials, **2010**, 32:p. 1644-1647.
- [5] **N. Chiodini, A. Paleari, D. DiMartino, G. Spinolo**, *SnO<sub>2</sub> nanocrystals in SiO<sub>2</sub> : A wide-band gap quantum-dot system*, Appl. Phys. Lett., **2002**, 81(9): p. 1704-1704.
- [6] **C. Canevali, N; Chiodini, F. Morazzoni, J. Padovani, A. Paleari, R. Scotti, G. Spinolo**, *Substitutional tin-doped silica glasses: an infrared study of the sol-gel transition*, J. Non-Cryst. Solids, **2001**, 293-295: p. 32-38.
- [7] **T. Hayakawa, T. Enomoto, M. Nogami**, *Nanocrystalline SnO<sub>2</sub> particles and twofold-coordinated Sn defect centers in sol-gel derived SnO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> glasses*, J. Mater. Res., **2002**, 17(6): p. 1305-1311.
- [8] **M. Nogami, T. Enomoto, T. Hayakawa**, *Enhanced fluorescence of Eu<sup>3+</sup> induced by energy transfer from nanosized SnO<sub>2</sub> crystals in glass*, J. Luminescence **2002**, 97: p. 147-152.
- [9] **E. Berrier**, *Elaboration par voie sol-gel et étude structural de verres de silice destinés à la fabrication de fibres microstructures*, **2005**, Thèse de l'Université des Sciences et Technologies de Lille: Villeneuve d'Ascq .
- [10] **K. Raulin-Woznica**, *Etude du dopage par des ions actifs et des nanoparticules semi-conductrices de matériaux sol-gel pour l'optique. Interaction dopant-matrice et croissance localisée de nanoparticules par irradiation laser*, **2008**, Thèse de l'Université des Sciences et Technologies de Lille: Villeneuve d'Ascq.

- [11] **O. Robbe, K. Woznica, E. Berrier, G. Ehrhart, B. Capoen, M. Bouazaoui, S. Turrell**, *Raman spectroscopic investigations on the kinetics of gelation and densification of Cd<sup>2+</sup>- and Pb<sup>2+</sup>-doped silica glasses under basic conditions*, *Thin Solid Film*, **2006**, 515:p. 73-79.
- [12] **C. Jeffrey Brinker, George W. Sherer**, *Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of sol-gel processing*, **1990**.
- [13] **I. Matsuyama, K. Susa, S. Satoh, et J.K. Goo**, *Foaming phenomena in sol-gel-derived glasses*, *J. Non-Crystalline Solids*, **1992**, 151(1-2): p. 160-168.
- [14] **F. Kirkbir, H. Murata, D. Meyers, S. Ray Chaudhuri, A. Sarkar**, *Drying and sintering of sol-gel derived large SiO<sub>2</sub> monoliths*, *J. Sol-gel Sci. Techn.*, **1996**, 6:p. 203-207.
- [15] **H. El Hamzaoui, L. Courthéoux, V.N. Nguyen, E. Berrier, A. Favre, L. Bigot, M. Bouazaoui, B. Capoen**, *From porous silica xerogels to bulk optical glasses: The control of densification*, *Mater. Chem. Phys.*, **2010**, 121:p. 83-88.
- [16] **J. G. Traylor, H. G. Smith, R. M. Nicklow, M. K. Wilkinson**, *Lattice dynamics of rutile*, *Phys. Rev. B*, **1971**, 3 :p. 3457-3472.
- [17] **K. A. Alim, V. A. Fonberov, M. Shamsa, A. A. Balandin**, *Micro-Raman investigation of optical phonons in ZnO nanocrystals*, *J. Appl. Phys.*, **2005**, 97:p. 124313-5.
- [18] **S. H. Sun, G. W. Meng, G. X. Zhang, T. Gao, B. Y. Geng, L. D. Zhang, J. Zuo**, *Raman scattering study of rutile SnO<sub>2</sub> nanobelts synthesized by thermal evaporation of Sn powders*, *Chem. Phys. Lett.*, **2003**, 376:p. 103-107.
- [19] **F. Gervais, W. Kress**, *Lattice dynamics of oxides with rutile structure and instabilities at the metal-semiconductor phase transitions of NbO<sub>2</sub> and VO<sub>2</sub>*, *Phys. Rev. B*, **1985**, 31(8):p. 4809-4813.
- [20] **N. Chiodini, A. Paleari, G. Spinolo, P. Crespi**, *Photorefractivity in SiO<sub>2</sub>:SnO<sub>2</sub> glass-ceramics by visible light*, *J. Non-Cryst. Solids* **2003**, 322 :p. 266-271.
- [21] **L. Abello, B. Bochu, A. Gaskov, S. Koudryavtseva, G. Lucazeau, M. Roumyantseva**, *Structural Characterization of Nanocrystalline SnO<sub>2</sub> by X-Ray and Raman Spectroscopy*, *J. Solid State Chem.* **1998**, 135:p. 78-85.
- [22] **K. N. Yu, Y. Xiong, Y. Liu, C. Xiong**, *Microstructural change of nano-SnO<sub>2</sub> grain assemblages with the annealing temperature*, *Phys. Rev. B* **1997**, 55(4): p. 2666-2671.
- [23] **C. Velásquez, F. Rojas, M.L. Ojeda, A. Ortiz, A. Campero**, *Structure and texture of self-assembled nanoporous SnO<sub>2</sub>*, *Nanotechnology* **2005**, 16: p. 1278-1284.

- [24] **D. Amalric-Popescu, F. Bozon-Verduraz**, *Infrared studies on SnO<sub>2</sub> and Pd/SnO<sub>2</sub>* Catal. Today **2001**, 70: p. 139-154.
- [25] **J. Pannetier**, *Technique d'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X et de neutrons par les poudres*, Formation permanente du CNRS, **1995**, Nantes.
- [26] **J. I. Langford, D. Louër**, *Powder diffraction*, Rep. Prog. Phys., **1996**, 59: p. 131
- [27] **D. Gouvêa, G. J. Pereira, L. Gengembre, M. C. Steil, P. Roussel, A. Rubbens, P. Hidalgo, R. H. R. Castro**, *Quantification of MgO surface excess on the SnO<sub>2</sub> nanoparticles and relationship with nanostability and growth*, App. Surface Science, **2011**, 257: p. 4219-4226.
- [28] **E. Duval, A. Boukenter, B. Champagnon**, *Vibration eigenmodes and size of Microcrystallites in glass: Observation by very- low-frequency Raman scattering*, Phys. Rev. Lett. **1986**, 56(19): p. 2052-2055.
- [29] **C. Armellini, L. del Longo, M. Ferrari, M. Montagna, G. Pucker, P. Sahoo**, *Effect of Pr<sup>3+</sup> Doping on the OH Content of Silica Xerogels*, J. Sol-Gel Sci. Technol. **1998**, 13: p. 599-603.
- [30] **A. Diéguez, A. Romano-Rodriguez, A. Vilà, J. R. Morante**, *The complete Raman spectrum of nanometric SnO<sub>2</sub> particles*, J. Appl. Phys. **2001**; 90: p. 1550-1557.
- [31] **E. Duval**, *Far-infrared and Raman vibrational transitions of a solid sphere: Selection rules*, Phys. Rev. B **1992**, 46(9): p. 5795-5797.
- [32] **R. Shuker, R. W. Gammon**, *Raman-scattering selection-rule breaking and the density of states in amorphous materials*, Phys. Rev. Lett. **1970**, 25(4): p. 222-225.
- [33] **M. Montagna, R. Dusi**, *Raman scattering from small spherical particles*, Phys. Rev. B **1995**, 52(14): p. 10080-10089.
- [34] **M. Ivanda, K. Furic, S. Music, M. Ristic, M. Gotic, A. M. Tonejc, I. Djerdj, M. Mattarelli, M. Montagna, F. Rossi, M. Ferrari, A. Chiasera, Y. Jestin, G. C. Righini, W. Kiefer, R. R. Gonçalves**, *Low wavenumber Raman scattering of nanoparticles and nanocomposite materials*, J. Raman Spectrosc. **2007**, 38: p. 647-659.
- [35] **N. Chiodini, A. Paleari, G. Spinolo, P. Crespi**, *Photorefractivity in SiO<sub>2</sub>:SnO<sub>2</sub> glass-ceramics by visible light*, J. Non-Crys. Solids **2003**, 322: p. 266-271.
- [36] **B.N. S. Bhaktha, C. Kinowski, M. Bouazaoui, B. Capoen, O. Robbe-Cristini, F. Beclin, P. Roussel, M. Ferrari, and S. Turrell**, *Controlled growth of SnO<sub>2</sub> nanocrystals in Eu<sup>3+</sup>-Doped SiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> planar waveguides: a spectroscopic investigation*, J. Phys. Chem.C, **2009**, 113: p. 21555-21559.

- [37] **M. Okuno, N. Zotov, M. Schmücker, H. Schneider**, *Structure of SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses: Combined X-ray diffraction, IR and Raman studies*, J. Non-Cryst. Solids **2005**, 351: p. 1032-1038.
- [38] **F. L. Galeener**, *Band limits and the vibrational spectra of tetrahedral glasses*, Phys. Rev. B **1978**, 19(8): p. 4292-4297.
- [39] **J. M. Nedelec**, *Elaboration par voie sol-gel et caractérisation de gels de silice dopés et de guides d'ondes plans aluminosilicates photosensibles*, **1998**, Thèse de l'Université des sciences et Technologies de Lille, Villeneuve d'Ascq.
- [40] **C. Pighini**, *Synthèses de nanocristaux de TiO<sub>2</sub> anatase à distribution de taille contrôlée*, **2006**, Thèse de l'Université de Bourgogne.
- [41] **J. Zuo, C. Xu, X. Liu, C. Wang, C. Wang, Y. Hu, Y. Qian**, *Study of the Raman spectrum of nanometer SnO<sub>2</sub>*, J. Appl. Phys. **1994**, 75(3): p. 1835-1836.
- [42] **M. N. Rumyantseva, A. M. Gaskov, N. Rosman, T. Pagnier, J. R. Morante**, *Raman Surface Vibration Modes in Nanocrystalline SnO<sub>2</sub>: Correlation with Gas Sensor Performances*, Chem. Mater. **2005**, 17:p. 893-901.
- [43] **C.H.Shek, G. M. Lin, J. K. L. Lai**, *Effect of oxygen deficiency on the Raman spectra and hyperfine interactions of nanometer SnO<sub>2</sub>*, Nanostruct. Mater., **1999**, 11(7):p. 831-835.
- [44] **D. Shuo, L. J. Quan, L. Y. Long**, *Enhanced Raman scattering from nano-SnO<sub>2</sub> grains*, Chinese Phys. **2004**, 13(11):p. 1854.
- [45] **R. J. Bell, N. F. Bird, P. Dean**, *The vibrational spectra of vitreous silica, germania and beryllium fluoride*, J. Phys. C. Solid State Physics, **1968**, 1: p. 299-303.
- [46] **G. E. A. Swann, V. Patwardhan**, *Application of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, Clim. Past Discuss. **2010**, 6: p. 1629-1653.
- [47] **Y.S. Feng, S.M. Zhou, Y. Li, C.C. Li, L.D. Zhang**, *Synthesis and characterization of tin oxide nanoparticles dispersed in monolithic mesoporous silica*, Solid State Sci. **2003**, 5: p. 729-733.
- [48] **P. Kirszenstejn, A. Kawalko, A. Tolinska, R. Przekop**, *Synthesis of SiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> gels in water free conditions*, J. Porous Mater. **2011**, 18: p. 241-249.
- [49] **M. Kruk, M. Jaroniec**, *Gas adsorption characterization of ordered organic-inorganic composite materials*, Chem. Mater. **2001**, 13: p. 3169-3183.
- [50] **K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniowska**, *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special*

- reference to the determination of surface area and porosity*, Pure Appl. Chem. **1985**, 57: p. 603-619.
- [51] **K. Sing**, *The Use of Nitrogen Adsorption for the Characterization of Porous materials*, Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp. **2001**, 187-188: p. 3-9.
- [52] **H. Liu, L. Zhang, N.A. Seaton**, *Analysis of Sorption Hysteresis in Mesoporous Solids Using a Pore Network Model*, J. Colloid Interface Sci. **1993**; 156: p. 285-293.
- [53] **J. M. Nedelec, M. Bouzaoui, S. Turrell**, *Raman spectroscopic investigations of Mn<sup>2+</sup> doping effects on the densification of acid-catalyzed silica xerogels*, J. Non-Cryst. Solids **1999**, 243: p. 209-219.



# **CHAPITRE III**





## CHAPITRE III : INCORPORATION DES IONS DE TERRES RARES DANS LES VITROCERAMIQUES MASSIVES

Les ions de terres rares dérivent d'éléments ayant un numéro atomique compris entre  $Z=57$  (La) et  $Z =71$  (Lu). Ils peuvent être divalents ou tétravalents mais on les rencontre principalement à l'état trivalent ( $TR^{3+}$ ). Les ions de terres rares trivalents possèdent une configuration électronique de la forme :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 4f^N$ . Tous ces ions, exceptés La et Lu (de configuration  $4f^0$  et  $4f^{14}$ ) sont luminescents et leurs émissions s'étendent de l'ultraviolet ( $Ga^{3+}$ ) au proche infrarouge (e.g.  $Nd^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$ ) en passant par le visible (eg.  $Sm^{3+}$  - orange,  $Eu^{3+}$  - rouge,  $Er^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$  - vert,  $Dy^{3+}$  - jaune).

Le dopage par des ions de terres rares permet de développer de nouveaux systèmes compétitifs, tels que des lasers [1], des amplificateurs [2], etc. L'incorporation des ions de terres rares dans des nanocristaux non seulement empêche l'agrégation de ces ions à une haute concentration, mais aussi renforce l'efficacité de luminescence de ces ions grâce à un transfert d'énergie des cristaux vers ces ions, ce qui peut compenser une faible section efficace d'absorption de ces ions [3].

Le co-dopage par des nanoparticules semi-conductrices et des ions de terres rares a été décrit dans la littérature à la fin des années 90. *T. Schmidt et al.* [4] ont étudié l'activation de l'émission à  $1,54\mu m$  de l'ion  $Er^{3+}$  dans un environnement colloïdal concentré en nanoparticules semi-conductrices de type II-VI tels que CdS, CdSe, ZnS ou ZnO. Ces auteurs ont montré que l'intensité de l'émission à  $1,5\mu m$  était la plus élevée dans le cas de CdSe car ce semi-conducteur possède une énergie de phonon à  $200\text{ cm}^{-1}$ , donc plus faible que dans ZnO et CdS.

*S.T. Selvan et al.* [5] se sont intéressés à l'exaltation de la fluorescence de l'ion  $Eu^{3+}$  engendrée par l'introduction de nanoparticules de CdS dans des gels de silice dopés à 0,5% en masse de  $Eu_2O_3$ . Une augmentation de l'émission d'un facteur 12 a été observée quelques jours après l'immersion du gel dopé  $Eu^{3+}$  dans une solution de CdS ( $\lambda_{ex.} = 337\text{nm}$ ). Puis, cette émission a diminué au fur et à mesure que les jours passaient.

Dans sa thèse, *G. Ehrhart* [6, 7] a montré les modifications des spectres de photoluminescence lorsque les ions  $Eu^{3+}$  sont incorporés dans les films sol-gel de  $ZrO_2$  dopés par des nanoparticules de CdS ou de ZnS. Dans le spectre de photoluminescence du film co-dopé 15% CdS-5%  $Eu^{3+}$ , sous excitation à  $\lambda_{ex.} = 351\text{nm}$ , il a obtenu une bande intense centrée à  $520\text{nm}$ , accompagnée des raies caractéristiques de l'ion  $Eu^{3+}$ . Ce résultat indique la présence des niveaux de défaut dans la bande interdite de CdS. Ceci entraîne une faible efficacité du

transfert d'énergie à cause d'un mauvais recouvrement entre des niveaux de l'euporium et des niveaux de défaut de CdS. *K. Raulin-Woznica* [8] a également obtenu des résultats similaires dans des gels de SiO<sub>2</sub> recuits à 200°C co-dopés 1% CdS-1% Eu<sup>3+</sup>. Lorsque le recouvrement entre états de défauts et niveaux électroniques de la terre rare est meilleur, comme c'est le cas entre ZnS et Eu<sup>3+</sup>, l'augmentation du signal de la transition <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub> peut être d'un facteur 42 à basse température [7].

*J. Castaneda et al.* [9] ont utilisé la méthode sol-gel pour élaborer des poudres SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> dopés Er<sup>3+</sup>. Ils ont observé une augmentation de l'intensité d'émission Er<sup>3+</sup> vers 550nm avec la concentration de TiO<sub>2</sub>. L'effet d'auto-extinction par aggrégation des ions de terre rare peut être empêché en augmentant la concentration de TiO<sub>2</sub>, induisant ainsi davantage d'ions Er<sup>3+</sup> incorporés dans des cristaux. Cela contribue en effet à isoler les ions, réduisant ainsi la probabilité de l'interaction entre ces ions.

L'influence de la concentration en dopant, de la structure cristalline et de la température de traitement thermique sur les propriétés de luminescence de l'erbium dans des nanocristaux de ZrO<sub>2</sub> a été étudiée par *A. Patra (2004)* [10] qui a utilisé la méthode sol-gel pour préparer des poudres de ZrO<sub>2</sub> dopées Er<sup>3+</sup>. A partir des résultats de DRX, il a été montré que la structure et la symétrie des ions Er<sup>3+</sup> dépendent de la température de recuit et de leur concentration. Sous excitation à  $\lambda_{ex} = 980\text{nm}$ , des pics distincts autour de 1,5 $\mu\text{m}$  ont été observés dans le spectre de luminescence de l'échantillon ZrO<sub>2</sub> dopé 1% Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> traité à 800°C pendant une heure. Ces pics fins apparaîtraient à cause de la division des niveaux <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> et <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> sous l'effet du champ cristallin.

Un monolithe de silice dopé avec 0.4mol% SnO<sub>2</sub> dopé 0.5mol% Er<sup>3+</sup> a été préparé par *N. Chiodini et al.* [11]. Sous une excitation à 514nm, ce système restitue dans l'infrarouge un spectre de luminescence de l'ion Er<sup>3+</sup> en environnement amorphe, avec une durée de vie du niveau <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> égale à 10ms, la courbe de décroissance n'étant pas mono-exponentielle. Plus récemment, *S. Brovelli et al.* [12, 13] ont réussi la préparation des monolithes de silice dopés avec 8mol% de SnO<sub>2</sub> et des concentrations d'Er<sup>3+</sup> allant jusqu'à 1mol%. Ce sont les premiers auteurs à témoigner du transfert d'énergie de nanocristaux de SnO<sub>2</sub> vers les ions Er<sup>3+</sup> dans les systèmes monolithiques. De plus, ces auteurs ont montré qu'une augmentation de la concentration en Er<sup>3+</sup> de 0,05 à 1 mol% induit une diminution du temps de déclin de photoluminescence à 1.5 $\mu\text{m}$  de 3 à 0,5ms à cause des effets de quenching.

En utilisant les données de photoluminescence dans le domaine visible pour le système 95SiO<sub>2</sub>-5SnO<sub>2</sub> dopé avec 0.4mol% d'Er<sup>3+</sup>, *J. del-Castillo et al.* [1] ont montré que les ions Er<sup>3+</sup> sont partiellement dispersés dans les nanocristaux de SnO<sub>2</sub> et que l'efficacité du transfert

d'énergie peut être améliorée en changeant à la fois des concentrations de SnO<sub>2</sub> ou d'Er<sup>3+</sup> et le traitement thermique.

Tous ces travaux ont porté sur l'augmentation de la solubilité des ions afin d'éviter l'interaction entre ces ions et d'autre part, sur l'amélioration de l'efficacité du transfert d'énergie entre les cristaux de SnO<sub>2</sub> et les ions Er<sup>3+</sup>. Cependant, bien qu'il soit nécessaire d'augmenter la concentration en SnO<sub>2</sub> afin d'améliorer le transfert de l'énergie, les conséquences sur la forme du spectre de photoluminescence dans la région du proche infrarouge, en particulier sur la bande passante d'émission autour de 1,5 μm, n'ont pas été discutées.

Dans le présent travail, ces questions seront abordées en modifiant les concentrations de SnO<sub>2</sub> et d'Er<sup>3+</sup> ainsi que la température de recuit. On s'attachera à observer les effets sur la forme du spectre d'émission dans l'infrarouge et sur la durée de vie du niveau <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> de l'ion erbium, les deux étant des conséquences du changement d'environnement de l'ion de terre rare. En outre, l'effet du dopage sur la structure de la matrice de silice et sur la croissance des cristaux sera considéré.

Dans des systèmes vitrocéramiques SiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> dopés Eu<sup>3+</sup>, certains auteurs [14-17] ont également démontré que l'efficacité de luminescence d'Eu<sup>3+</sup> peut être renforcée par un transfert d'énergie des nanocristaux de SnO<sub>2</sub> vers les ions d'Eu<sup>3+</sup>.

Comme nous venons de le voir, la méthode sol-gel, qui permet d'obtenir des matériaux de compositions variées, est particulièrement bien adaptée à la synthèse de matériaux dopés par des ions actifs, le dopant pouvant être apporté soit via un précurseur alkoxyde, soit par un sel (par exemple un chlorure ou un nitrate).

En outre, nous pouvons doper ces matériaux de deux manières : directement dans le sol ou par post-imprégnation. Dans la méthode de « sol – dopage », les précurseurs sont mélangés dans un même solvant dès l'étape de synthèse du sol. Le post-dopage, quant à lui, consiste à imprégner les monolithes poreux par une solution contenant les dopants. Notre équipe à Lille a acquis une solide expérience dans la synthèse des gels monolithiques de silice dopés avec des ions Ce<sup>3+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>... Ces ions ont été introduits dans les matrices de silice par la technique du « sol-dopage » [18] alors que dans le cas du dopage par des ions Eu<sup>3+</sup> ou par le système CdS-Eu<sup>3+</sup>, c'est la technique du « post-dopage » qui a été utilisée [8].

Dans ce travail, nous avons utilisé la technique du « sol-dopage » décrite dans la partie II.1. Afin d'obtenir des systèmes dopés avec des ions Eu<sup>3+</sup> ou Er<sup>3+</sup>, nous avons employé les procédures de synthèse et de traitement thermique identiques à celles utilisées pour des systèmes non-dopés. Dans le cas des échantillons dopés avec une terre rare, le nitrate

d'euporium pentahydraté  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ou le nitrate d'erbium pentahydraté  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich 99,9%) est dissous dans l'éthanol absolu avant d'être ajouté au sol de TEOS en même temps que la solution de  $\text{SnCl}_2$ . Le pourcentage molaire du dopant est calculé par rapport à la somme molaire de TEOS et  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  :

$$\% \text{TR} = \frac{n_{\text{TR}}}{n_{\text{TEOS}} + n_{\text{SnCl}_2}}$$

### III.1. INFLUENCE DE LA TERRE RARE SUR LA STRUCTURE DES GELS

#### III.1.1. Etude par spectroscopie Raman

La Figure III-1 présente les spectres Raman des systèmes recuits à  $900^\circ\text{C}$  contenant 12% molaire de  $\text{SnO}_2$  dopés avec 0, 0.1, 0.5 et 1% molaire d'ions  $\text{Er}^{3+}$ .

Les spectres des échantillons dopés sont très similaires à ceux observés dans les systèmes non-dopés. Le dopage ne modifie pas les fréquences de vibrations  $\delta(\text{Si-O-Si})$ , des cycles  $\text{D}_1$ ,  $\text{D}_2$ , ni les modes d'élongation  $\nu(\text{Si-O-Si})$  entre les polyèdres  $\text{SiO}_4$ . La présence de la bande à  $980 \text{ cm}^{-1}$ , le profil symétrique de la bande à  $800 \text{ cm}^{-1}$  et les fortes intensités relatives des bandes  $\text{D}_1$  et  $\text{D}_2$  démontrent que, malgré le chauffage à  $900^\circ\text{C}$ , ces systèmes maintiennent une porosité importante.

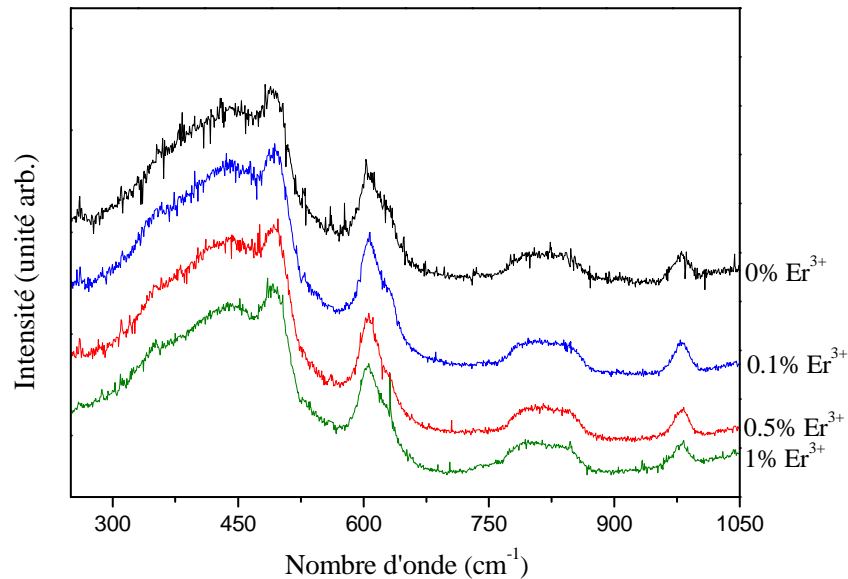


Figure III-1: Spectres Raman des échantillons  $88 \text{ SiO}_2 - 12 \text{ SnO}_2$  traités à  $900^\circ\text{C}$  en fonction de la concentration d'erbium.

Après un recuit à 1100°C (voir Figure III-2), on obtient une diminution en intensité des bandes  $D_1$ ,  $D_2$  et Si-OH par rapport à la bande T-O-T, ainsi qu'une forme asymétrique de la bande  $\nu(\text{Si-O-Si})$ . Toutes ces observations indiquent que ces systèmes se densifient à 1100°C, même avec 0,5% molaire d'ions  $\text{Er}^{3+}$ . La position de la bande à basse fréquence, attribuable à la taille des nano-domaines cristallisés, est quasi-identique. Cette bande reste située vers 22  $\text{cm}^{-1}$  pour les concentrations molaires en  $\text{Er}^{3+}$  de 0% et de 0,5%, alors qu'elle est au voisinage de 20,5  $\text{cm}^{-1}$  pour 0,1% Er. Ce léger déplacement, qui reste dans l'incertitude de mesure, implique que la taille des cristaux de  $\text{SnO}_2$  n'est presque pas influencée par la présence des ions  $\text{Er}^{3+}$ . Ainsi, l'ion  $\text{Er}^{3+}$  ne modifie pas de façon significative l'arrangement structural du réseau vitreux de la silice, ni la croissance des particules de  $\text{SnO}_2$ .

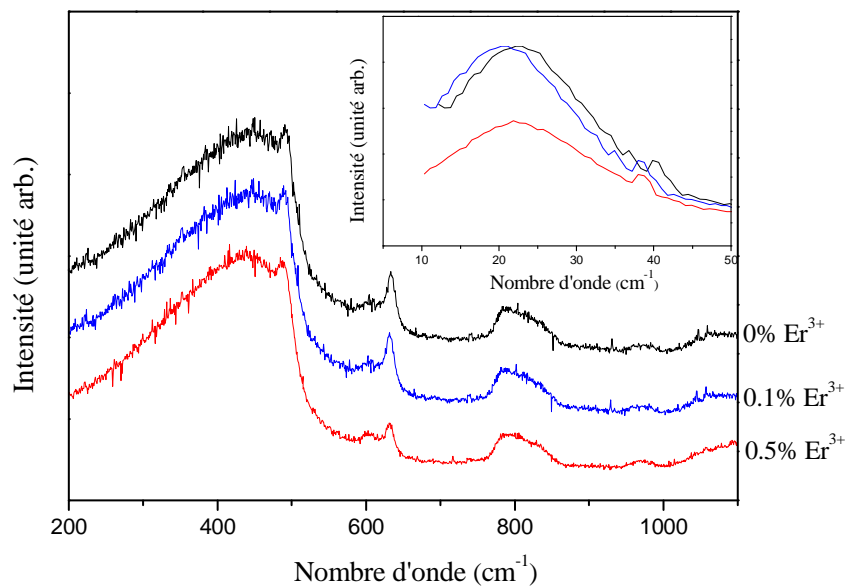


Figure III-2: Spectres Raman des échantillons 88  $\text{SiO}_2$ -12  $\text{SnO}_2$  traités à 1100°C en fonction de la concentration d'erbium. Insertion : Spectres Raman à basse fréquence.

### III.1.2. Etude par IRTF

Afin de compléter les résultats de spectroscopie Raman, nous avons utilisé les spectres IRTF pour suivre l'effet du dopage sur la densification des gels. Dans la Figure III-3, nous observons les bandes caractéristiques de la silice à 456, 802, 1079 et 1215  $\text{cm}^{-1}$ . Une bande à 960  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration Si-OH; deux bandes autour de 3458  $\text{cm}^{-1}$  et de 1643  $\text{cm}^{-1}$  sont respectivement des modes typiques de vibrations d'élongation et de déformation des groupes -OH dans l'eau et l'alcool résiduels. Par ailleurs, la présence de  $\text{SnO}_2$  dans sa phase rutile est confirmée par l'apparition de la bande à 676  $\text{cm}^{-1}$ . Il n'y a pas de nouveaux pics dans

les spectres de systèmes dopés par l' $\text{Er}^{3+}$ . Ceci confirme que le dopage ne modifie pas la structure de la silice ni la croissance de  $\text{SnO}_2$ , comme l'ont montré les observations dans le spectre Raman.

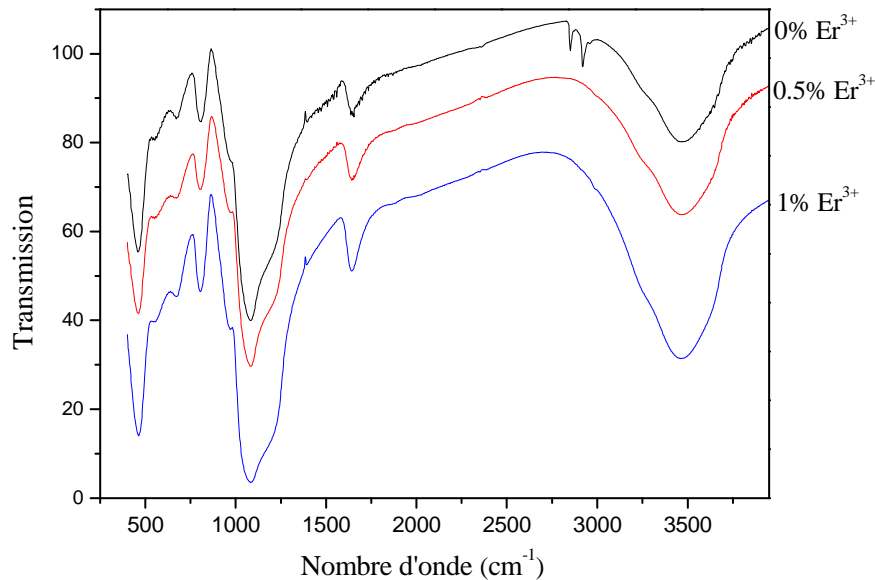


Figure III-3 : Spectre IRTF des échantillons  $12\%\text{SnO}_2$  dopés  $0\%$ ,  $0.5$  et  $1\%\text{Er}^{3+}$  traités à  $600^\circ\text{C}$  pendant une heure.

## III.2. SPECTROSCOPIE D'EMISSION DES IONS DE TERRES RARES

### III.2.1. Propriétés optiques des ions de terres rares dans une matrice

Dans le cas des ions de terre rare, l'orbitale  $4f$  n'est pas la plus externe: elle est masquée par les orbitales saturées  $5s^2$  et  $5p^6$  qui présentent des extensions radiales plus grandes. Leurs niveaux électroniques sont ainsi peu perturbés par l'environnement externe. Ce phénomène est dit de « contraction des lanthanides » [19]. Il permet d'expliquer le fait que les spectres des ions de terres rares insérés dans une matrice soient très proches de ceux rencontrés dans le cas des ions libres [20].

Néanmoins, les propriétés spectroscopiques de ces ions sont influencées par plusieurs paramètres :

Tout d'abord, la symétrie de l'environnement autour de l'ion est importante. En effet, lorsqu'un ion est introduit dans un cristal, il est soumis à l'effet d'un champ électrique produit par son environnement, appelé champ cristallin, qui modifie la structure de ses niveaux d'énergie et donne lieu à des bandes fines.

La concentration des ions dopants est également un paramètre significatif. Pour les basses concentrations, on peut étudier les caractéristiques d'un ion isolé mais dans le cas de concentrations plus importantes, il faut tenir compte des interactions entre ces ions qui modifient la structure du spectre et rendent plus difficile l'analyse des résultats.

Lorsqu'un ion est introduit dans une matrice hôte, le Hamiltonien total de cet ion peut être exprimé comme la somme de la contribution du champ cristallin  $\hat{H}_{cc}$  et de celle de l'ion isolé

$$\hat{H}_{\text{libre}} : \quad \hat{H} = \hat{H}_{\text{libre}} + \hat{H}_{cc} \quad (\text{III-1})$$

$$\text{avec } \hat{H}_{\text{libre}} = \sum_{i=1}^N \frac{\vec{p}_i^2}{2m} - \sum_{i=1}^N \frac{Z.e^2}{4.\pi.\epsilon_0.r_i} + \sum_{i=1}^N \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{4.\pi.\epsilon_0.r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \xi(r_i).\vec{l}_i.\vec{s}_i \quad (\text{III-2})$$

où  $N = 1, 2, \dots, 14$  est le nombre d'électron 4f

$\frac{\vec{p}_i^2}{2m}$  est l'opérateur « énergie cinétique » du  $i^{\text{ème}}$  electron (de masse  $m$  et de charge  $-e$ )

$\sum_{i=1}^N \frac{-Z.e^2}{4.\pi.\epsilon_0.r_i}$  décrit l'énergie potentielle des électrons  $f$  dans le champ des noyaux,  $Z.e$  étant la

charge du noyau écrantée par les couches pleines (orbitales saturées) et  $r_i$  la distance électron-noyau. On appellera  $H_0$  le Hamiltonien comportant ces deux premiers termes.

Les deux derniers termes, représentant respectivement la répulsion coulombienne ( $H_{cb}$ ) au sein d'une paire d'électron 4f et l'interaction spin-orbite de ces mêmes électrons ( $H_{so}$ ), sont considérés comme des perturbations de  $H_0$ . Leurs solutions seront donc analogues au cas de l'atome d'hydrogène.

$$\text{et } \hat{H}_{cc} = \sum_i eV(r_i, \theta_i, \varphi_i) = \sum_i e \sum_{l,m} A_{l,m} r_i^l Y_m^l(\theta_i, \varphi_i) \quad (\text{III-3})$$

où  $(r_i, \theta_i, \varphi_i)$  sont les coordonnées radiales et angulaires du  $i^{\text{ème}}$  électron,  $Y_m^l(\theta_i, \varphi_i)$  est la  $i^{\text{ème}}$  composante de l'harmonique sphérique d'ordre  $m$ , et  $A_{lm}$  sont les paramètres qui dépendent du groupe spécifique de symétrie du site.

