



HAL
open science

Caractérisation des verres luminescents préparés par la méthode sol-gel

Fedia Ben Slimen

► **To cite this version:**

Fedia Ben Slimen. Caractérisation des verres luminescents préparés par la méthode sol-gel. Optique [physics.optics]. Université d'Angers; Université de Monastir (Tunisie), 2016. Français. NNT : 2016ANGE0019 . tel-01474891

HAL Id: tel-01474891

<https://theses.hal.science/tel-01474891>

Submitted on 2 May 2017

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.

Thèse de Doctorat

Fedia BEN SLIMEN

Mémoire présenté en vue de l'obtention

du grade de Docteur de l'Université d'Angers et de l'Université de Monastir

École doctorale : *Molécules, Matières et Matériaux en Pays de la Loire (3MPL)*

Unité de recherche : *Laboratoire de Photonique d'Angers, France*

Laboratoire Interface et Matériaux Avancés-Monastir

Discipline : *Physique*

Soutenue le 12/12/2016

Thèse N° :

Caractérisation des verres luminescents préparés par la méthode sol-gel

Thèse en cotutelle « université d'Angers et université de Monastir »

JURY

Président:	M. François SANCHEZ	Professeur	Université d'Angers
Rapporteur :	M. Wilfried BLANC	Professeur	Université de Nice
Rapporteur :	M. Cherif DRIDI	Professeur	CRMN de Sousse
Examinatrice:	Mme Nathalie GAUMER	Maître de conférences	Université d'Angers
Examineur :	M. Najeh JABA	Professeur	Université de Monastir
Directeur de Thèse:	M. Stéphane CHAUSSEMENT	Professeur	Université d'Angers
Directeur de Thèse :	M. Hafedh BEN OUADA	Professeur	Université de Monastir
Invité :	M. Mohamed HAOUARI	Maître assistant	Université de Monastir

Sommaire

Introduction générale	1
------------------------------------	---

Chapitre 1 Etude bibliographique

I. Introduction.....	5
II. Les verres.....	5
II.1. Définition des verres.....	5
II.2. La composition chimique d'un verre.....	7
II.2.1. Eléments formateurs.....	7
II.2.2. Eléments modificateurs.....	7
II.2.3. Eléments intermédiaires.....	8
II.3. Les verres de silice.....	9
II.3.1. L'influence du phosphore et de l'aluminium sur le verre à base de silice.....	10
III. Les terres rares et les nanocristaux de CdS en tant que centres luminescents.....	12
III.1. Les terres rares.....	12
III.1.1. Structure électronique.....	12
III.1.2. Niveaux d'énergie des ions de terres rares.....	13
III.1.3. Les transitions électroniques.....	15
III.1.4. Les transferts d'énergie.....	18
III.1.5. Durée de vie d'un niveau.....	20
III.1.6. L'euporium.....	21
III.2. Les nanocristaux de sulfure de cadmium (CdS).....	23
III.2.1. Confinement quantique.....	25
IV. Conclusion.....	28
V. Références.....	29

Chapitre 2 Techniques expérimentales et méthodes de caractérisation et de simulation

Y

I.	Introduction.....	31
II.	Le procédé sol gel.....	31
II.1.	Principe Physico-chimique.....	32
II.2.	Mécanismes réactionnels.....	33
II.2.1.	L'hydrolyse.....	33
II.2.2.	La condensation.....	33
II.3.	Transition Sol-Gel.....	34
II.4.	Paramètres influençant la cinétique des réactions.....	35
II.4.1.	La température.....	35
II.4.2.	Le choix de l'alcoxyde et de sa concentration.....	35
II.4.3.	La concentration en eau.....	36
II.4.4.	Le solvant.....	36
II.4.5.	Le pH du sol (choix du catalyseur).....	36
II.5.	Vieillessement :.....	37
II.6.	Séchage.....	38
II.6.1.	Séchage évaporatif.....	38
II.6.2.	Séchage supercritique.....	38
II.7.	Traitement thermique.....	38
III.	Techniques expérimentales.....	39
III.1.	Spectroscopie d'absorption UV-visible.....	39
III.1.1.	Principe.....	39
III.1.2.	Dispositif expérimental.....	40

III.2. Spectroscopie de photoluminescence.....	41
III.2.1. Principe.....	41
III.2.2. Photoluminescence stationnaire (PL).....	41
III.2.3. Photoluminescence résolue en temps (PLRT).....	41
III.2.4. Excitation de la photoluminescence (PLE).....	41
III.2.5. Dispositif expérimental.....	41
III.3. Spectroscopie FLN.....	42
III.3.1. Principe.....	43
III.3.2. Montage.....	43
III.4. Spectroscopie infra-rouge (FTIR).....	44
III.5. Diffraction des Rayons X.....	45
III.5.1. Principe.....	45
III.5.2. Dispositif experimental.....	46
III.6. Microscopie Electronique à Transmission.....	47
III.6.1. Principe.....	47
IV. Dynamique moléculaire.....	48
IV.1. Principes.....	48
IV.2. Equations du mouvement.....	48
IV.3. Choix du potentiel.....	49
IV.4. Outils d'analyse.....	50
IV.4.1.Fonction de distribution radiale.....	50
IV.4.2.Fonction de distribution cumulée.....	51
IV.4.2. Fonction de distribution angulaire.....	51
IV.4.3. Paramètres du champ cristallin.....	52
IV.5. Logiciel de simulation par dynamique moléculaire et moyens de calculs.....	52
V. Conclusion.....	53
VI. Références.....	54

Chapitre III : Caractérisation des verres de silice(SiO_2) codopés en phosphate(P_2O_5) et dopés en ions europium (Eu^{3+})

I.	Introduction.....	55
II.	Préparation des échantillons.....	55
III.	Caractérisation spectroscopique.....	56
III.1.	Étude des verres en fonction de la température de recuit.....	56
III.1.1.	Spectres de luminescence.....	56
III.1.2.	Paramètres du champ cristallin.....	60
III.1.3.	Déclins de luminescence et durées de vie.....	63
III.2.	Etude par affinement des raies de luminescence (spectroscopie FLN) pour l'échantillon de silicophosphate recuit à 900°C	66
III.2.1.	Spectres FLN.....	66
III.2.2.	Paramètres du champ cristallin.....	67
III.2.3.	Déclins de luminescence et durées de vie.....	73
IV.	Etude par dynamique moléculaire(DM).....	75
IV.1.	Analyse des structures modélisées.....	76
IV.2.	Distribution des Q_n pour les différents échantillons.....	79
IV.3.	Première sphère de coordination de l'europium.....	82
IV.4.	Fonction de distribution angulaire (ADF).....	87
V.	Conclusion.....	89
VI.	Références.....	90

Chapitre IV

Influence de l'aluminium sur les verres de silicophosphates ($\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$)

I.	Introduction.....	92
II.	Les échantillons.....	93
III.	Spectres de luminescences.....	93
IV.	Mesures de durées de vie.....	95
V.	Etude par affinement des raies de fluorescence (FLN).....	97
VI.	Etude par dynamique moléculaire.....	103
VI.1.	Analyse des structures modélisées.....	104
VI.2.	Deuxième sphère de coordination de l'ion d'euporium.....	109
VI.3	Première sphère de coordination de l'ion d'euporium.....	111
VI.4.	Agrégation des terres rares.....	116
VII.	Conclusion.....	117
VIII.	Références.....	118

Chapitre V

Effet des nanocristaux de CdS sur la luminescence des verres de silicophosphates ($\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$) dopés aux ions Eu^{3+}

YI. Introduction.....	120
II. Préparation des échantillons par le procédé sol-gel.....	121
III. Etude structurale.....	122
III.1. Etude par la spectroscopie FTIR.....	122
III.2. Etude par diffraction des rayons X et par Microscopie Electronique à Transmission :	125
III.3. Etude par absorption UV-visible.....	127
IV. Etude optique par la spectroscopie de photoluminescence.....	130
IV.1. Effet de la concentration des nanoparticules de CdS.....	130
IV.2. Effet de la température de recuit.....	136
V. Etude du déclin de luminescence.....	138
V.1. Déclin de l'émission des nanoparticules de CdS dans le verre de silicophosphate dopé en ions Eu^{3+} sous l'excitation 375 nm.....	138
V.2. Déclin des ions Eu^{3+} dans le verre de silicophosphate codopé avec des nanoparticules de CdS sous l'excitation 355 nm.....	139
VI. Conclusion.....	142
VII. Références.....	143
Conclusion générale.....	145

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé dans le cadre d'une co-tutelle entre l'Université d'Angers (Laboratoire de Photonique d'Angers) sous la direction du Monsieur ***Stéphane CHAUSSEMENT***, et l'Université de Monastir (Laboratoire Interfaces et Matériaux Avancés) sous la direction du Monsieur ***Hafedh BEN OUADA***.

Je tiens d'abord à exprimer mes sincères remerciements à mes directeurs de thèse.

Je remercie profondément Monsieur ***Stéphane CHAUSSEMENT***, Professeur des Universités et responsable de l'équipe Verres Dopés et Couches Minces de Laboratoire de Photoniques d'Angers, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire. Je tiens particulièrement à le remercier de m'avoir donné l'opportunité d'effectuer ce travail au sein de son équipe. Merci infiniment pour votre grande disponibilité, votre enthousiasme ainsi que pour vos précieux conseils qui ont fait progresser ce travail ! J'ai beaucoup appris à vos côtés et je suis très reconnaissante pour tout cela !

J'exprime également, ma profonde gratitude à Monsieur ***Hafedh BEN OUADA***, Professeur à l'Université de Monastir, d'avoir assuré la co-direction de ce travail. Toute ma reconnaissance pour votre gentillesse, votre disponibilité et l'intérêt que vous avez su accorder à mes travaux, qui m'ont permis de mener à bien ce mémoire !

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur ***Mohamed HAOUARI***, Maître-assistant à l'Université de Monastir, d'avoir assuré l'encadrement de ce travail et de m'avoir apporté la rigueur scientifique nécessaire à son bon déroulement. Je vous remercie énormément pour vos conseils scientifiques tout au long de la thèse, votre grande disponibilité, vos encouragements, vos qualités humaines et la confiance que vous m'avez accordée !