Comme on l'a évoqué précédemment,  $H_{cc}$  est considéré comme une perturbation du Hamiltonien de l'ion libre  $H_0$ . Cela conduit à une levée de la dégénérescence en  $M_J$  par effet Stark, qui dépend de la symétrie locale du site de substitution ainsi que du nombre d'électrons de l'ion  $TR^{3+}$ .

En résolvant l'équation de Schrödinger tenant compte des différentes perturbations, on obtient les niveaux de l'ion dans un cristal schématisés dans la Figure III-4. Le nombre de niveaux Stark pour un site de symétrie ponctuelle donnée, est indiqué dans le Tableau III-1, obtenu par la procédure de Bethe basée sur la théorie des groupes [21].



Tableau III-1 : Levée de dégénérescence de multiplets des ions de terres rares insérés dans un site de symétrie donnée.

		nombre de sous-niveaux Stark								
symétrie locale	groupes locaux	J = 0	1	2	3	4	5	6	7	8
		2J + 1 = 1	3	5	7	9	11	13	15	17
cubique	O <sub>h</sub> , T <sub>d</sub> , O, T <sub>h</sub> , T	1	1	2	3	4	4	6	6	7
hexagonale	D <sub>6h</sub> , D <sub>3h</sub> , C <sub>6v</sub> , D <sub>6</sub> , C <sub>6h</sub> , C <sub>3h</sub> , C <sub>6</sub>	1	2	3	5	6	7	9	10	11
trigonale	D <sub>3d</sub> , C <sub>3v</sub> , D <sub>3</sub> , C <sub>3i</sub> , C <sub>3</sub>	1	2	3	5	6	7	9	10	11
quadratique	D <sub>4h</sub> , D <sub>2d</sub> , C <sub>4v</sub> , D <sub>4</sub> , C <sub>4h</sub> , S <sub>4</sub> , C <sub>4</sub>	1	2	4	5	7	8	10	11	13
orthorhombique	D <sub>2h</sub> , C <sub>2v</sub> , D <sub>2</sub>	1	3	5	7	9	11	13	15	17
monoclinique	C <sub>2h</sub> , C <sub>s</sub> , C <sub>2</sub>	1	3	5	7	9	11	13	15	17
triclinique	C <sub>i</sub> , C <sub>1</sub>	1	3	5	7	9	11	13	15	17

		nombre de sous-niveaux Stark								
symétrie locale	groupes locaux	J = 1/2	3/2	5/2	7/2	9/2	11/2	13/2	15/2	17/2
		2J + 1 = 2	4	6	8	10	12	14	16	18
cubique	O <sub>h</sub> , T <sub>d</sub> , O, T <sub>h</sub> , T	1	1	2	3	3	4	5	5	6
symétries plus basses		1	2	3	4	5	6	7	8	9

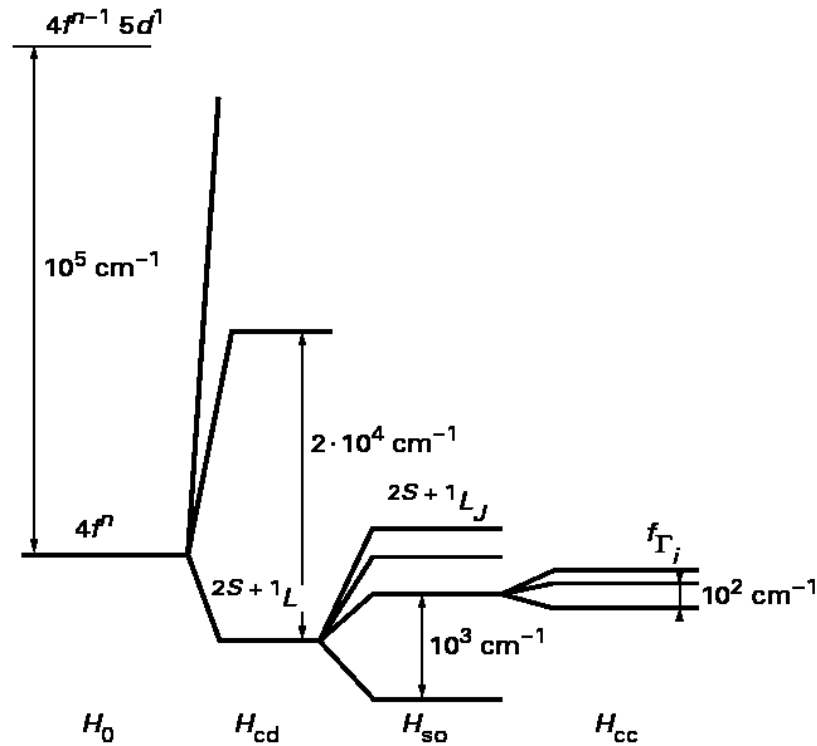


Figure III-4: Séquence des interactions conduisant à un niveau d'énergie de l'ion  $TR^{3+}$  dans un cristal.

Nous constatons qu'un niveau énergie est caractéristique du terme  $^{2S+1}L_J$ , dans lequel :

- ✓ S est le spin total qui peut prendre une valeur positive entière, demi-entière ou nulle,
- ✓ L est le moment angulaire orbital total ( $L = 0, 1, 2, 3 \dots$  correspondant aux lettres S, P, D, F...),
- ✓ J est le moment angulaire total résultant de la somme vectorielle de L et de S. Il peut être entier, demi-entier ou nul,
- ✓  $(2S+1)$  est la multiplicité de spin et  $(2J+1)$  la dégénérescence du niveau.

Nous pouvons également remarquer, à l'aide de Tableau III-1, que la levée de dégénérescence n'est totale ( $2J+1$  sous-niveau Stark) qu'en cas d'incorporation dans un site de basse symétrie et si J est entier.

La Figure III-5 présente un schéma des niveaux d'énergie de certains ions libres et de la bande interdite de  $SnO_2$  à l'état massif.

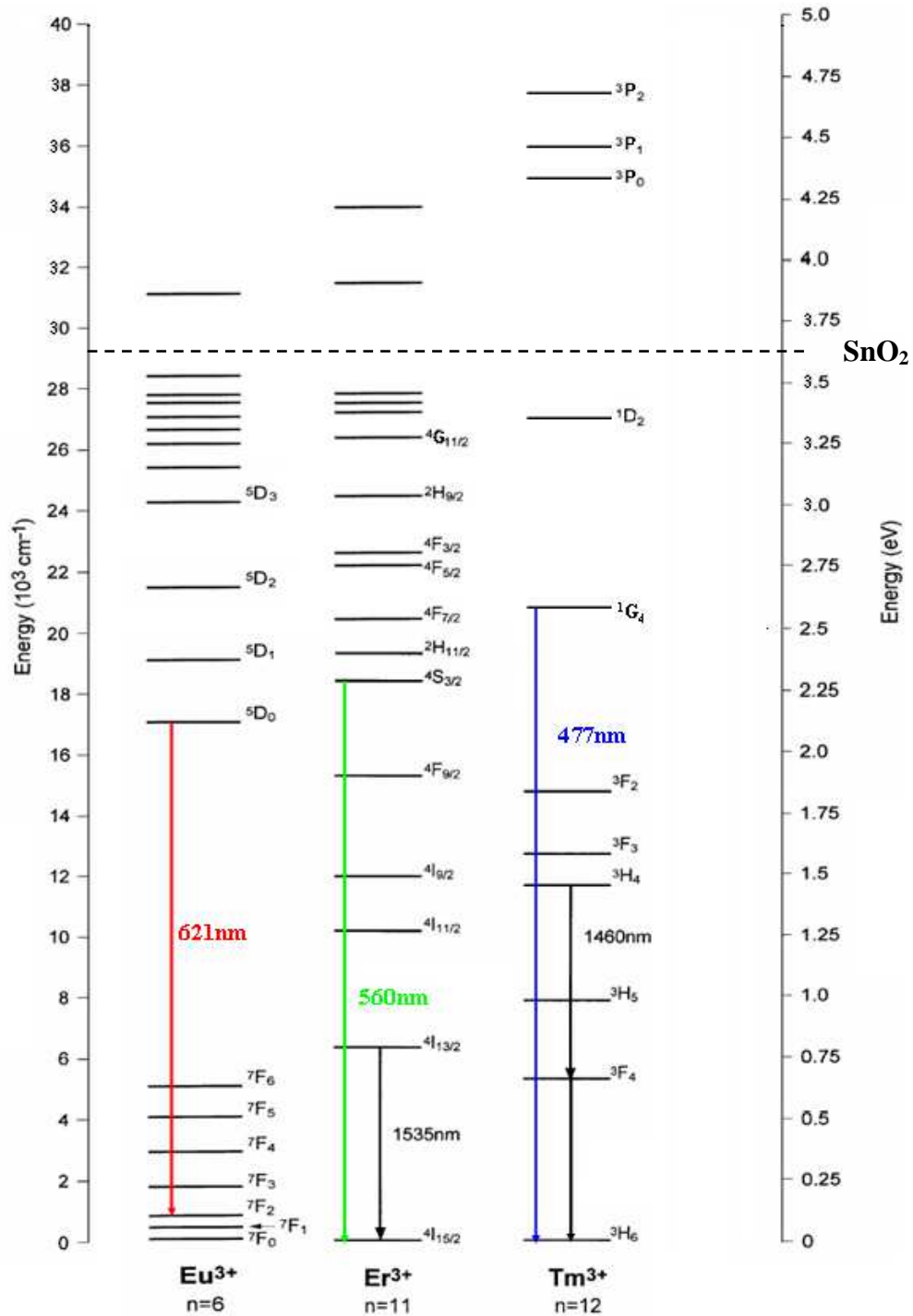


Figure III-5: Schéma des niveaux d'énergie de certains ions de terres rares trivalents.

Les spectres d'émission sont caractérisés par les transitions entre les niveaux d'énergie de ces ions. Par exemple, pour  $\text{Eu}^{3+}$  toutes les relaxations radiatives observées dans le domaine visible se font depuis le niveau  $^5\text{D}_0$  vers les niveaux  $^7\text{F}_J$ . En ce qui concerne l'ion  $\text{Er}^{3+}$ , les transitions visibles et infrarouges se font toujours vers de niveau fondamental  $^4\text{I}_{15/2}$ . En particulier, la transition  $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$  donne lieu à une émission de lumière dans la troisième fenêtre de télécommunication autour  $1,5 \mu\text{m}$ .

### III.2.2. Exemple de $\text{Eu}^{3+}$ dans les matrices massives $\text{SiO}_2\text{-SnO}_2$

La Figure III-6 présente le spectre d'excitation de la photoluminescence à 612 nm d'un échantillon traité à 1100°C comportant 8% de  $\text{SnO}_2$  et 2% d' $\text{Eu}^{3+}$ . Nous y observons les transitions de l'état fondamental  $^7\text{F}_0$  aux états excités caractéristiques des ions d' $\text{Eu}^{3+}$ .

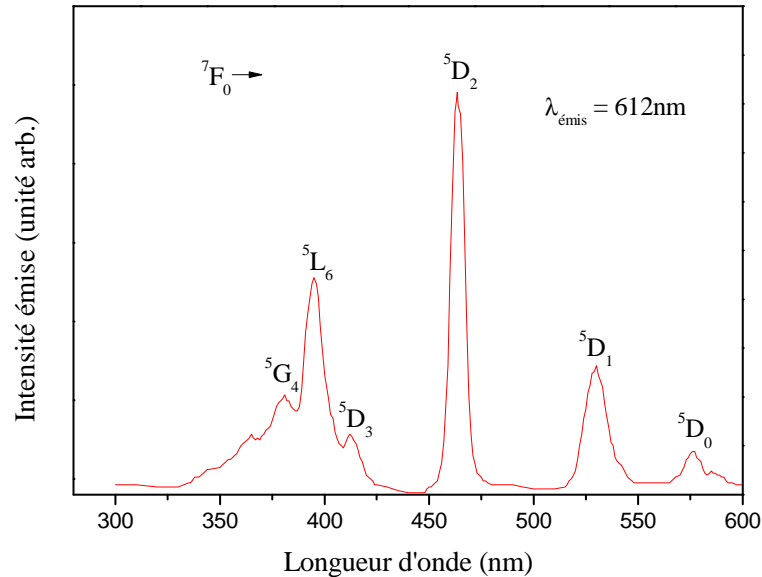


Figure III-6: Spectre d'excitation ( $\lambda_{\text{ém.}} = 612 \text{ nm}$ ) de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  dans l'échantillon 8%  $\text{SnO}_2$  dopé 2%  $\text{Eu}^{3+}$  traité à 1100°C

Les ions dopants se situent généralement soit dans la matrice de silice, soit dans les nanocristaux de  $\text{SnO}_2$  [16]. Le spectre de luminescence peut être employé pour étudier l'environnement autour des ions de terres rares. Dans cet objectif, nous avons utilisé les deux longueurs d'ondes d'excitation 457nm et 351nm qui correspondent respectivement à une absorption par l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  due à la transition  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$  et à l'absorption entre la bande de valence et la bande de conduction de  $\text{SnO}_2$ .

La Figure III-7 représente les spectres de luminescence obtenus pour les systèmes dopés avec 1% d'ions  $\text{Eu}^{3+}$  traités à 1100°C pendant une heure en fonction de la concentration de  $\text{SnO}_2$  ( $\lambda_{\text{ex.}} = 457\text{nm}$ ). Les bandes observées correspondent respectivement aux transitions du niveau  $^5\text{D}_0$  vers les niveaux  $^7\text{F}_j$  (avec  $j = 0, 1, 2, 3, 4$ ). Ces bandes sont relativement larges mais une structuration des spectres montre que certains ions  $\text{Eu}^{3+}$  subissent le champ cristallin des nanoparticules de  $\text{SnO}_2$ . La transition  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$  se dédouble d'ailleurs, mettant en évidence l'existence d'au moins deux sites pour ces ions. Les spectres montrent ainsi des

émissions caractéristiques de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  dans un environnement mixte de silice amorphe et de nanocristaux.

Il est bien connu que la transition dipolaire électrique  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  est particulièrement sensible à l'environnement de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$ , en termes de symétrie du site et de force des liaisons entre l'ion de terre rare et ses proches voisins. Afin d'étudier l'évolution de l'intensité de cette bande, on utilise généralement comme référence la transition dipolaire magnétique  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  très peu sensible au champ cristallin. Or, dans la Figure III-7, il est difficile de normaliser le spectre par rapport à cette transition car les trois bandes relatives sont de faible intensité. On ne peut donc tirer de conclusion sur l'effet de la concentration en étain.

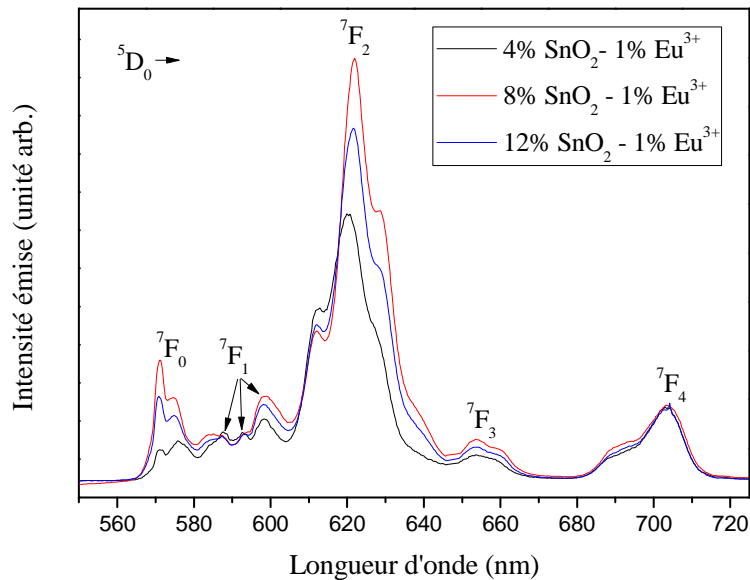


Figure III-7: Spectre d'émission ( $\lambda_{ex.} = 457 \text{ nm} \rightarrow$  transition à partir du niveau  ${}^5\text{D}_2$ ) d'échantillons traités à  $1100^\circ\text{C}$  en fonction de la concentration de  $\text{SnO}_2$  dopés avec 1% d'ions  $\text{Eu}^{3+}$ .

Sous excitation à  $\lambda = 351 \text{ nm}$ , à cause du transfert d'énergie des nanocristaux de  $\text{SnO}_2$  vers les ions  $\text{Eu}^{3+}$ , on obtient un spectre d'émission d' $\text{Eu}^{3+}$  montré sur la Figure III-8. Ce spectre présente une division en bandes fines de la transition dipolaire magnétique  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  et de la transition dipolaire électrique  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ . Ceci révèle que certains ions  $\text{Eu}^{3+}$  se dispersent dans le champ cristallin de  $\text{SnO}_2$ . Tous les résultats nous permettent de conclure qu'il existe deux types de sites pour les ions  $\text{Eu}^{3+}$ . Ils peuvent se situer soit à l'intérieur ou au voisinage des cristaux de  $\text{SnO}_2$ , soit dans la matrice amorphe de silice.

Suivant les travaux de *You, et al.* [22] si les ions  $\text{Eu}^{3+}$  se substituent à  $\text{Sn}^{4+}$ , ils se trouvent sur un site de symétrie  $\text{C}_{2h}$  ou  $\text{D}_{2h}$ . Dans ce cas, selon l'effet Stark décrit dans la partie III.2.1 et les règles de sélection, la bande de transition de  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  sera très fortement divisée en trois composantes distinctes, ce qui est effectivement observé en Figure III-8 et Figure III-9. Par ailleurs, aucune transition dipolaire électrique telle que  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{0,2}$  ne devrait pouvoir être trouvée. Or, les ions  $\text{Eu}^{3+}$  dispersés dans le réseau de  $\text{SnO}_2$  provoquent des désordres et des défauts dans le réseau à cause de la différence de rayons des ions ( $\text{Eu}^{3+} / \text{Sn}^{4+} = 1,34$ ) et de la valence chimique entre  $\text{Eu}^{3+}$  et  $\text{Sn}^{4+}$ . Ces défauts résultent en un écart à la symétrie  $\text{C}_{2h}$ . Quoique de manière atténuée, nous observons en conséquence les émissions de transition  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  [23].

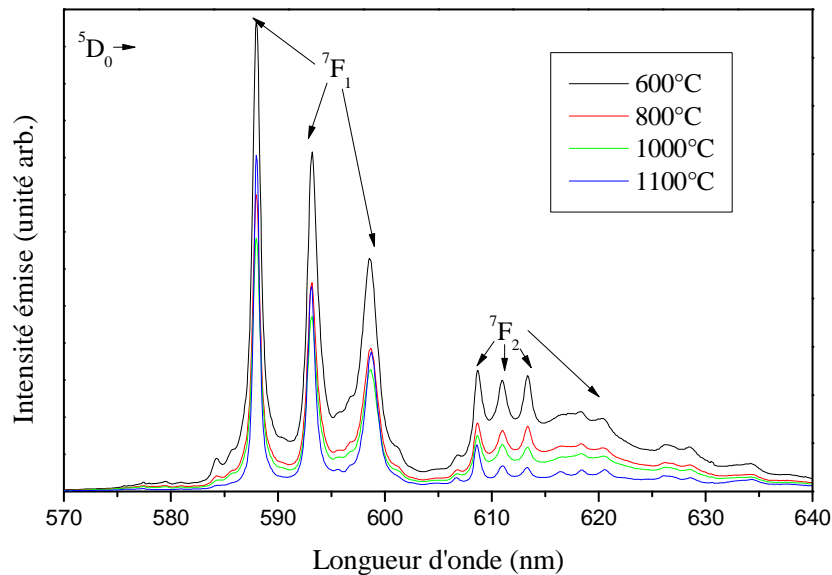


Figure III-8: Spectre d'émission ( $\lambda_{ex} = 351 \text{ nm} \rightarrow$  absorption de  $\text{SnO}_2$ ) d'échantillons 12 mol%  $\text{SnO}_2$  dopés avec 1% d'ions  $\text{Eu}^{3+}$  et traités aux différentes températures.

Il est possible d'employer le rapport R de l'intensité des transitions dipolaires électriques  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  et magnétiques  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  pour sonder la symétrie de l'environnement proche de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$ . Les valeurs présentées dans le Tableau III-2 sont les rapports calculés par intégration des intensités des transitions issues des spectres de la Figure III-8. Plus ce rapport est grand, plus basse est la symétrie du voisinage local de l'ion de terre rare. Le paramètre R renseigne donc sur le degré de distorsion de l'environnement autour de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$ .

La baisse du rapport R en cours du traitement thermique et la disparition de la bande  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$  dans des spectres de luminescence prouvent que les ions  $\text{Eu}^{3+}$  excités sont dispersés dans un environnement cristallin de  $\text{SnO}_2$  qui est de plus en plus symétrique [24, 25]. Ce résultat peut être interprété par deux processus : soit un réarrangement structural au sein des nanocristaux, soit une migration des ions  $\text{Eu}^{3+}$  vers l'intérieur des cristallites sous l'effet du traitement thermique.

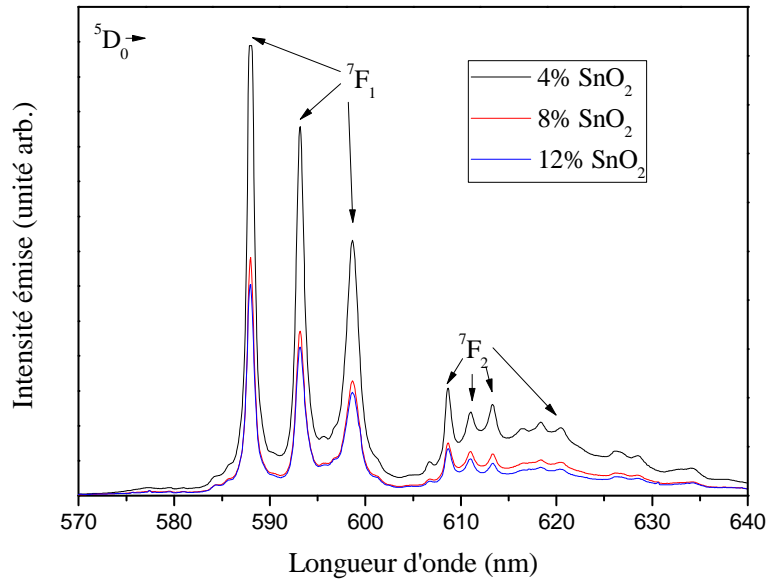


Figure III-9: Spectre d'émission ( $\lambda_{ex} = 351 \text{ nm}$ ) des échantillons dopés avec 1% d'ions  $\text{Eu}^{3+}$  traités à  $1100^\circ\text{C}$  en fonction de la concentration de  $\text{SnO}_2$ .

Tableau III-2: Valeurs de R obtenues à partir des spectres de photoluminescence de la Figure III-9 pour différentes concentrations en ions  $\text{Eu}^{3+}$  et dans différentes conditions de recuit.

Concentration en mol	$R_{600^\circ\text{C}}$	$R_{800^\circ\text{C}}$	$R_{1000^\circ\text{C}}$	$R_{1100^\circ\text{C}}$
4% $\text{SnO}_2$ -1% $\text{Eu}^{3+}$	1,28	1,23	0,82	-
8% $\text{SnO}_2$ -1% $\text{Eu}^{3+}$	0,82	0,84	0,79	0,52
12% $\text{SnO}_2$ -1% $\text{Eu}^{3+}$	0,83	0,78	0,71	0,52

Une des difficultés souvent rencontrées, avec une concentration élevée d' $\text{Eu}^{3+}$ , est un phénomène d'extinction de la luminescence résultant de l'agrégation des ions  $\text{Eu}^{3+}$ . Cet effet, généralement appelé « auto-extinction par la concentration » (self-quenching), vient de l'interaction entre ions. Par exemple, Wang Yi et al. [26] ont montré qu'un phénomène

d'extinction de l'émission a eu lieu dans des poudres de SiO<sub>2</sub> dopés à plus de 2 mol% en Eu<sup>3+</sup>. Dans le cas des matrices monolithiques de SiO<sub>2</sub> dopés Eu<sup>3+</sup>, K. Raulin-Woznica et al.[8] ont retrouvé ce phénomène d'auto-extinction à partir de 0,1%. La faible concentration à laquelle ce phénomène apparaît s'explique par le fait que la silice est favorable à l'auto-extinction à cause de la faible solubilité des terres rares dans la matrice de silice. Dans les Tableau III-2 et Tableau III-3, nous pouvons observer une réduction du rapport R avec la concentration de SnO<sub>2</sub>. Cela indique que l'augmentation de la quantité des nanocristaux de SnO<sub>2</sub> renforce la possibilité de dispersion des ions Eu<sup>3+</sup> dans ces cristaux. Autrement dit, la solubilité des ions Eu<sup>3+</sup> dans ces systèmes peut être améliorée grâce à la présence des nanoparticules de SnO<sub>2</sub>. De nombreux auteurs ont également montré que l'introduction d'éléments tels que l'aluminium ou le phosphore, dans une matrice silicate conduit à une meilleure dispersion des ions de terre rare [27-29].

Tableau III-3 : Valeurs de R obtenues à partir des spectres de photoluminescence d'échantillons dopés à 4% et 8% en SnO<sub>2</sub> recuits à 800°C pendant 1 heure en fonction de la concentration d'Eu<sup>3+</sup>.

Concentration en ion Eu <sup>3+</sup> (%)	R <sub>4% SnO<sub>2</sub></sub>	R <sub>8% SnO<sub>2</sub></sub>
0,1	0,63	-
0,5	0,96	0,57
1	1,16	0,73
2	1,63	0,91
4	-	1,08

Le Tableau III-3 montre par ailleurs l'augmentation du rapport R lorsque la concentration en europium augmente. Cela signifie que les ions Eu<sup>3+</sup> voient un environnement de plus basse symétrie, ce qui peut être expliqué par une probabilité accrue de trouver ces ions près de la surface en contact avec la silice amorphe. Une autre interprétation possible vient de la distorsion du réseau cristallin par une population importante d'ions dopants.

### III.2.3. Exemple de Er<sup>3+</sup> dans les matrices massives SiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>

#### III.2.3.1. Luminescence de l'Er<sup>3+</sup> dans le domaine infrarouge

Les propriétés de luminescence de systèmes co-dopés SnO<sub>2</sub> et Er<sup>3+</sup> ont fait l'objet de quelques études malgré le décalage entre le gap de SnO<sub>2</sub> et les niveaux électroniques de l'ion Er<sup>3+</sup>.



S. Brovelli *et al.* [30] ont montré que la présence des ions d'erbium avait un effet important sur la croissance des nanocristaux de SnO<sub>2</sub> dans la matrice de silice. En utilisant la méthode sol-gel, ils ont obtenu des systèmes d'épaisseur 1 mm et de composition 92%SiO<sub>2</sub>-8%SnO<sub>2</sub> dopés avec Er<sup>3+</sup> (entre 400 ppm et 1% en mole). Ces monolithes sont densifiés après traitement à 1050°C et comportent des nanocristaux de taille moyenne 4nm avec une distribution de taille qui s'affine lorsque la concentration en erbium augmente. Sous excitation UV, les spectres d'émission obtenus sont caractéristiques de l'Er<sup>3+</sup> dans des cristaux et il n'y a pas de changement en forme de ces spectres avec la concentration d'Er<sup>3+</sup>, qui varie de 0,1% à 1% molaire. Néanmoins, la durée de vie du niveau <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> se réduit considérablement avec une augmentation de la concentration de l'erbium. Des poudres de SnO<sub>2</sub> dopées à 0,1 mol% en erbium, obtenues par E. A. Morais *et al.* [31], ont été élaborées en utilisant la méthode sol-gel. Les spectres d'excitation et d'émission permettent d'identifier la présence de deux sites principaux pour l'erbium. Selon ces auteurs, les ions Er<sup>3+</sup> peuvent remplacer des ions Sn<sup>4+</sup> dans la structure rutile de SnO<sub>2</sub> ou se situer à la surface des nanocristaux de SnO<sub>2</sub>.

Dans ce travail de thèse, nous avons cherché à réaliser des monolithes vitrocéramiques avec les fortes concentrations en SnO<sub>2</sub> dans le but de mieux disperser les ions Er<sup>3+</sup>. Ceci a nécessité une étude extensive de l'influence réciproque de l'erbium et de l'étain. Ainsi, des systèmes (100-x) SiO<sub>2</sub> – x SnO<sub>2</sub> dopés avec 0.1, 0.5 et 1% en mol d'Er<sup>3+</sup> ont été élaborés. La gamme de longueurs d'ondes la plus intéressante dans l'étude des spectres de luminescence des ions erbium se situe évidemment autour de 1.5µm car cela correspond à la fenêtre spectrale de fonctionnement des amplificateurs à fibre optique dans le domaine des télécommunications, et ce en raison des faibles pertes optiques par absorption de la silice dans cette fenêtre. Par ailleurs, l'existence des vibrations des groupements Si-OH donne lieu à une extinction de luminescence. La luminescence sera donc principalement étudiée sur des échantillons densifiés, dans lesquels les groupes OH sont presque complètement éliminés par traitement thermique.

### **III.2.3.1.1. Caractérisation par spectroscopie d'absorption UV-Visible et proche Infrarouge**

Les spectres d'absorption des échantillons dopés à 1 mol% en Er<sup>3+</sup> et traités à 1000°C sont présentés pour différentes concentrations de SnO<sub>2</sub> sur la Figure III-10. Mises à part les bandes attribuables aux transitions à partir de l'état fondamental <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> de l'erbium, plusieurs bandes de vibration sont dues à l'eau et aux groupements OH. Pour la plus forte concentration en SnO<sub>2</sub>, la bande à 1365 nm est attribuée à la seconde harmonique de vibration des Si-OH

isolés (type i sur la Figure III-11) alors que la bande voisine vers 1400 nm est associée aux Si-OH liés par l'hydrogène (type ii) [32]. La bande i, présente même à 1000°C pour le système à 12% en étain, disparaît pour les plus faibles concentrations pendant que la vibration ii se décale vers 1380 nm. Ceci résulte d'un processus de déshydratation d'autant plus avancé que la concentration en SnO<sub>2</sub> est faible. En effet, la disparition de la bande à 1365 nm reflète l'évacuation plus efficace des silanols isolés tandis que le décalage de la bande ii suggère un allongement des liaisons dans les groupements Si-OH liés, ce qui est compatible avec la destruction progressive de ces liaisons. Enfin, la bande large autour 1900nm est classiquement attribuée à de l'eau liée (adsorbée par les Si-OH) [33]. Cette bande diminue fortement aussi en même temps que la concentration en SnO<sub>2</sub>.

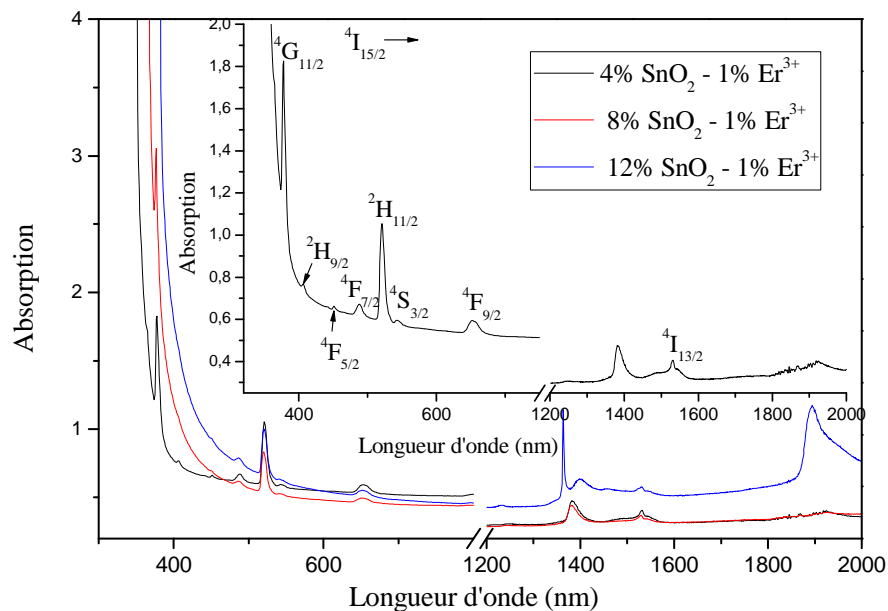


Figure III-10: Spectres d'absorption d'échantillons dopés 1 mol% en Er<sup>3+</sup> et traités à 1000°C pendant 1 heure en fonction de la concentration de SnO<sub>2</sub>.

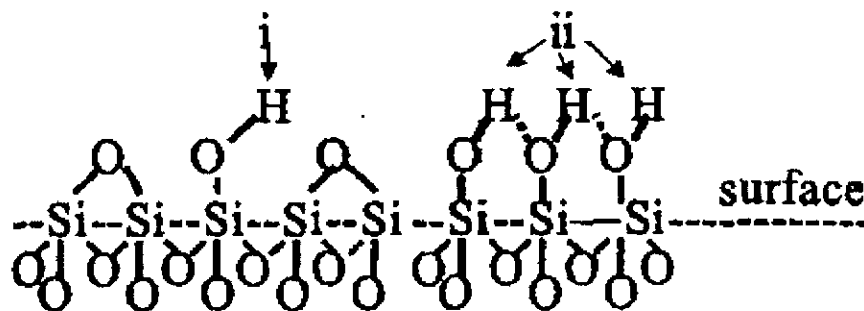


Figure III-11 : Groupements OH à la surface de la silice.

Une augmentation de la concentration de SnO<sub>2</sub> favorise le confinement des groupes OH dans des pores, rendant difficile l'évacuation de l'eau (voir Figure III-10). La présence de ces groupes silanols a des effets néfastes sur les propriétés optiques. Il est possible d'éliminer partiellement ces silanols par un traitement thermique, ce qui conduit à une diminution de l'absorption optique correspondante (voir Figure III-12). Néanmoins, dans le cas des échantillons à forte teneur en SnO<sub>2</sub>, l'élimination complète, même des silanols isolés (bande à 1365 nm), est impossible.

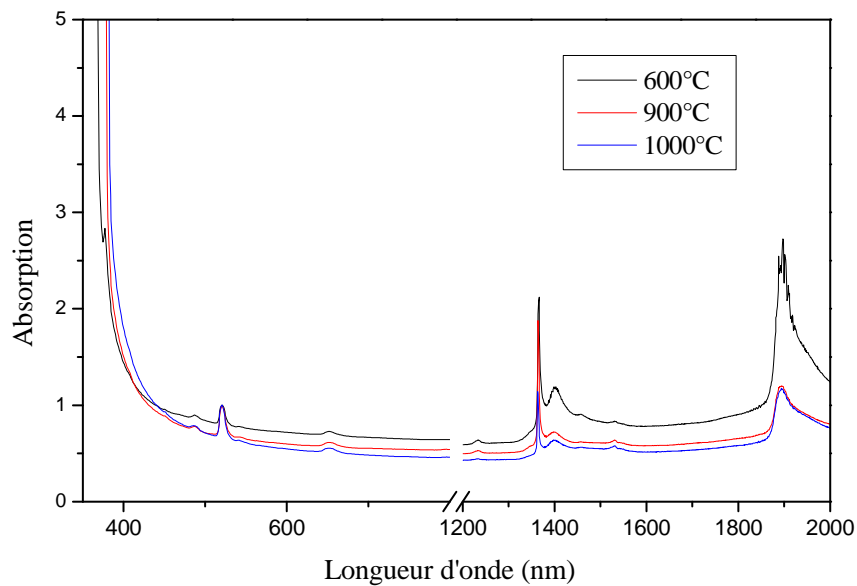


Figure III-12: Spectres d'absorption d'échantillon contenant 12% de SnO<sub>2</sub> et dopés à 1 mol% en Er<sup>3+</sup> pour différentes températures de recuit.

### III.2.3.1.2. Caractérisation par spectroscopie de luminescence

Les spectres d'émission autour de 1.5µm des systèmes xSnO<sub>2</sub>-(1-x)SiO<sub>2</sub> dopés à 1 mol% en Er<sup>3+</sup> avec x = 4% (Figure III-13a) et x = 8% (Figure III-13b) ont été enregistrés sous deux excitations à 351nm et à 514nm. Ces longueurs d'ondes correspondent respectivement à la bande interdite de SnO<sub>2</sub> et à la transition de <sup>4</sup>I<sub>15/2</sub> à <sup>2</sup>H<sub>11/2</sub> des ions d'erbium. En utilisant la longueur d'onde d'excitation 514nm, on excite ainsi directement les ions Er<sup>3+</sup> dans la matrice de silice et dans les cristaux de SnO<sub>2</sub>, tandis que la longueur d'onde 351nm permet d'exciter essentiellement les ions proches des nanocristaux via un processus de transfert d'énergie.

Dans le cas de 4%SnO<sub>2</sub>, sous excitation à 514 nm, on obtient une large bande autour 1535nm avec une largeur à mi-hauteur (FWHM) de 33 nm qui caractérise les ions Er<sup>3+</sup> dans le milieu amorphe (Figure III-13a). Sous excitation à 351 nm, l'apparition des bandes fines dans

le spectre de luminescence démontre que les ions  $\text{Er}^{3+}$  qui luminescent sont entourés par un environnement cristallin et que ce sont les cristaux de  $\text{SnO}_2$  qui transfèrent leur énergie aux ions  $\text{Er}^{3+}$ .

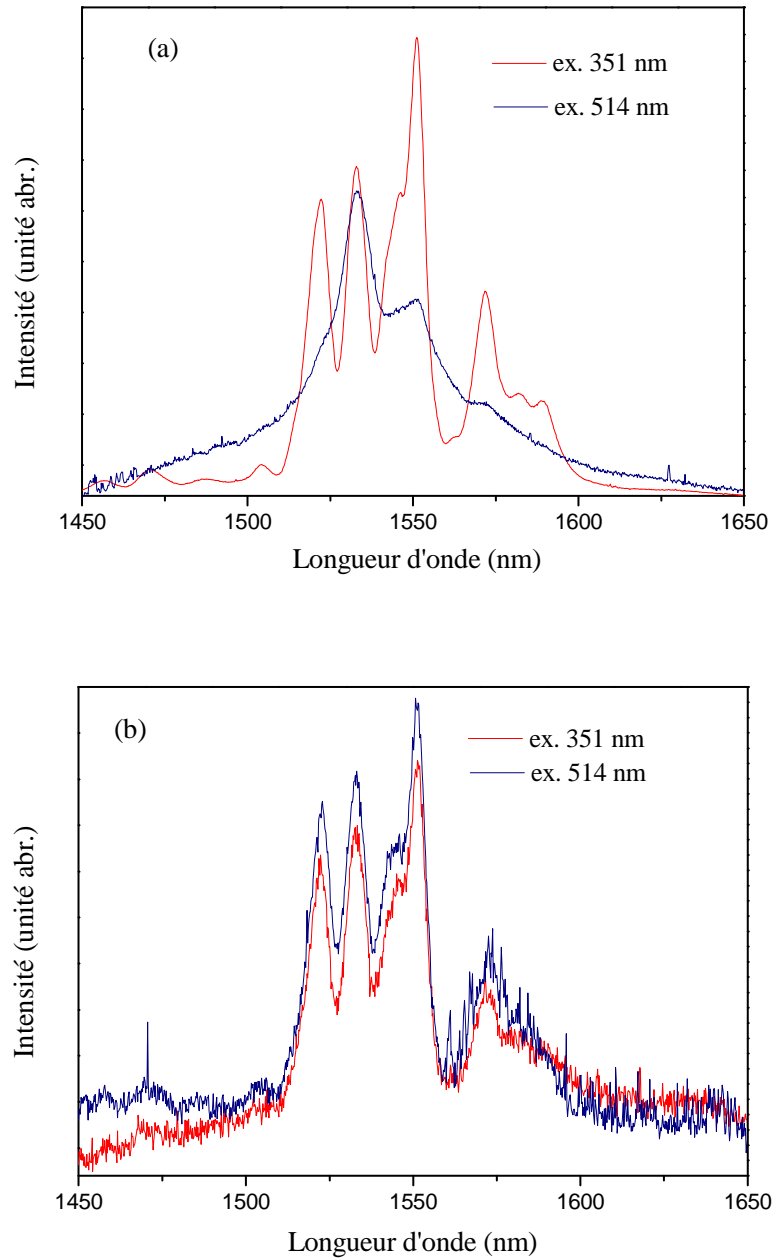


Figure III-13: Spectres de photoluminescence d'échantillons (a) 4%  $\text{SnO}_2$  et (b) 8%  $\text{SnO}_2$  dopés 1%  $\text{Er}^{3+}$  et traités à 1000°C pendant 1 heure.

Cependant, dans le cas de 8% en  $\text{SnO}_2$ , toutes les excitations donnent des spectres d'émission similaires et caractéristiques des ions  $\text{Er}^{3+}$  en environnement cristallin. Ceci

montre que la majorité des ions  $\text{Er}^{3+}$  sont incorporés dans les nanocristaux pour la concentration de 8%  $\text{SnO}_2$ .

Il est évident qu'une augmentation de la concentration de  $\text{SnO}_2$  résulte en une augmentation de la quantité et/ou de la taille des nanocristaux. Dans tous les cas, l'augmentation du volume cristallin correspondant favorise la dispersion des ions  $\text{Er}^{3+}$  dans ou au voisinage des cristaux de  $\text{SnO}_2$ . Les résultats de la Figure III-14 nous font penser que la concentration critique en  $\text{SnO}_2$  qui permet d'incorporer 1%  $\text{Er}^{3+}$  dans les nanoparticules est comprise entre 4 et 8%.

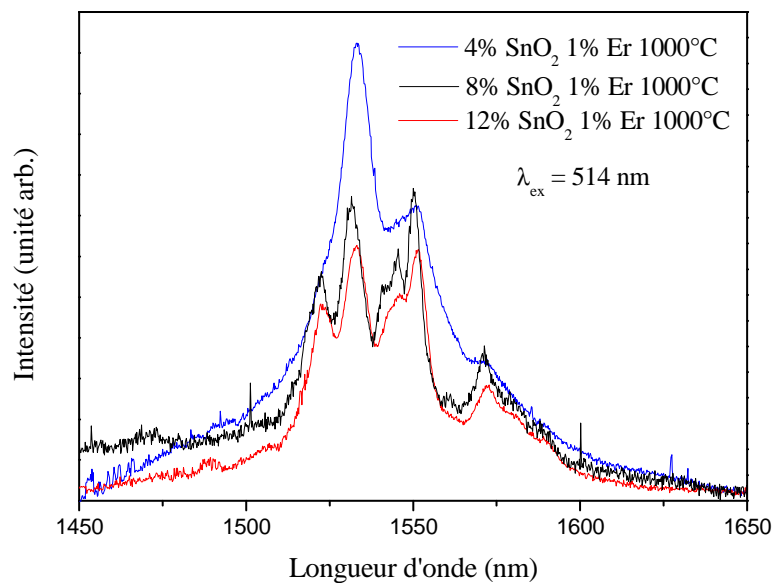


Figure III-14: Spectres de photoluminescence des échantillons dopés à 1% en  $\text{Er}^{3+}$  et recuits à  $1000^\circ\text{C}$  en fonction de la concentration de  $\text{SnO}_2$ .

Bien que la forme étroite des pics d'émission soit peu propice à l'utilisation de tels matériaux dans des amplificateurs à base d'erbium, on peut imaginer que la meilleure dispersion des ions dans les nanocristaux autorise l'augmentation en concentration d' $\text{Er}^{3+}$  dans ces systèmes sans effet de quenching. Cette perspective pourrait avoir un intérêt pour la conception de lasers infrarouges, à condition que la durée de vie de luminescence soit suffisamment élevée [34].

### III.2.3.2. Mesure de durée de vie

Afin d'étudier des déclin de fluorescence du niveau  $^4\text{I}_{13/2}$  en fonction de la concentration de  $\text{SnO}_2$  et d'erbium ainsi que de la température de recuit, nous avons utilisé un

laser d'excitation à 514nm en pulsé et détecté le signal de photoluminescence à 1535nm, c'est-à-dire au maximum de la transition  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ .

La durée de vie  $\tau$  du niveau  ${}^4I_{13/2}$  peut être exprimée selon la formule suivante [35]:

$$1/\tau = W + W_{MP} + W_Q \quad (\text{III-4})$$

où  $W$  est la probabilité de transition  ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ,  $W_{MP}$  la probabilité de relaxation multiphonon et  $W_Q$  la probabilité des processus de désexcitation non-radiatives dus à l'interaction des ions  $\text{Er}^{3+}$  entre eux.

De manière générale, les paramètres pouvant influencer la durée de vie du niveau  ${}^4I_{13/2}$ :

- Le transfert d'énergie entre deux ions dopants (interaction ion-ion) qui produit une extinction de la luminescence et donc diminue la durée de vie. En effet, deux ions dopants de la même terre rare peuvent échanger l'énergie d'excitation selon trois processus principaux présentés dans la Figure III-15 [36, 37].

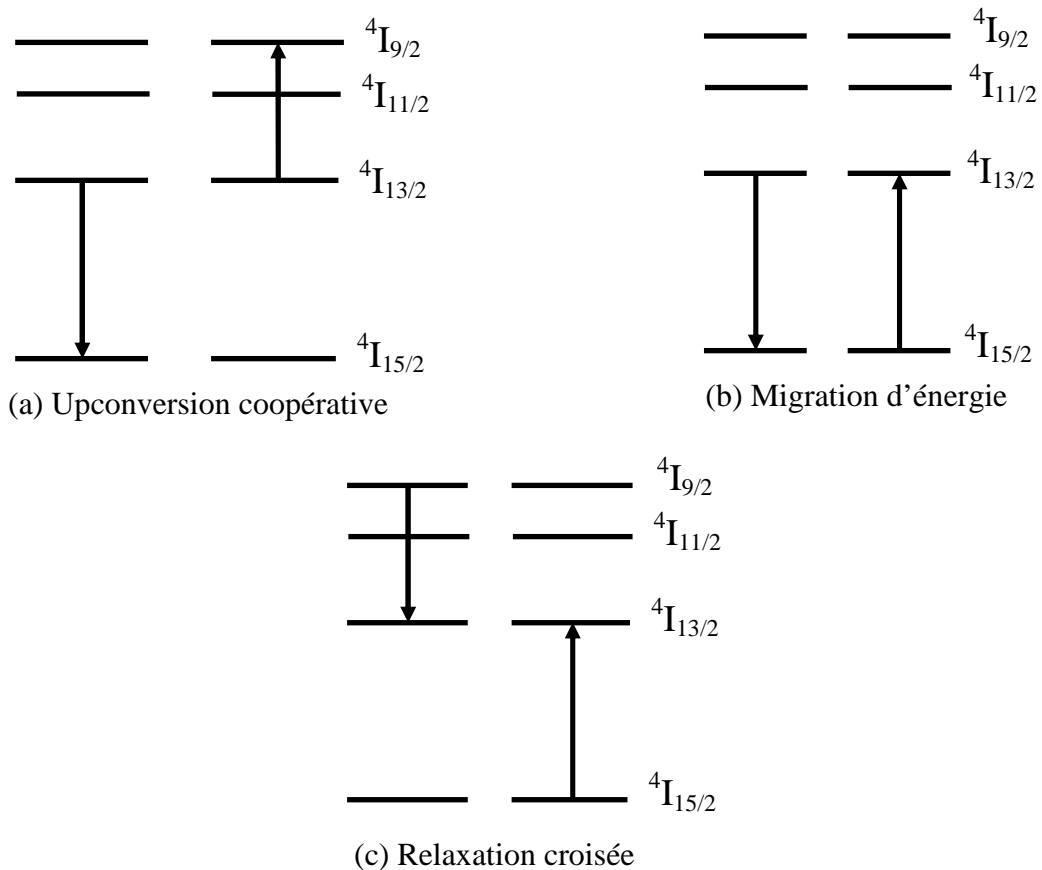


Figure III-15: Processus d'échange d'énergie entre deux ions.

✓ Upconversion coopérative (co-operative upconversion):

La luminescence coopérative est un processus de transfert d'énergie entre 2 ions  $\text{Er}^{3+}$  excités dans le niveau  $^4\text{I}_{13/2}$  et situés à proximité l'un de l'autre, comme illustré sur la Figure III-15a. L'un des ions transfère de l'énergie à l'autre de sorte que l'un des deux passe au niveau  $^4\text{I}_{9/2}$  et l'autre au niveau  $^4\text{I}_{15/2}$ . Cet effet est très nuisible pour l'amplification puis qu'il réduit la population du premier état excité et donc l'inversion de population est moins importante. Ainsi, le rendement de la pompe diminue considérablement.

✓ Migration d'énergie

Ainsi un ion  $\text{Er}^{3+}$  excité sur le niveau  $^4\text{I}_{13/2}$  peut revenir au niveau fondamental de façon non radiative en transférant l'énergie à un deuxième ion proche voisin, ce dernier passe alors du fondamental au premier niveau excité (Figure III-15b).

✓ Relaxation croisée (Cross-relaxation) :

Le transfert d'énergie est dit par relaxation croisée, lorsqu'à la fin du transfert, les électrons de l'ion donneur se trouvent non pas sur le niveau fondamental mais sur un niveau d'énergie compris entre l'état excité initial et l'état fondamental (Figure III-15c) et les électrons d'ion voisin passent du niveau fondamental au niveau  $^4\text{I}_{13/2}$ .

- L'énergie de coupure des phonons  $\Delta E_{\text{ph}}$  de l'environnement autour des ions. La probabilité de désexcitation non radiative des ions varie comme  $\exp(-cte/\Delta E_{\text{ph}})$ .
- Les groupements hydroxyles résiduels car deux énergies de vibration des OH ( $\sim 6500 \text{ cm}^{-1}$ ) sont suffisantes pour faire transiter un électron entre le niveau  $^4\text{I}_{13/2}$  et le niveau  $^4\text{I}_{15/2}$  de l'ion  $\text{Er}^{3+}$ .

### III.2.3.2.1. Influence de la température de recuit

Les courbes de la Figure III-16 présentent des profils non mono-exponentiels. Une simulation des mesures expérimentales avec une fonction à deux exponentielles est mieux adaptée.

$$\frac{I(t)}{I(t=0)} = A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_f}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_s}\right) \quad (\text{III-5})$$

où  $\tau_f$  est le temps de déclin de la composante rapide,  $\tau_s$  est le temps de déclin de la composante lente,  $A_1$  et  $A_2$  sont leurs amplitudes respectives.

On obtient en conséquence deux valeurs de durée de vie. Etant donné que la solubilité des ions est bien meilleure dans la phase cristalline, le temps long  $\tau_s$  est attribué aux ions  $\text{Er}^{3+}$  situés dans les cristaux de  $\text{SnO}_2$  et la durée courte  $\tau_f$  provient des ions dans une phase amorphe de silice. L'énergie de coupure des phonons du semi-conducteur de  $\text{SnO}_2$  est d'environ  $630\text{cm}^{-1}$ , soit environ 9.5% de l'énergie séparant les niveaux  $^4I_{13/2}$  et  $^4I_{15/2}$  ( $\sim 6500\text{cm}^{-1}$ ). Le processus de relaxation multi-phonons dans les nanocristaux est donc négligeable [38], contrairement à ce qui est observable dans une matrice de silice pure où l'énergie de coupure des phonons est de  $1100\text{cm}^{-1}$ .

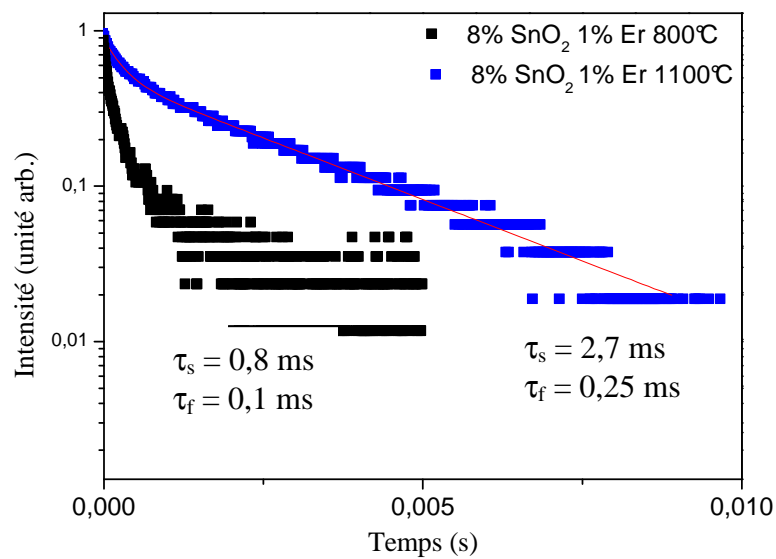


Figure III-16: Courbes de déclin de luminescence du niveau  $^4I_{13/2}$  ( $\lambda_{ex} = 514 \text{ nm}$ ) pour des échantillons dopés à 8% en  $\text{SnO}_2$  et 1% en  $\text{Er}^{3+}$  traités à  $800^\circ\text{C}$  et à  $1100^\circ\text{C}$ .

Comme nous l'avons montré ci-dessus, des groupes OH responsables des transitions non-radiatives peuvent être partiellement éliminés par le traitement thermique. Un recuit de  $800^\circ\text{C}$  à  $1100^\circ\text{C}$  conduit donc à une variation significative de la durée de vie longue de 0,8 à 2,7 ms.

### III.2.3.2.2. Influence de la concentration en $\text{Er}^{3+}$

En général, des interactions ion-ion se produisent lorsque la distance moyenne des deux ions atteint environ 2 nm, c'est-à-dire en supposant une répartition uniforme, lorsque la concentration des ions atteint quelques  $10^{27} \text{ m}^{-3}$ . Si les ions se trouvent en amas (cluster), l'interaction peut se produire dès  $10^{23} \text{ m}^{-3}$  [21]. L'échange d'énergie entre ions  $\text{Er}^{3+}$  est une des raisons de la diminution de la durée de vie. Dans les systèmes à 8% en  $\text{SnO}_2$ , lorsque la



concentration en erbium varie de 0.1 mol% à 1 mol%, on observe une diminution du temps de relaxation long entre respectivement 7 et 2.7ms (voir Figure III-17), ce qui témoigne de l'efficacité des interactions entre les ions  $\text{Er}^{3+}$  [39].

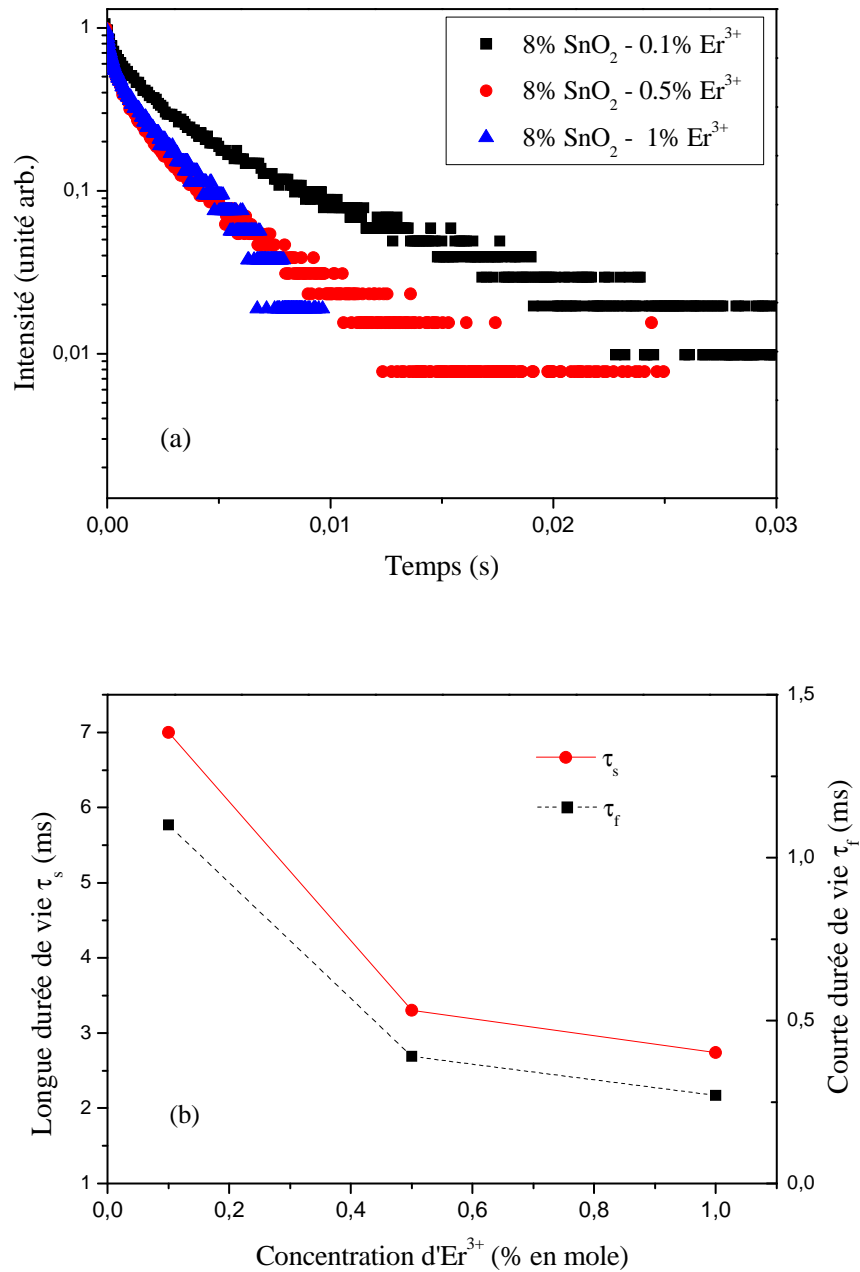


Figure III-17: (a) Courbes de déclin de luminescence du niveau  $^4I_{13/2}$  des échantillons dopés à 8% en  $\text{SnO}_2$  et traités à  $1100^\circ\text{C}$  pour différentes concentrations d'erbium et (b) Durée de vie la plus longue du niveau  $^4I_{13/2}$  en fonction de cette concentration.

Le phénomène de quenching apparaît donc également dans les vitrocéramiques à fort dopage en étain, mais les durées de vies restent nettement supérieures à ce qu'on peut trouver

dans la silice pure pour de telles concentrations en erbium. Cette valeur est de 1 ms pour le système SiO<sub>2</sub> pure dopé à 5000ppm Er<sup>3+</sup> [40].

### III.2.3.2.3. Influence de la concentration en SnO<sub>2</sub>

Une augmentation de la concentration en SnO<sub>2</sub> renforce la dispersion des ions Er<sup>3+</sup> dans les nanocristaux. C'est la raison pour laquelle nous avons obtenu une augmentation de la durée de vie lorsque la concentration de SnO<sub>2</sub> varie de 8 à 12% (voir Figure III-18).

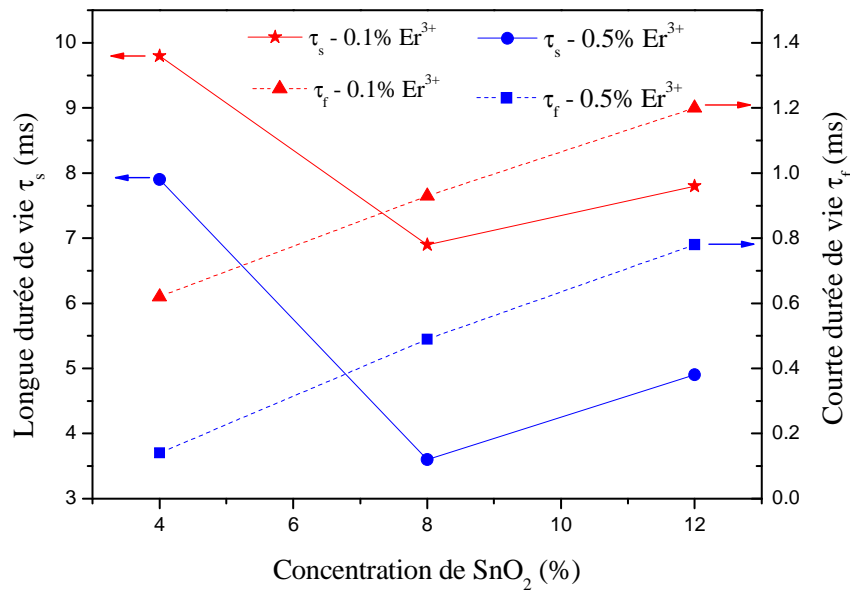


Figure III-18 : Durée de vie du niveau <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> en fonction de la concentration d'erbium et de SnO<sub>2</sub>, tous les systèmes étant traités à 1100°C.

Cet accroissement concerne la durée de vie courte, ce qui laisse penser que la dispersion des ions est meilleure également dans la matrice amorphe. Par contre, à de telles concentrations en SnO<sub>2</sub>, les groupements OH ne sont pas complètement éliminés par le traitement thermique, ce qui est attesté par les spectres d'absorption et Raman. La diminution observée de la durée de vie longue entre 4% et 8% suggère donc qu'il y a une compétition entre le quenching par ces groupes OH et l'amélioration de la dispersion des ions d'Er<sup>3+</sup> dans les nanocristaux.

## III.3. SENSIBILISATION D'IONS DE TERRES RARES PAR LES NANOPARTICULES DE SnO<sub>2</sub>

L'étude du transfert d'énergie des nanocristaux vers les ions de terres rares est un sujet qui attire l'attention de nombreux chercheurs depuis une dizaine d'années. La compréhension

du mécanisme de transfert d'énergie entre les nanoparticules et les ions de terres rares ou entre des ions donneurs et des ions accepteurs (codopage) est tout à fait essentielle pour optimiser le rendement de luminescence de ces ions.

### III.3.1. Phénomènes de sensibilisation et codopage

Le transfert d'énergie a lieu entre un donneur D (appelé aussi sensibilisateur) qui va céder son énergie et un accepteur A, lequel va récupérer cette énergie et passer de l'état fondamental à l'état excité.

Il y a deux types de transfert d'énergie:

- Le transfert radiatif (Figure III-19a)
- Le transfert non radiatif : le transfert non radiatif résonant (Figure III-19b) et le transfert non radiatif assisté par des phonons (Figure III-19c).

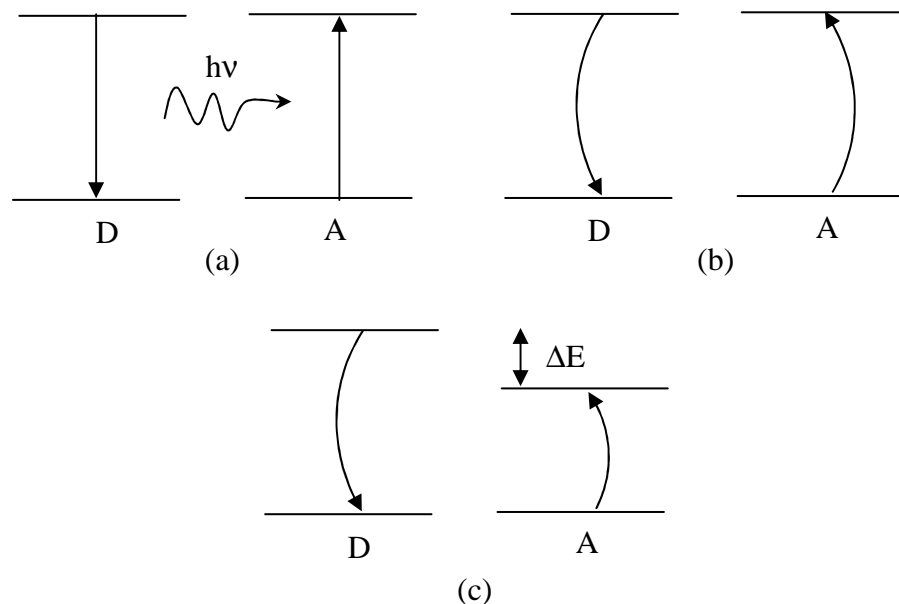


Figure III-19: Différents processus de transfert d'énergie entre un ion (ou un nanocrystal) donneur et un ion accepteur initialement dans l'état fondamental.

Un transfert radiatif ne requiert aucune interaction entre les partenaires, tandis que le transfert d'énergie non radiatif requiert une interaction entre un donneur et un accepteur. Il existe deux critères pour distinguer un transfert radiatif d'un transfert non radiatif. Dans le cas d'un transfert radiatif, le spectre d'émission des ions donneurs en présence des ions accepteurs sera modifié (présence d'un trou spectral) par rapport au spectre des ions donneurs sans accepteurs [41]. Par contre, la durée de vie de photoluminescence des ions donneurs ne sera pas affectée par la présence des accepteurs.

Le transfert d'énergie non radiatif peut provenir de différents mécanismes d'interaction. Les interactions peuvent être coulombiennes et/ou dues à un recouvrement d'orbitales. Les interactions coulombiennes peuvent être de type dipôle-dipôle à longue distance (mécanisme de Förster) ou de nature multipolaire à courte distance. Les interactions impliquant un recouvrement d'orbitales moléculaires (mécanisme d'échange de Dexter principalement) s'établissent évidemment à courte distance. Il faut noter que tous les types d'interaction peuvent être mis en jeu dans le transfert d'énergie singulet-singulet, alors que seul le recouvrement d'orbitales est impliqué dans le transfert d'énergie triplet-triplet.

### III.3.1.1. Interaction dipôle-dipôle

Le modèle de Förster [42, 43] considère l'interaction dipôle-dipôle entre un « donneur » (nanocristaux) et un « accepteur » (les ions de terre rare). Entre ces deux dipôles, un processus de transfert d'énergie non radiatif et résonnant peut se produire et l'efficacité de transfert  $E_T$  dépend de la distance séparant les donneurs des accepteurs comme le montre la formule suivante :

$$E_T = \frac{R_0^6}{R_0^6 + r^6} \quad (\text{III-6})$$

$r$  est la distance entre les centres des deux dipôles ;  $R_0$  est la distance de Förster pour une paire de donneur-accepteur, à savoir la distance à laquelle l'efficacité du transfert d'énergie est de 50%.

$$R_0^6 = \frac{9000 Q_D \ln(10) \kappa^2 J}{128 \pi^5 n^4 N_A} \quad (\text{III-7})$$

$\kappa^2$  représente le facteur d'orientation relative du dipôle donneur-accepteur,  $Q_D$  est le rendement quantique d'émission du donneur en absence de l'accepteur,  $J(\nu) = \int_0^\infty [\epsilon_A(\nu)/\nu^4] f_D(\nu) d\nu$  est l'intégrale de recouvrement entre les spectres d'émission du donneur et d'absorption de l'accepteur,  $n$  est l'indice de réfraction de la matrice et  $N_A$  le nombre d'Avogadro.

Pour des valeurs de  $\kappa$  et de  $n$  fixes, l'efficacité du transfert augmente alors avec le rendement quantique du donneur (nanocristaux) et avec le recouvrement des états respectifs.

Ainsi, pour réaliser un transfert de Förster entre un « donneur » et un « accepteur », il faut satisfaire aux conditions suivantes :

- Un bon recouvrement entre les niveaux d'énergie du donneur et d'accepteur.

- Le donneur et l'accepteur doivent être à l'intérieur de la zone de Förster. La zone de Förster représente une sphère de rayon  $0.1 \times b$  avec  $b = \lambda / (2\pi n)$ , où  $\lambda$  est la longueur d'onde de luminescence du donneur. Cela signifie qu'un transfert d'énergie peut avoir lieu entre des nanocristaux et des ions si ces derniers sont incorporés dans les cristaux ou situés dans la matrice à moins de 4 nm des cristaux.
- L'orientation relative des dipôles du donneur et de l'accepteur doit être différente de  $90^\circ$ .

### III.3.1.2. Interaction de type échange

La probabilité de transfert liée aux interactions de type échange (dans le modèle de Dexter [44]) s'écrit comme suit :

$$E_{DA}(R) \propto \exp\left(-\frac{2R}{r_B}\right) \quad (\text{III-8})$$

où  $r_B$  représente le rayon de Bohr effectif du couple ion donneur dans l'état excité - ion accepteur dans l'état fondamental.  $R$  est la distance qui sépare le donneur de l'accepteur. Cette expression de probabilité est valide si on admet que toutes les orbitales ont la même dépendance radiale asymptotique ( $\exp(-r/r_B)$ ), ce qui n'est pas le cas entre une terre rare et un semi-conducteur.

Dans le cas des ions de terres rares,  $r_B < 0,3 \text{ \AA}$  est très petit devant les dimensions des nanoparticules de  $\text{SnO}_2$ . Par ailleurs,  $R$  doit être considéré comme la distance séparant l'ion de TR et la surface du semi-conducteur. Par conséquent, l'interaction par échange reste faible sauf si la terre rare est insérée dans le nanocristal ou placée à sa surface.

### III.3.1.3. Etat de l'art

Outre les travaux multiples sur le silicium et l'erbium, certains auteurs ont étudié les propriétés optiques des ions de terres rares en présence de nanocristaux semi-conducteurs tels que des composés III-V et II-VI. Ces matériaux sont généralement élaborés par implantation d'ion, épitaxie par jets moléculaires (MBE), pulvérisation cathodique (sputtering) ou par méthode chimique [45].

Le dopage des ions de terres rares dans des semi-conducteurs III-V nécessite l'emploi des techniques les plus lourdes. En revanche, les méthodes chimiques en voie humide sont utilisées pour synthétiser des nanocristaux semi-conducteurs II-VI. Néanmoins, seulement certains systèmes dopés présentent un transfert d'énergie.

A. A. Bol *et al.* [46] ont utilisé la méthode des microémulsions pour élaborer des poudres de ZnS dopés  $\text{Eu}^{3+}$ . En analysant les spectres d'émission et d'excitation, ils ont démontré que les ions  $\text{Eu}^{3+}$  ne sont pas incorporés dans les nanocristaux de ZnS et qu'il n'y a pas de transfert d'énergie entre eux. Toutefois, L. Sun *et al.* [47] ont prouvé l'existence d'un transfert d'énergie entre des nanocristaux de ZnS et des ions  $\text{Eu}^{3+}$  en observant l'apparition d'une bande autour de 300 nm dans le spectre d'excitation (PLE).

X. Wang *et al.* [48] ont réussi l'élaboration de poudres de ZnO dopées par de l'erbium. Lorsque l'échantillon est traité à 700°C, les spectres d'émission sont caractéristiques des ions  $\text{Er}^{3+}$  dans un milieu cristallin, montrant que ces ions peuvent être dispersés dans des nanocristaux de ZnO. En outre, cette température de recuit résulte en une transition de phase amorphe-cristal et en une augmentation parallèle de l'intensité d'émission dans le visible.