Je remercie chaleureusement Madame ***Nathalie GAUMER***, Maître de conférences de l'Université d'Angers, qui a contribué à l'encadrement de ce travail et à ma formation en mesures de photoluminescence. Elle n'a pas cessé de me conseiller et de me suivre de près toujours avec une naturelle gentillesse. Toutes mes remerciements les plus vifs pour votre confiance et pour votre soutien tout au long de mon parcours !

Je tiens à remercier sincèrement tous les membres du jury. Je vous remercie chaleureusement d'avoir accepté de juger mes travaux et d'avoir dégagé du temps pour vous y consacrer.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur **François SANCHEZ**, Professeur des Universités et directeur de Laboratoire de Photoniques d'Angers, de m'avoir accueilli au sein de son équipe, et d'avoir accepté de présider mon jury de thèse. Merci d'avoir accueilli ma demande avec bienveillance !

Je remercie également, Monsieur **Wilfried BLANC**, Chargé de recherche CNRS à l'université Nice Sophia Antipolis, et Monsieur **Cherif DRIDI**, Professeur à l'Université de Sousse, qui m'ont fait l'honneur de rapporter mes travaux.

Je remercie également, Monsieur **Najeh JABA**, Professeur à l'Université de Monastir, pour avoir accepté d'examiner mon travail.

Ce travail a été le fruit de la participation de nombreuses personnes auxquelles je suis très reconnaissante. Tout d'abord je souhaite remercier tout l'équipe du laboratoire Interfaces et Matériaux Avancés : **LIMA**. Merci beaucoup de m'avoir accompagné depuis mon stage de Master II jusqu'à la fin de ma thèse ! Merci pour tous les échanges sympathiques et enrichissants qu'on a eu !

Des remerciements spéciaux à mon collègue **Naim BEL HAJ MOHAMED**, pour sa contribution par la préparation des nanoparticules de CdS au sein du laboratoire **LIMA**, et qui ensuite ont été insérées dans les matrices vitreuses de silicophosphates et ont abouti à des résultats très intéressantes. Grand Merci **Naim** ! Merci également pour tes conseils ! Merci pour ton encouragement ! Merci pour ta sympathie !

Des remerciements aussi très spéciaux à mon collègue **Amir MAAOUI**, pour sa contribution dans la discussion et l'interprétation de plusieurs parties dans ma mémoire de thèse. Je te souhaite une bonne continuation **Amir** et tout le bonheur pour ton avenir ! Très Bonne Continuation !

Des remerciements très particuliers s'adressent aussi à Madame **Zouhour ZAABOUB**, Maitre-assistante à l'Université de Sousse qui m'a fait bénéficier de ces compétences dans les mesures de photoluminescence et déclins pour les verres de silicophosphates co-dopés nanoparticules de CdS. Grand Merci Madame **Zouhour** ! Merci pour tous vos conseils ! Merci pour tous le temps qu'on a passé ensemble !

Je désire, en outre, remercier tous les membres de laboratoire de photonique d'Angers : **LPHIA**. Un grand merci à vous tous ! Plus particulièrement je remercie Monsieur **Mohamed SALHI**, Maître de Conférences à l'Université d'Angers, qui a guidé mes premiers pas au laboratoire ! Merci pour votre gentillesse ! Merci pour vos encouragements et pour tous vos conseils !

J'adresse de sincères remerciements à Monsieur **Patrice RASO**, Maître de Conférences, et aux personnels techniques, Monsieur **Alain MAHOT**, Monsieur **Christophe CASSAGNE**, et Monsieur **Dominique GUICHAOUA** d'avoir assuré toujours le bon déroulement des travaux expérimentaux. Merci beaucoup pour votre sympathie ! Le cadre de travail était idéal.

J'associe à ces remerciements mes collègues de bureau au sein du laboratoire de Photoniques d'Angers ! Merci **Xavier BIDAULT** pour tous les conseils que tu m'as accordé, Merci pour ta participation dans la partie Dynamique Moléculaire dans ma mémoire ! Merci pour ta gentillesse, tes précieuses remarques et ta franchise ! Je désire grandement remercier mes collègues de bureau **Jeremy TURLIER** et **Georges SEMAAN** pour les moments inoubliables qu'on a passé ensemble. Vous avez rendu mes journées de travail plus agréables ! Merci pour tous les autres collègues que j'ai rencontré au laboratoire le long du mon parcours : **Alioune, Khmaies, Sonia, Fatma, Tania, Julien, Valentin, Aria, Yasser, Chahlah** et **Awatef**...

Un remerciement particulier à Mme **Sylvie CHAUMENT**, la secrétaire du laboratoire LPHIA pour son doux caractère. J'ai vraiment apprécié votre enthousiasme et votre sympathie. Je vous remercie pour tout ce que vous avez fait pour moi !

Avant de finir une tendre pensée à ma chère famille. De tout mon cœur je remercie mes parents de m'avoir fait confiance et de m'avoir soutenu tant au long de mon parcours. Merci à Toi **Papa** ! Je n'aurais probablement pas fait cette thèse sans le goût que tu nous as transmis pour les études. Je ne vois pas comment j'y serais parvenue sans Toi ! Merci pour tes conseils, Merci pour tes encouragements, Merci pour tous ce que tu as fait pour moi durant toutes ces années ! Pour toutes ces raisons je te dédie ce mémoire ! C'est le fruit de tes sacrifices et ton soutien permanent... ! Merci à toi également, **Maman** ! Merci pour te soucier de mon bonheur, Merci pour ta patience, Merci à ton soutien sans faille le long de mon parcours ! Je n'oublie pas bien sûr **mes frères, ma sœur** tout en faisant un petit coucou à mon neveu **Ahmad** ! Je vous souhaite tout le bonheur du monde ! Grand merci à vous tous ! Je profite également de ces moments pour remercier mon cher fiancé, Merci à ta présence, Merci à tes pensées ! Merci pour ta confiance !

Enfin, je remercie tous ceux dont l'oubli du nom n'est pas celui du cœur !

Introduction générale

Introduction générale

Le verre est l'un des plus anciens matériaux connus par l'Homme. Ses propriétés de malléabilité, de transparence et de pureté ont encouragé son utilisation dans la vie quotidienne. Depuis plusieurs décennies, des verres transparents dans la partie visible du spectre optique ont servi dans l'industrie de l'affichage et de l'éclairage en tant que substrats pour des couches de poudre de matériaux luminescents. Au cours des dernières décennies, les verres optiquement actifs ont fait l'objet de recherches intensives car ils offrent une large gamme d'applications dans des domaines de plus en plus sophistiqués. Actuellement, ces matériaux sont parmi les candidats potentiels pour des applications en optoélectronique (transport de l'information par fibres optiques, commutation...). Ils sont en particulier utilisés pour la conception et le développement de dispositifs optiques tels que les amplificateurs à fibre optique, des matériaux de stockage optiques, des convertisseurs de lumière, des capteurs, des modulateurs acousto-optiques, des guides d'ondes 3D, etc.[1][2][3].

Pour obtenir un matériau optiquement actif ayant une émission lumineuse adéquate, on doit doper de manière appropriée les verres par des espèces luminescentes. En raison de leur grand déplacement Stokes (Stokes-shift) et de leurs étroites bandes d'émission provenant des transitions internes dans la couche électronique 4f, les ions de terres rares (lanthanides) se présentent comme le meilleur choix. Malheureusement, ces transitions sont pratiquement interdites par les lois de la mécanique quantique (règles de Laporte), et leur excitation optique directe est pratiquement impossible. Bien qu'elles soient partiellement permises lorsque l'ion de terre rare occupe un environnement à basse symétrie, ces transitions donnent généralement des raies relativement faibles, et seulement les transitions de transfert de charge f-d peuvent être exploitées directement par excitation optique avec une grande efficacité. Ainsi, dans la plupart des cas, la sensibilisation de ces ions par d'autres espèces absorbantes (autre terre rare, métal de transition, nanoparticules métallique ou de semi-conducteurs) est nécessaire afin d'améliorer leur émission [4][5][6].

Traditionnellement, un verre est obtenu par refroidissement d'un mélange de poudres porté à la fusion. Bien que cette méthode soit la plus utilisée pour une production à grande échelle, elle n'est pas toujours très bien adaptée pour fabriquer des verres dédiés pour l'optique. Aussi, le procédé sol gel, abréviation de «solution-gélification», s'avère être une méthode plus adaptée car elle permet d'obtenir des verres très purs et plus homogènes. En effet, cette méthode utilise des précurseurs liquides

et conduit à une meilleure homogénéité à l'échelle moléculaire. Par ailleurs, cette méthode permet de préparer des verres sous différentes formes (films, monolithe,...) avec des compositions variées et à des températures plus basses que celles requises pour la fusion de poudres [7][8]. Avec la méthode sol-gel on peut aussi atteindre des taux de dopage beaucoup plus importants qu'avec ceux atteints par la technique de fusion [9].

La plupart des verres rencontrés dans notre vie courante sont à base de silice (SiO_2). Cependant, l'utilisation de ces verres dans les dispositifs optoélectroniques est limitée par leur faible capacité de dissoudre une quantité adéquate de terres rares. En effet, pour des concentrations relativement importantes (~10 % de dopant), les atomes de terres rares s'agrègent, ce qui réduit l'émission en raison du phénomène d'auto-extinction [10]. Pour surmonter cette limitation et augmenter la dispersion des terres rares dans les verres de silice, certains auteurs ont eu recours à un co-dopage par l'aluminium (Al), alors que d'autres ont utilisé le phosphore (P). Dans ce contexte, nous nous sommes proposés d'étudier l'effet de ces deux éléments sur la structure du verre et sur les propriétés spectroscopiques des ions de terres rares. Nous avons alors préparé par voie sol gel des verres de silicophosphates, et silicophosphates co-dopé avec de l'aluminium. Nous avons utilisé l'ion europium (Eu^{3+}) comme sonde structurale et avons examiné les effets de ces co-dopages sur ses propriétés de luminescence.