Dans leur travail, Liu *et al.* [49] ont employé la méthode sol-gel pour élaborer des poudres de ZnO dopés  $\text{Eu}^{3+}$ . Ils ont montré que les ions  $\text{Eu}^{3+}$  sont distribués sur deux catégories de sites : à l'intérieur des nanocristaux ou proches de leur surface. Le transfert d'énergie observé entre les nanocristaux de ZnO et les ions  $\text{Eu}^{3+}$  confirme que ces ions peuvent être incorporés dans ces nanocristaux même en petite quantité. On peut en conclure que le transfert d'énergie à partir des nanocristaux de ZnO vers les ions  $\text{Eu}^{3+}$  est plus efficace qu'à partir de ZnS parce qu'il y a un meilleur recouvrement entre des niveaux d'énergie d' $\text{Eu}^{3+}$  et l'exciton de ZnO.

A. Ishizumi *et al.* [50] ont étudié les propriétés luminescentes de nanofils de ZnO dopés par  $\text{Eu}^{3+}$  et fabriqués par la méthode des microémulsions. Ils ont constaté que le transfert d'énergie pouvait s'effectuer *via* les niveaux intermédiaires de défaut des nanofils.

A.C. Yanes *et al.* [16] ont utilisé la technique sol-gel pour élaborer des massifs 95% $\text{SiO}_2$ -5% $\text{SnO}_2$  dopés à 0,4 mol% en europium. Ils ont obtenu des nanocristaux de  $\text{SnO}_2$  de diamètre 4nm dans la matrice de silice. Sous excitation à 394nm, le spectre d'émission caractérise les ions  $\text{Eu}^{3+}$  dans un environnement amorphe de  $\text{SiO}_2$ . Cela montre que seule une petite quantité d'europium est incorporée dans les nanocristaux.

Il existe actuellement toujours une controverse sur le mécanisme de transfert d'énergie dans ces systèmes. Dans ce travail, un transfert d'énergie entre  $\text{SnO}_2$  et  $\text{Er}^{3+}$  ou entre  $\text{SnO}_2$  et  $\text{Eu}^{3+}$  sera mis en évidence dans les systèmes vitrocéramiques de  $\text{SiO}_2 - \text{SnO}_2$  massifs.

### III.3.2. Mise en évidence du transfert d'énergie par spectroscopie d'émission et spectroscopie d'excitation

A. A. Bol *et al.* [46] ont proposé une façon de confirmer le transfert d'énergie entre des ions de terres rares et des nanocristaux en faisant apparaître la bande d'absorption des nanocristaux dans le spectre d'excitation des ions de terres rares. Cependant, s'il y a un décalage d'énergie trop grand entre le semi-conducteur et les niveaux de l'ion de terre rare, le transfert d'énergie n'a pas lieu, même si les ions sont insérés dans les nanocristaux et le spectre d'excitation se résume alors à l'absorption par la terre rare.

Nous avons vu dans le paragraphe III.2 que, selon la longueur d'onde d'excitation, la forme du spectre de photoluminescence des ions des terres rares pouvait être soit similaire à celle observée dans la silice, soit constituée de bandes fines, révélant alors des ions incorporés dans les cristaux.

#### III.3.2.1. EUROPIUM

Pour démontrer le phénomène de transfert d'énergie entre SnO<sub>2</sub> et Eu<sup>3+</sup>, nous avons également utilisé la spectroscopie d'excitation de la luminescence. La détection se faisant à une longueur d'onde de 593nm, qui correspond à la transition  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  de l'ion Eu<sup>3+</sup> très peu sensible au champs cristallin, on observe l'apparition d'une bande dont le maximum se situe vers 356nm et qui correspond à la bande interdite de SnO<sub>2</sub> (voir Figure III-20). Ceci indique que ce sont principalement les cristaux de SnO<sub>2</sub> qui absorbent l'énergie des photons incidents (3.5eV) et qui ensuite la transfèrent aux ions Eu<sup>3+</sup> dispersés dans ou autour des nanocristaux.

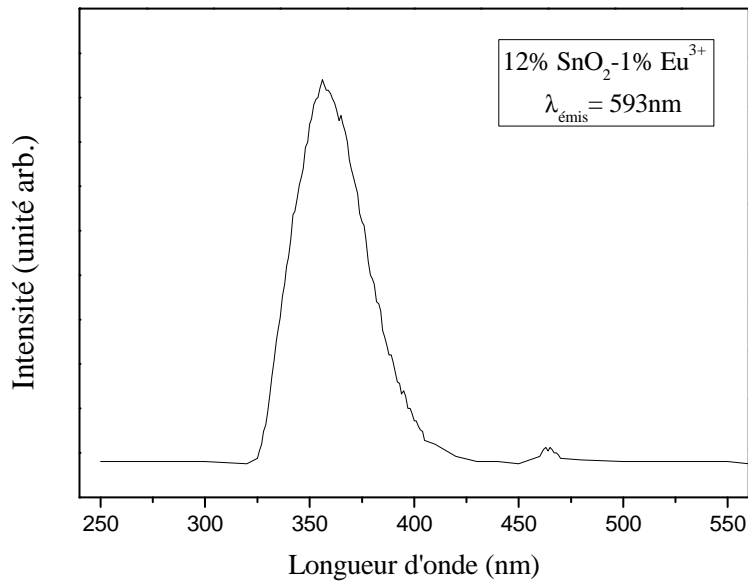
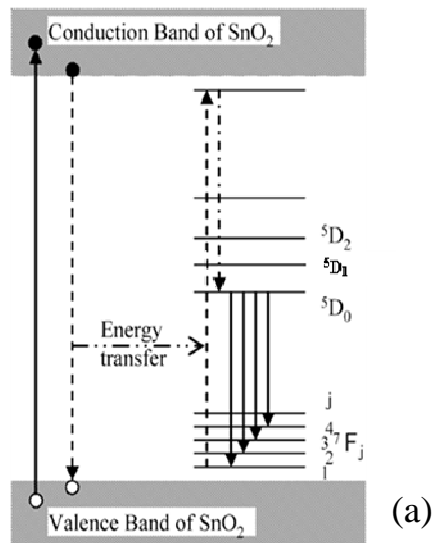


Figure III-20: Spectre d'excitation ( $\lambda_{em.} = 593 \text{ nm}$  : transition  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  de  $\text{Eu}^{3+}$ ) d'un échantillon  $12\%\text{SnO}_2\text{-}1\%\text{Eu}^{3+}$  recuit à  $900^\circ\text{C}$ .

Etant donné le mauvais recouvrement entre le gap de  $\text{SnO}_2$  et les niveaux de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  (voir Figure III-21a), un tel processus de transfert n'est efficace que s'il fait appel à des niveaux intermédiaires. Ces niveaux d'énergie dans le gap du semi-conducteur sont généralement présumés être associés à des défauts de surface [7]. La Figure III-21b présente en superposition le spectre de PL de l'échantillon dopé à 4% en  $\text{SnO}_2$  (sans europium) et le spectre de PLE de la silice dopée à 1% en  $\text{Eu}^{3+}$ . Un recouvrement entre la transition d'absorption  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$  de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  et les niveaux de surface de  $\text{SnO}_2$  est observé, même si ce recouvrement n'est pas optimal.





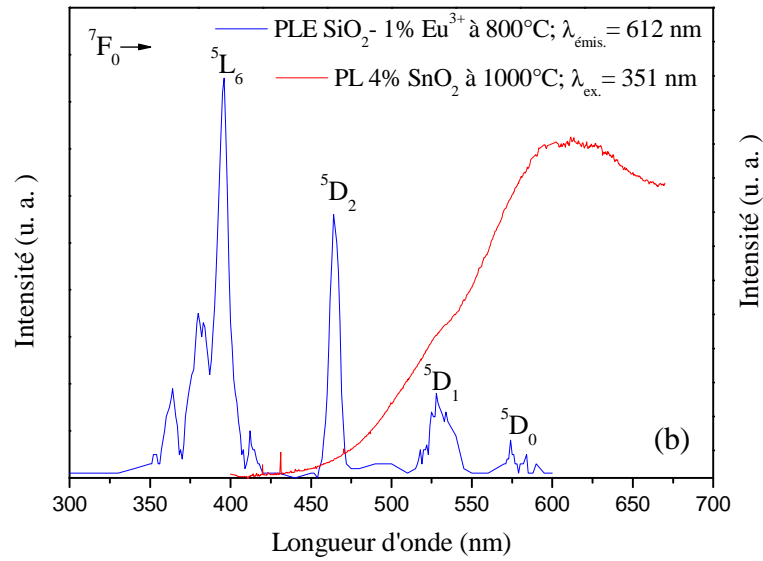


Figure III-21 : a) Schéma illustrant le recouvrement des niveaux d'énergie et principe de transfert d'énergie entre une nanoparticule de  $\text{SnO}_2$  et un ion d'euporium ; b) Spectre de PL pour le système dopé à 4% en  $\text{SnO}_2$  et spectre de PLE de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  dans la silice.

### III.3.2.2. ERBIUM

Dans les systèmes dopés par des ions  $\text{Er}^{3+}$ , les conditions expérimentales ne nous ont pas permis d'acquérir un spectre d'excitation en détectant la raie infrarouge ( $\lambda_{\text{em.}} = 1.535 \mu\text{m}$ ). Cependant, nous avons pu utiliser les spectres d'émission pour étudier l'influence de la concentration de  $\text{SnO}_2$  sur l'efficacité de luminescence d'erbium.

Afin de comparer l'efficacité de luminescence, il faut fixer pour toutes les mesures les mêmes conditions expérimentales, telles que l'alignement optique, la puissance du laser, la largeur des fentes. Par ailleurs, nous avons utilisé un microscope avec objectif  $\times 50$  couplé au spectromètre afin d'assurer des volumes sondés identiques. Cette démarche permet d'acquérir les spectres de manière semi-quantitative. Uniquement des concentrations d'erbium relativement faibles (0.1 et 0.5%) sont considérées afin de faire en sorte que la majorité des ions soient incorporés dans des cristaux pour toutes les concentrations de  $\text{SnO}_2$ . Sous excitation à 351 nm, une augmentation en intensité de la luminescence autour de  $1.5 \mu\text{m}$  avec la concentration en  $\text{SnO}_2$  (voir Figure III-22 et Figure III-23) semble indiquer un transfert d'énergie de  $\text{SnO}_2$  vers ions  $\text{Er}^{3+}$ .

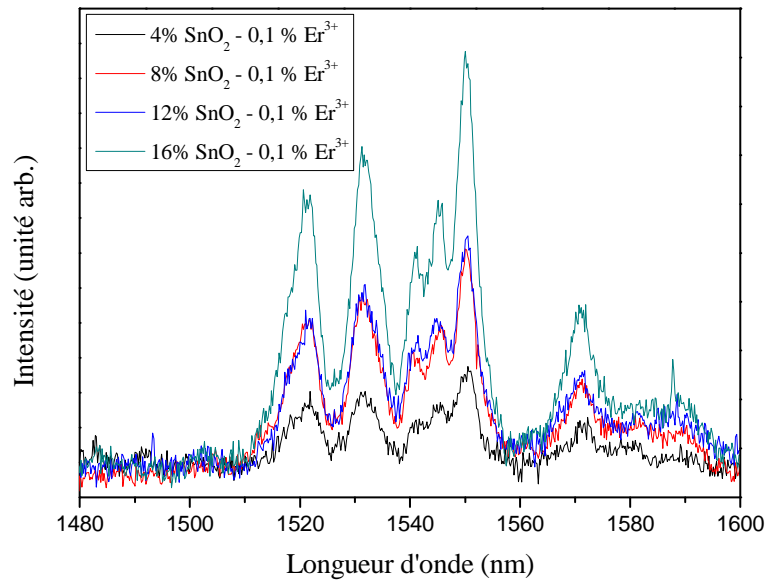


Figure III-22: Spectres d'émission ( $\lambda_{ex} = 351 \text{ nm}$ ) des échantillons dopés à 0.1 mol% en  $\text{Er}^{3+}$  et recuits à  $1100^\circ\text{C}$  en fonction de la concentration de  $\text{SnO}_2$ .

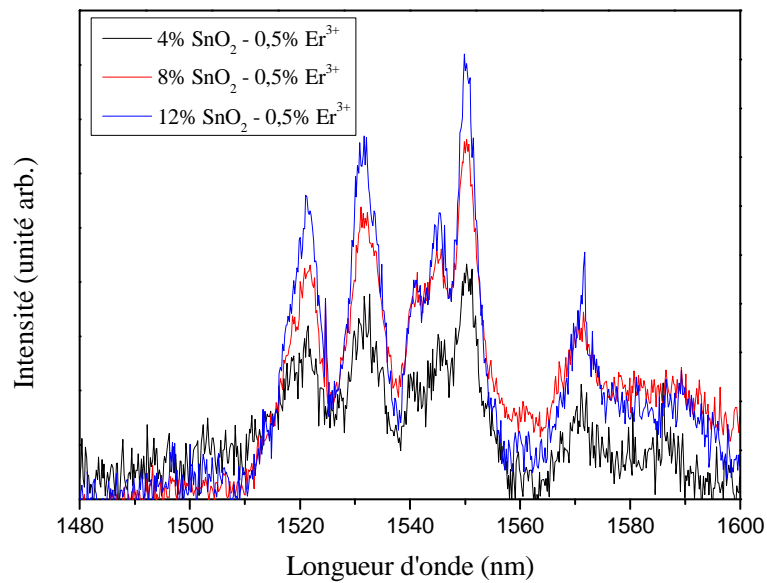


Figure III-23: Spectres d'émission ( $\lambda_{ex} = 351 \text{ nm}$ ) des échantillons dopés à 0.5 mol% en  $\text{Er}^{3+}$  et recuits à  $1100^\circ\text{C}$  en fonction de la concentration de  $\text{SnO}_2$ .

Par ailleurs, la comparaison des spectres d'émission dans la région visible pour les systèmes 12%  $\text{SnO}_2$  non dopé et dopé à 1% en  $\text{Er}^{3+}$  (voir Figure III-24) montre que la forme du spectre de luminescence de  $\text{SnO}_2$  n'est pas modifiée par le dopage: la large bande

d'émission autour 600nm est attribuée à des niveaux de défauts dans la bande interdite de SnO<sub>2</sub> [51, 52]. Aucun trou dans la région de recouvrement à 525 nm n'est observé dans le spectre de PL de l'échantillon dopé Er<sup>3+</sup>. Ces résultats permettent de conclure que le transfert d'énergie entre les nanocristaux de SnO<sub>2</sub> et les ions Er<sup>3+</sup> procède d'un mécanisme non radiatif où les niveaux d'énergie de défauts ont un rôle prépondérant (voir paragraphe III.3.1).

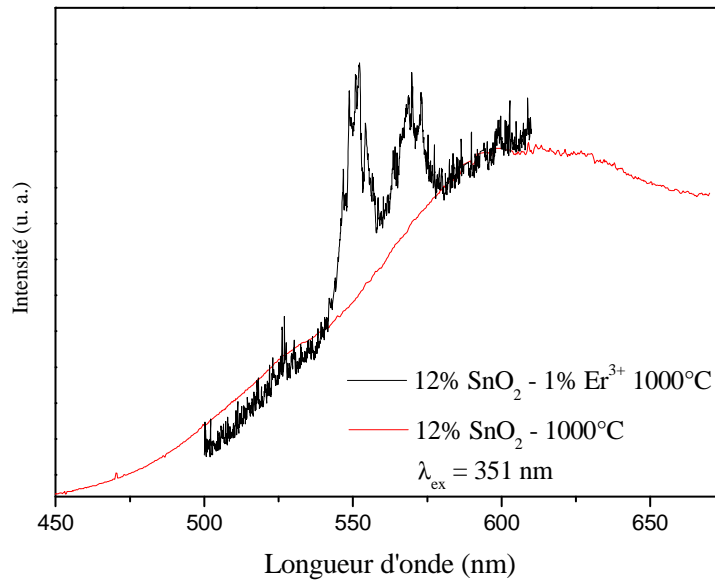


Figure III-24 : Spectre d'émission dans la région visible des systèmes 12%SnO<sub>2</sub> non dopé et dopé à 1% en Er<sup>3+</sup>.

### III.4. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons élaboré des systèmes vitrocéramiques (100-x)SiO<sub>2</sub>-xSnO<sub>2</sub> dopés jusqu'à 12 mol% en SnO<sub>2</sub> et 4 mol% en Eu<sup>3+</sup> ou 1 mol% en Er<sup>3+</sup>. Les échantillons restent non craquelés après avoir été traités à 1100°C. L'évolution structurale et la croissance de SnO<sub>2</sub>, suivies par DRX, Raman, IRFT et MET, montrent que le dopage n'influence pas significativement la structure de la matrice de silice ni la croissance des nanocristaux de SnO<sub>2</sub>. La taille des particules estimée par Raman à basse fréquence varie de 4 à 10 nm.

Comme nous avons pu le voir, des spectres d'émission obtenus démontrent qu'il existe deux catégories de sites pour les ions dopants (Er<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>) : soit à l'intérieur des particules de SnO<sub>2</sub> (en substitution d'ions Sn<sup>4+</sup>) ou à la surface des cristaux, soit dans la matrice de silice. Une augmentation de la concentration en SnO<sub>2</sub> favorise l'incorporation des ions de terres rares dans les nanocristaux. Dans une certaine mesure, il est donc possible d'empêcher l'agrégation de ces ions et d'augmenter l'efficacité de luminescence. Cependant, cette

augmentation de la concentration de  $\text{SnO}_2$  conduit à une diminution de la largeur de la bande autour de  $1.5\mu\text{m}$ . Cet effet, qui est très peu discuté dans la littérature, est inapproprié pour envisager une application dans le domaine de l'amplification optique, le multiplexage en longueur d'onde (WDM) requérant des amplificateurs à bande passante large et plate.

Il est évident que pour des applications dans les télécommunications, un compromis entre la concentration en  $\text{SnO}_2$  et en  $\text{Er}^{3+}$  doit être trouvé afin d'obtenir une longue durée de vie de la luminescence à  $1,5\mu\text{m}$  et une bande large et plate. Dans ce travail, l'augmentation de la concentration en étain jusqu'à 12% molaire a permis d'obtenir des durées de vie de l'ordre de 7 ms, ce qui est nettement supérieur à celles enregistrées dans la silice pure. Ainsi, étant données les très fortes concentrations en terre rare pouvant être incorporées dans ces matrices sans diminuer drastiquement la durée de vie d'émission, ce travail a montré que ces matériaux restent de bons candidats pour réaliser des lasers.

Enfin, nous avons aussi montré dans ce chapitre qu'il était possible de transférer l'énergie des niveaux de défauts du semi-conducteur  $\text{SnO}_2$  vers les ions de terres rares.

### III.5. BIBLIOGRAPHIE

- [1] **J. del Castillo, V. D. Rodriguez, A. C. Yanes, J. Méndez-Ramos**, *Energy transfer from the host to Er<sup>3+</sup> dopants in semiconductor SnO<sub>2</sub> nanocrystals segregated in sol-gel silica glasses*, J. Nanopart. Res., **2008**, 10: p. 499-506.
- [2] **A. Mori, Y. Ohishi, S. Sudo**, *Erbium-doped tellurite fiber laser and amplifier*, Electro. Lett., **1997**, 33(10): p. 863-864.
- [3] **P. G. Kik, et A. Polman**, *Exciton-erbium energy transfer in Si nanocrystal-doped SiO<sub>2</sub>*, Mat. Sci. Eng. B-Solid, **2001**, 81: p. 3.
- [4] **T. Schmidt, G. Muller, L. Spanhel, K. Kerkel et A. Forchel**, *Activation of 1.54μm Er<sup>3+</sup> Fluorescence in concentrated II-IV semiconductor cluster environment*, Chemistry of Materials, **1998**, 10(1): p. 65-71.
- [5] **S. T. Selvan, T. Hayakawa et M. Nogami**, *Enhanced fluorescence from Eu<sup>3+</sup>-doped silica gel by absorbed CdS nanoparticles*, J. Non-Crystalline Solid, **2001**, 291: p. 137-141.
- [6] **G. Ehrhart**, *Elaboration et caractérisation de films vitreux nanostructurés par voie sol-gel. Mise en évidence du transfert d'énergie entre les particules semi-conductrices de CdS ou ZnS et les ions Eu<sup>3+</sup>*, **2006**, Thèse de l'Université des Sciences et Technologies de Lille : Villeneuve d'Ascq.
- [7] **G. Ehrhart, B. Capoen, O. Robbe, F. Beclin, Ph. Boy, S. Turrell, M. Bouazaoui**, *Energy transfer between semiconductor nanoparticles (ZnS or CdS) and Eu<sup>3+</sup> ions in sol-gel derived ZrO<sub>2</sub> thin films*, Opt. Materials, **2008**, 30: p.1595-1602.
- [8] **K. Raulin-Woznica**, *Etude du dopage par des ions actifs et des nanoparticules semi-conductrices de matériaux sol-gel pour l'optique. Interaction dopant-matrice et croissance localisée de nanoparticules par irradiation laser*, **2008**, Thèse de l'Université des Sciences et Technologies de Lille: Villeneuve d'Ascq.
- [9] **J. Castaneda-Contreras, M. A. Meneses-Nava, O. Barbosa-Garcia, R. A. Rodriguez et M. V. Félix**, *Visible erbium luminescence in SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Er<sup>3+</sup> sol-gel powders*, Opt. Materials, **2006**, 29: p. 38-42.
- [10] **A. Patra**, *Effect of crystal structure and concentration on luminescence in Er:ZrO<sub>2</sub> nanocrystals*, Chemical Physics Letters, **2004**, 387: p. 35-39.
- [11] **N. Chiodini, A. Paleari, G. Spinolo, A. Chiasera, M. Ferrari, G. Brambilla, E. R. Taylor**, *Photosensitive erbium doped tin-silicate glass*, J. Non-Crys. Solids, **2002**, 311: p. 217-222.

- [12] **S. Brovelli, A. Chiodini, A. Lauria, F. Meinardi, A. Paleari**, *Energy transfer to erbium ions from wide-band-gap SnO<sub>2</sub> nanocrystals in silica*, Phys. Rev. B, **2006**, 73: p. 073406-4.
- [13] **S. Brovelli, N. Chiodini, F. Meinardi, A. Monguzzi, A. Lauria, R. Lorenzi, B. Vodopivec, M. C. Mozzati, A. Paleari**, *Confined diffusion of erbium excitations in SnO<sub>2</sub> nanoparticles embedded in silica: A time-resolved infrared luminescence study*, Phys. Rev. B. **2009**, 79: p. 153108-4.
- [14] **M. Nogami, T. Enomoto et T. Hayakawa**, *Enhanced fluorescence of Eu<sup>3+</sup> induced by energy transfer from nanosized SnO<sub>2</sub> crystals in glass*, J. Luminescence, **2002**, 97: p. 147-152.
- [15] **V. Gueu, H. You, T. Hayakawa et M. Nogami**, *Eu<sup>3+</sup>-fluorescence properties in nanocrystallized SnO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> glass-ceramics*, J. Sol-Gel. Sci. Techn., **2007**, 41: p. 231-236.
- [16] **A. C. Yanes, J. Del Castillo, M. Torres, J. Peraza, V. D. Rodriguez et Méndez-Ramos**, *Nanocrystal-size selective spectroscopy in SnO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> semiconductor quantum dots*, Appl. Phys. Lett., **2004**, 85(12): p. 2343-2345.
- [17] **J. Del Castillo, V. D. Rodriguez, A. C. Yanes, J. Mendez-Ramos et M. E. Torres**, *Luminescent properties of transparent nanostructured Eu<sup>3+</sup> doped SnO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> glass-ceramics prepared by sol-gel method*, Nanotechnology, **2005**, 16: p. S300-S303.
- [18] **E. Berrier**, *Elaboration par voie sol-gel et étude structural de verres de silice destinés à la fabrication de fibres microstructures*, **2005**, Thèse de l'Université des Sciences et Technologies de Lille: Villeneuve d'Ascq.
- [19] **B. J. Wybbourne**, *Spectroscopic properties of rare earth*, Interscience, New York, **1965**.
- [20] **S. Hüffner**, *Optical spectra of transparent rare earth compounds*, Academic Press, **1978**.
- [21] **F. Auzel**, *Propriétés optiques des terres rares*, Techniques de l'ingénieur **1998**, E 1980-1.
- [22] **H. You, M. Nogami**, *Local structure and persistent spectral hole burning of the Eu<sup>3+</sup> ion in SnO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> glass containing SnO<sub>2</sub> nanocrystals*, J. Appl. Phys. **2004**, 95: p. 2781-5.
- [23] **J. Chen, J. Wang, F. Zhang, D. Yan, G. Zhang, R. Zhuo, P. Yan**, *Structure and photoluminescence property of Eu-doped SnO<sub>2</sub> nanocrystalline powders fabricated by sol-gel calcination process*, J. Phys. D: Appl. Phys., **2008**, 41: p. 105306.

- [24] **E. A. de Morais, L. V. A. Scalvi, A. A. Cavalheiro, A. Tabata, J. B. B. Oliveira**, *Rare earth centers properties and electron trapping in SnO<sub>2</sub> thin films produced by sol-gel route*, J. Non-Cryst. Solids, **2008**, 354(42-44): p. 4840-4845.
- [25] **S. N. B. Bhaktha, F. Béclin, M. Bouazaoui, B. Capoen, A. Chiasera, M. Ferrari, C. Kinowski, G. C. Righini, O. Robbe, S. Turrell**, *Enhanced fluorescence from Eu<sup>3+</sup> in low-loss silica glass-ceramic waveguides with high SnO<sub>2</sub> content*, App. Phys. Lett., **2008**, 93: p. 211904-3.
- [26] **W. Yi, L. Langsheng, Z. Huiqun, D. Ruiqin**, *Anneal and concentration effect on PL properties of sol-gel derived Eu<sup>3+</sup> doped SiO<sub>2</sub> glass*, J. Rare Earths, **2006**, 24(1): p. 199-203.
- [27] **M. Nogami, N. Hayakawa, N. Sugioka, Y. Abe**, *Formation of Sm<sup>2+</sup> ions in Sol-Gel-Derived Glasses of the System Na<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>*, J. the American Ceramic Society, **1996**, 79(5): p. 1257-1261.
- [28] **Y. Zhou, Y.L. Lam, S.S. Wang, H.L. Liu, C.H. Kam**, *Fluorescence enhancement of Er<sup>3+</sup>-doped sol-gel glass by aluminium codoping*, Appl. Phys. Lett., **1997**, 71(5): p. 587-589.
- [29] **R.M. Almeida, X.M. Du, D. Barbier, et X. Orignac**, *Er<sup>3+</sup>-doped Multicomponent Silicate Glass Planar Waveguides Prepared by Sol-Gel Processing*, J. Sol-Gel Science and Technology, **1999**, 14(2): p. 209-216.
- [30] **S. Broveli, A. Baraldi, R. Capelletti, N. Chiodini, A. Lauria, M. Mazzera, A. Monguzzi et A. Paleari**, *Growth of SnO<sub>2</sub> nanocrystals controlled by erbium doping in silica*, Nanotechnology, **2006**, 17: p. 4031-4036.
- [31] **E.A. Morais, S.J.L. Ribeiro, L.V.A. Scalvi, C.V. Santilli, L.O. Ruggiero, S. H. Pulcinelli et Y. Messaddeq**, *Optical characteristics of Er<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup> doped SnO<sub>2</sub> xerogels*, J. Alloys and Compounds, **2002**, 344: p. 217-220.
- [32] **R.T. Bise, D. J. Trevor**, *Surface absorption in microstructured optical fibers*, Opt. fiber commun. Conference, **2004**, 726-3.
- [33] **C. Jeffrey Brinker, George W. Sherer**, *Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of sol-gel processing*, **1990**.
- [34] [http://www.rp-photonics.com/upper\\_state\\_lifetime.html](http://www.rp-photonics.com/upper_state_lifetime.html).
- [35] **X. Zhang, T. Hayakawa, M. Nogami**, *Photoluminescence properties and <sup>5</sup>D<sub>0</sub> decay analysis of LaF<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup> nanocrystals prepared by using surfactant assist*, Int. J. Appl. Ceram. Technol., **2009**: p. 1-11.

- [36] **G. Dantelle**, *Vitrocéramiques oxyfluorées transparentes dopées par des ions lanthanides. Matériaux nano composites luminescence à 1.5 $\mu$ m*, **2006**, Thèse de l'Université Paris VI.
- [37] [http://www.rp-photonics.com/energy\\_transfer.html](http://www.rp-photonics.com/energy_transfer.html)
- [38] **A. J. Kenyon**, *Recent developments in rare-earth doped materials for optoelectronics*, *Progress in Quantum Electronics*, **2002**, 26: p. 225-184.
- [39] **X. Orignac, D. Barbier, X. M. Du, Rui M. Almeida, O. McCarthy, E. Yeatman**, *Sol-gel silica/titania-on-silicon Er/Yb-doped waveguides for optical amplification at 1.5  $\mu$ m*, *Opt. Mater.* **1999**, 12: p. 1-18.
- [40] **Y. Li, L. Liu, Z. He, H. Tang, S. Xiao, L. Xu, W. Wang**, *Improvement of fluorescence lifetime from Er-doped sol-gel silica glass by dehydration in CCl<sub>4</sub>*, *J. Sol-gel Tech.*, **2004**, 30 : p. 29-33.
- [41] **Bernard Valeur**, *Invitation à la fluorescence moléculaire*, Ed. De Boeck, **2004**.
- [42] **Th. Forster**, *Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz*, *Ann. Phys.*, **1948**, 47: p. 55-75.
- [43] **J. Heitmann, M. Schmidt, M. Zacharias, V.Yu. Timoshenko, M. G. Lisachenko et P. K. Kashkarov**, *Fabrication and photoluminescence properties of erbium doped size-controlled silicon nanocrystals*, *Materials Science and Engineering B*, **2003**, 105: p. 214-220.
- [44] **D. L. Dexter**, *A theory of sensitized luminescence in solids*, *J. Chem. Phys.*, **1953**, 21: p. 836-851.
- [45] **C. Xueyuan, L. Wenqin, L. Yongsheng, L. Guokui**, *Recent progress on spectroscopy of lanthanide ions incorporated in semiconductor nanocrystals*, *J. Rare Earth*, **2007**, 25: p. 515-525.
- [46] **A. A. Bol, R. van Beek, et A. Meijerrink**, *On the incorporation of trivalent rare earth ions in II-VI semiconductor nanocrystals*, *Chem. Mater.*, **2002**, 14: p. 1121-1126.
- [47] **L. Sun, C. Yan, C. Liu, C. Liao, D. Li, J. Yu**, *Study of the optical properties of Eu<sup>3+</sup>-doped ZnS nanocrystals*, *J. Alloy. Compd.*, **1998**, 275-277: p. 234-237.
- [48] **X. Wang, X. G. Kong, G. Y. Shan, Y. Yu, Y. J. Sun, L. Y. Feng, K. F. Chao, S. Z. Lu et Y. J. Li**, *Luminescence spectroscopy and visible upconversion properties of Er<sup>3+</sup> in ZnO nanocrystals*, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108: p.18408
- [49] **Y. S. Liu, W. Q. Luo, R. F. Li et X. Y. Chen**, *Spectroscopic evidence of the multiple-site structure of Eu<sup>3+</sup> ions incorporated in ZnO crystals*, *J. Opt. Lett.*, **2007**, 32: p. 566



- [50] **A. Ishizumi et Y. Kanemitsu**, *Structural and luminescence properties of Eu-doped ZnO nanorods fabricated by a microemulsion method*, J. Appl. Phys. Lett., **2005**, 86: p. 253106
- [51] **T. Hayakawa, T. Enomoto, M. Nogami**, *Nanocrystalline SnO<sub>2</sub> particules and twofold-coordinated Sn defect centers in sol-gel- derived SnO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> glasses*, J. Mater. Res. **2002**, 17(6): p. 1305-1311.
- [52] **J. X. Zhou, M. S. Zhang, J. M. Hong, Z. Yin**, *Raman spectroscopic and photoluminescence study of single-crystalline SnO<sub>2</sub> nanowires*, Solid State Communications **2006**, 138: p. 242-246.

## **CHAPITRE IV**



## **CHAPITRE IV : GUIDES D'ONDE VITROCERAMIQUES DOPES**

### **Er<sup>3+</sup>**

Dans la littérature, différents oxydes sont utilisés pour le développement de couches minces optiques servant à faire des guides d'ondes, des dépôts antireflets ou des miroirs de Bragg, etc. Les systèmes les plus courants sont SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> et Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ou des systèmes binaires (SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>-HfO<sub>2</sub>...), des systèmes ternaires (SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>-HfO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>) ou même des systèmes quaternaires (SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Ces systèmes sont souvent dopés avec des ions de terres rares (Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>,...) pour des applications telles que les amplificateurs optiques et les matériaux lasers [1, 2].

Les couches minces optiques ont un vaste champ d'applications et de nombreuses techniques de dépôts ont été développées. Les méthodes employées pour les dépôts de couches minces peuvent être fondamentalement divisées en deux groupes basés sur la nature du processus de dépôt : physique ou chimique. Les méthodes physiques comprennent le dépôt physique en phase vapeur (PVD), l'ablation laser [3], l'épitaxie par jets moléculaires, la pulvérisation cathodique [4, 5] et l'implantation d'ions [6]. Les méthodes chimiques comprennent des procédés de dépôt en phase gazeuse et la chimie en solution. Les méthodes en phase gazeuse sont le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) et le dépôt par couches atomiques (ALD) [7] tandis que la pyrolyse de spray et le sol-gel [8-10] emploient des solutions de précurseurs.

Dans le cadre de cette étude, nous avons choisi de préparer les dépôts par voie sol-gel car ce procédé d'élaboration permet d'obtenir des matériaux de haute pureté, stables mécaniquement avec une bonne qualité optique aux températures de recuit relativement faibles. De plus, le dopant d'un élément actif est simplement réalisé durant l'élaboration du sol. Les propriétés opto-géométriques des films, sont facilement ajustables en modifiant la composition du sol, le nombre de couches déposées ou le traitement thermique après dépôt. Le procédé est simple à mettre en œuvre sur différents types de substrats (i.e. quartz, verre, plastique, silicium). Par ailleurs, son coût est faible en comparaison de celui des équipements nécessaires pour travailler à basse pression, à haute température ou en milieu plasma.

Le tableau ci-dessous synthétise les performances, en termes de pertes optiques et de luminescence, de guides d'ondes optiques élaborés par différentes méthodes à base de silice et dopés par des ions Er<sup>3+</sup> ou co-dopés Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>.

Auteurs	Technique de dépôt	Composition	Durée de vie de ${}^4I_{13/2}$ ( $\lambda_{ex.} = 514nm$ )	Largueur de luminescence (1533 nm à 300K) (nm)	Perte à 632nm (dB/cm)	Perte à 1340 nm (dB/cm)	Concentration maximale observée avant quenching
<i>M. Benatsou et al.</i> (1997) [11]	Sol-gel	50% SiO <sub>2</sub> -50% GeO <sub>2</sub> 0,25at% Er <sup>3+</sup>	5,2 ms	47	0,2-0,5		
<i>A. Chiasera et al.</i> , (2003) [12]	Pulvérisation RF	92SiO <sub>2</sub> -8TiO <sub>2</sub> 1,2 mol% Er (Er/Yb = 2)	1,9 ms 5,7 ms	40	0,5	0,1	
<i>A. Martucci et al.</i> (2003) [13]	Sol-gel	90GeO <sub>2</sub> -10TiO <sub>2</sub> 1mol%Er	2,3 ms	62	--		
<i>Y. Jestin et al.</i> (2007) [14]	Sol-gel	70SiO <sub>2</sub> -30HfO <sub>2</sub> 0,5mol%Er	7,2 ms	17		1 (1532 nm)	
<i>R. R. Gonçalves et al.</i> (2004) [15]	Sol-gel	70SiO <sub>2</sub> -30HfO <sub>2</sub> 0,01 mol% Er	6,7 ms ( $\lambda_{ex.} = 980 nm$ )	48			0,81 mol%
<i>F. A. Sigoli et al.</i> (2007) [16]	Sol-gel	97SiO <sub>2</sub> -7HfO <sub>2</sub> 0,3mol%Er-0,7 mol% Yb	10,3 ms ( $\lambda_{ex.} = 980 nm$ )				
<i>L. Zampedri et al.</i> (2004) [17]	Sol-gel	70SiO <sub>2</sub> -30HfO <sub>2</sub> 0,3 mol% Er	5,8 ms	50			
<i>A. Chiasera et al.</i> , (2009) [18]	Pulvérisation RF	95.8SiO <sub>2</sub> -4.2HfO <sub>2</sub> 0,2 mol% Er (Er/Yb = 1)	4,6 ms	42	0,7	0,4	1,0 mol%
<i>G. C. Righini et al.</i> (2009) [19]	Sol-gel	70SiO <sub>2</sub> -30HfO <sub>2</sub> 1 mol% Er	2,0 ms 7,0 ms	21		1	

R. M. Almeida et al. (2004) [20]	Sol-gel	64SiO <sub>2</sub> -27HfO <sub>2</sub> -9Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,156 mol% Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,0 ms	57,5			2,0 mol%
A. Z. Subramanian et al. (2009) [21]	Pulvérisation	68,5SiO <sub>2</sub> -4,5TiO <sub>2</sub> -18HfO <sub>2</sub> - 9Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 0,16 mol% Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,6 ms	60,5			1,1 mol%
C. Strohhöfer et al. (1998) [22]		Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 1wt% Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,4 ms	50		0,4	
C. Goyes et al. (2009) [23]	Sol-gel Irradiation par laser CO <sub>2</sub>	80GeO <sub>2</sub> -20SiO <sub>2</sub> 10Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,5mol%Er	4,3 ms	54			0,9 mol%
R. R. Gonçalves et al. (2008) [24]	Sol-gel	80SiO <sub>2</sub> -20ZrO <sub>2</sub> 0,5mol%Er	8,2 ms	12			
Q. Wang et al. (2010) [25]	Sol-gel CVD	80SiO <sub>2</sub> -20ZrO <sub>2</sub> 0,3mol%Er GaN-Er	6,4 ms 1,5 ms 2,8 ms (λ <sub>ex.</sub> = 1480 nm)	34 30		0,7 1 (1540 nm)	
H. Lin et al. (2003) [26]	Fusion Echange d'ions	8Na <sub>2</sub> O-27,6NbO <sub>2,5</sub> - 66,4TeO <sub>2</sub> - 1wt% Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,9 ms (λ <sub>ex.</sub> = 973 nm)				
A.J. Barbosa et al. (2008) [27]	Fusion Echange d'ions	75Na <sub>2</sub> PO <sub>3</sub> -25Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 1,2 mol% Er	2,4 ms (λ <sub>ex.</sub> = 488 nm)	32,7 (λ <sub>ex.</sub> = 488 nm)			1,1 mol% 1,45x10 <sup>20</sup> ions.cm <sup>-3</sup>

V. A. G. Rivera et al. (2006) [28]	Fusion Echange d'ions	75TeO <sub>2</sub> -2GeO <sub>2</sub> -10Na <sub>2</sub> O- 12ZnO- 1mol% Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,7 ms ( $\lambda_{ex.} = 980$ nm)	71 ( $\lambda_{ex.} = 790$ nm)		
S. N. B. Bathaktha et al. (2006) [29]	Fusion	77,29SiO <sub>2</sub> -11,86K <sub>2</sub> O- 10,37PbO-0,48Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0,2 mol% Er	1,2 ms	18		
O. Péron (2008) [30]	PVD	60,8ZrF <sub>4</sub> -29,4LaF <sub>3</sub> -9,8ErF <sub>3</sub>	2,3 ms 10,3 ms	62	2,9	1,8 13 mol%

Tableau IV-1: Résumé des récentes études sur les guides d'onde dopés  $Er^{3+}$ .

La première étude sur les systèmes  $SiO_2-SnO_2$  en couche mince a été effectuée par notre équipe [31]. Ces premiers travaux ont concerné l'effet de la température de recuit sur la croissance des nanocristaux de  $SnO_2$  et la photoluminescence d' $Eu^{3+}$  dans des guides d'ondes planaires vitrocéramiques de  $(100-x)SiO_2-xSnO_2$  dopés avec  $Eu^{3+}$ . Depuis lors, une recherche bibliographique extensive ne montre aucune trace de travaux sur les guides d'ondes  $SiO_2-SnO_2$  dopés par des ions  $Er^{3+}$ . L'objectif de ce chapitre est donc la préparation de tels guides d'onde et l'étude de leurs propriétés en comparaison avec celles des gels massifs.

## **IV.1. ELABORATION DES GUIDES D'ONDES $(100-x)SiO_2-xSnO_2$**

La fabrication des guides d'onde planaires selon le procédé sol gel est réalisée sur une lame de silice pure consistant en trois étapes principales. La première étape est la préparation du sol, qui va être suivi d'un dépôt effectué par la technique du trempage retrait ou dip-coating (deuxième étape). Le film est ensuite traité thermiquement afin de densifier des couches et d'éliminer les produits organiques résiduels (troisième étape).

### **IV.1.1. Préparation du sol**

Dans le travail de notre équipe [31], la qualité optique et la structure des couches guidantes ont été maîtrisées pour des concentrations en oxyde d'étain jusqu'à 25 mol%. Au delà de cette concentration, un voile blanchâtre apparaissait sur la surface du guide, conduisant à une dégradation des propriétés optiques des échantillons. Dans la continuité de ces premières études, l'objectif de ce travail était donc d'optimiser le protocole d'élaboration des films minces dans le système  $(100-x) SiO_2 - x SnO_2$  afin d'augmenter la concentration en  $SnO_2$  sans altérer la qualité optique des films obtenus. Un bon film doit être homogène, transparent et stable dans le temps. Cette stabilité est importante pour la reproductibilité des dépôts lors de la réalisation de films multicouches. La qualité optique des dépôts va dépendre essentiellement de la qualité de la solution et du procédé de dépôt.

La synthèse du sol comporte trois étapes et met en jeu des rapports de concentrations bien définis. La Figure IV-1 décrit le protocole d'élaboration du sol  $(100-x) SiO_2-x SnO_2$ . Le rapport molaire entre TEOS :EtOH : $H_2O$  :HCl est de 1:21:2:0,01 dans le cas des films minces.

On constate qu'une augmentation de la concentration en chlorure d'étain diminue sa solubilité dans un volume d'éthanol donné. Il est néanmoins possible de franchir cet obstacle de deux façons différentes :

- Augmentation de la température de préparation de la solution alcoolique d'étain jusqu'à 60°C



- Augmentation de la durée d'agitation du sol (2)

Appliqués indépendamment, ces deux changements ont permis d'obtenir des solutions transparentes. Toutefois, l'augmentation de la durée d'agitation du sol (2) a été privilégiée.

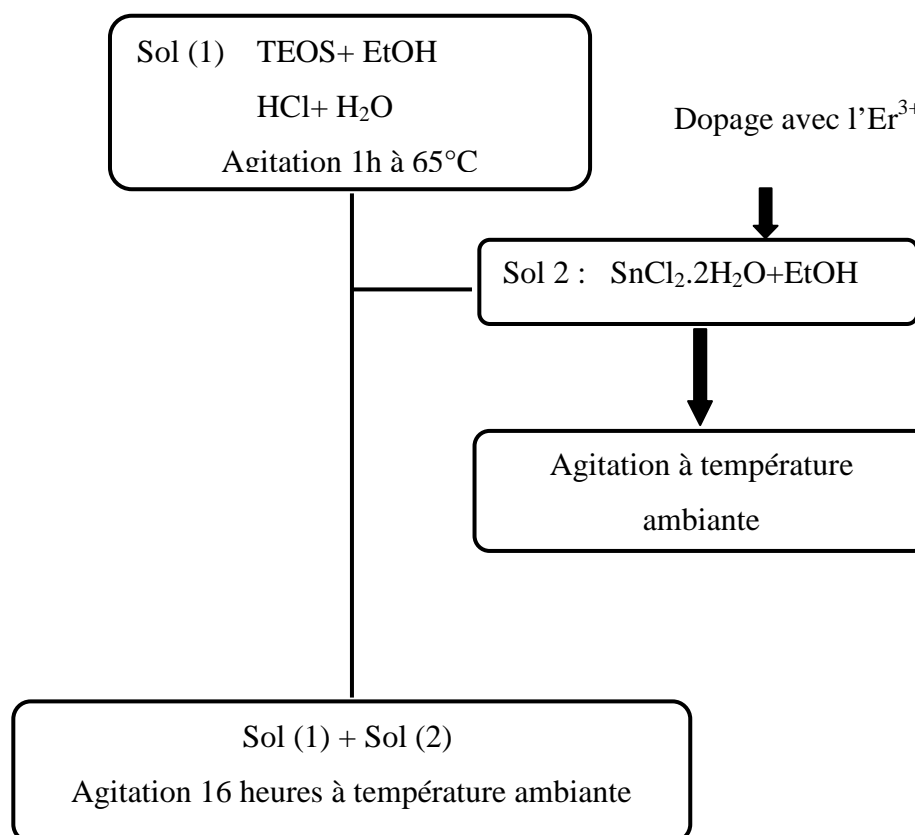


Figure IV-1 : Protocole de préparation du sol  $(100-x) SiO_2-x SnO_2$  non dopé ou dopé.

## IV.1.2. Dépôts des films et traitements thermiques

### IV.1.2.1. Préparation du substrat

Les dépôts ont été réalisés en salle blanche afin d'assurer le minimum de perturbation venant de la température, de l'humidité ou de la pression relative et afin de limiter les pertes optiques dans les guides planaires obtenus. En fonction des traitements thermiques et de la technique de caractérisation pour lesquels les films étaient réalisés, différents substrats ont été employés. En effet, nous avons utilisé des wafers de silicium ou de  $SiO_2/Si$  et des lames de silice fondue. Avant de commencer les dépôts, les substrats doivent être correctement nettoyés. Un détergent chimique de qualité optique est tout d'abord utilisé pour éliminer les graisses en frottant légèrement la surface des lames à l'aide d'une brosse douce. Celles-ci sont ensuite rincées à l'eau distillée, puis à l'alcool. Ce cycle est répété jusqu'à ce que la qualité des lames soit satisfaisante. Enfin, elles sont séchées à l'azote sous pression.

Le nettoyage des substrats est une étape critique dans la fabrication des couches minces. En effet, un nettoyage insuffisant laisse des impuretés sur la surface du substrat qui

empêchent le bon étalement de la solution. Si la couche mince est inhomogène, alors ses propriétés optiques seront dégradées, entraînant des pertes de guidage et des résultats non-reproductibles.

Avant dépôt, le sol est filtré à l'aide d'un filtre Millipore de porosité  $0,2 \mu\text{m}$  et versé dans un récipient en téflon.

#### IV.1.2.2. Utilisation du dispositif de trempage-retrait

La méthode utilisée pour le dépôt de couches minces est celle de « dip-coating » ou « trempage-retrait ». La Figure IV-2 présente le dispositif employé. Les opérations de trempage et de retrait sont automatisées par un système assurant la continuité du déplacement de la lame. L'ensemble du dispositif est protégé des fluctuations de l'environnement ambiant et de la contamination par une cage de plexiglas. Le système est de plus positionné sur une table anti-vibrations pour assurer l'homogénéité en épaisseur des dépôts.

Le substrat est descendu verticalement dans un récipient en téflon à une vitesse de  $60 \text{ mm/min}$ . Il est ensuite maintenu immobile (30 secondes) afin de stabiliser le liquide légèrement perturbé après l'immersion, enfin la lame remonte à la même vitesse.

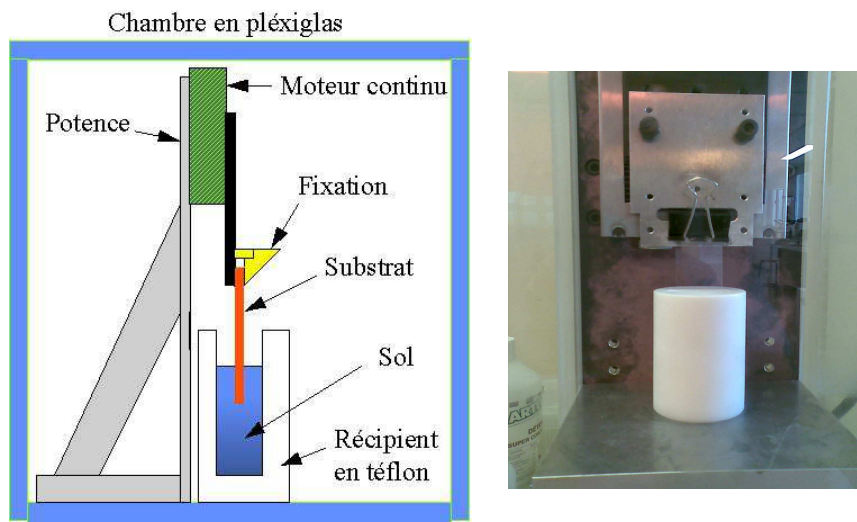


Figure IV-2: Dispositif expérimental pour les dépôts de couches minces par technique trempage-retrait « dip-coating ».

La Figure IV-3 montre quelques aspects de l'écoulement du liquide et de l'évaporation des surfaces qui sont à considérer pour assurer une bonne qualité optique des guides d'ondes. Néanmoins, il y a plusieurs avantages à cette technique, tels que la possibilité de déposer sur

les deux faces du substrat, de recouvrir entièrement les surfaces quelle que soit la géométrie de l'échantillon et d'obtenir un film homogène en épaisseur.

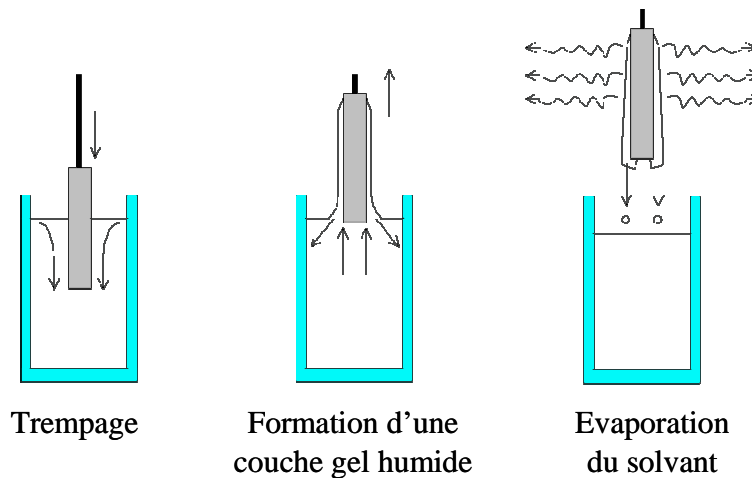


Figure IV-3 : Différentes étapes du processus de trempage-retrait.

#### IV.1.2.3. Traitement thermique

Après chaque dépôt la couche mince est traitée dans un four tubulaire (montré sur la Figure IV-4) à  $800^{\circ}\text{C}$  pendant trois minutes. Un échantillon, destiné aux mesures infrarouges, a été traité à  $600^{\circ}\text{C}$  pendant trois minutes.



Figure IV-4: Photographie du four tubulaire.

Ensuite, l'échantillon subit un traitement thermique à  $800^{\circ}\text{C}$  pendant cinq minutes après chaque cycle de cinq dépôts, puis pendant dix minutes après le vingtième et dernier dépôt. La température a été choisie afin d'évacuer les composés organiques et de densifier partiellement les couches. Ce dernier traitement thermique permet, par ailleurs, de stabiliser la matrice sous forme d'une couche amorphe.

Par la suite, les échantillons ont été recuits en les plaçant dans un four tubulaire pendant 1h à une température variant entre 800°C et 1200°C. L'évolution structurale des films en fonction de la température de recuit a été étudiée par différentes méthodes d'analyse.

## **IV.2. DENSIFICATION DES FILMS MINCES**

### **IV.2.1. Indice de réfraction et épaisseur des couches (lignes noires)**

Les mesures par la méthode des lignes noires (M-lines) ont permis d'obtenir des informations sur les propriétés optiques et géométriques des guides d'ondes (100-x) SiO<sub>2</sub> – x SnO<sub>2</sub> non-dopés et dopés par des ions Er<sup>3+</sup>. Les évolutions de l'indice de réfraction (n), et de l'épaisseur (d) des films en fonction de la concentration de SnO<sub>2</sub> et de la température de recuit variant de 800°C à 1200°C sont présentés sur les Figure IV-5 et IV-16, respectivement. L'augmentation observée de n et la diminution de d avec le recuit sont attribuées à la densification des guides d'ondes. L'augmentation de l'indice de réfraction avec une augmentation de la teneur en SnO<sub>2</sub> (x = 12, 20, 25 et 30% en mole) est cohérente avec le fait que l'oxyde d'étain pur a un indice de réfraction supérieur à celui de SiO<sub>2</sub>. On peut noter que, indépendamment de la concentration en SnO<sub>2</sub>, l'évolution de l'indice de réfraction en fonction de la température de recuit suit la même tendance (augmentation continue). En comparant ces données avec celles obtenues pour les systèmes dopés on constate que le dopage avec Er<sup>3+</sup> conduit à une augmentation de l'indice de réfraction des films (Voir la Figure IV-17). Contrairement à ce qui a été vu avec les vitrocéramiques massives (chapitre III), le dopage en terre rare a donc un effet accélérateur sur la cinétique de densification des films ou sur la croissance des nanocristaux de SnO<sub>2</sub>, au moins aux températures de recuit inférieures à 1100°C. Dans la section suivante (IV.2.2), l'effet de dopage en erbium sur la croissance des nanocristaux sera examiné.

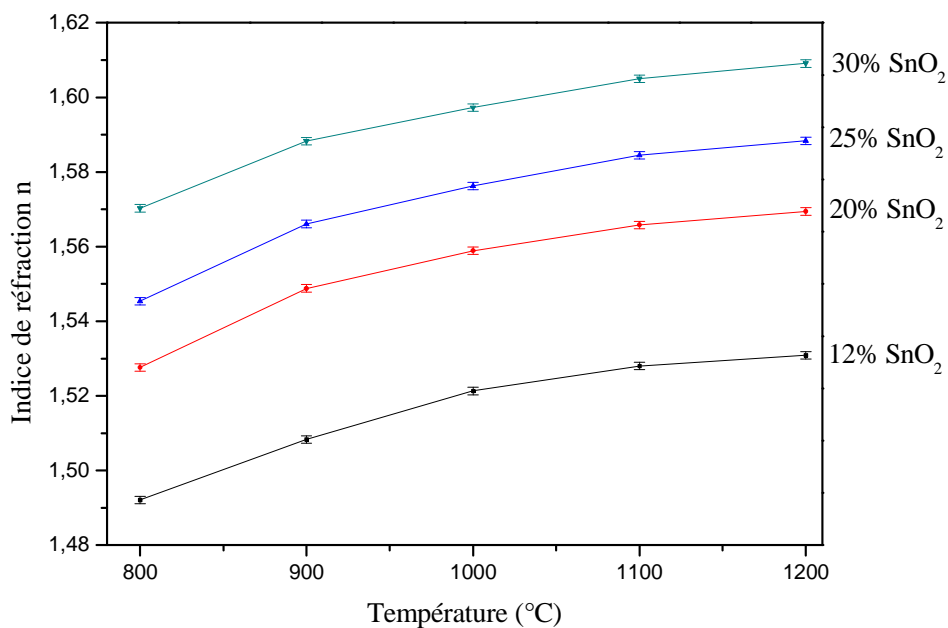


Figure IV-5 : Evolution de l'indice de réfraction en fonction de la température de recuit pour différentes concentrations de  $SnO_2$  ( $\lambda = 633$  nm).

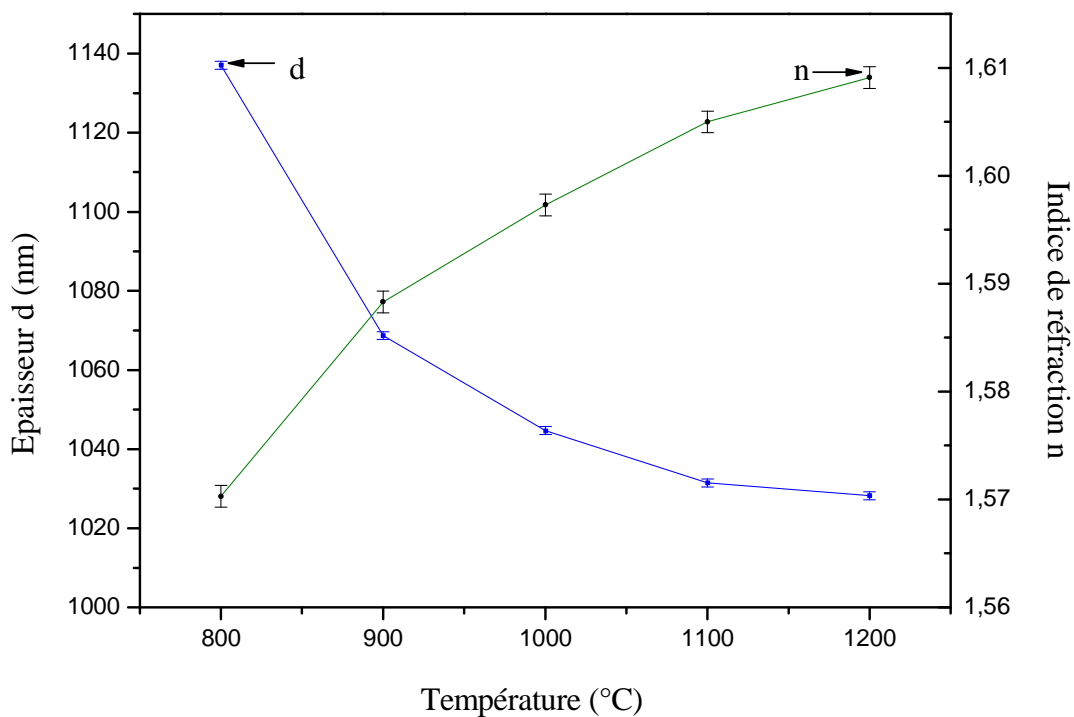


Figure IV-6 : Evolution de l'indice de réfraction ( $n$ ) et de l'épaisseur ( $d$ ) du film 70  $SiO_2$  – 30  $SnO_2$  en fonction de la température de recuit ( $\lambda = 633$  nm).

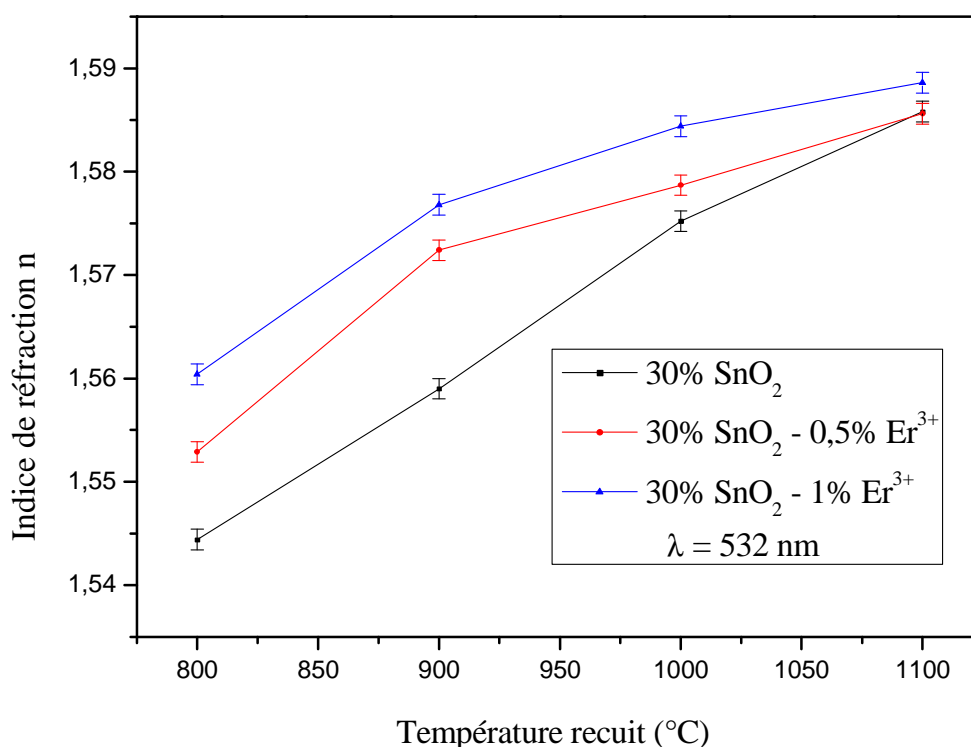


Figure IV-7 : Influence du dopage avec un ion de terre rare sur l'indice de réfraction des films 70 SiO<sub>2</sub> – 30 SnO<sub>2</sub>.

## IV.2.2. Structure cristalline et taille des nanoparticules de SnO<sub>2</sub>

### IV.2.2.1. Etude par diffraction DRX

La Diffraction des Rayons X (DRX) *in-situ* à haute température a été utilisée pour déterminer la température de cristallisation des systèmes et pour étudier l'évolution de la taille des nanocristaux de SnO<sub>2</sub> en fonction de la température. La rampe de traitement thermique dans la chambre *in-situ* a été décrite dans le paragraphe II.2.1.1. Les résultats DRX pour le système 75 SiO<sub>2</sub>- 25 SnO<sub>2</sub> sont présentés dans la Figure IV-8.

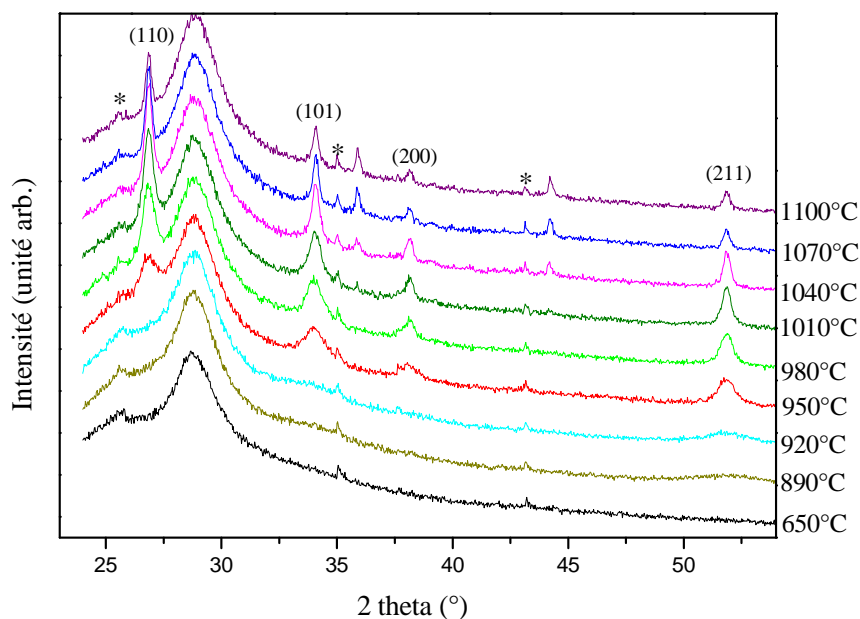


Figure IV-8 : Diffractogrammes HTDRX in-situ de l'échantillon 25%  $SnO_2$ .

Il convient de noter que le pic très fort et large centré à  $2\theta = 28^\circ$  dans tous les diffractogrammes pourrait être dû à la diffraction des plans (111) du substrat de Si. Cependant, étant donnée la largeur de cette réflexion, nous l'attribuons à un artefact lié au dispositif expérimental particulier de la HTDRX en combinaison avec le travail inhabituel sur films minces. Les autres pics supplémentaires qui apparaissent également dans tous les diffractogrammes (marqués d'un astérisque) sont liés au corindon ( $Al_2O_3$ ) du porte échantillon.

Les pics de diffraction de  $2\theta = 26.9^\circ$ ,  $34.1^\circ$ ,  $38.2^\circ$  et  $52.0^\circ$ , qui correspondent respectivement aux plans (110), (101), (200) et (211) de la phase cassitérite de  $SnO_2$ , sont bien observés à partir de la température  $950^\circ C$ . En utilisant le diagramme Halder-Wagner-Langford (HWL) présenté en détail dans la partie II.2.1., la taille des cristaux a été évaluée entre 6 et 25 nm dans cette gamme de température.

L'effet de la concentration de  $SnO_2$  sur la taille des particules a également été étudié. Les diffractogrammes des échantillons 25% et 30%  $SnO_2$  traités à  $1200^\circ C$  pendant 1 heure sont présentés sur la Figure IV-9. La taille des particules est évaluée de 6 nm et 11 nm respectivement pour 25% et 30% en mole de  $SnO_2$  à cette température. Ainsi, la concentration en étain a un impact remarquable sur le diamètre des particules, contrairement à ce qui a été observé dans les gels massifs.

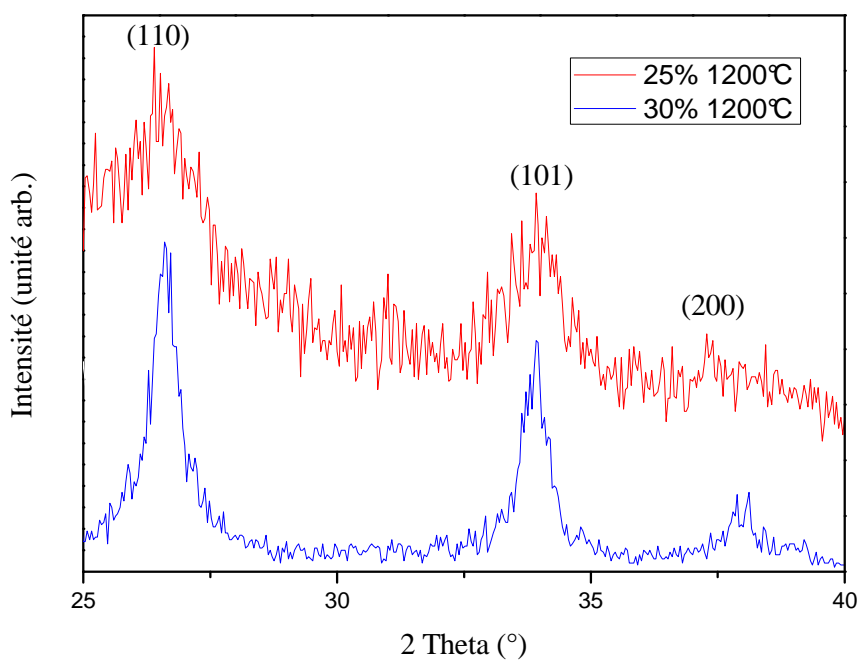


Figure IV-9 : Diffractogramme DRX des échantillons 25  $SnO_2$  et 30  $SnO_2$  enregistrés à température ambiante.

Le dopage avec l'ion  $Er^{3+}$  semble par contre avoir peu d'influence sur la taille des particules, comme le montrent les diffractogrammes de la Figure IV-10 où les largeurs de pics restent constantes après dopage à 0,5 mol% en erbium. Cependant, il apparaît deux nouveaux pics à 30 et 32° qui peuvent être reliés à des nouvelles phases composées d'erbium et de silicium. Après consultation du fichier JCPDS n° 40-0384, il est possible que les nouveaux pics viennent des plans  $(\bar{4}02)$  et  $(022)$  d'un cristal de silicate d'erbium ( $Er_2SiO_5$ ).



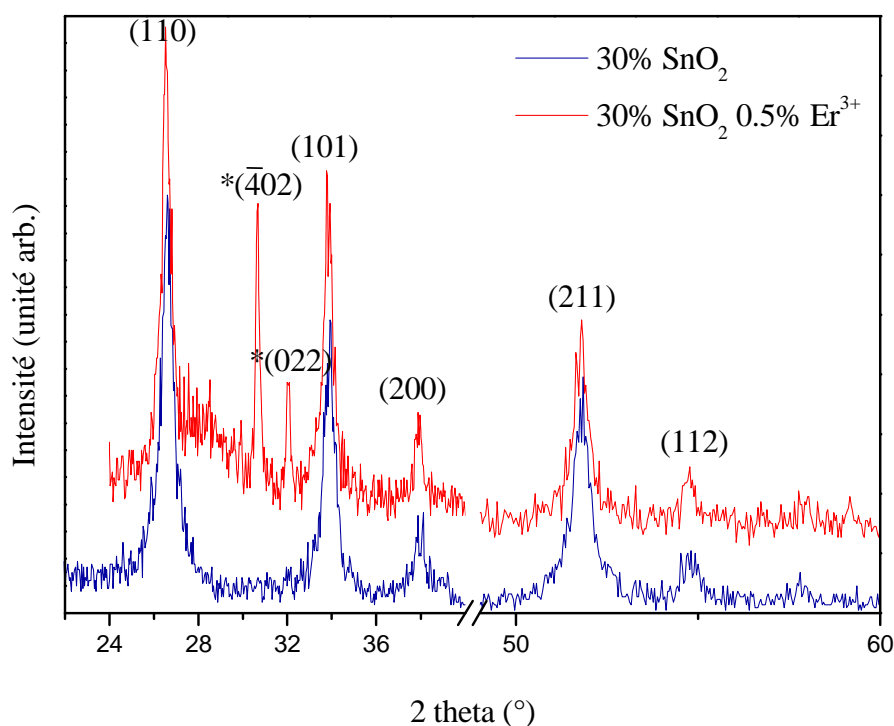


Figure IV-10 : Diffractogrammes DRX des échantillons 30% SnO<sub>2</sub> non dopé et dopé à 0.5% Er<sup>3+</sup> traités à 1200°C.

#### IV.2.2.2. Etude par spectroscopie Raman

Tous les spectres Raman des couches minces ont été obtenus en configuration guidante. La Figure IV-11 présente la variation du spectre Raman d'un film comportant 25% de SnO<sub>2</sub> en fonction de la température de recuit. Après avoir été recuit à 900°C pendant 1 heure, les deux bandes à 632 cm<sup>-1</sup> et 312 cm<sup>-1</sup> augmentent sensiblement en intensité. La première bande correspond au mode de phonon A<sub>1g</sub> de SnO<sub>2</sub> dans sa structure rutile, comme déjà discuté au Chapitre II. Par contre, la bande à 312 cm<sup>-1</sup> n'a pas été observée dans les spectres des massifs. Comme cette bande augmente en intensité avec le traitement thermique et que la taille des particules augmente parallèlement, cette vibration ne peut pas être attribuée à un mode de surface. En accord avec certains auteurs [32-35] et en considérant la courbe de dispersion de la Figure II-11, cette bande peut être attribuée au mode optique transverse E<sub>u</sub>. Normalement, le mode E<sub>u</sub> ne devrait pas être actif en Raman. Cependant, un effet de taille peut induire un changement des règles de sélection. La présence de ces deux bandes, dues aux modes de la phase cassitérite, démontre que pour cette concentration, des cristaux de SnO<sub>2</sub> se forment autour de 900°C.