Par ailleurs, les nanocristaux semi-conducteurs suscitent un vif intérêt en raison de leurs propriétés physiques et chimiques complètement différentes de celles de leurs homologues massifs. Les propriétés optoélectroniques de ces nanocristaux dépendent fortement de leur taille et de leur forme, ce qui les rend attractifs pour de nombreuses applications telles que les absorbeurs de lumière accordables et les émetteurs en composants optoélectroniques, et plus récemment en tant que sondes fluorescentes des systèmes biologiques. Ayant une forte absorption à des longueurs d'onde accordables et une section efficace d'absorption élevée, les nanoparticules de sulfure de cadmium (CdS) ont été aussi utilisées comme sensibilisateur pour améliorer l'émission des ions terres rares dispersés dans les matrices vitreuses. Pour cette raison, nous avons co-dopé certains de nos échantillons par des nanoparticules de CdS pour amplifier l'émission des ions Eu^{3+} .

Ce travail de thèse, réalisé en collaboration entre le Laboratoire des Interfaces et Matériaux Avancés (*LIMA*) de la faculté des sciences de Monastir et le Laboratoire de Photonique d'Angers (*LPhiA*), a donc pour but d'analyser l'action d'un co-dopant (nanoparticule, ions P^{5+} et Al^{3+}) dans une matrice de silice dopée terre rare, et de mettre en lien les modifications structurales avec les propriétés de luminescence

A cet effet, plusieurs techniques de caractérisation ont été utilisées. Parmi elles, l'affinement de raies de fluorescence FLN (en anglais Fluorescence Line Narrowing) nous a permis, par excitation sélective des différents environnements locaux des ions luminescents, d'identifier différents types de site occupés par ces centres luminescents. Des simulations par la dynamique moléculaire (DM) ont parallèlement été réalisées afin de mieux comprendre l'effet du co-dopage dans la matrice de silice et faciliter l'interprétation des résultats expérimentaux.

Ce mémoire est constitué de cinq parties. Nous commençons avec le premier chapitre par un aperçu bibliographique concernant les verres et leur structure. Nous présentons succinctement l'effet du champ cristallin sur le spectre énergétique d'un ion de terre rare. Nous expliquons enfin l'effet de confinement sur les propriétés électroniques des nanoparticules de CdS.

Le deuxième chapitre de ce travail est consacré à la description de la technique sol-gel et du protocole suivi pour la préparation de nos échantillons. Nous décrivons par ailleurs les techniques spectroscopiques utilisées pour caractériser nos échantillons. Quelques points clés concernant la technique de simulation par dynamique moléculaire sont aussi développés.

Dans le troisième chapitre, nous présentons les résultats de nos mesures expérimentales par spectroscopie FLN et les analyses des simulations par DM des verres de silicophosphates dopés en ions d'euporium. Nous interprétons ces résultats et mettons en lien les propriétés spectroscopiques de luminescence de l'euporium avec les spécificités structurales observées.

Le quatrième chapitre est dédié à l'étude de l'influence de l'aluminium dans le verre de silicophosphate dopé euporium. Une caractérisation par photoluminescence et par FLN ainsi qu'une analyse par simulation de DM ont été effectuées pour une série d'échantillons présentant différentes concentrations d'aluminium.

Le cinquième et le dernier chapitre est consacré à l'étude de l'effet de l'incorporation de nanocristaux de CdS dans une matrice de silicophosphate sur l'émission de l'ion Eu^{3+} . La mise en évidence des mécanismes de transfert d'énergie entre ces centres luminescents est discutée.

Ce mémoire s'achève par une conclusion dans laquelle nous résumons l'essentiel des résultats obtenus et proposons des perspectives à ce travail.

Références

- [1] M.J. Dejneka, B.Z. Hanson, S.G. Crigler, L.A. Zenteno, J.D. Minelly, D.C. Allan, W.J. Miller, D. Kuksenkov, $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Glasses for High-Power, Yb^{3+} -Doped, 980-nm Fiber Lasers, *J. Am. Ceram. Soc.* 85 (2004) 1100–1106. doi:10.1111/j.1151-2916.2002.tb00229.x.
- [2] P. Joshi, S. Shen, A. Jha, Er^{3+} -doped boro-tellurite glass for optical amplification in the 1530–1580 nm, *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 083543. doi:10.1063/1.2908873.
- [3] J.D.B. Bradley, M. Pollnau, Erbium-doped integrated waveguide amplifiers and lasers, *Laser Photonics Rev.* 5 (2011) 368–403. doi:10.1002/lpor.201000015.
- [4] C.-H. Huang, T.-M. Chen, $\text{Ca}_9\text{La}(\text{PO}_4)_7\text{:Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$: an emission-tunable phosphor through efficient energy transfer for white light-emitting diodes, *Opt. Express.* 18 (2010) 5089. doi:10.1364/OE.18.005089.
- [5] L. Su, N. Qin, T. Sa, D. Bao, Surface modification of grains with silver nano-clusters: a new route to great enhancement of photoluminescence in Eu^{3+} -doped ferroelectric polycrystalline oxide thin films, *Opt. Express.* 21 (2013) 29425. doi:10.1364/OE.21.029425.
- [6] S. Suresh, Studies on the dielectric properties of CdS nanoparticles, *Appl. Nanosci.* 4 (2014) 325–329. doi:10.1007/s13204-013-0209-x.
- [7] T. Adachi, Preparation of monolithic silica gel and glass by the sol-gel method using N,N-dimethylformamide, *J. Mater. Sci.* (1987) 4407–4410.
- [8] K. Kajihara, S. Kuwatani, K. Kanamura, Sol–Gel Synthesis of Rare-Earth and Phosphorus Codoped Monolithic Silica Glasses from a Cosolvent-Free Phase-Separating System, *Appl. Phys. Express.* 5 (2012) 012601. doi:10.1143/APEX.5.012601.
- [9] S. Wang, W. Xu, F. Lou, L. Zhang, Q. Zhou, D. Chen, W. Chen, S. Feng, M. Wang, C. Yu, L. Hu, Spectroscopic and laser properties of Al-P co-doped Yb silica fiber core-glass rod and large mode area fiber prepared by sol-gel method, *Opt. Mater. Express.* 6 (2016) 69. doi:10.1364/OME.6.000069.
- [10] F. Auzel, P. Goldner, Towards rare-earth clustering control in doped glasses, *Opt. Mater.* 16 (2001) 93–103. doi:10.1016/S0925-3467(00)00064-1.

Chapitre I

Etude Bibliographique

Chapitre I

Etude Bibliographique

I. Introduction

Dans ce premier chapitre, nous commençons par présenter des généralités sur les matrices vitreuses et nous nous concentrons sur les verres d'oxydes à base de silice. Nous aborderons ensuite l'utilité de l'incorporation des atomes de phosphore et/ou d'aluminium dans les verres d'oxydes. Enfin, nous présenterons les différents centres luminescents utilisés au cours de ce travail notamment les ions de terres rares (TR^{3+}) et les nanocristaux de CdS.

II. Les verres

II.1. Définition des verres

Le verre, dans le langage familier, est un solide fragile (cassant) et transparent au rayonnement visible. Dans le langage scientifique, le verre est défini comme un solide non cristallin « amorphe » présentant le phénomène de transition vitreuse. Le verre se présente à l'état vitreux en dessous de la température T_g à laquelle se produit cette transition. Pour la silice pure la transition se fait à une température particulièrement élevée (1013°C). En effet pour synthétiser un matériau vitreux, la technique la plus employée consiste à fondre les matériaux principaux jusqu'à l'obtention d'un liquide, qui par refroidissement brutal (choc thermique) pour éviter la cristallisation, donne un verre. Pour mieux expliquer cette méthode, *la Figure I.1* montre l'évolution du volume spécifique V du liquide en fonction de la température T . Partant donc d'un liquide à température élevée, le volume V décroît progressivement lors du refroidissement jusqu'à atteindre le point de fusion T_f . Au-dessous de cette température le liquide est figé donnant naissance à un verre à une température $T = T_g$. Si la vitesse de refroidissement n'est pas assez rapide, on obtient un cristal dont le volume V , se contracte brusquement (état décrit par la discontinuité de la pente de la courbe qui devient inférieure à celle du liquide initiale).

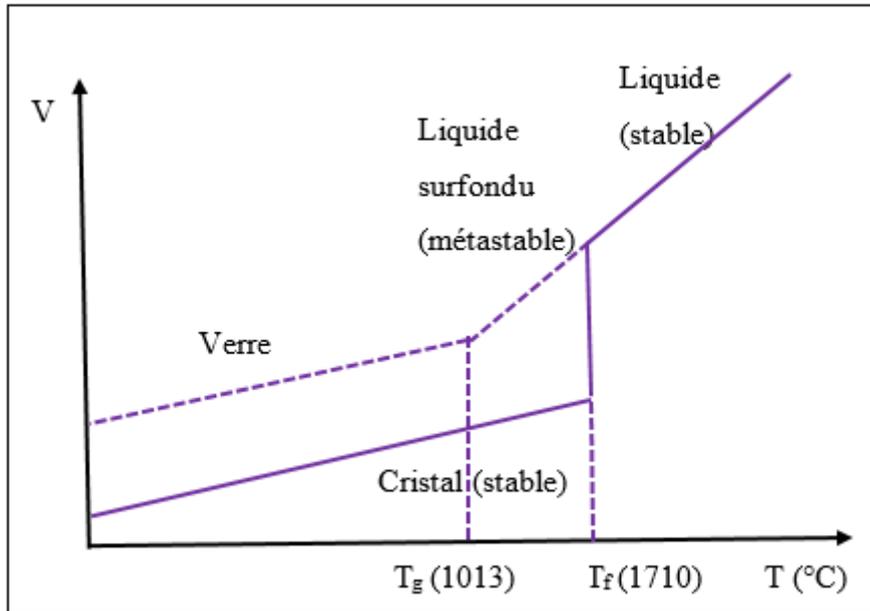


Figure I.1 : Variation du volume (V) de liquide en fonction de la température (T) : définition des températures caractéristiques T_g et T_f .

A cause de sa structure amorphe, le verre est donc un matériau désordonné (figure I.2). Sa structure microscopique ne présente aucun ordre à longue distance. Seul l'ordre à courte distance est conservé.

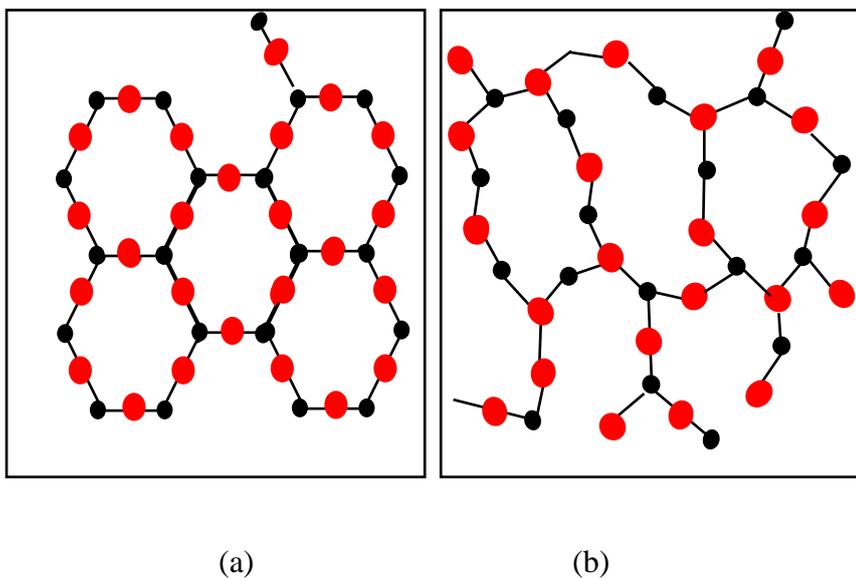


Figure I.2 : Représentation schématique en 2 dimensions de la structure ordonnée d'un cristal de silice (a), et d'une structure désordonnée d'un verre de silice (b).

Suivant leur composition chimique, les verres peuvent être classés en plusieurs familles. On distingue ainsi :

- Les verres d'oxydes (SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5 ...)
- Les verres d'halogénures (fluorozirconates, fluoroborates, ..)
- Les verres de chalcogénures qui sont des verres basés sur l'association des éléments du groupe VI (S, Se, Te) à ceux du groupe V (Si, Ge) tels que les sulfures (Ga_2S_3) et les séléniures (CdSe),...
- Les verres métalliques regroupant les alliages, métal de transition-métalloïde (Si, Ge, P, C, B) et des alliages métal-métal.

II.2. La composition chimique d'un verre

Selon le rôle structural qu'ils jouent lors de la vitrification, les cations intervenant dans la composition du verre sont classés en trois catégories : les formateurs de réseau, les modificateurs de réseau et les intermédiaires (*figure 1.3*).

II.2.1. Eléments formateurs

Les formateurs de réseau sont des éléments qui peuvent à eux seuls former un verre. Les éléments formateurs les plus courants sont le silicium Si (sous sa forme oxyde SiO_2), le phosphore P (sous sa forme oxyde P_2O_5), le bore B (sous sa forme oxyde B_2O_3), le germanium Ge (sous sa forme oxyde GeO_2) et l'arsenic As (sous sa forme oxyde As_2O_3). Dans le cadre de nos recherches nous nous intéresserons aux deux oxydes de silice (SiO_2) et de phosphate (P_2O_5).

II.2.2. Eléments modificateurs

Les modificateurs de réseau (ou non-formateurs) sont des éléments qui ne peuvent pas former de verre à eux seuls. Ce sont principalement les alcalins, les alcalino-terreux et certains éléments de transition ou de terres rares. Ils sont généralement plus volumineux (rayon ionique plus important) que les formateurs de réseau, faiblement chargés et leurs liaisons avec les atomes d'oxygène sont plus ioniques que celles établies par les formateurs.

Ils peuvent avoir deux rôles structuraux bien différents, soit modificateurs de réseau vrais, soit compensateurs de charge :

- Les modificateurs de réseau vrais cassent les liaisons entre les polyèdres du réseau vitreux provoquant une dépolymérisation de ce dernier. Ils transforment alors les

oxygènes pontants, qui lient deux éléments formateurs de réseau, en oxygènes non-pontants, liés à un seul formateur de réseau.

- Les compensateurs de charge quant à eux compensent une charge négative sur un polyèdre formateur de réseau, lui permettant d'être stable dans cette configuration.

II.2.3. *Eléments intermédiaires*

Les principaux éléments intermédiaires dans les verres d'oxydes sont l'aluminium Al, le fer Fe, le titane Ti, le nickel Ni et le zinc Zn. Ces éléments ont différents comportements : ils sont soit formateurs, soit modificateurs soit ni l'un ni l'autre de ces fonctions mais ayant un rôle intermédiaire comme les substances colorantes qui sont généralement des oxydes de cobalt, de chrome, de fer, de terres rares, des sulfures et des métaux (Cu, Ag, Au...).

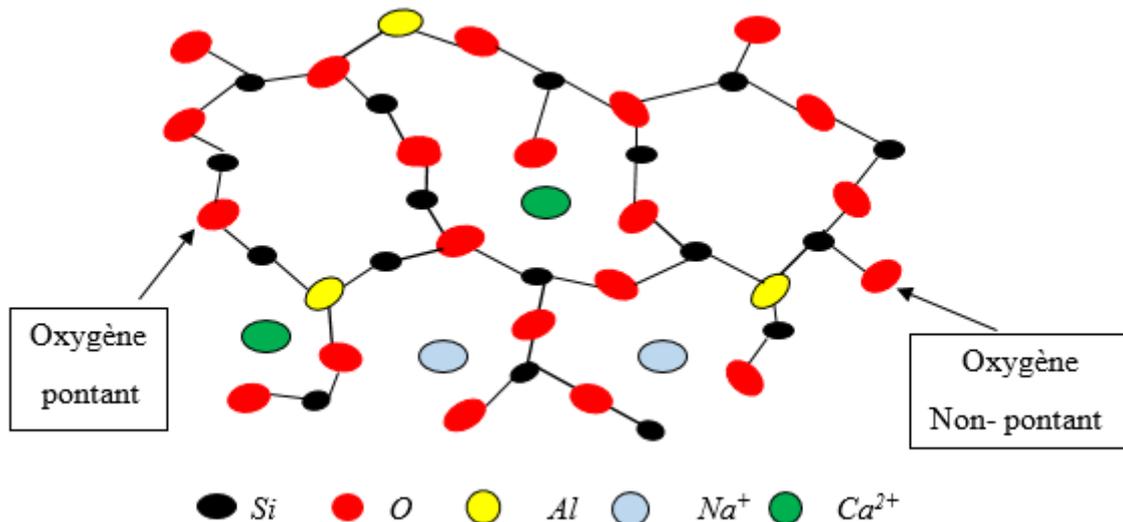


Figure I.3 : *Le rôle joué par les différents constituants du verre (sodalime) : Si, formateur, Na modificateur vrai, Ca, compensateur de charge, Al, intermédiaire.*

Dans le cadre de notre étude, nous nous intéresserons aux verres d'oxydes à base de silicophosphate ($\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$). En effet le groupement de ces deux oxydes est facilement obtenu par la méthode sol-gel. Par ailleurs, les précurseurs utilisés sont le tétraéthyl-orthosilicate (TEOS) pour la silice et le tétraéthyl-phosphate (TEP) pour le phosphore. Ces produits sont à la fois largement disponibles et bon marché. Nous expliciterons dans la suite les raisons les plus

profondes derrière notre choix (les raisons qui concernent la structure, les applications de ce type de verre) dans le paragraphe II.3.1.

II.3. Les verres de silice

Pour le verre de silice, le motif est constitué d'un atome de silicium (Si) placé au centre d'un tétraèdre formé de quatre atomes d'oxygène (O) (*Figure I.4*). Les tétraèdres SiO₄ sont liés entre eux par leurs sommets via des oxygènes pontants (Op). Quatre entités tétraédriques peuvent ainsi être distinguées en fonction des tétraèdres, auxquels elles sont liées via les oxygènes pontants. Ils sont notés Qⁿ, où n représente le nombre d'oxygènes pontants reliés au silicium. Ainsi, un réseau de silice parfait est presque exclusivement composé de Q⁴ (quelques Q³ correspondant à des défauts). Les différentes entités présentes dans les réseaux de silice sont représentées sur la figure I.3. Quand on insère d'autres cations dans le réseau vitreux, ces derniers vont casser partiellement les liaisons entre les atomes du réseau de silice pour former des oxygènes non-pontants et des Qⁿ de valeurs plus faibles en remplaçant des atomes d'oxygène pontants par des oxygènes non-pontants. La répartition des espèces Qⁿ est régie par des équilibres dans les liquides précurseurs :

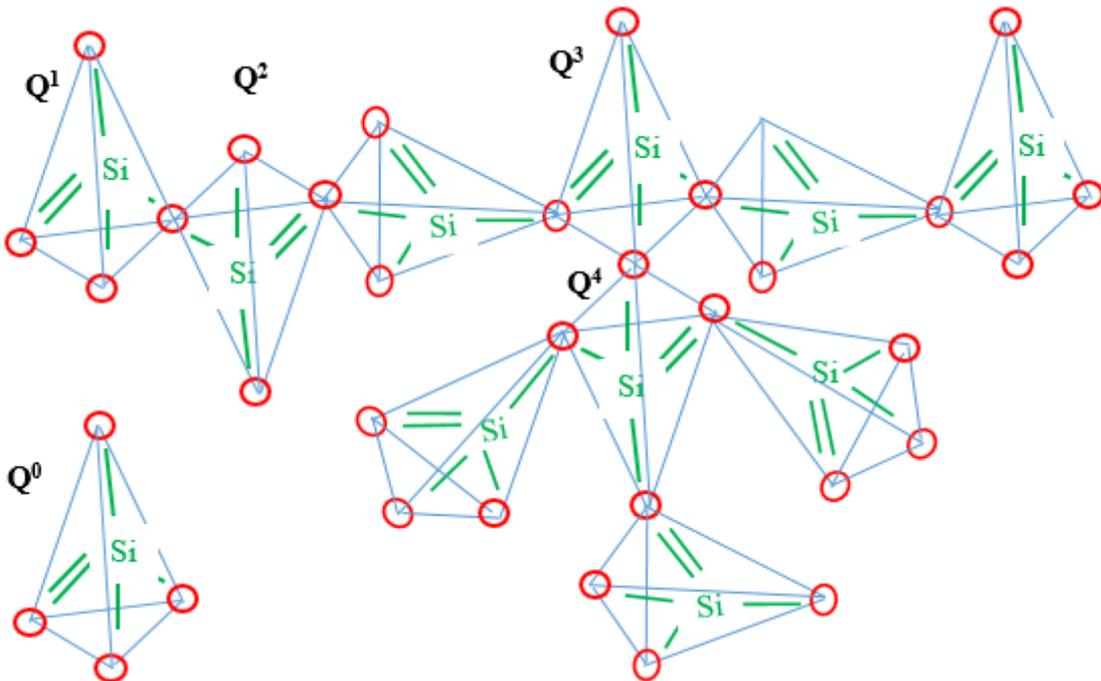


Figure I.4 : Schéma représentant les différentes unités structurales Qⁿ rencontrées dans les verres de silice.