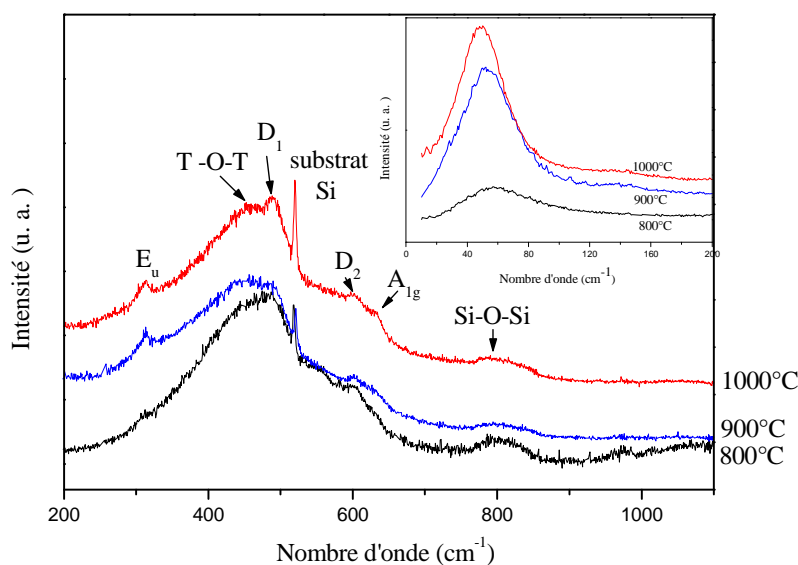


Figure IV-11 : Spectres Raman du guide d'onde 75%SiO<sub>2</sub>-25%SnO<sub>2</sub> en fonction de la température de recuit. Insertion: Région basse fréquence du spectre Raman.

En outre, on observe dans l'insertion de la Figure IV-11 une bande intense à basse fréquence dans le spectre Raman, qui correspond au « pic de taille », comme déjà discuté au paragraphe II.2.2.3. Les études précédentes par MET sur la morphologie des cristaux dans les films dopés à 25% en SnO<sub>2</sub> [31] ont montré que la plupart des cristaux existent sous forme quasi-sphérique. Ainsi, pour calculer la taille des nanocristaux dans ces films à l'aide de la relation (II-2), les mêmes paramètres que ceux du massif ont été utilisés, à savoir une vitesse du son  $v_1 = 6,53 \cdot 10^5 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$  et le paramètre de forme  $S = 0,887$ . Dans le Tableau IV-2 sont présentées les tailles moyennes des cristaux calculées pour les systèmes comportant 30% de SnO<sub>2</sub> et dopé ou non dopé avec 0.5%  $Er^{3+}$ .

Tableau IV-2 : Taille moyenne de cristaux de SnO<sub>2</sub> en fonction de la température de recuit, estimée du spectre Raman de basses fréquences.

Température de recuit/1h	Taille des particules/nm ( $\pm 0,2$ )	
	30% SnO <sub>2</sub>	30% SnO <sub>2</sub> – 0.5% $Er^{3+}$
900	3,1	2,9
1000	3,3	3,3
1100	4,2	4,2
1200	--	9,0

On peut voir que la taille varie de 3,1 à 4,2 nm avec un changement de température du recuit de 900° à 1100°C, mais que le dopage a très peu d'influence sur la croissance des cristaux. Par contre, la taille des cristaux augmente d'une façon modérée avec la concentration en  $SnO_2$  (Voir Tableau IV-3). Ces résultats sont semblables à ceux obtenus pour les échantillons sous forme massive.

*Tableau IV-3: Taille des cristaux en fonction de la concentration de  $SnO_2$  estimée du spectre Raman de basses fréquences en fonction de la concentration de  $SnO_2$ .*

% mol de $SnO_2$ à 1000°C	Taille des particules/nm ( $\pm 0,2$ )
12	2,6
20	3,0
25	3,3
30	3,3

### IV.2.3. Structure de surface des films

L'étude de la structure de nos matériaux a été complétée par des expériences de microscopie à force atomique (A.F.M) et par microscopie électronique à balayage (M.E.B). Les analyses A.F.M. ont été menées à l'Instituto Superior Técnico (IST) de Lisbonne au Portugal. L'étude par M.E.B. a pu être réalisée à l'Institut d'Electronique et de Micro-électronique du Nord (I.E.M.N.).

#### IV.2.3.1. Analyse par microscopie AFM

La qualité des films peut être caractérisée par l'observation de la surface et la mesure de la rugosité des couches. La Figure IV-12 montre les images AFM de la surface des films avec diverses concentrations en  $SnO_2$  et traités à 1200°C pendant une heure. Les images mettent en évidence la présence des particules à la surface de nos films. On constate une augmentation très nette de la densité en nanocristaux ainsi que de la taille des nanocristaux de  $SnO_2$  avec la concentration en  $SnO_2$  (Voir Figure IV-12 a-c). Ceci conduit à une augmentation de rugosité  $R_{rms}$  (Root-Mean-Square ou hauteur moyenne quadratique) de 0,4 nm à 1,1 nm présentée sur la Figure IV-13.

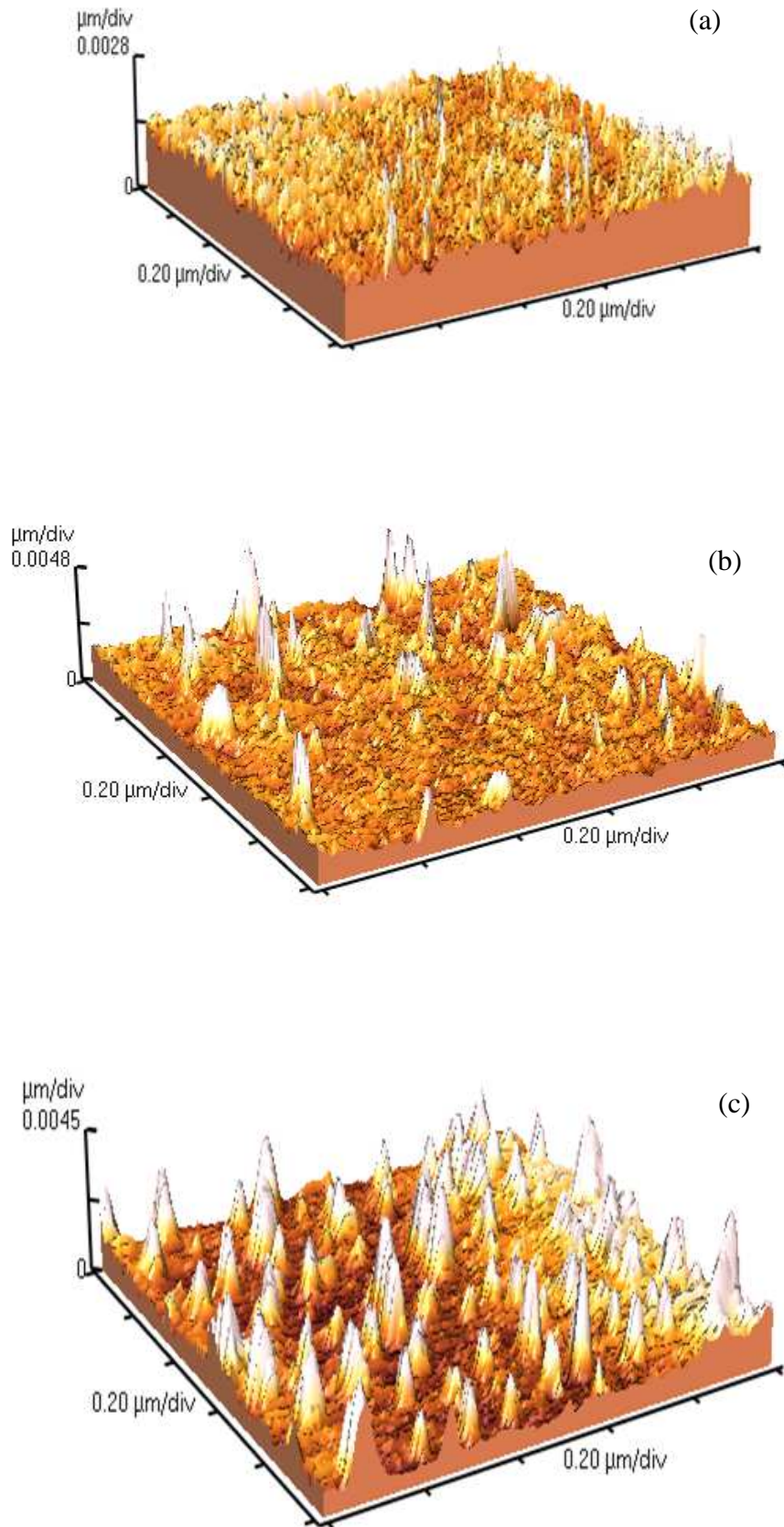


Figure IV-12: Images 3D de la surface des films non dopés à l'erbium et comportant (a) 16% ; (b) 25% ; (c) 30% de  $SnO_2$  après un recuit à  $1200^\circ C$  pendant 1 heure.

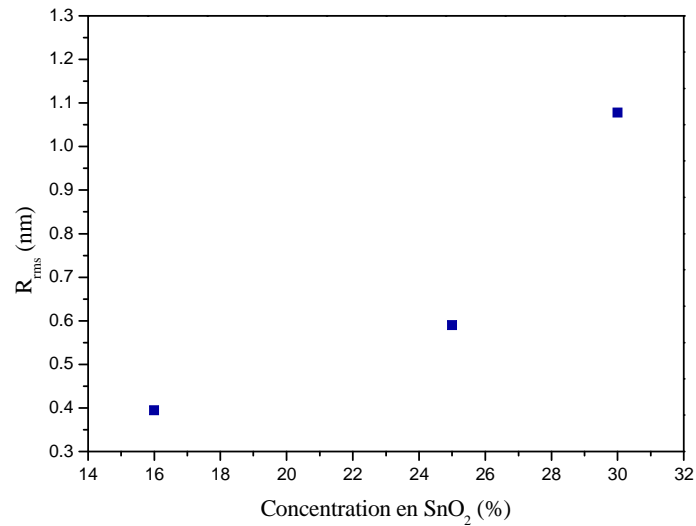


Figure IV-13: Rugosité des films en fonction de la concentration en  $SnO_2$ .

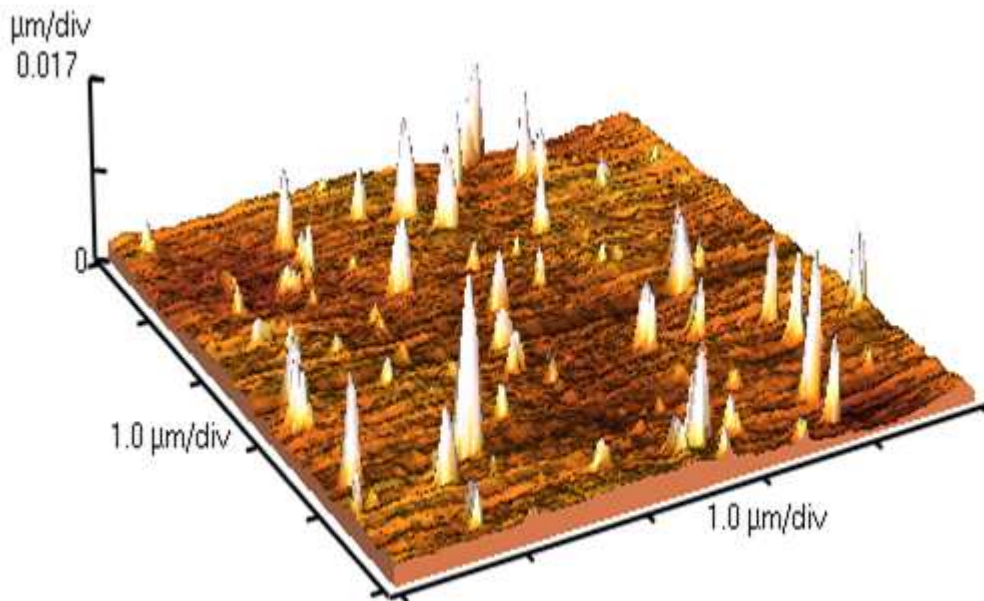


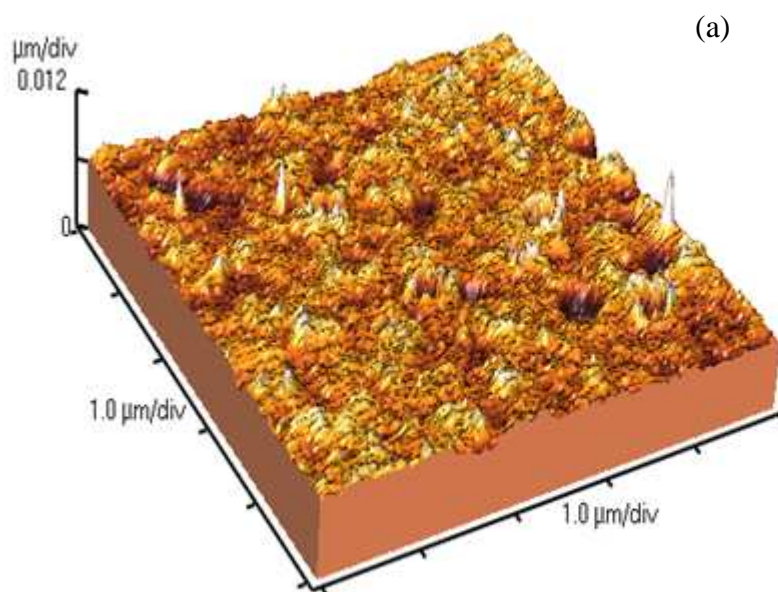
Figure IV-14: Images 3D de la surface du film 30% de  $SnO_2$  dopé avec 0,5% en ions  $Er^{3+}$  après un recuit à  $1200^{\circ}C$  pendant 1 heure.

En comparant les images AFM du film comportant 30%  $SnO_2$  dopé par  $Er^{3+}$  (Figure IV-14) avec le même film non dopé (Figure IV-12c), tous les deux après un recuit à  $1200^{\circ}C$ , on constate que le dopage avec  $Er^{3+}$  induit une réduction appréciable de la densité des cristaux à la surface du film. Une explication possible est qu'il existe à la surface de la couche des

cristaux d'une composition différente des cristaux en profondeur. Si un tel système présente une température de fusion inférieure à  $1200^{\circ}\text{C}$ , alors cela pourrait expliquer la disparition de certains NCs en Figure IV-14. On doit rappeler que les résultats en DRX ont déjà signalé la présence de phases cristallines inconnues après traitement à  $1200^{\circ}\text{C}$  (cf. paragraphe IV.2.2.1).

Les images AFM présentées dans la Figure IV-15 confirment l'effet de recuit sur la distribution des particules de  $\text{SnO}_2$  dans un film  $75 \text{ SiO}_2\text{-}25 \text{ SnO}_2$  dopé à 2% en  $Er^{3+}$ . Après recuit à  $800^{\circ}\text{C}$ , la surface du guide est assez homogène avec une distribution de petits cristaux clairsemés en surface. La rugosité moyenne ( $R_{\text{rms}}$ ) vaut 0,6 nm. Lorsque le film a été traité à  $1100^{\circ}\text{C}$ , la rugosité  $R_{\text{rms}}$  atteint une valeur moyenne de 4 nm, avec une distribution dense de cristaux de taille plus conséquente à la surface du film. Par contre, dans la Figure IV-15c, on peut noter qu'après un recuit à  $1200^{\circ}\text{C}$ , les cristaux à la surface disparaissent complètement.

Il est ainsi probable que le dopage  $Er^{3+}$  engendre la formation d'une autre phase cristalline et conduise à une démixtion des phases qui participe à la migration ou à l'enterrement des nanoparticules de  $\text{SnO}_2$ . Cette hypothèse nécessiterait cependant de plus amples analyses pour être vérifiée.



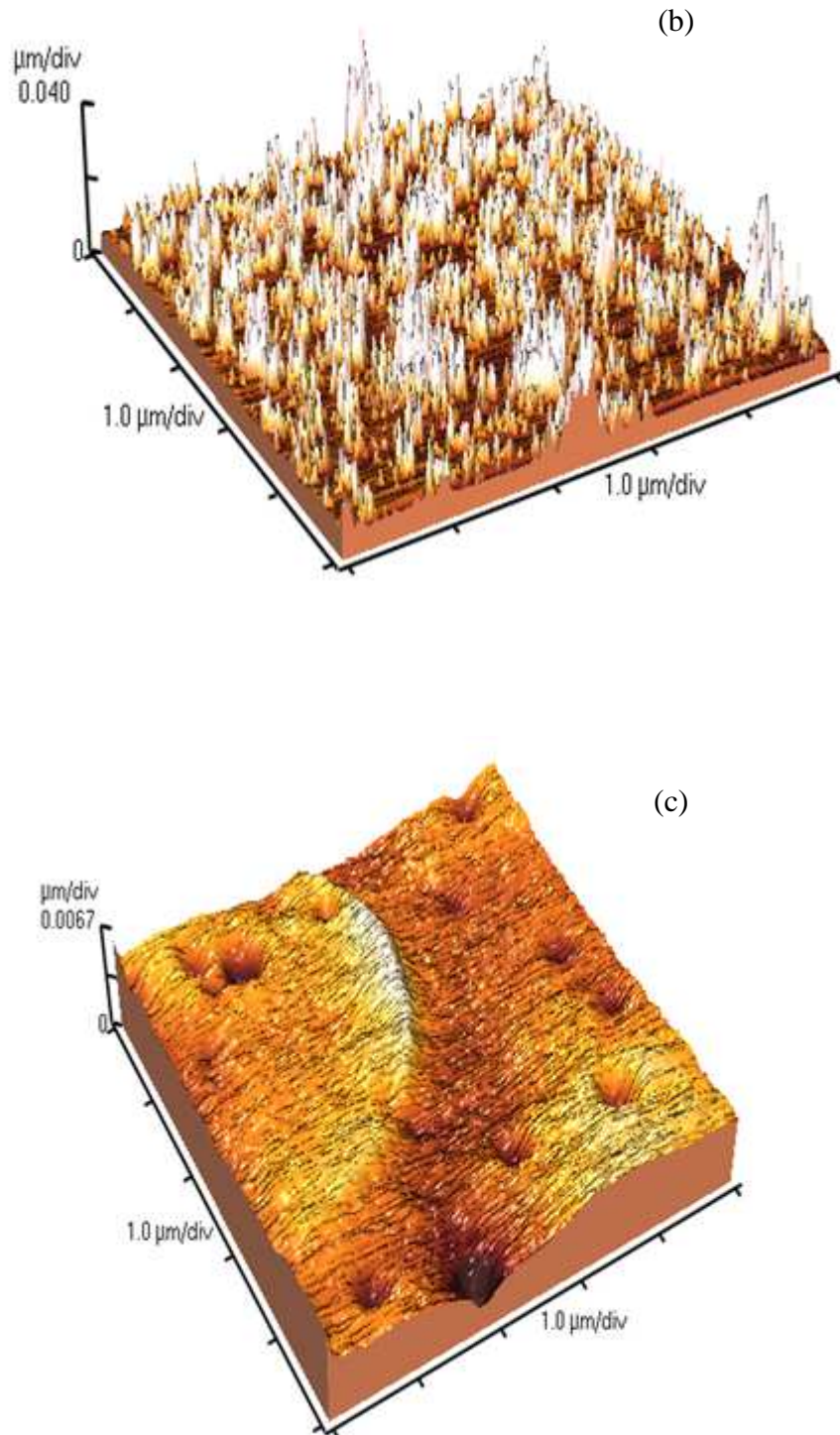


Figure IV-15: Images 3D de la surface des films  $75\%SiO_2-25\%SnO_2$  dopé avec  $2\% Er^{3+}$  traités à (a)  $800^\circ\text{C}$ ; (b)  $1100^\circ\text{C}$  et (c)  $1200^\circ\text{C}$  pendant 1 heure.

### IV.2.3.2. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage permet de caractériser la qualité des films et d'en mesurer plus précisément l'épaisseur. Pour ces analyses, les films sont déposés sur une lame de silicium. La Figure IV-16 représente la tranche d'un film recuit à 600°C.

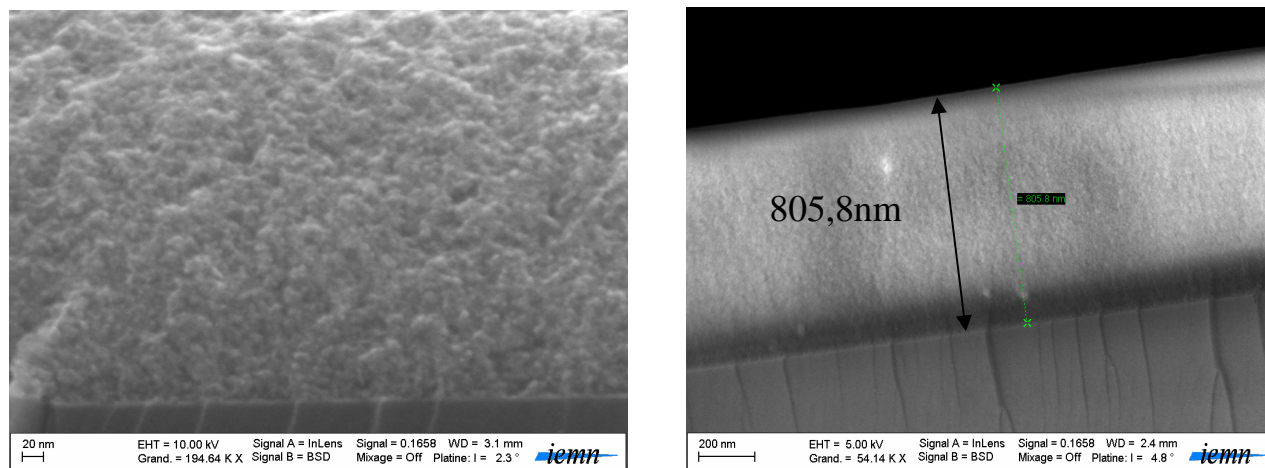


Figure IV-16: Images MEB de la tranche d'un film 75 SiO<sub>2</sub> - 25 SnO<sub>2</sub> traité à 600°C.

L'observation de la tranche des guides a permis de confirmer les épaisseurs mesurées par la méthode M-lines. On a obtenu une épaisseur de 800 nm pour un film comportant 25 mol% de SnO<sub>2</sub> traité à 600°C. Par ailleurs, il est important de souligner que les images MEB ne montrent qu'une seule couche homogène malgré la technique de multi-dépôts et indiquent un bon contact entre la couche et le substrat. Cette homogénéité est un facteur essentiel pour l'optique guidée.

## IV.2.4. Evolution de la matrice

### IV.2.4.1. Etude par spectroscopie de diffusion Raman en configuration guidé

Les spectres de diffusion Raman ont été enregistrés en configuration guidée, comme décrit dans la partie I.3. Après chaque température de recuit, un spectre Raman a été enregistré en utilisant comme longueur d'onde excitatrice 514,5 nm.

La Figure IV-17 présente une superposition des spectres Raman du guide 70 SiO<sub>2</sub> - 30 SnO<sub>2</sub> aux différentes températures de recuit. A 800°C, on n'observe que le spectre caractéristique de SiO<sub>2</sub> amorphe: la bande T-O-T vers 450 cm<sup>-1</sup>, une bande D<sub>1</sub> (cycle à quatre groupements de SiO<sub>2</sub>) vers 488 cm<sup>-1</sup> et une bande D<sub>2</sub> (cycle à trois groupements de SiO<sub>2</sub>). Ces



deux dernières bandes sont de faible intensité dans les films minces, ce qui témoigne d'un état de densification de la silice bien plus avancé que dans les échantillons massifs traités aux mêmes températures.

Après un recuit à  $900^{\circ}\text{C}$ , une augmentation de l'intensité relative  $I_{D_1}/I_{T-O-T}$  suggère que la porosité du système augmente. Comme suggéré dans le paragraphe II.2.3.1.1, ceci montre que la formation des cristaux de  $\text{SnO}_2$  à cette température empêche la contraction des pores. On peut rappeler que dans des échantillons sous forme massive, l'analyse texturale indique également que les cristaux de  $\text{SnO}_2$  limitent la fermeture des pores.

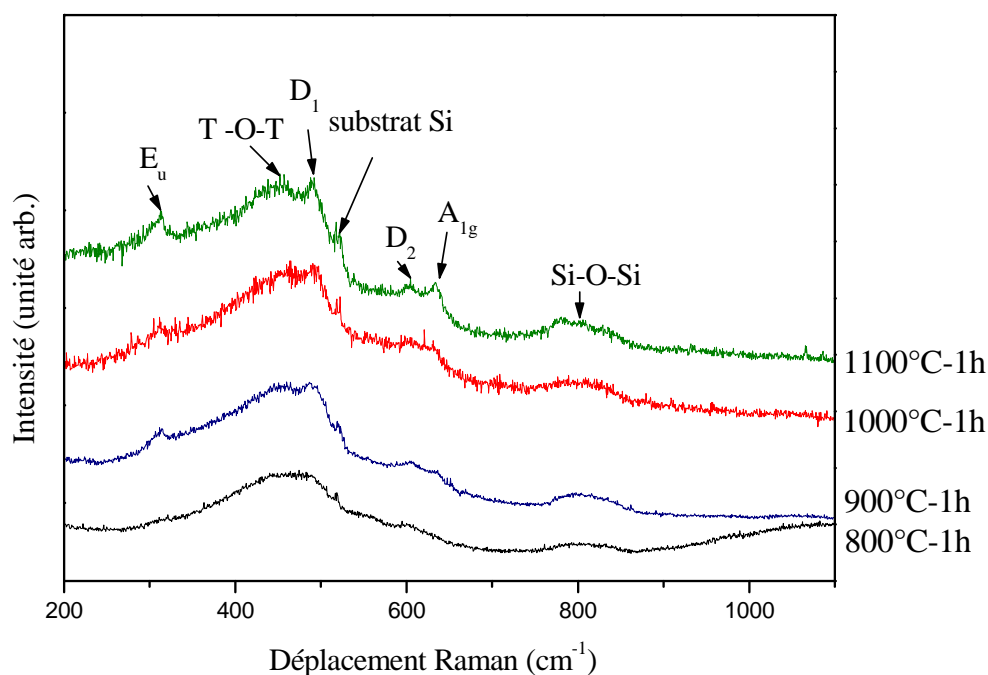


Figure IV-17: Spectres Raman du guide d'onde  $70 \text{SiO}_2 - 30 \text{SnO}_2$  en fonction de la température de recuit.

Cependant, contrairement à la diminution en intensité de la vibration  $D_1$  observée dans le cas des massifs, dans le cas des couches minces la bande  $D_1$  n'apparaît pas avant le début de cristallisation de  $\text{SnO}_2$ . L'intensité de cette bande ne diminue pas ensuite avec les températures de recuit plus élevées que  $900^{\circ}\text{C}$ . Cela implique que la présence de l'oxyde d'étain amorphe empêche la formation des petits cycles de  $\text{SiO}_2$ . Le fait que les bandes  $D_1$  et  $D_2$  restent présentes avec presque la même intensité suggère le maintien de la porosité dans le cas des films, ce qui n'est pas observé pour les échantillons sous forme massive. Il faut dire que la porosité initiale doit être plus faible dans les films minces. En effet, dans le cas des films, le temps entre les étapes de séchage, de gélification et de vieillissement est très court.

Les films minces sont ainsi généralement moins poreux que les monolithes car la pression capillaire exercée lors de l'étape du séchage est plus importante, entraînant une contraction plus importante du réseau [36]. Cette faible porosité initiale ne subit que peu d'évolution sous l'effet d'un traitement thermique. Ceci a pour conséquence une stagnation de la porosité en fonction de la température de recuit dans les films.

Dans le cas d'un guide d'onde comportant 30% de  $SnO_2$  et dopé à 1% en mole d'Er, la longueur d'onde excitatrice est de 488 nm afin d'éviter le signal de luminescence dans le spectre Raman. On constate que le dopage avec  $Er^{3+}$  n'influence ni la structure caractéristique de la silice amorphe ni la formation des nanocristaux de  $SnO_2$ . Dans la Figure IV-18 apparaissent des bandes similaires à celles observées pour le système non-dopé. Cependant, une difficulté dans la mesure à la longueur d'onde 488 nm reste l'absorption par l'ion erbium qui réduit la longueur d'interaction lumière – matière et donc la lumière diffusée. Les signaux détectés sont par conséquent assez faibles.

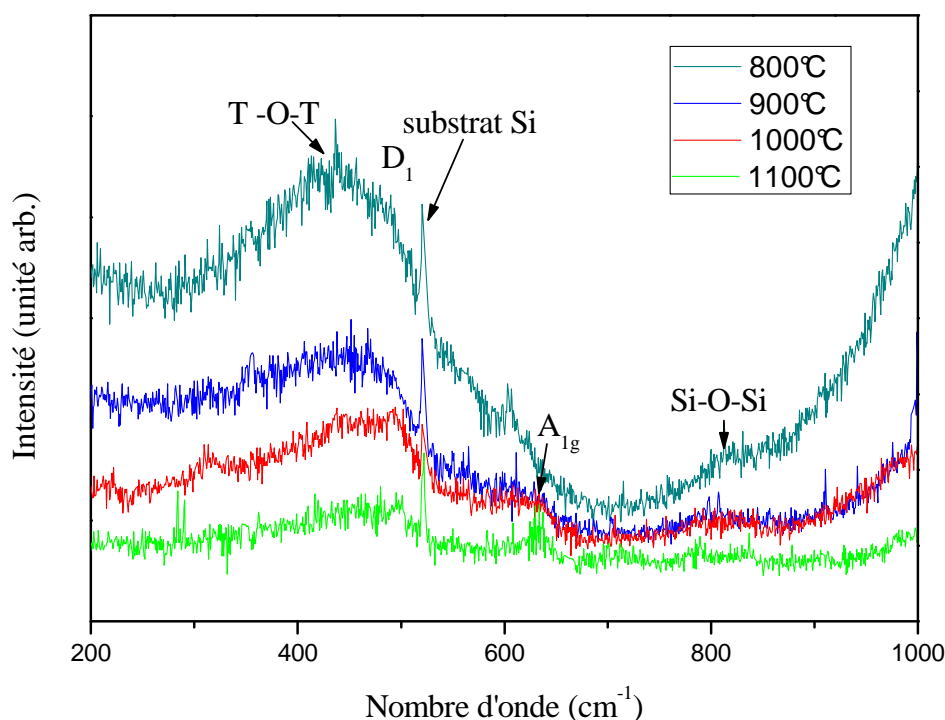


Figure IV-18: Spectres Raman du guide d'onde 70  $SiO_2$  - 30  $SnO_2$  dopé à 1% en ions  $Er^{3+}$  en fonction de la température de recuit ( $\lambda_{exc} = 488$  nm).

L'effet de la concentration en  $SnO_2$  sur la structure de la matrice de silice a également été suivi par spectroscopie Raman. La Figure IV-19 présente les spectres des guides d'ondes  $(100-x) SiO_2 - x SnO_2$  (où  $x = 12, 20, 25$  et  $30$  mol%). Nous constatons qu'une augmentation

de la concentration en  $SnO_2$  engendre un déplacement du maximum de la bande T-O-T vers des plus grands nombres d'onde. Parallèlement, bien que d'intensité faible, le profil de la bande vers  $800\text{ cm}^{-1}$  devient plus symétrique. Cela indique qu'à une concentration de 12% en étain, le système est plus densifié qu'avec 30% de  $SnO_2$ . Finalement l'augmentation du rapport  $I_{D1}/I_{T-O-T}$  avec la concentration en  $SnO_2$  confirme ce retard à la densification induit par les nanocristaux, suggérant une augmentation de porosité qui peut être due à la croissance en taille de nanocristaux de  $SnO_2$  et/ou à l'augmentation du nombre de cristaux. Ces trois modifications sont ainsi caractéristiques d'une dé-densification de la matrice de silice.

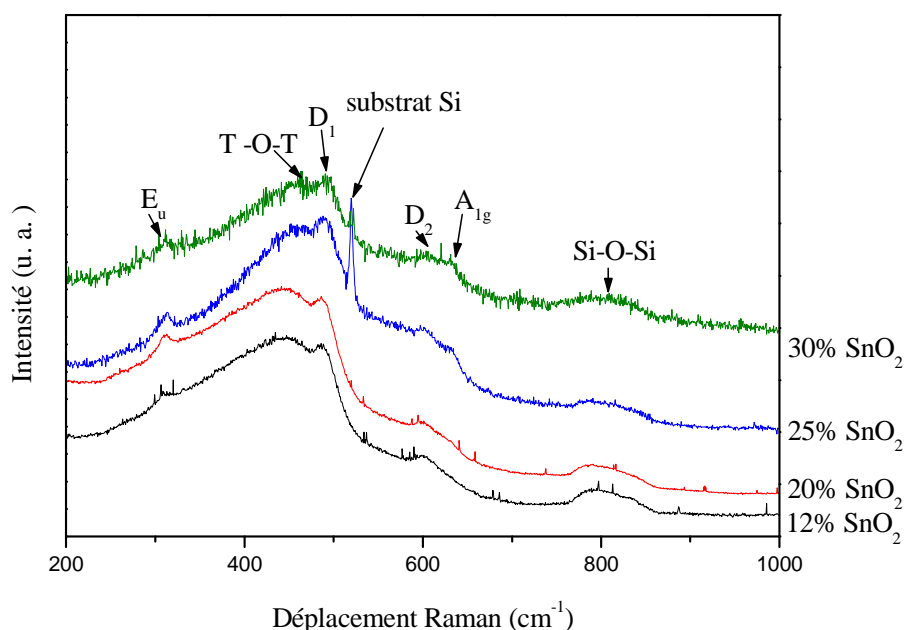


Figure IV-19: Spectres Raman des films traités à  $1000^\circ\text{C}$  en fonction de la concentration en  $SnO_2$ .

#### IV.2.4.2. Etude par IRTF

Les résultats de spectroscopie Raman ont été complétés par des spectres IRTF. La Figure IV-20 montre les spectres des systèmes  $70\text{ SiO}_2 - 30\text{ SnO}_2$  en fonction de la température de recuit.