Outre ses caractérisations structurales, le verre de silice pure est un excellent isolant thermique, acoustique et électrique. Il présente un coefficient de dilatation thermique très faible, c'est un très bon diélectrique et il est transparent aux rayonnements ultraviolets. Sa propriété la plus remarquable est sans doute sa résistance très élevée aux attaques chimiques. Sa température de fusion est très élevée (1710°C) et à l'état liquide sa viscosité est très importante, ce qui rend sa fabrication par des techniques classiques de fusion difficile et coûteuse.

Nous avons fait le choix d'ajouter d'autres cations (le phosphore P^{5+} et l'aluminium Al^{3+}) dans le système vitreux de silice pour plusieurs raisons. D'abord nous souhaitons étudier l'effet de ces deux cations sur la structure et la luminescence des verres de silice dopés. Un des effets attendus est par exemple d'améliorer la solubilité des ions luminescents qui est souvent limitée à de faibles concentrations de dopage dans le verre de silice pure. Enfin, cette étude nous permettra d'optimiser plusieurs effets relatifs à la méthode de préparation (température de recuit, concentration de dopage des ions luminescents,...) et à la caractérisation structurale et de luminescence de ce type de matériaux dans le but de l'obtention de nouveaux systèmes vitreux utiles dans des applications en optique.

II.3.1. L'influence du phosphore et de l'aluminium sur le verre à base de silice

La solubilité des ions de terres rares (TR^{3+}) dans des verres d'oxydes change d'une matrice vitreuse à l'autre [1-2]. Dans les verres de silice pure, la solubilité des ions TR^{3+} est très faible et les ions TR^{3+} ont tendance à former des agrégats alors que les verres de phosphate sont bien connus pour leur capacité à accueillir de grandes quantités d'ions de TR^{3+} (plus de 10 % de dopant) [3]. Le codopage de la silice avec de l'aluminium [4-5] ou du phosphore [6-7] a montré son efficacité dans la dispersion des ions de TR^{3+} et donc dans la modification de la structure et de la luminescence des verres à base d'oxydes de silice.

Selon *Funabiki et al* [8], la dispersion des ions de terres rares en présence d'un codopage est expliquée par des effets entropiques. Suivant ces considérations, les rôles d'un codopage par P- et Al- sont schématiquement représentés sur *la Figure I.5*. En effet, les ions de phosphore forment une couche de solvation autour d'un ion de terre rare car l'énergie de formation de complexes TR-P et Si-P apparaît plus petite que celles des complexes TR-Si car l'ion de phosphore est lié à des oxygènes non pontants, et il dispose également d'une coordination tétraédrique (de TO_4) similaire à l'ion Si. Par conséquent, un codopage (TR, P) réduit efficacement la température d'immiscibilité et supprime la séparation de phase (agrégation des

terres rares). D'autre part, l'énergie de formation de complexes TR-Al et Si-Al peuvent être comparables ou supérieures à celles des complexes TR-Si parce qu'une unité AlO_4 tétraédrique n'a pas d'oxygènes non pontants alors qu'une unité octaédrique AlO_6 a une structure locale similaire à la structure locale de la TR (à savoir, un grand nombre de coordination de l'oxygène et le même état de charge). Ainsi, le partage de sites entre Al et TR augmente l'entropie du verre fondu, et par conséquent, la séparation de phase est supprimée.

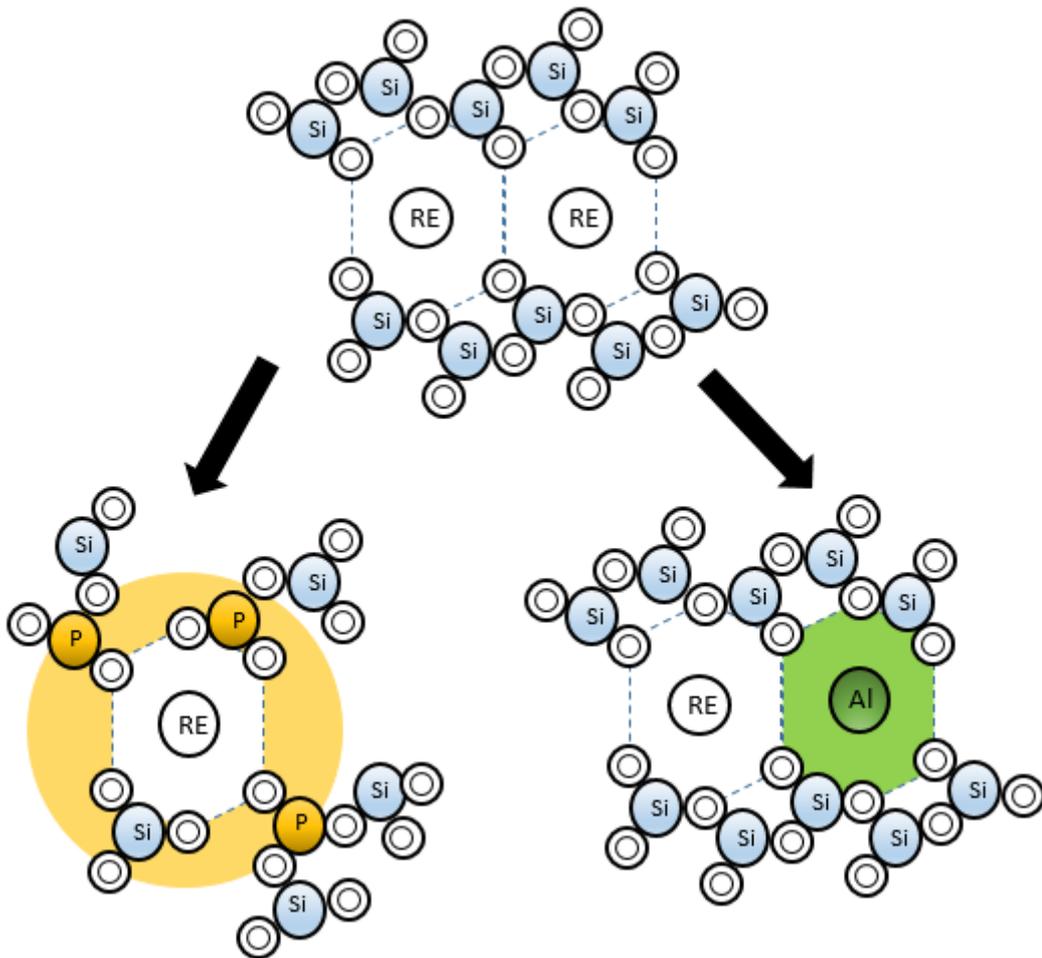


Figure I.5 : Effet d'un codopage avec de l'aluminium (Al) ou du phosphore (P) sur la dispersion des ions de terres rares (D'après[8]).

Par ailleurs, les verres de phosphate présentent une grande transparence, un faible indice de réfraction et une bonne durabilité chimique [9]. Ils sont très faciles à préparer dans diverses compositions sous forme de monolithes et ils conservent leurs propriétés utiles lors de

l'introduction d'une quantité importante d'ions actifs. En outre, l'addition d'aluminium dans le verre de phosphate aide à durcir le verre et à réduire son comportement hygroscopique [5].

Ainsi, nous avons rassemblé ces trois constituants (Si, P et Al) pour obtenir un verre présentant une bonne résistance chimique et a priori une grande capacité de dispersion des concentrations plus importantes d'ions de terres rares.

III. Les terres rares et les nanocristaux de CdS en tant que centres luminescents

L'introduction des ions terres rares ou de particules semi-conductrices ou métalliques confère aux verres des propriétés spectroscopiques exceptionnelles. En effet, ces matériaux sont utilisés dans de nombreuses applications technologiques telles que les lasers, les amplificateurs optiques, les concentrateurs solaires luminescents,...

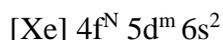
Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à préparer des verres dopés par des ions de terres rares ou/et codopés par des particules de sulfure de cadmium (CdS). Dans les paragraphes suivants nous présentons les propriétés essentielles des ions de terres rares et des particules de semi-conducteurs II-VI.

III.1. Les terres rares

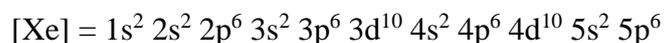
Les terres rares (TR) désignent 17 métaux : le scandium, l'yttrium, et les quinze lanthanides. Ces matières minérales aux propriétés exceptionnelles sont indispensables à de nombreuses applications dans les technologies de pointe. En effet, les ions de terres rares, avec leurs couche électronique interne 4f, donnent lieu à de nombreuses raies d'émission couvrant une grande partie du spectre électromagnétique allant de l'ultraviolet jusqu'au proche et moyen infrarouge. Par ailleurs, ces éléments possèdent des propriétés magnétiques intéressantes qui font d'eux des éléments irremplaçables dans la fabrication d'aimants beaucoup plus performants que les aimants classiques.

III.1.1. Structure électronique

La configuration électronique des terres rares à l'état atomique s'écrit :



Avec :



[Xe] est la configuration électronique du xénon et N varie de 0 pour le Lanthane à 14 pour le Lutécium et $m = 0$ ou 1.

Les ions de terres rares 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 [Xe] $4f^{N-1}$ si $m = 0$ ou une configuration [Xe] $4f^N$ si $m = 1$ (pour le lanthane La ($m = 1$ et $N = 0$) et le lutécium ($m = 1$ et $N = 14$)).

Les électrons 4f étant écrantés par ceux des couches 5d et 6s, ils sont alors faiblement sensibles à l'effet de la matrice dans laquelle les ions de terres rares sont insérés. Cette particularité des terres rares leur offre des propriétés optiques singulières, notamment :

- de nombreuses transitions allant de l'infrarouge à l'ultraviolet.
- des bandes d'émission et d'absorption étroites.
- des niveaux d'énergie avec de longues durées de vie qui atteignent des millisecondes (ms).

III.1.2. Niveaux d'énergie des ions de terres rares

Une fois incorporé dans une matrice hôte, l'ion de terres rares est influencé par son environnement proche. Ceci se manifeste par un champ électrostatique appelé champ cristallin qui perturbe les niveaux énergétiques de l'ion libre. L'hamiltonien total s'écrit alors :

$$H = H_{libre} + H_C \quad (\text{Equation I.1})$$

$$H_{libre} = H_0 + H_e + H_{SO} \quad (\text{Equation I.2})$$

- Le terme H_0 est l'hamiltonien de configuration. Il contient les termes qui décrivent l'énergie cinétique et l'énergie potentielle des électrons de la couche 4f dans le champ créé par le noyau. Ce terme traduit donc l'attraction coulombienne de chaque électron avec le noyau.
- Le terme H_e correspond à l'hamiltonien dû à la répulsion électrostatique entre les électrons. Cette interaction conduit à l'obtention des termes spectroscopiques ^{2S+1}L , dégénérés $(2S+1)(2L+1)$ fois.
- Les interactions magnétiques entre les orbitales électroniques et les moments de spins magnétiques sont prises en compte dans le terme de couplage spin-orbite (aussi appelé

« couplage de Russel-Sanders ») noté H_{SO} . Ce terme lève partiellement la dégénérescence des termes L, S et décompose chaque terme spectroscopique ^{2S+1}L en $2S+1$ ou $2L+1$ niveaux selon que $S < L$ ou $S > L$. Les niveaux $^{2S+1}L_J$ de l'ion libre obtenus sont des multiplets. Les fonctions d'onde propres de l'hamiltonien H_{libre} sont caractérisées par les nombres quantiques L, S, J et M_J .

Dans ce qui précède, les quantités L, S et J représentent :

S : le moment résultant de couplage entre spins

L : le moment résultant de couplage entre orbitales ($L = S, P, D, F, G, \dots$)

J : le moment cinétique total $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$

Le dernier terme, H_C , est l'hamiltonien qui décrit l'influence du champ cristallin dû aux ions environnants sur l'électron considéré. Cet hamiltonien décompose les multiplets $^{2S+1}L_J$ en des sous-niveaux Stark. Lorsque J est entier (cas de l'ion Eu^{3+}), on obtient au maximum $2J+1$ sous-niveaux Stark. Si J est demi-entier (cas de l'ion Er^{3+}), la levée de dégénérescence est partielle. On obtient alors $J+1/2$ doublets de Kramers.

La figure I.6 illustre l'effet des différents termes de l'hamiltonien sur l'état de l'ion de terres rares quand il est inséré dans une matrice hôte.

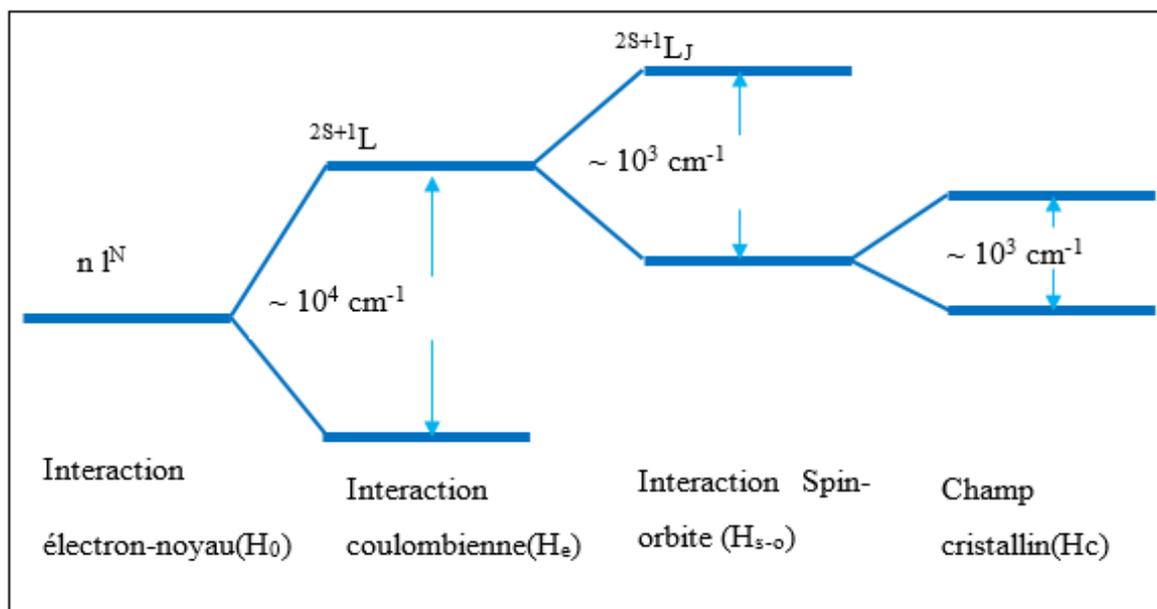


Figure I.6. Ordre de grandeur des principaux hamiltoniens responsables de l'éclatement de la configuration $4f^N$ de l'ion TR^{3+} .

III.1.3. Les transitions électroniques

L'interaction des ions de terres rares avec un rayonnement électromagnétique donne naissance à des transitions entre les différents niveaux d'énergie de ces ions. Ces transitions peuvent être classifiées en deux catégories suivant qu'elles sont accompagnées ou non par l'échange d'un photon :

- Transitions radiatives
- Transitions non radiatives

a) Les transitions radiatives :

L'absorption :

Soit un rayonnement électromagnétique composé de photons d'énergie $E = h\nu$. Lorsque ce rayonnement traverse un matériau contenant des ions de terres rares, l'absorption est donc le phénomène physique avec lequel un photon interagit avec un ion terre rare. Au cours de cette interaction l'ion de terres rares passe de son niveau fondamental E_1 à un niveau excité E_2 (figure I.7).

La différence d'énergie $\Delta E = E_2 - E_1$ entre les deux niveaux correspond à l'énergie des photons de l'onde électromagnétique.

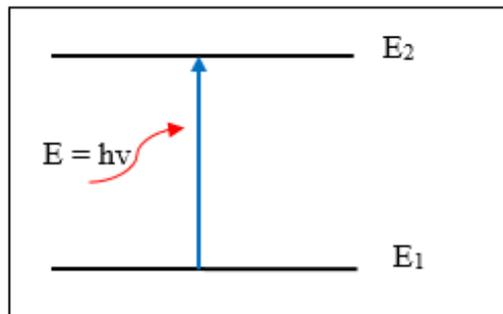


Figure I.7. Principe de l'absorption

L'émission :

- *L'émission spontanée*

L'ion se désexcite de façon radiative en revenant spontanément dans son état d'énergie fondamental en émettant ainsi un nouveau photon de même énergie $E = h\nu$ que le photon incident (Figure I.8). Il s'agit donc d'un phénomène réciproque au phénomène d'absorption.

Ce processus est celui de toutes les sources lumineuses à l'exception des lasers qui sont basés sur un second type d'émission, proposé par Albert Einstein en 1917, qui est l'émission stimulée.

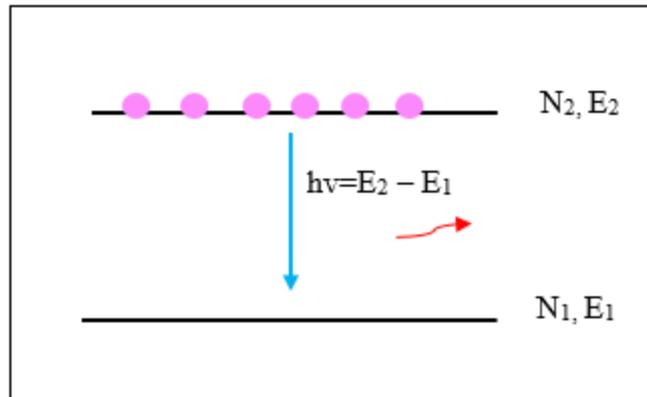


Figure I.8. Principe de l'émission spontanée

- **L'émission stimulée**

Au cours de l'émission stimulée, un ion dans un état excité émet un photon grâce à la stimulation que provoque l'arrivée d'un faisceau laser présentant des photons d'énergie $h\nu = E_2 - E_1$ (Figure I.9). Le photon stimulé est identique au photon incident, il prend les mêmes caractéristiques (longueur d'onde, phase, direction et trajectoire...) qu'un photon exciteur. L'émission stimulée agit donc comme une duplication de la lumière.

Pour obtenir l'émission stimulée d'atomes, la population N_2 du niveau d'énergie E_2 doit être supérieure à celle du niveau fondamental N_1 . Une excitation lumineuse est donc nécessaire pour atteindre un régime d'inversion de population entre E_1 et E_2 . On parle dans ce cas de « pompage optique » ou électrique.

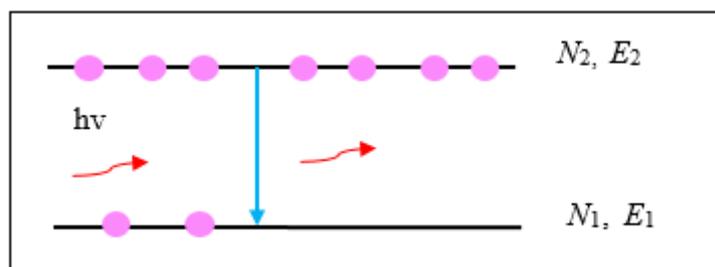


Figure I.9. Principe de l'émission stimulée

b) *Les transitions multiphoniques :*

L'ion se désexcite de façon non radiative, suivant la transition $E_2 \rightarrow E_1$ lorsqu'il fournit une partie de son énergie sous forme de vibrations à la matrice hôte en créant des phonons (*Figure I.10*). Cette énergie est absorbée par les vibrations des atomes présents dans le milieu.