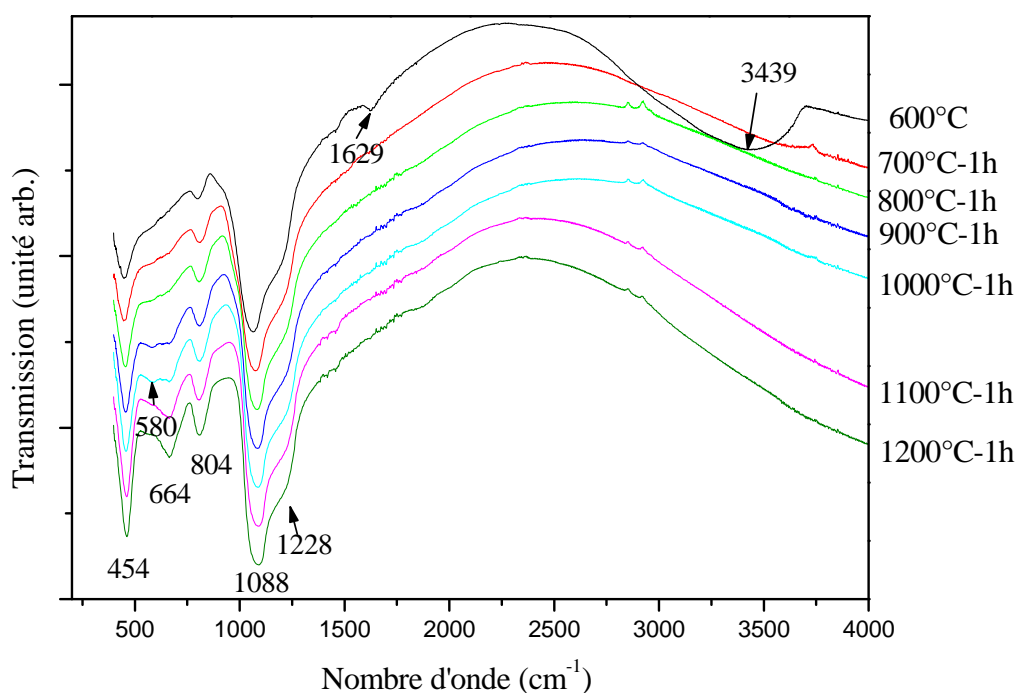


Figure IV-20: Spectres de transmission IR du film 70  $\text{SiO}_2$ – 30  $\text{SnO}_2$  en fonction de la température.

A 600°C, la bande autour de 3410  $\text{cm}^{-1}$  et la bande à 1628  $\text{cm}^{-1}$  sont respectivement un mode d'élongation des OH et un mode de déformation des groupes HOH dans l'eau ou l'alcool résiduel [37, 38]. La disparition de ces bandes lorsque l'échantillon a été traité à 700°C pendant 1 heure, confirme l'élimination des groupements hydroxyles dans nos échantillons. Les bandes à 1100, 804, 664 et 454  $\text{cm}^{-1}$  sont identiques à celles observées dans les massifs. Cependant, la bande 664  $\text{cm}^{-1}$ , attribuée aux vibrations  $\nu(\text{O-Sn-O})$  de la phase cristalline  $\text{SnO}_2$ , n'apparaît qu'à partir de 900°C. Ceci atteste que les cristaux de  $\text{SnO}_2$  se forment à cette température. La faible transmission mesurée dans une large gamme spectrale autour de 4000  $\text{cm}^{-1}$  caractérise probablement une oscillation d'interférence dans la couche mince.

En comparant les spectres IR des systèmes non-dopés dans la Figure IV-20 et ceux de systèmes dopés à 0,5% en ions  $\text{Er}^{3+}$  sur la Figure IV-21, on constate que le dopage intervient peu sur la structure de la matrice de silice et sur la croissance des nanocristaux de  $\text{SnO}_2$ . Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par spectroscopie Raman dans le paragraphe IV.2.4.1. Par contre, les groupements OH ne disparaissent qu'à 900°C, probablement à cause d'un surcroît d'eau amené par le nitrate d'erbium. Par ailleurs, le pic à 670  $\text{cm}^{-1}$ , témoin de

l'apparition des liaisons Sn-O, n'est pas encore bien formé à 900°C, contrairement au cas non-dopé. Cette dernière observation témoigne d'un léger retard à la cristallisation engendré par le dopage à l'erbium.

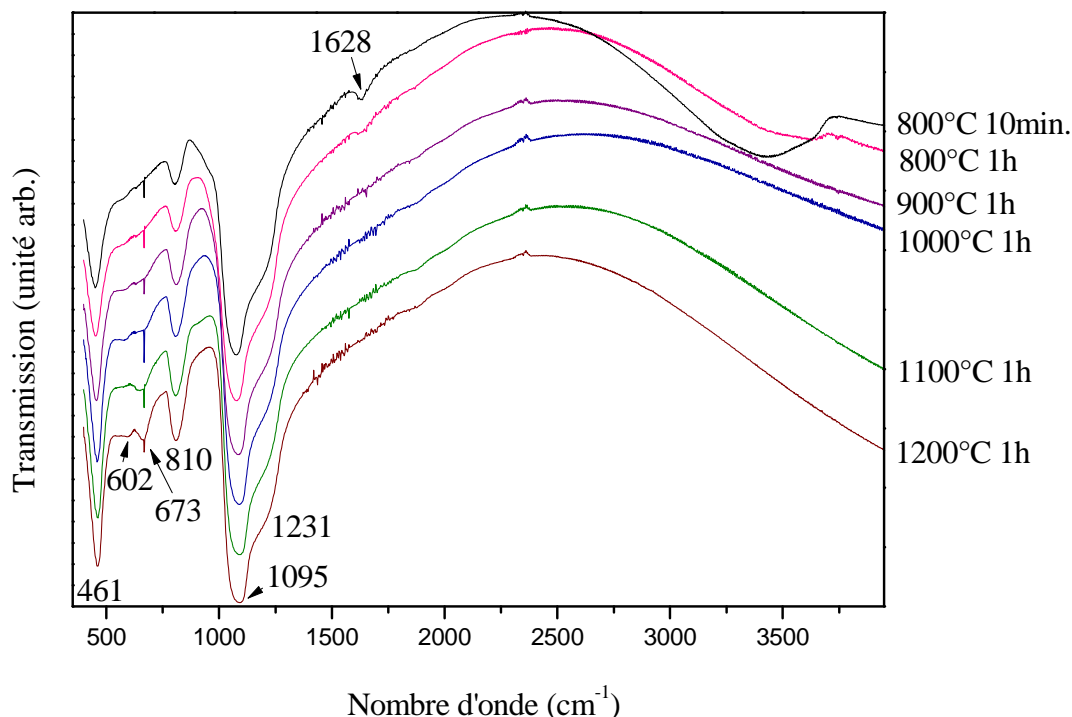


Figure IV-21: Spectres de transmission IR du film 70  $SiO_2$ – 30  $SnO_2$  dopé à 0,5% en ions  $Er^{3+}$  en fonction de la température.

### IV.3. SPECTROSCOPIE DE L'ION $Er^{3+}$ DANS LES GUIDES $SiO_2$ - $SnO_2$

Les deux longueurs d'onde 351 et 514 nm ont été utilisées pour sonder l'environnement autour des ions  $Er^{3+}$ . A cause de l'absorption de la lumière à ces longueurs d'onde, l'acquisition de tous les spectres a été réalisée en configuration non-guidante, dans les mêmes conditions expérimentales pour chaque couche mince afin d'étudier l'effet de la concentration en  $SnO_2$  et de la température de recuit sur l'efficacité de luminescence du niveau  $^4I_{13/2}$ .

#### IV.3.1. Environnement des ions d'erbium

La Figure IV-22a montre les spectres de photoluminescence (PL), dans le domaine visible et proche infrarouge, d'un film comportant 30% en mole de  $SnO_2$ , dopé à 1% en  $Er^{3+}$  et traité à 1200°C pendant 1 heure. Les spectres sont enregistrés à température ambiante.

Sous excitation à la longueur d'onde 351 nm, on obtient un spectre de PL IR avec des bandes fines à 1521, 1532, 1551 et 1571 nm. Ceci indique que les ions  $Er^{3+}$  sondés sont

incorporés dans un environnement cristallin d'oxyde d'étain et que leurs niveaux d'énergie subissent un effet Stark sous l'influence du champ cristallin de  $SnO_2$ . Par contre, sous excitation à 514 nm, on obtient un spectre d'émission caractéristique des ions  $Er^{3+}$  dans un milieu de silice amorphe avec une largeur à mi-hauteur (FWHM) de 35 nm. Ces résultats prouvent qu'il existe deux catégories d'ions  $Er^{3+}$ , dont l'une se situe dans ou au voisinage des nanocristaux de  $SnO_2$  et dont l'autre se trouve dans la matrice de silice.

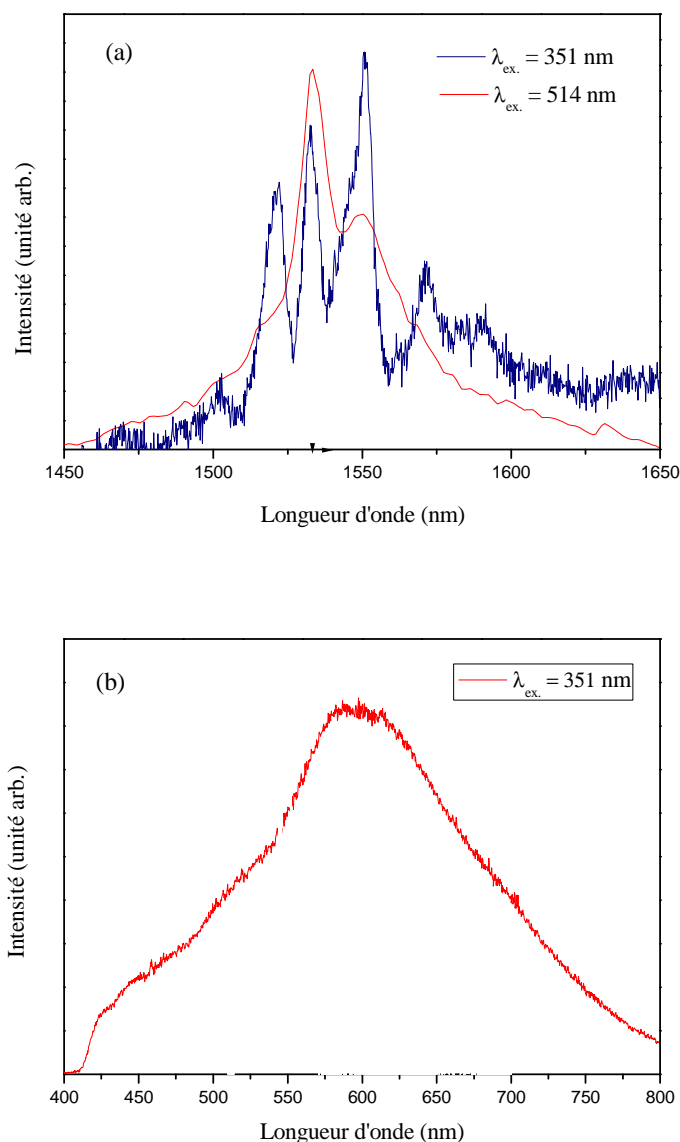


Figure IV-22: Spectres de photoluminescence des films à 30% en mole de  $SnO_2$  dopés avec 1% d' $Er^{3+}$  traités à  $1200^\circ C$  pendant 1 heure dans le domaine a) infrarouge et b) visible.

Néanmoins, dans les gels massifs dopés à 1 mol% en erbium, il a été montré que la majorité des ions  $Er^{3+}$  reste voisins des cristaux dans le système à 8% en  $SnO_2$  (voir

paragraphe III.2.3.1.2). Ce phénomène de ségrégation n'apparaît pas dans les films minces, même pour des contenances en  $SnO_2$  aussi élevées que 30%.

Dans le domaine visible et sous l'excitation à 351 nm, le spectre de la Figure IV-22b présente une bande de PL très large centrée à 600 nm. L'observation de cette bande indique l'existence de niveaux de défauts dans la bande interdite de  $SnO_2$ . Ces niveaux peuvent provenir de l'existence de défauts du cristal, de lacunes d'oxygène ou d'étain interstitiel, ces défauts étant majoritairement situés en surface des nanoparticules [39, 40].

L'ensemble de ces résultats indique qu'un petit nombre d'ions d' $Er^{3+}$  se situe dans des cristaux de  $SnO_2$  et que le transfert d'énergie peut s'effectuer *via* les niveaux de défaut de la nanoparticule.

### IV.3.2. Influence de la concentration en erbium

La Figure IV-23 représente les spectres de luminescence infrarouge des films comportant 25% en mole de  $SnO_2$  dopés avec 0,5, 1 et 2% en mole d' $Er^{3+}$  traités à  $1200^\circ C$  pendant 1 heure.

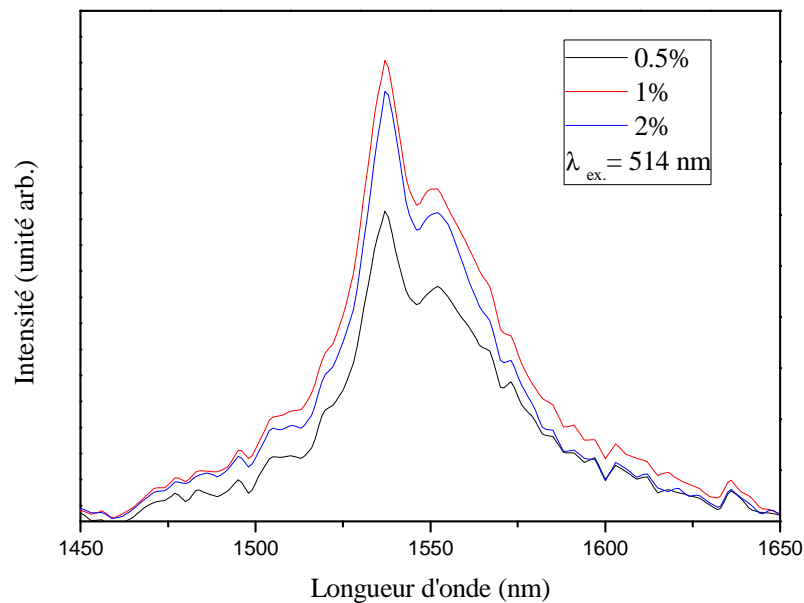


Figure IV-23: Spectres de photoluminescence des films comportant 25% en mole de  $SnO_2$  dopés avec différentes concentrations d' $Er^{3+}$  et traités à  $1200^\circ C$  pendant 1 heure.

Sous excitation à 514 nm, l'intensité de photoluminescence à  $1,535 \mu m$ , acquise dans des conditions expérimentales comparables, est une fonction croissante de la concentration en Er. En supposant que dans cette gamme de concentration, l'intensité de PL est approximativement proportionnelle au nombre d'atomes d'ions erbium optiquement actifs, on

observe une concentration optimale d'environ 1 mol%. Pour des concentrations supérieures, l'intensité de photoluminescence semble décroître légèrement, ce qui pourrait être interprété comme une extinction attribuable aux interactions entre ions  $Er^{3+}$  lors de formation de clusters d'erbium (Voir le paragraphe II.2.3.2).

Il est intéressant de noter que cet effet d'extinction n'apparaît pas sous excitation à 351nm, correspondant aux ions situés dans l'environnement des NCs  $SnO_2$ . Cela constitue un argument en faveur d'une meilleure dispersion des ions  $Er^{3+}$  à l'intérieur ou à la surface des NCs.

### IV.3.3. Influence de la température de recuit

Les traitements thermiques conduisent à une amélioration des rendements de luminescence car ils contribuent à augmenter la densification et à éliminer les groupements OH. Les traitements thermiques permettent également d'augmenter la diffusion des ions, ce qui peut conduire soit à la localisation des ions dans des sites préférentiels favorables à la luminescence soit au contraire à la formation d'agrégats, néfastes à la luminescence.

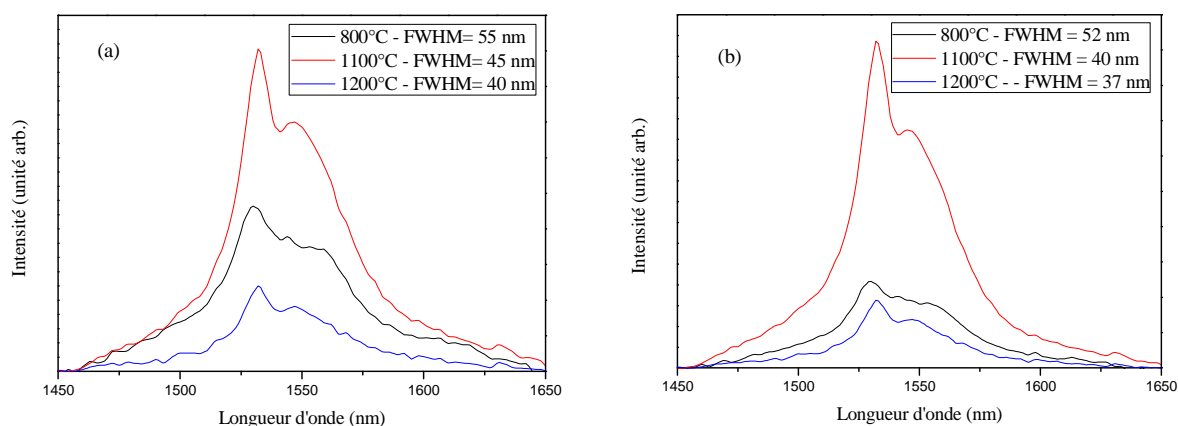


Figure IV-24: Spectres de photoluminescence des films comportant 25% en mole de  $SnO_2$  dopés avec (a) 0.5% d' $Er^{3+}$  ; (b) 2% d' $Er^{3+}$  en fonction de la température de recuit.

La Figure IV-24 présente les spectres de photoluminescence sous excitation à 514 nm des films comportant 25% en mole de  $SnO_2$ , dopés avec 0.5% d' $Er^{3+}$  et 2% d' $Er^{3+}$  pour différentes températures de recuit. Selon les spectres Raman et FTIR, les groupements OH dans les films ne sont pas complètement éliminés après un recuit à 800°C pendant 1 heure. Alors que l'influence des groupements OH résiduels sur le rendement de luminescence est à considérer à 800°C, il n'en est pas de même à 1100°C. C'est une raison possible qui expliquerait l'accroissement du rendement de luminescence entre ces deux températures. Les



nanocristallites de SnO<sub>2</sub>, quant-à-elles, n'apparaissent dans les spectres vibrationnels qu'à partir de 900°C (voir le paragraphe IV.2.4). Le faible rendement de luminescence obtenu à 800°C provient donc aussi de l'absence des nanocristaux de SnO<sub>2</sub>, ce qui conduit à renforcer les interactions entre ions Er<sup>3+</sup>. Après recuit à 1100°C, une grande quantité de particules de SnO<sub>2</sub> se forme, ce qui favorise la diffusion des ions d'erbium dans les cristaux SnO<sub>2</sub>, voire même dans la silice. En effet, à en juger par la forme des spectres obtenus à toutes les températures, la majorité des ions restent dans la phase amorphe, c'est-à-dire dans la silice. Néanmoins, une diminution de la largeur de bande atteste de l'influence croissante de la phase cristallisée qui accueille une partie des ions Er<sup>3+</sup>. Après un recuit à 1200°C, on observe une diminution de l'intensité de la photoluminescence qui peut être due à la formation de clusters d'erbium ou à l'inclusion de l'erbium dans la nouvelle phase cristallisée découverte dans le paragraphe IV.2.2.1. Ces résultats suggèrent donc que la présence de nanocristaux de SnO<sub>2</sub> joue un rôle majeur sur les propriétés d'émission de l'erbium mais que ce rôle peut s'avérer négatif à haute température si d'autres complexes se forment.

#### **IV.3.4. Durée de vie de luminescence**

Dans le cas des couches minces, la décroissance du signal de luminescence à 1535 nm de la transition  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  a été mesurée sous excitation à 514 nm.

Les mesures de déclin de luminescence des films comportant 25% et 30% en mole de SnO<sub>2</sub>, dopés à 0.5% en Er<sup>3+</sup> et traités à 1200°C pendant 1 heure sont présentées sur la Figure IV-25. Comme nous le savons, les facteurs qui peuvent influencer le déclin de luminescence sont les groupements OH, l'interaction entre les ions et l'interaction avec des phonons. Parce que ces échantillons sont traités à 1200°C, des groupements OH sont complètement éliminés.

Les courbes sont bien ajustées par la somme de deux fonctions exponentielles, ce qui était aussi le cas des échantillons massifs. La dépendance non mono-exponentielle peut s'expliquer par le fait que les ions Er<sup>3+</sup> aient deux environnements différents. La durée de vie la plus longue  $\tau_s$  est attribuée aux ions Er<sup>3+</sup> dans les cristaux de SnO<sub>2</sub> alors que la durée de vie courte  $\tau_f$  est reliée aux ions dans la phase amorphe de la silice.

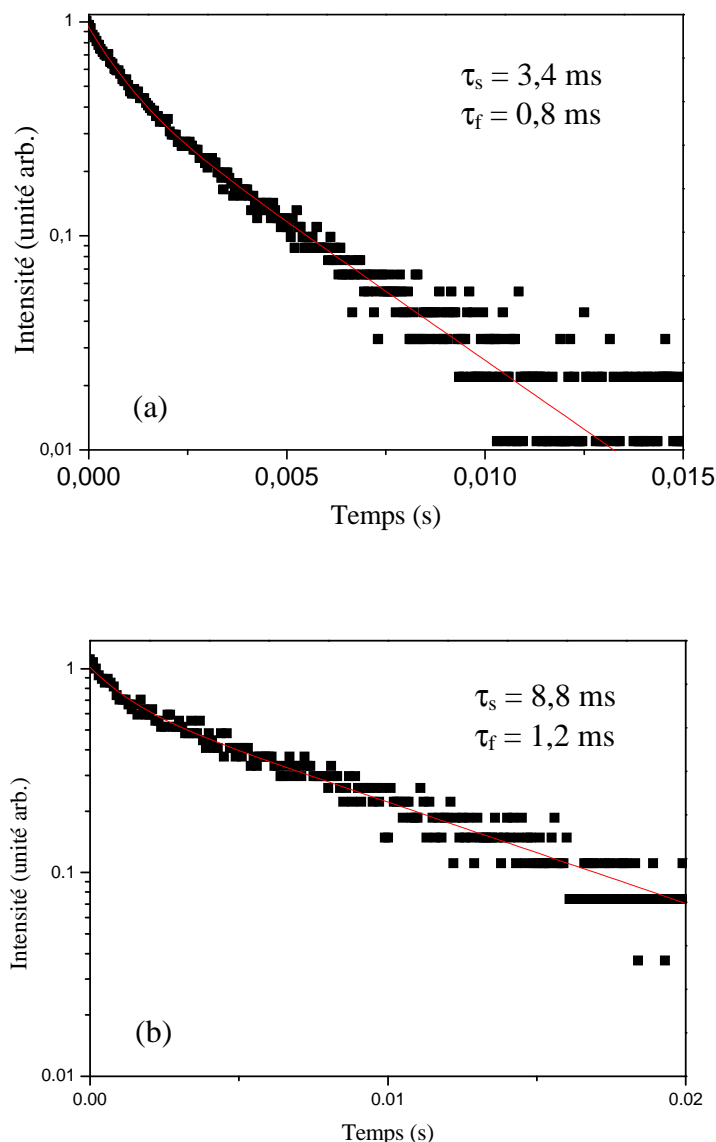


Figure IV-25: Courbes de déclin de luminescence du niveau  $^4I_{13/2}$  ( $\lambda_{ex} = 514 \text{ nm}$ ) pour les films à 25% en  $SnO_2$  (a) et 30% en  $SnO_2$  (b) dopés à 0.5% en  $Er^{3+}$  et traités à  $1200^\circ\text{C}$ .

Suite à l'augmentation de la concentration en  $SnO_2$  de 25% à 30%, les durées de vie  $\tau_s$  et  $\tau_f$  augmentent respectivement de 3.4 à 8.8 ms et de 0.8 à 1.2 ms. Il a été montré dans le paragraphe IV.2.2.1 qu'après traitement à  $1200^\circ\text{C}$ , l'influence de la concentration en étain sur le diamètre des nanocristaux était importante. Avec une taille supérieure à 10 nm, les cristallites sont capables d'englober certains ions  $Er^{3+}$  qui s'y retrouvent mieux dispersés. Cette augmentation remarquable de  $\tau_s$  indique donc qu'il y a plus d'ions incorporés dans les cristaux de  $SnO_2$ . Il faut noter que cette valeur de durée de vie  $\tau_s$  est plus longue que des valeurs mesurées dans des matrices de  $SiO_2\text{-HfO}_2$  (7.2 ms - Y. Jestin *et al.* [14], 7 ms - G. C. Righini *et al.* [15]) et comparable à celles des systèmes  $SiO_2\text{-ZrO}_2$  (8.2 ms - C. Goyes *et al.*

[23]). Par ailleurs, la présence d'un volume plus important d'oxyde d'étain cristallisé a également une influence positive (mais plus modérée) sur la durée de vie rapide  $\tau_f$  et donc sur la dispersion des ions dans la silice. Rappelons qu'une durée de vie longue de la luminescence présente un intérêt particulier pour la conception de systèmes lasers.

#### **IV.4. CONCLUSION**

Dans ce chapitre, la synthèse de sols stables de  $(100-x) SiO_2 - x SnO_2$  non-dopés ou dopés avec  $Er^{3+}$  et comportant jusqu'à 30% en mole de  $SnO_2$  a été présentée. Ces sols ont permis de déposer des couches minces transparentes, homogènes et stables dans le temps qui présentent de bonnes propriétés de guidage optique. L'étude après recuit dans une large gamme de températures de 800 à 1200°C indique que ces propriétés sont conservées malgré la cristallisation de  $SnO_2$  en phase rutile qui apparaît initialement vers la température de 900°C. De plus, il est possible de complètement éliminer les groupements hydroxyles dans ces films à cette même température. Le dopant  $Er^{3+}$  n'intervient fondamentalement ni sur la structure de la matrice de silice ni sur la croissance des nanocristaux de  $SnO_2$ , mais un peu sur la cinétique de densification.

L'intensité de la luminescence IR de l'ion  $Er^{3+}$  augmente avec la température jusqu'à 1100°C sous l'effet conjugué de l'élimination des OH et d'une meilleure dispersion assistée par la phase rutile de  $SnO_2$ . Ensuite, cette intensité diminue à 1200°C avec l'apparition d'un complexe cristallin impliquant probablement l'erbium et le silicium. Les profils des spectres obtenus par spectroscopies de luminescence des ions  $Er^{3+}$  ont permis de montrer que ces ions se situent principalement soit dans les nanocristaux de  $SnO_2$ , soit dans la matrice de silice et qu'il y a un transfert d'énergie entre les niveaux défauts des nanocristaux de  $SnO_2$  et les ions  $Er^{3+}$ . Cependant à forte concentration en étain (30 mol%), une partie des ions de terre rare sont dispersés au cœur des nanocristaux de  $SnO_2$ , ce qui augmente sensiblement la durée de vie du niveau  $^4I_{13/2}$ . De fait, dans ces systèmes, une extinction de la luminescence n'est observée que pour des concentrations supérieures à 1 mol% d' $Er^{3+}$ , ce qui ouvre des perspectives pour certaines applications telles que les lasers IR.

**IV.5. BIBLIOGRAPHIE**

- [1] **M. J. F. Digonnet**, *Rare earth doped fiber lasers and amplifiers*, Marcel Dekker, **2001**, New York.
- [2] **E. Desurvire**, *Erbium-doped fiber amplifiers: Principles and Amplifications*, J. Wiley and Sons, Inc., **1994**, New York.
- [3] **T. J. Stanimirova, P. A. Atanasov, I. G. Dimitrov, A. O. Dikovska**, *Investigation on the structural and optical properties of tin oxide films grown by pulsed laser deposition*, J. Opt. and Adv. Mater., **2005**, 7 (3): p. 1335-1340.
- [4] **M. B. Casu, W. Braum, K. R. Bauchspie, S. Kera, B. Megner, C. Heske, R. Thull, E. Umbach**, *A multi-technique investigation of  $TiO_2$  films prepared by magnetron sputtering*, Surface Science, **2008**, 62: p. 1599-1606.
- [5] **C. Strohhofer, A. Polman**, *Absorption and emission spectroscopy in  $Er^{3+}$ - $Yb^{3+}$  doped aluminium oxide waveguides*, Opt. Materials, **2003**, 21: p. 705-712.
- [6] **F. Chen, X. L. Wang, K. M. Wang**, *Development of ion-implanted optical waveguides in optical materials: A review*, Opt. Materials, **2007**, 29: p. 1523-1542.
- [7] **V. Kiisk, I. Sildos, O. Sild, J. Aarik**, *The influence of a waveguiding structure on the excitonic luminescence of anatase thin films*, Opt. Materials, **2004**, 27: p. 115-118.
- [8] **M. Locher, V. Romano, H. P. Weber**, *Rare-earth doped sol-gel materials for optical waveguides*, Optics and Lasers in Engineering, **2005**, 43: p. 341-347.
- [9] **O. Péron, C. Duverger-Arfulso, Y. Jestin, B. Boulard, M. Ferrari**, *Enhanced spectroscopic properties in  $Er^{3+}/Yb^{3+}$ -activated fluoride glass-ceramics planar waveguides*, Opt. Materials, **2009**, 31(9): p. 1288-1291.
- [10] **B.N. Shivakiran Bhaktha, C. Kinowski, M. Bouazaoui, B. Capoen, O. Robbe-Cristini, F. Beclin, P. Roussel, M. Ferrari, S. Turrell**, *Controlled growth of  $SnO_2$  nanocrystals in  $Eu^{3+}$ -doped  $SiO_2$ - $SnO_2$  planar waveguides: A spectroscopic Investigation*, J. Phys. Chem. C, **2009**, 113: p. 21555-21559.
- [11] **M. Benatsou and M. Bouazaoui**, *Fluorescence properties of sol-gel derived  $Er^{3+}$ : $SiO_2$ - $GeO_2$  planar waveguides*, Opt. Commun., **1997**, 137(1-3): p. 143-150.
- [12] **A. Chiasera, C. Tosello, E. Moser, M. Montagna, R. Belli, R. R. Gonçalves, G. C. Righini, S. Pelli, A. Chiappini, L. Zampedri, M. Ferrari**,  *$Er^{3+}/Yb^{3+}$ -activated silica-titania planar waveguides for EDPWAs fabricated by rf-sputtering*, J. Non-Cryst. Solids, **2003**, 322: p. 289-294.
- [13] **A. Martucci, A. Chiasera, M. Montagna, M. Ferrari**, *Erbium-doped  $GeO_2$ - $TiO_2$  sol-gel waveguides*, J. Non-Cryst. Solids, **2003**, 322: p. 295-299.

- [14] **Y. Jestin, C. Armellini, A. Chiappini, A. Chiasera, M. Ferrari, C. Goyes, M. Montagna, E. Moser, G. Nunzi Conti, S. Pelli, R. Retoux, G. C. Righini, G. Speranza**, *Erbium activated HfO<sub>2</sub> based glass-ceramics waveguides for photonics*, J. Non-Cryst. Solids, **2007**, 353: p. 494-497.
- [15] **R. R. Gonçalves, G. Carturan, M. Montagna, M. Ferrari, L. Zampedri, S. Pelli, G. C. Righini, S. J. L. Ribeiro, Y. Messaddeq**, *Erbium-activated HfO<sub>2</sub>-based waveguides for photonics*, Opt. Materials, **2004**, 25: p. 131-139.
- [16] **F. A. Sigoli, R. R. Gonçalves, A. S. S. de Camargo, L. A. O. Nunes, Y. Messaddeq, S. J. L. Ribeiro**, *Preparation and characterization of erbium and ytterbium co-doped sol-gel SiO<sub>2</sub>:HfO<sub>2</sub> films for planar waveguides*, Opt. Materials, **2007**, 30: p. 600-607.
- [17] **L. Zampedri, G. C. Righini, H. Portales, S. Pelli, G. Nunzi Conti, M. Montagna, M. Mattarelli, R. R. Gonçalves, M. Ferrari, A. Chiasera, M. Bouazaoui, C. Armellini**, *Sol-gel derived Er-activated SiO<sub>2</sub>-HfO<sub>2</sub> planar waveguides for 1.5 μm application*, J. Non-Cryst. Solids, **2004**, 345-346: p. 580-584.
- [18] **A. Chiasera, C. Armellini, S.N.B. Bhaktha, A. Chiappini, Y. Jestin, M. Ferrari, E. Moser, A. Coppa, V. Foglietti, P.T. Huy, K. Tran Ngoc, G. Nunzi Conti, S. Pelli, G. C. Righini, G. Speranza**, *Er<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup>-activated silica-hafnia planar waveguides for photonics fabricated by rf-sputtering*, J. Non-Cryst. Solids, **2009**, 355: p. 1176-1179.
- [19] **G. C. Righini, S. Berneschi, G. Nunzi Conti, S. Pelli, E. Moser, R. Retoux, P. Féron, R. R. Gonçalves, G. Speranza, Y. Jestin, M. Ferrari, A. Chiasera, A. Chiappini, C. Armellini**, *Er<sup>3+</sup>-doped silica-hafnia films for optical waveguides and spherical resonators*, J. Non-Cryst. Solids, **2009**, 355: p. 1853-1860.
- [20] **R. M. Almeida, A. C. Marques, R. Cabeça, L. Zampesri, A. Chiasera, M. Ferrari**, *Photoluminescence of Erbium-doped silicate sol-gel planar waveguides*, J. Sol-gel and Technology, **2004**, 31: p. 317-322.
- [21] **A. Z. Subramanian, C. J. Oton, J. S. Wilkinson, R. Greef**, *Waveguiding and photoluminescence in Er<sup>3+</sup>-doped Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> planar waveguides*, J. Luminescence, **2009**, 129: p. 812-816
- [22] **C. Strohhofer, S. Capecchi, J. Fick, A. Martucci, G. Brusatin, M. Guglielmi**, *Active optical properties of erbium-doped GeO<sub>2</sub>-based sol-gel planar waveguides*, Thin Solid Films, **1998**, 326: p. 99-105.
- [23] **C. Goyes, M. Ferrari, C. Armellini, A. Chiasera, Y. Jestin, G. C. Righini, F. Fonthal, E. Solarte**, *CO<sub>2</sub> laser annealing on erbium-activated glass-ceramic waveguides for photonics*, **2009**, 31: p. 1310-1314.

- [24] **R. R. Gonçalves, J. J. Guimaraes, J. L. Ferrari, L.J.Q. Maia, S.J.L. Ribeiro**, *Active planar waveguides based on sol-gel  $Er^{3+}$ -doped  $SiO_2$ - $ZrO_2$  for photonic applications: Morphological, structural and optical properties*, J. Non-Cryst. Solids, **2008**, 354: p. 4846-4851.
- [25] **A. Wang, R. Hui, R. Dahal, J. Y. Lin, H. X. Jiang**, *Carrier lifetime in erbium-doped GaN waveguide emitting in 1540 nm wavelength*, App. Phys. Lett., **2010**, 97: p. 241105.
- [26] **H. Lin, S. Jiang, J. Wu, F. Song, N. Peyghambarian, E. Y. B. Pun**,  *$Er^{3+}$  doped  $Na_2O$ - $Nb_2O_5$ - $TeO_2$  glasses for optical waveguide laser and amplifier*, J. Phys. D:Appl. Phys., **2003**, 36: p. 812-817.
- [27] **A. J. Barbosa, F. A. Dias Filho, L. J. Q. Maia, Y. Messaddeq, S. J. L. Ribeiro, R. R. Gonçalves**,  *$Er^{3+}$  doped phosphoniobate glasses and planar waveguides: structural and optical properties*, J. Phys.:Condens. Matter., **2008**, 20: p. 285224.
- [28] **V. A. G. Rivera, E. F. Chillece, E. Rodriguez, C. L. Cesar, L. C. Barbosa**, *Planar waveguides by ion exchange in  $Er^{3+}$ -doped tellurite glass*, J. Non-Cryst. Solids, **2006**, 352: p. 363-367.
- [29] **S. N. B. Bhaktha, B. Boulard, S. Chaussedent, A. Chiappini, A. Chiasera, E. Duval, C. Duverger, S. Etienne, M. Ferrari, Y. Jestin, M. Mattarelli, M. Montagna, A. Monteil, E. Moser, H. Portales, K. C. Vishunubhatla**, *Erbium-actived modified silica glasses with high  ${}^4I_{13/2}$  luminescence quantum yield*, Opt. Materials, **2006**, 28: p. 1325-1328.
- [30] **O. Péron, B. Boulard, Y. Jestin, M. Ferrari, C. Duverger-Arfuso, S. Kodjikian, Y. Gao**, *Erbium doped fluoride glass-ceramics waveguides fabricated by PVD*, J. Non-Cryst., **2008**, 354: p. 3586-3591.
- [31] **S. N. B. Bhaktha, F. Beclin, M. Bouazaoui, B. Capoen, A. Chiasera, M. Ferrari, C. Kinowski, G. C. Righini, O. Robbe, S. Turrell**, *Enhanced fluorescence from  $Eu^{3+}$  in low-loss silica glass-ceramic waveguides with high  $SnO_2$  content*, Appl. Phys. Lett., **2008**: p. 93, 211904-3.
- [32] **S. Loridan**, *Determination of the Maximum Vanadium Oxide Coverage on  $SnO_2$  with a High Surface Area by Raman Spectroscopy*, J. Phys. Chem. B , **2002**, 106(51): p. 13273- 13279.
- [33] **T. Harumoto, J. Iqbal, X. Liu, J. Shi, Y. Nakamura, R. Yu**, *Effects of hydroxyls on the structural and room temperature ferromagnetic properties of Co doped  $SnO_2$  nanoparticles*, Appl. Phys. A, **2009**, 97: p. 211-215.