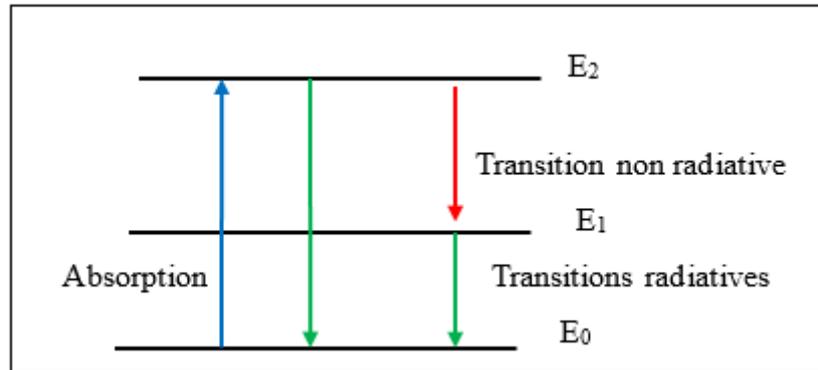


Figure I.10. Mécanismes d'excitation et de désexcitation électroniques dans les ions Terres rares.

III.1.4. Les transferts d'énergie

Les transferts d'énergie dans la matrice vitreuse varient en fonction du taux de dopage en ions de terres rares. En effet, plus la concentration en ions augmente plus la distance inter-ionique diminue, ce qui fait varier les mécanismes d'interaction entre les ions. En effet, ces mécanismes de transfert d'énergie me servent ensuite dans l'interprétation des résultats de luminescence des ions de terres rares seuls ($\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$) ou des ions de terres rares en présence de nanoparticules ($\text{Eu}^{3+}/\text{CdS}$).

Lors du processus de transfert d'énergie, un ion donneur (D) va transférer son énergie vers un ion accepteur (A). Ce transfert d'énergie peut s'effectuer selon plusieurs types d'interaction. Suivant que l'ion (A) se trouve initialement dans son état fondamental ou dans un état excité on distingue deux cas :

- L'ion accepteur se trouve initialement dans son état fondamental

Un ion donneur (D), situé dans son premier état excité (E_{D2}), libère une énergie qui permet à un deuxième ion (A), situé dans son état fondamental (E_{A1}), de passer vers l'état excité E_{A2} (*Figure I.11*).

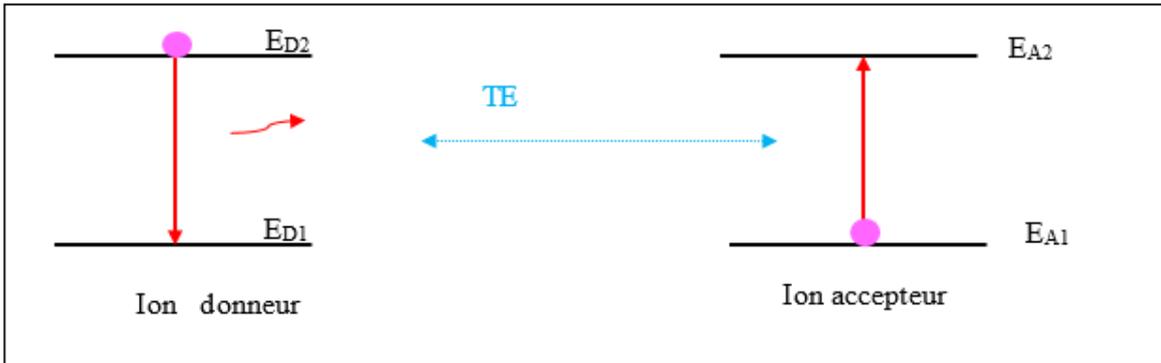


Figure I.11. Principe général d'un transfert d'énergie (TE).

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 E_{D1} compris entre E_{D2} (excité) et E_{D0} (fondamental) (Figure I.12) le transfert d'énergie est dit par relaxation croisée. On parlera aussi d'auto-extinction lorsque ce transfert a lieu entre deux ions de même nature.

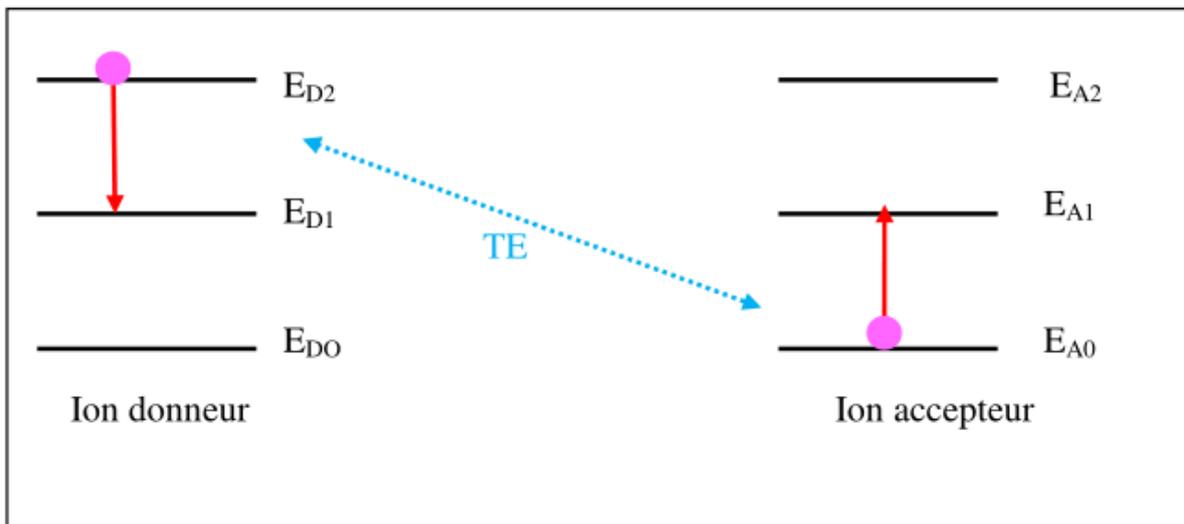


Figure I.12. Principe d'un transfert d'énergie (TE) par relaxation croisée.

- L'ion accepteur se trouve initialement dans un état excité

Ce type de transfert se fait

- entre deux ions se trouvant dans un état excité, il conduit à des émissions à partir d'un niveau d'énergie supérieur au niveau excité initialement. C'est le phénomène d'up-conversion par relaxation croisée (*Figure I.13*).

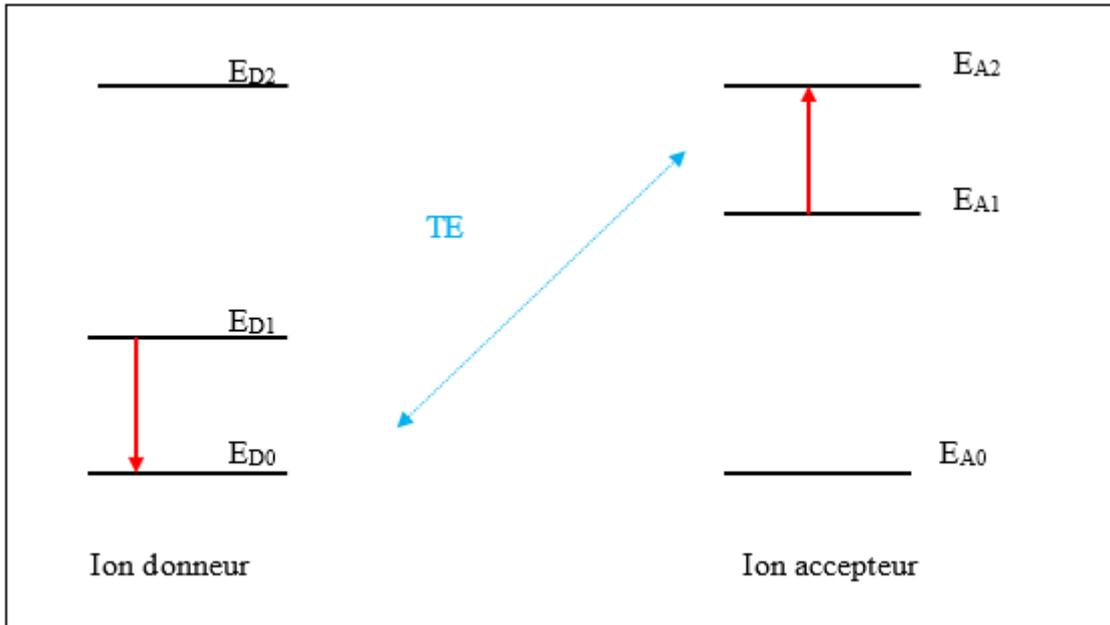


Figure I.13. Principe d'up-conversion par relaxation croisée.

- Par absorption de deux photons par un seul ion. Un premier photon sert à atteindre le premier état excité E_{D1} , puis un second photon fait passer l'ion de terres rares de l'état E_{D1} vers l'état E_{D2} avec une énergie double que celle de l'état E_{D1} menant ainsi à une émission avec une énergie plus grande que celle d'excitation. C'est le phénomène d'up-conversion par absorption dans l'état excité (*Figure I.14*).

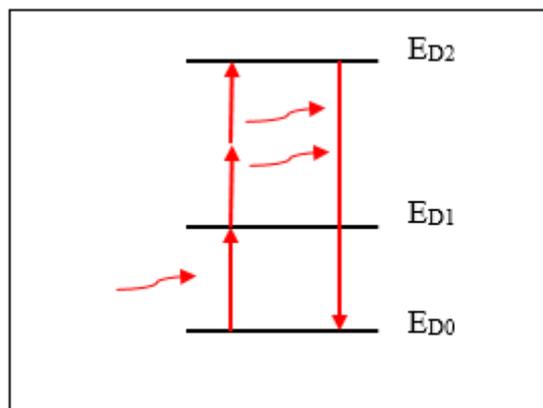


Figure I.14. Principe d'up-conversion par absorption dans l'état excité.

III.1.5. Durée de vie d'un niveau

L'absorption d'un photon par un ion terre rare fait passer ses électrons d'un état fondamental à un état excité. Les électrons, une fois excités, retournent à leur état fondamental, soit par transition radiative, soit par transition non-radiative.