- [34] **L. Abello, B. Bochu, A. Gaskov, S. Koudryavtseva, G. Lucazeau, M. Roumyantseva**, *Structural Characterization of Nanocrystalline  $SnO_2$  by X-Ray and Raman Spectroscopy*, J. Solid State Chem. **1998**, 135: p. 78-85.
- [35] **S. H. Sun, G. W. Meng, G. X. Zhang, T. Gao, B. Y. Geng, L. D. Zhang, J. Zuo**, *Raman scattering study of rutile  $SnO_2$  nanobelts synthesized by thermal evaporation of Sn powders*, Chem. Phys. Lett., **2003**, 376: p. 103-107.
- [36] **C. J. Brinker, A. J. Hurd, G. C. Frye, P. R. Ashley**, *Sol-Gel Thin Film Formation*, J. Ceram. Soc. Jap. **1991**, 99(10): p. 862-877.
- [37] **C. Velásquez, F. Rojas, M.L. Ojeda, A. Ortiz, A. Campero**, *Structure and texture of self-assembled nanoporous  $SnO_2$* , Nanotechnology **2005**, 16: p. 1278-1284.
- [38] **D. Amalric-Popescu, F. Bozon-Verduraz**, *Infrared studies on  $SnO_2$  and Pd/ $SnO_2$* , Catal. Today **2001**, 70: p. 139-154.
- [39] **W. Chen, D. Ghosh, S. Chen**, *Large-scale electrochemical synthesis of  $SnO_2$  nanoparticles*, J. Mater. Sci., **2008**, 43: p. 5291-5299.
- [40] **N. M. A. Hadia, S. V. Ryabtsev, E. P. Domashevskaya, P. V. Seredin**, *Structure and photoluminescence properties of  $SnO_2$  nanowires synthesized from SnO powder*, Eur. Phys. J. Appl. Phys., **2009**, 48: p. 10603.

**CONCLUSION GENERALE**  
**PERSPECTIVES**





## **CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES**

La synthèse de matériaux vitrocéramiques de gels massifs et de couches minces  $\text{SiO}_2$ - $\text{SnO}_2$  est sujette à de nombreuses difficultés expérimentales. Parmi les paramètres d'élaboration importants, on peut citer la solubilité des précurseurs, l'utilisation de surfactants, la température et l'atmosphère de gélification, ainsi que les conditions de séchage des gels massifs. Au cours de ce travail, l'optimisation de tous ces paramètres de synthèse a permis l'élaboration de guides d'onde et de vitrocéramiques massives de bonne qualité optique comportant de fortes concentrations en  $\text{SnO}_2$ , laquelle dépend de la morphologie des échantillons (jusqu'à 30% molaire pour les guides d'ondes et 20% molaire pour les massifs). Par la suite, la méthode de « sol-dopage » a été utilisée pour la préparation de matériaux vitrocéramiques dopés avec des ions de terres rares  $\text{Eu}^{3+}$  et  $\text{Er}^{3+}$ .

Les spectroscopies vibrationnelles ont largement été utilisées (Raman, IRTF), mais aussi la Diffraction des rayons X et la Microscopie électronique en transmission, pour la caractérisation structurale des matériaux. Toutes ces techniques ont permis l'identification des nanocristaux (NCs) comme étant dans la phase rutil de  $\text{SnO}_2$ . Ces NCs sont dispersés au sein d'une matrice  $\text{SiO}_2$  amorphe. Par ailleurs, l'absence de bande attribuable aux vibrations Si-O-Sn dans les spectres Raman et infrarouge indique que la silice et  $\text{SnO}_2$  sont bien séparés. Cette séparation de phase trouve probablement son origine dans l'utilisation d'un précurseur inorganique pour  $\text{SnO}_2$ . La cristallisation de  $\text{SnO}_2$  commence dès la température de séchage (55°C) dans des massifs, alors que pour les couches minces, les formes cristallines de  $\text{SnO}_2$  ne sont détectées qu'à 900°C. La présence de  $\text{SnO}_2$  a une influence non négligeable sur la transition sol-gel ainsi que sur l'évolution structurale et texturale des vitrocéramiques. Dans les matériaux massifs, par exemple, on a pu constater que la présence de  $\text{SnO}_2$  accélère les processus de gélification, comme lors du dopage de la silice avec des ions alcalins ou avec  $\text{Pb}^{2+}$ .

Par ailleurs, les spectroscopies de vibration ont montré que la température de densification augmente avec la concentration en étain et qu'elle dépend de la morphologie du matériau (température plus élevée pour les massifs que pour les films minces). Un tel comportement, propre aux réactivités des processus sol-gel en couche mince, n'est pas étonnant et il a été déjà observé dans d'autres systèmes.

Une analyse combinée des données en spectroscopie Raman et en porosimétrie par BET indique que les nanocristaux imposent une porosité résiduelle dans ces systèmes vitrocéramiques pour les températures jusqu'à 1100°C. L'analyse de la texture des massifs

par adsorption-désorption de gaz BET démontre que les particules de SnO<sub>2</sub> bloquent la fermeture des pores, dont la taille reste fixée autour de 3,5 nm. Réciproquement, la taille des NCs ne dépasse pas 7 nm, même après un traitement thermique à 1100°C, suggérant que les pores de la matrice empêchent la croissance des cristaux. Ainsi, malgré des NCs qui dépassent la taille moyenne des pores (destruction probable de certains parois), cette étude met en évidence la croissance des particules de SnO<sub>2</sub> peut être contrôlée par la matrice de silice.

Les études par Raman dans le domaine des basses fréquences ont permis d'estimer la taille des particules à travers un modèle de sphères élastiques pour l'interprétation du « pic de taille ». On en déduit que la taille des NCs varie légèrement avec la concentration en SnO<sub>2</sub>. Les tailles obtenues pour la température de traitement de 1100°C (autour de 7 nm pour les massifs) sont en accord avec celles estimées par les techniques de DRX et de MET. Les NCs dans les couches minces sont un peu plus petits (autour de 5 nm de diamètre à 1100°C).

Dans les études sur les échantillons massifs, l'imagerie MET a mis en évidence deux formes de nanocristaux de SnO<sub>2</sub> (des sphères et des particules ovoïdes) dispersés de manière homogène dans un réseau amorphe de SiO<sub>2</sub>. La population de la forme ovoïde devient plus nombreuse après un recuit à 1100°C. Une telle observation mène à penser que, lors de leur croissance, les nanocristaux de SnO<sub>2</sub> sont formatés par les pores de la matrice de silice.

Les spectres Raman des échantillons massifs et des films sont similaires sauf pour une bande située dans la région 300 - 400 cm<sup>-1</sup>. Une bande à 354 cm<sup>-1</sup>, observée dans les spectres Raman des échantillons massifs traités à basse température, a été identifiée comme un mode de surface des NCs SnO<sub>2</sub>. Par contre, dans les spectres Raman des systèmes en couches minces, l'apparition d'une bande à 312 cm<sup>-1</sup> serait plutôt attribuée au mode de vibration E<sub>u</sub> du SnO<sub>2</sub> (actif normalement en IR). Cette anomalie résulte de la relaxation des règles de sélection dans les très petits NCs (3 nm) à cause de l'effet de taille. Dans la plupart des systèmes vitrocéramiques étudiés, une bande Raman à 632 cm<sup>-1</sup> peut être attribuée au mode de vibration A<sub>1g</sub> de la phase rutil. L'augmentation en intensité de cette bande avec la température, ainsi qu'avec la concentration de SnO<sub>2</sub>, signifie une augmentation du volume cristallin au sein de la phase amorphe.

L'incorporation dans ces matrices d'ions de terres rares est intéressante pour les applications, mais leur luminescence permet aussi de sonder leur environnement immédiat. Dans les systèmes massifs comme dans les couches minces, l'ajout de l'ion Er<sup>3+</sup> dans des proportions allant jusque 1% molaire, ne modifie ni la structure de la matrice de silice ni la croissance des nanocristaux de SnO<sub>2</sub>. Néanmoins, dans des films minces, ce dopage conduit à un léger retard à la cristallisation des NCs et accélère la cinétique de densification des films.

Par ailleurs, les données en AFM ont montré qu'une interaction entre l'ion  $\text{Er}^{3+}$  et  $\text{SnO}_2$  est probable à  $1200^\circ\text{C}$ , avec formation possible d'un complexe cristallin non formellement identifié à ce jour. Cette autre phase cristalline participerait à la migration ou à l'enterrement des nanoparticules de  $\text{SnO}_2$ .

Sous excitations à des longueurs d'ondes différentes, les spectres d'émission indiquent qu'il existe deux familles de sites pour les ions  $\text{Eu}^{3+}$  et  $\text{Er}^{3+}$ . Les TRs se situent en effet soit dans les nanocristaux de  $\text{SnO}_2$  ou à leur surface, soit dans la matrice de silice. Le transfert d'énergie entre les nanocristaux de  $\text{SnO}_2$  et les ions de TRs suit un mécanisme de transfert non radiatif. Dans les systèmes concernés, nous avons constaté que l'énergie est vraisemblablement transférée depuis les niveaux de défauts des nanocristaux de  $\text{SnO}_2$  vers les ions de TR. L'émission lumineuse sous excitation à 514 nm ou à 351 nm permet donc de sonder respectivement la matrice de silice amorphe ou les nanoparticules cristallisées. Les résultats indiquent que les ions de TRs sont plus faciles à disperser dans l'environnement des cristaux de  $\text{SnO}_2$  en xérogels massifs que dans le cas des couches minces. Ceci peut trouver son origine dans la formation plus précoce des NCs en matrice massive.

En utilisant le spectre de luminescence de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$ , le rapport de l'intensité des transitions dipolaires électrique  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  et magnétique  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  a permis de sonder la symétrie de l'environnement proche de la TR. D'abord, on trouve qu'une forte concentration en  $\text{Eu}^{3+}$  provoque une distorsion du réseau cristallin. Deuxièmement, une augmentation de la température de recuit conduit à un réarrangement structural qui augmente la symétrie des sites des ions  $\text{Eu}^{3+}$  ou qui favorise la migration de ces ions vers les cristaux de  $\text{SnO}_2$ .

Dans les guides d'onde, les spectres d'émission de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  et les mesures de déclin de luminescence ont également montré qu'une augmentation de la concentration en  $\text{Er}^{3+}$  entre 1 et 2% conduit à une très faible extinction de la luminescence à  $1,5 \mu\text{m}$ , associé à une agrégation des ions de TR. De plus, lorsque la concentration en  $\text{SnO}_2$  augmente, on observe un accroissement notable de la durée de vie, ce qui montre l'effet dispersif de l'oxyde d'étain pour les ions. Les courbes de déclin sont correctement ajustées par une fonction double-exponentielle, ce qui fournit une preuve supplémentaire de l'existence de deux sites pour les ions  $\text{Er}^{3+}$ .

Dans les gels massifs également, l'amélioration du rendement de luminescence des terres rares a été mise en évidence lors d'une augmentation de la concentration en  $\text{SnO}_2$ . Il est à noter qu'un tel effet peut s'expliquer via une excitation des NCs accompagnée d'un transfert d'énergie vers la TR ou par une solubilité accrue des ions dans les NCs. Ainsi, si la durée de vie longue est suffisante, ces matériaux peuvent être considérés comme des candidats

prometteurs pour réaliser des lasers infrarouges excités par de simples diodes électroluminescentes. Cependant, sous excitation UV, la subdivision de la bande autour de 1,5  $\mu\text{m}$  en pics étroits n'est pas appropriée pour une utilisation en technologie WDM requérant des amplificateurs à bande passante large. Pour cette application, un compromis entre la concentration en  $\text{SnO}_2$  et celle de l' $\text{Er}^{3+}$  est nécessaire afin d'obtenir une bande large et une longue durée de vie de la luminescence à 1,5  $\mu\text{m}$ .

Globalement, ce travail a abouti à un certain nombre de résultats intéressants, tels que l'amélioration de la dispersion des ions de TRs dans les nanocristaux ou en leur voisinage, qui a permis d'obtenir une longue durée de vie du niveau  $^4\text{I}_{13/2}$  de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  (vers 8 ms). Le transfert d'énergie efficace des nanocristaux de  $\text{SnO}_2$  vers les ions de TRs pourrait être exploité également. Cependant, l'ajout d'une phase cristallisée dans la silice amorphe présente aussi l'inconvénient de réduire les largeurs des bandes d'émission. Il est remarquable que cet effet ne soit jamais mentionné dans la littérature.

Ainsi, la connaissance de l'influence réciproque entre la matrice de silice, les nanocristaux et les ions de TRs devrait permettre, en collaboration avec l'équipe IFN – Trento, d'utiliser ces matériaux pour des applications optiques (lasers). Auparavant, pour utiliser ces couches minces dans le domaine des télécommunications, comme dans celui des lasers en guides d'onde planaires, il est nécessaire d'étudier plus en détail les pertes dans les films minces.

Concernant les vitrocéramiques massives, un verrou technologique reste à lever dans la perspective d'un fibrage. En effet, une difficulté rencontrée dans l'élaboration par la méthode sol-gel réside dans l'impossibilité d'éliminer complètement les groupes OH résiduels, même après recuit à 1100°C pendant une heure. L'étude d'une procédure de traitement thermique sous chlore pour ces systèmes  $\text{SiO}_2$  -  $\text{SnO}_2$  devrait être poursuivie si l'on veut envisager leur emploi dans des fibres optiques.

**LISTE DES TABLEAUX**

**LISTE DES FIGURES**



# LISTE DES TABLEAUX

## CHAPITRE II

*Tableau II-1 : Taille apparente évaluée à partir des données de DRX de la Figure II-9 en utilisant la relation (II-1). ..... 58*

*Tableau II-2 : Taille moyenne des particules estimée à partir du pic à basse fréquence pour différentes concentrations de SnO<sub>2</sub> pour les échantillons traités à 1100°C..... 65*

## CHAPITRE III

*Tableau III-1 : Levée de dégénérescence de multiplets des ions de terres rares insérés dans un site de symétrie donnée. .... 92*

*Tableau III-2: Valeurs de R obtenues à partir des spectres de photoluminescence pour différentes concentrations en ions Eu<sup>3+</sup> et dans différentes conditions de recuit. .... 98*

*Tableau III-3 : Valeurs de R obtenues à partir des spectres de photoluminescence d'échantillons dopés à 4% et 8% en SnO<sub>2</sub> recuits à 800°C pendant 1 heure en fonction de la concentration d'Eu<sup>3+</sup>. .... 99*

## CHAPITRE IV

*Tableau IV-1: Résumé des récentes études sur les guides d'onde dopés Er<sup>3+</sup>. .... 128*

*Tableau IV-2 : Taille moyenne de cristaux de SnO<sub>2</sub> en fonction de la température de recuit, estimée du spectre Raman de basses fréquences. .... 139*

*Tableau IV-3: Taille des cristaux en fonction de la concentration de SnO<sub>2</sub> estimée du spectre Raman de basses fréquences en fonction de la concentration de SnO<sub>2</sub>. .... 140*



# LISTE DES FIGURES

## CHAPITRE I

<i>Figure I-1: Description schématique du processus de polymérisation sol-gel [2].</i>	8
<i>Figure I-2 : Schéma d'un gel sec formé en utilisant une catalyse acide.</i>	10
<i>Figure I-3: Schéma d'un gel sec formé en utilisant une catalyse basique.</i>	10
<i>Figure I-4: Matériaux obtenus par le procédé sol-gel en fonction des conditions d'élaboration.</i>	11
<i>Figure I-5: Différentes géométries de guide d'onde planaires.</i>	16
<i>Figure I-6: Propagation d'un rayon lumineux dans un guide plan.</i>	17
<i>Figure I-7 : Couplage par la tranche.</i>	19
<i>Figure I-8 : Couplage par un guide en biseau.</i>	19
<i>Figure I-9: Couplage par réseau.</i>	20
<i>Figure I-10 : Couplage par prisme.</i>	21
<i>Figure I-11: Schéma d'un grain poreux.</i>	22
<i>Figure I-12: Représentation schématique des cinq types d'isothermes d'adsorption physique selon Brunauer et al.[45].</i>	23
<i>Figure I-13: Classification selon l'IUPCA des hystérésis.</i>	24
<i>Figure I-14: Représentation de l'interface adsorbant/adsorbat dans le modèle B.E.T. Un équilibre dynamique existe entre la couche <math>i</math>, occupant une surface <math>S_i</math>, et ses voisines.</i>	26
<i>Figure I- 15 : Principe de diffraction de rayons X.</i>	29
<i>Figure I-16: Schéma de principe d'un diffractomètre avec un goniomètre <math>\theta</math>-<math>\theta</math>.</i>	30
<i>Figure I-17 : Schéma de principe de fonctionnement d'un microscope à force atomique, en mode contact et en mode contact intermittent [48].</i>	31
<i>Figure I-18 : Schéma représentant un MET.</i>	32
<i>Figure I-19: Schéma de principe de la diffusion Raman.</i>	34
<i>Figure I-20: Guide d'onde pour une mesure en spectroscopie de diffusion Raman en configuration guidée.</i>	35
<i>Figure I-21: Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.</i>	36
<i>Figure I-22: Interférogramme en sortie du détecteur.</i>	37

<i>Figure I-23: Dispositif expérimental pour les mesures M-lines.</i> .....	38
<i>Figure I-24 : Couplage par prisme: relations entre les angles de propagation dans l'air, le prisme et le film.</i> .....	38
<i>Figure I-25: Dispositif expérimental de spectroscopie d'émission (photoluminescence) à température ambiante: <math>M_1</math> et <math>M_2</math> sont des miroirs, <math>L_1</math>, <math>L_2</math>, <math>L_3</math> sont des lentilles convergentes et PM est un photomultiplicateur.</i> .....	39

## CHAPITRE II

<i>Figure II-1: Principe de la synthèse.</i> .....	46
<i>Figure II-2: Temps de gélification en fonction de la concentration de <math>\text{SnO}_2</math>.</i> .....	47
<i>Figure II-3: Etapes de traitement thermique utilisée.</i> .....	48
<i>Figure II-4 : Echantillon traité à <math>800^\circ\text{C}</math> (à gauche) et à <math>1100^\circ\text{C}</math> (à droite).</i> .....	49
<i>Figure II-5 : Etapes de traitement thermique sous chlore [15].</i> .....	50
<i>Figure II-6: Maille élémentaire du réseau de l'oxyde d'étain.</i> .....	50
<i>Figure II-7: Diffractogramme du gel sec <math>92\text{SiO}_2\text{-}8\text{ SnO}_2</math> avant et après séchage à <math>55^\circ\text{C}</math> pendant 2 semaines.</i> .....	51
<i>Figure II-8: Diffractogramme enregistré in-situ pour différentes températures de l'échantillon <math>92\text{ SiO}_2 - 8\text{ SnO}_2</math> traité initialement à <math>80^\circ\text{C}</math>.</i> .....	52
<i>Figure II-9: Clichés de diffraction électronique d'une zone de l'échantillon comportant 12% de <math>\text{SnO}_2</math> traité à <math>400^\circ\text{C}</math>.</i> .....	53
<i>Figure II-10 : Spectre EDX de l'échantillon dopé à 12% en <math>\text{SnO}_2</math> et traité à <math>400^\circ\text{C}</math>.</i> .....	54
<i>Figure II- 11 : Courbe de dispersion de phonons de <math>\text{SnO}_2</math> rutile [19].</i> .....	55
<i>Figure II-12 : Spectres Raman de la silice pure et de l'échantillon <math>80\text{ SiO}_2\text{-}20\text{ SnO}_2</math>.</i> .....	56
<i>Figure II-13 : Spectre IRTF de la silice pure et de l'échantillon <math>80\text{ SiO}_2 - 20\text{ SnO}_2</math>.</i> .....	56
<i>Figure II-14: Diffractogramme des échantillons traités à <math>1100^\circ\text{C}</math> pendant 1 heure en fonction de la concentration de <math>\text{SnO}_2</math>.</i> .....	58
<i>Figure II-15: Images MET d'un échantillon <math>88\text{ SiO}_2\text{-}12\text{ SnO}_2</math> traité à <math>800^\circ\text{C}</math> pendant 1 heure à différentes échelles.</i> .....	60
<i>Figure II-16: Images MET d'un échantillon <math>88\%\text{SiO}_2\text{-}12\%\text{ SnO}_2</math> traité à <math>1100^\circ\text{C}</math> pendant 1 heure.</i> .....	60
<i>Figure II-17: Distribution de taille des particules de <math>\text{SnO}_2</math> à partir des analyses MET de l'échantillon dopé à 12% en <math>\text{SnO}_2</math> pour différentes températures de recuit.</i> .....	61

<i>Figure II-18 : Pic de taille observé dans l'échantillon de 88 SiO<sub>2</sub> – 12 SnO<sub>2</sub> aux températures de densification différentes.....</i>	62
<i>Figure II-19 : Distribution granulométrique obtenue à partir du pic à basses fréquences en spectroscopie Raman (courbe) et à partir d'un cliché MET (histogramme) (12% SnO<sub>2</sub> traité à 1100°C). .....</i>	64
<i>Figure II-20 a) Spectres Raman à basse fréquence des échantillons traités à 1100°C pendant 1 heure en fonction de la concentration en SnO<sub>2</sub>; b) Distribution de la taille des particules. 64</i>	64
<i>Figure II-21: Spectres Raman de l'échantillon 88 SiO<sub>2</sub>-12 SnO<sub>2</sub> en fonction de la température de recuit. ....</i>	66
<i>Figure II-22: Rapport des intensités des bandes (D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub>) à celle de la bande T-O-T pour l'échantillon dopé à 12% en SnO<sub>2</sub> en fonction de la température de recuit. ....</i>	66
<i>Figure II-23: Spectres IRTF de l'échantillon 88 SiO<sub>2</sub>-12 SnO<sub>2</sub> en fonction de la température. ....</i>	69
<i>Figure II-24: (a) Isothermes d'adsorption –désorption d'azote, (b) Volume poreux et surface spécifique de l'échantillon 88 SiO<sub>2</sub>-12 SnO<sub>2</sub> en fonction de la température de recuit. ....</i>	70
<i>Figure II-25: Distribution de la taille des pores obtenus à partir des isothermes d'absorption-désorption en fonction de la température. ....</i>	71
<i>Figure II-26: Spectres Raman normalisés à la bande T-O-T pour l'échantillon 80 SiO<sub>2</sub>-20 SnO<sub>2</sub> et pour SiO<sub>2</sub> pure traités à 600°C. ....</i>	73
<i>Figure II-27: Spectres Raman des échantillons massifs traités à 1100°C pendant 1 heure en fonction de la concentration en SnO<sub>2</sub>.....</i>	74
<i>Figure II-28: Spectres IRTF des échantillons traités à 800°C en fonction de la concentration en SnO<sub>2</sub>. ....</i>	75
<i>Figure II-29: Isothermes d'adsorption –désorption d'azote des échantillons traités à 600°C pour différentes concentrations de SnO<sub>2</sub>.....</i>	76
<i>Figure II-30: Volume poreux et surface spécifique des systèmes traités à 600°C en fonction de la concentration de SnO<sub>2</sub>. ....</i>	76
<i>Figure II-31 : Taille des pores des systèmes traités à 600°C en fonction de la concentration de SnO<sub>2</sub>. ....</i>	77

### CHAPITRE III

<i>Figure III-1: Spectres Raman des échantillons 88 SiO<sub>2</sub> - 12 SnO<sub>2</sub> traités à 900°C en fonction de la concentration d'erbium. ....</i>	88
<i>Figure III-2: Spectres Raman des échantillons 88 SiO<sub>2</sub>-12 SnO<sub>2</sub> traités à 1100°C en fonction de la concentration d'erbium. Insertion : Spectres Raman à basse fréquence. ....</i>	89

<i>Figure III-3 : Spectre IRTF des échantillons 12%SnO<sub>2</sub> dopés 0%, 0.5 et 1%Er<sup>3+</sup> traités à 600°C pendant une heure.</i> .....	90
<i>Figure III-4: Séquence des interactions conduisant à un niveau d'énergie de l'ion TR<sup>3+</sup> dans un cristal.</i> .....	93
<i>Figure III-5: Schéma des niveaux d'énergie de certains ions de terres rares trivalents.</i> .....	94
<i>Figure III-6: Spectre d'excitation (<math>\lambda_{ém.} = 612 \text{ nm}</math>) de l'ion Eu<sup>3+</sup> dans l'échantillon 8% SnO<sub>2</sub> dopé 2% Eu<sup>3+</sup> traité à 1100°C</i> .....	95
<i>Figure III-7: Spectre d'émission (<math>\lambda_{ex.} = 457 \text{ nm} \rightarrow</math> transition à partir du niveau <sup>5</sup>D<sub>2</sub>) d'échantillons traités à 1100°C en fonction de la concentration de SnO<sub>2</sub> dopés avec 1% d'ions Eu<sup>3+</sup>.</i> .....	96
<i>Figure III-8: Spectre d'émission (<math>\lambda_{ex.} = 351 \text{ nm} \rightarrow</math> absorption de SnO<sub>2</sub>) d'échantillons 12 mol% SnO<sub>2</sub> dopés avec 1% d'ions Eu<sup>3+</sup> et traités aux différentes températures.</i> .....	97
<i>Figure III-9: Spectre d'émission (<math>\lambda_{ex.} = 351 \text{ nm}</math>) des échantillons dopés avec 1% d'ions Eu<sup>3+</sup> traités à 1100°C en fonction de la concentration de SnO<sub>2</sub>.</i> .....	98
<i>Figure III-10: Spectres d'absorption d'échantillons dopés 1 mol% en Er<sup>3+</sup> et traités à 1000°C pendant 1 heure en fonction de la concentration de SnO<sub>2</sub>.</i> .....	101
<i>Figure III-11 : Groupements OH à la surface de la silice.</i> .....	101
<i>Figure III-12: Spectres d'absorption d'échantillon contenant 12% de SnO<sub>2</sub> et dopés à 1 mol% en Er<sup>3+</sup> pour différentes températures de recuit.</i> .....	102
<i>Figure III-13: Spectres de photoluminescence d'échantillons (a) 4% SnO<sub>2</sub> et (b) 8% SnO<sub>2</sub> dopés 1% Er<sup>3+</sup> et traités à 1000°C pendant 1 heure.</i> .....	103
<i>Figure III-14: Spectres de photoluminescence des échantillons dopés à 1% en Er<sup>3+</sup> et recuits à 1000°C en fonction de la concentration de SnO<sub>2</sub>.</i> .....	104
<i>Figure III-15: Processus d'échange d'énergie entre deux ions.</i> .....	105
<i>Figure III-16: Courbes de déclin de luminescence du niveau <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> (<math>\lambda_{ex} = 514 \text{ nm}</math>) pour des échantillons dopés à 8% en SnO<sub>2</sub> et 1% en Er<sup>3+</sup> traités à 800°C et à 1100°C.</i> .....	107
<i>Figure III-17: (a) Courbes de déclin de luminescence du niveau <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> des échantillons dopés à 8% en SnO<sub>2</sub> et traités à 1100°C pour différentes concentrations d'erbium et (b) Durée de vie la plus longue du niveau <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> en fonction de cette concentration.</i> .....	108
<i>Figure III-18 : Durée de vie du niveau <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> en fonction de la concentration d'erbium et de SnO<sub>2</sub>, tous les systèmes étant traités à 1100°C.</i> .....	109
<i>Figure III-19: Différents processus de transfert d'énergie entre un ion (ou un nanocristal) donneur et un ion accepteur initialement dans l'état fondamental.</i> .....	110

Figure III-20: Spectre d'excitation ( $\lambda_{em.} = 593 \text{ nm}$ : transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ de $\text{Eu}^{3+}$ ) d'un échantillon $12\%\text{SnO}_2\text{-}1\%\text{Eu}^{3+}$ recuit à $900^\circ\text{C}$ .....	115
Figure III-21 : a) Schéma illustrant le recouvrement des niveaux d'énergie et principe de transfert d'énergie entre une nanoparticule de $\text{SnO}_2$ et un ion d'europium ; b) Spectre de PL pour le système dopé à 4% en $\text{SnO}_2$ et spectre de PLE de l'ion $\text{Eu}^{3+}$ dans la silice.....	116
Figure III-22: Spectres d'émission ( $\lambda_{ex.} = 351 \text{ nm}$ ) des échantillons dopés à 0.1 mol% en $\text{Er}^{3+}$ et recuits à $1100^\circ\text{C}$ en fonction de la concentration de $\text{SnO}_2$ .....	117
Figure III-23: Spectres d'émission ( $\lambda_{ex.} = 351 \text{ nm}$ ) des échantillons dopés à 0.5 mol% en $\text{Er}^{3+}$ et recuits à $1100^\circ\text{C}$ en fonction de la concentration de $\text{SnO}_2$ .....	117
Figure III-24 : Spectre d'émission dans la région visible des systèmes $12\%\text{SnO}_2$ non dopé et dopé à 1% en $\text{Er}^{3+}$ .....	118

## CHAPITRE IV

Figure IV-1 : Protocole de préparation du sol $(100-x) \text{SiO}_2\text{-}x \text{SnO}_2$ non dopé ou dopé. ....	130
Figure IV-2: Dispositif expérimental pour les dépôts de couches minces par technique trempage-retrait « dip-coating ».....	131
Figure IV-3 : Différentes étapes du processus de trempage-retrait. ....	132
Figure IV-4: Photographie du four tubulaire. ....	132
Figure IV-5 : Evolution de l'indice de réfraction en fonction de la température de recuit pour différentes concentrations de $\text{SnO}_2$ ( $\lambda = 633 \text{ nm}$ ). ....	134
Figure IV-6 : Evolution de l'indice de réfraction ( $n$ ) et de l'épaisseur ( $d$ ) du film $70 \text{SiO}_2 - 30 \text{SnO}_2$ en fonction de la température de recuit ( $\lambda = 633 \text{ nm}$ ). ....	134
Figure IV-7 : Influence du dopage avec un ion de terre rare sur l'indice de réfraction des films $70 \text{SiO}_2 - 30 \text{SnO}_2$ .....	135
Figure IV-8 : Diffractogramme DRX in-situ de l'échantillon $25\% \text{SnO}_2$ .....	136
Figure IV-9 : Diffractogramme DRX des échantillons $25 \text{SnO}_2$ et $30 \text{SnO}_2$ enregistrés à température ambiante. ....	137
Figure IV-10 :Diffractogrammes DRX des échantillons $30\% \text{SnO}_2$ non dopé et dopé à 0.5% $\text{Er}^{3+}$ traités à $1200^\circ\text{C}$ . ....	138
Figure IV-11 : Spectres Raman du guide d'onde $75\%\text{SiO}_2\text{-}25\%\text{SnO}_2$ en fonction de la température de recuit. Insertion: Région basse fréquence du spectre Raman. ....	139
Figure IV-12: Images 3D de la surface des films non dopés à l'erbium et comportant (a) 16% ; (b) 25% ; (c) 30% de $\text{SnO}_2$ après un recuit à $1200^\circ\text{C}$ pendant 1 heure.....	141
Figure IV-13: Rugosité des films en fonction de la concentration en $\text{SnO}_2$ .....	142

<i>Figure IV-14: Images 3D de la surface du film 30% de SnO<sub>2</sub> dopé avec 0,5% en ions Er<sup>3+</sup> après un recuit à 1200°C pendant 1 heure. ....</i>	142
<i>Figure IV-15: Images 3D de la surface des films 75%SiO<sub>2</sub>-25%SnO<sub>2</sub> dopé avec 2% Er<sup>3+</sup> traités à (a) 800°C; (b) 1100°C et (c) 1200°C pendant 1 heure. ....</i>	144
<i>Figure IV-16: Images MEB de la tranche d'un film 75 SiO<sub>2</sub>– 25 SnO<sub>2</sub> traité à 600°C. ....</i>	145
<i>Figure IV-17: Spectres Raman du guide d'onde 70 SiO<sub>2</sub> - 30 SnO<sub>2</sub> en fonction de la température de recuit. ....</i>	146
<i>Figure IV-18: Spectres Raman du guide d'onde 70 SiO<sub>2</sub> - 30 SnO<sub>2</sub> dopé à 1% en ions Er<sup>3+</sup> en fonction de la température de recuit (<math>\lambda_{exc} = 488</math> nm). ....</i>	147
<i>Figure IV-19: Spectres Raman des films traités à 1000°C en fonction de la concentration en SnO<sub>2</sub>. ....</i>	148
<i>Figure IV-20: Spectres de transmission IR du film 70 SiO<sub>2</sub> – 30 SnO<sub>2</sub> en fonction de la température. ....</i>	149
<i>Figure IV-21: Spectres de transmission IR du film 70 SiO<sub>2</sub> – 30 SnO<sub>2</sub> dopé à 0,5% en ions Er<sup>3+</sup> en fonction de la température. ....</i>	150
<i>Figure IV-22: Spectres de photoluminescence des films à 30% en mole de SnO<sub>2</sub> dopés avec 1% d'Er<sup>3+</sup> traités à 1200°C pendant 1 heure dans le domaine a) infrarouge et b) visible. ..</i>	151
<i>Figure IV-23: Spectres de photoluminescence des films comportant 25% en mole de SnO<sub>2</sub> dopés avec différentes concentrations d'Er<sup>3+</sup> et traités à 1200°C pendant 1 heure. ....</i>	152
<i>Figure IV-24: Spectres de photoluminescence des films comportant 25% en mole de SnO<sub>2</sub> dopés avec (a) 0.5% d'Er<sup>3+</sup> ; (b) 2% d'Er<sup>3+</sup> en fonction de la température de recuit. ....</i>	153
<i>Figure IV-25: Courbes de déclin de luminescence du niveau <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> pour les films à 25% en SnO<sub>2</sub> (a) et 30% en SnO<sub>2</sub> (b) dopés à 0.5% en Er<sup>3+</sup> et traités à 1200°C. ....</i>	155