La probabilité de transition W_T d'un niveau excité i est donnée par la somme des probabilités des transitions radiatives W_{ij}^R et non radiatives W_{ij}^{NR} , vers l'ensemble des niveaux j possibles. La durée de vie effective τ_i du niveau i est inversement proportionnelle à sa probabilité de transition :

$$W_T = \sum_j (W_{ij}^R + W_{ij}^{NR}) = \frac{1}{\tau_i} \quad (\text{Equation I.3})$$

Cette durée de vie régule la décroissance spontanée du nombre d'atomes présents dans l'état excité selon l'équation :

$$n(t) = n_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_i}} \quad (\text{Equation I.4})$$

L'intensité de luminescence est proportionnelle aux nombres d'atomes dans l'état excité. Il est donc possible de remonter à la valeur de la durée de vie. Toutefois, les transferts d'énergie entre ions ou la présence de différents sites peuvent rendre le déclin de l'intensité de luminescence en fonction du temps non exponentiel. Différentes méthodes sont alors utilisées pour évaluer la durée de vie, comme un ajustement avec plusieurs exponentielles, ou juste avec une seule pour les temps longs, ou encore en relevant le temps que l'intensité de luminescence met pour perdre un facteur e après excitation, ou enfin, en intégrant l'intensité pour retrouver la durée de vie moyenne par :

$$\tau_m = \int_0^{\infty} tI(t)dt / \int_0^{\infty} I(t)dt \quad (\text{Equation I.5})$$

III.1.6. L'europlum

Les matrices vitreuses dopées par des ions de terre rare présentent un double intérêt : soit l'ion luminescent est utilisé pour ses propriétés émettrices en vue d'applications dans les domaines de l'optique, pour la réalisation de lasers [10] [11] ou d'amplificateurs [12] [13][14] (c'est par exemple le cas de l'erbium [15]), soit il est utilisé comme sonde structurale pour analyser la

structure de la matrice, et c'est le cas de l'euporium[16] [17]. Outre qu'il soit plus sensible que les autres terres rares à l'influence du champ cristallin généré par l'environnement local, cet ion présente en plus l'avantage de posséder un niveau émetteur (5D_0) et un niveau fondamental (7F_0) non dégénérés. Ceci conduit à un spectre d'émission relativement simple à interpréter en termes de structure.

En effet, le splitting de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ est très sensible à la structure de l'environnement local. Dans le cadre de la théorie du champ cristallin, cette transition est essentiellement fonction de deux paramètres notés B_{20} et B_{22} . Ces deux paramètres sont directement liés au champ quadripolaire subi par le site luminescent. La forme de la raie spectrale associée à cette transition dipolaire magnétique dépend principalement de la position relative de ses 3 sous-niveaux Stark, dont les intensités de transition radiative sont quasi identiques et pratiquement indépendantes de l'environnement local. Les énergies des 3 sous-niveaux Stark du niveau 7F_1 sont en revanche liées à la structure locale à travers les paramètres de champ cristallin et peuvent s'exprimer ainsi :

$$E(\varepsilon_0) = E_0(^7F_1) + \frac{1}{5} B_{20} \quad (\text{Equation I.6})$$

$$E(\varepsilon_{\pm}) = E_0(^7F_1) - \frac{1}{10} B_{20} \pm \frac{\sqrt{6}}{10} B_{22} \quad (\text{Equation I.7})$$

Où $E_0(^7F_1)$ est l'énergie du barycentre du multiplet, ε_{\pm} et ε_0 sont les énergies Stark résultant de la levée de dégénérescence (*Figure I.15*).

Il est donc possible d'évaluer à partir du spectre de luminescence, les énergies Stark de ce multiplet, et d'en déduire les paramètres du champ cristallin B_{20} et B_{22} en utilisant les équations suivantes :

$$B_{22} = \frac{5}{\sqrt{6}} (E(\varepsilon_+) - E(\varepsilon_-)) \quad (\text{Equation I.8})$$

$$B_{20} = \frac{-5}{3} (E(\varepsilon_+) + E(\varepsilon_-) - 2E(\varepsilon_0)) \quad (\text{Equation I.9})$$

Le paramètre B_{20} est sensible à la distance des atomes entourant l'euporium. Le paramètre B_{22} , quant à lui, est sensible au niveau de symétrie du site luminescent. Plus B_{22} est grand, relativement à B_{20} , moins le milieu est symétrique.

Introduit par *Leavitt* [18] et *Auzel* [19] le paramètre S_k , invariant par rotation, prend en compte l'ensemble des paramètres de champ cristallin du même ordre k ; il représente globalement la force du champ cristallin à l'ordre k :

$$S_K = \left\{ \frac{1}{2k+1} \left[B_{k0}^2 + 2 \sum_{q>0}^k |B_{kq}|^2 \right] \right\}^{1/2} \quad (\text{Equation I.10})$$

Il est ainsi possible, grâce aux équations I.8 et I.9, d'évaluer ce paramètre à l'ordre deux :

$$S_2 = \sqrt{\frac{1}{5} (B_{20}^2 + 2B_{22}^2)} \quad (\text{Equation I.11})$$

L'évaluation de ce paramètre, permet une comparaison entre les sites occupés par les ions de terres rares, notamment en terme d'intensité du splitting Stark.

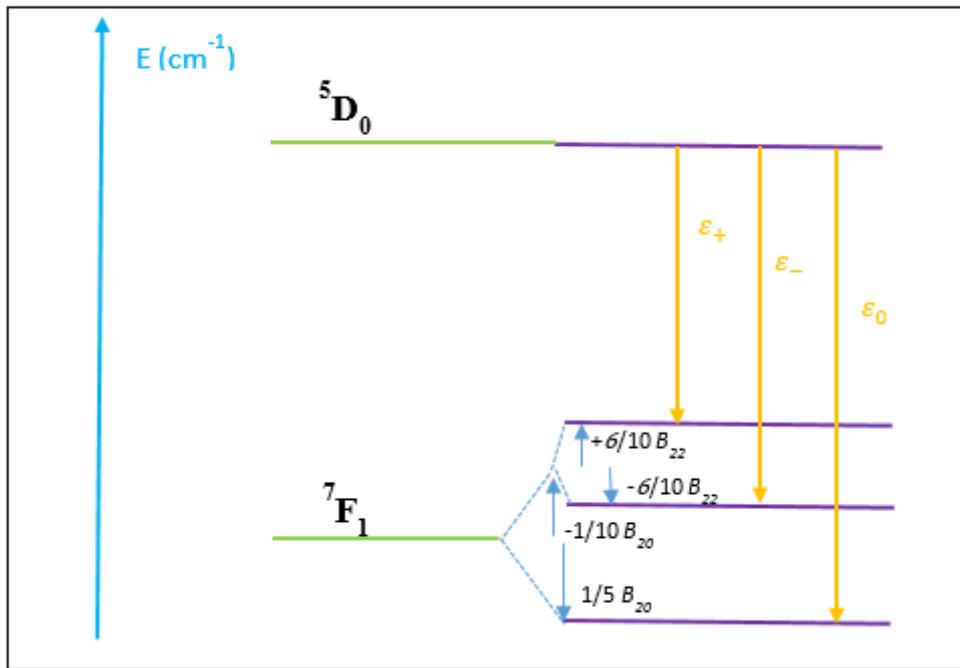


Figure I.15. Eclatement du niveau 7F_1 de l'ion Eu^{3+} sous l'effet du champ cristallin

III.2. Les nanocristaux de sulfure de cadmium (CdS)

L'incorporation des nanocristaux de semi-conducteurs dans des matrices vitreuses préparées par la méthode sol-gel permet à ces matériaux d'être de bons candidats pour plusieurs applications dans le domaine de l'optique comme les cellules photovoltaïques, les transistors et les dispositifs optoélectroniques [20][21][22]. Nous étudions au cours de notre travail l'influence des nanocristaux de CdS dans le verre de silice dopée en ions europium et codopées en phosphates préparé par la méthode sol-gel.

Le CdS massif est un semi-conducteur à gap direct : le maximum de la bande de valence (BV) et le minimum de la bande de conduction (BC) se situent à la même valeur $\vec{k} = \vec{0}$ du vecteur d'onde sur le diagramme $E(\vec{k})$ (figure I.16).

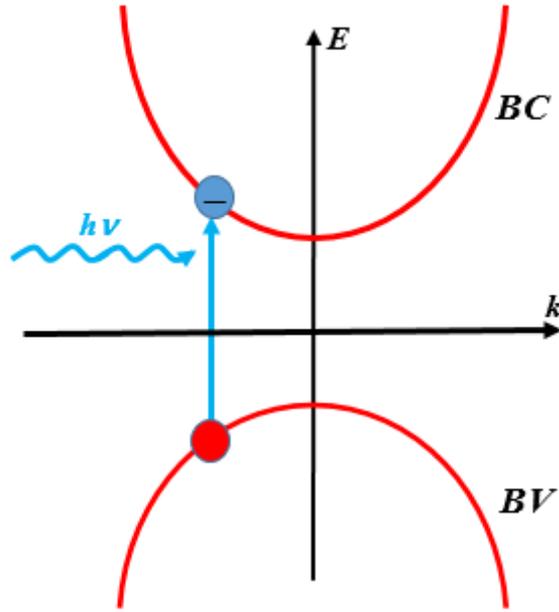


Figure I.16 : Structure de bande simplifiée et mécanisme de formation d'un exciton dans un semi-conducteur à gap direct.

L'absorption d'un photon d'énergie supérieure à celle du gap par le semi-conducteur massif permet de libérer un électron de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC). On obtient ainsi un trou dans BV et un électron dans BC. Ces deux porteurs de charges sont reliés entre eux par attraction coulombienne pour former une pseudo-particule appelée *exciton*. L'exciton ainsi formé est analogue à un hydrogénoïde dont l'énergie est inférieure à celle du gap de la quantité E_x qui représente l'énergie de liaison de l'électron et du trou et qui est donnée par la relation :

$$E_x = \frac{\mu e^4}{8\varepsilon^2 h^2} \quad (\text{Equation I.12})$$

Par ailleurs, le rayon de Bohr excitonique est donné par :

$$a_B = \frac{\varepsilon h^2}{\pi \mu e^2} \quad ; \quad \mu = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \quad (\text{Equation I.13})$$

où ε , μ , h et e sont respectivement la constante diélectrique du semi-conducteur massif, la masse réduite de l'exciton, la constante de Planck et la charge de l'électron.

III.2.1. Confinement quantique

On parle de confinement quantique lorsque les déplacements des électrons ou des trous d'un semi-conducteur sont limités dans une ou plusieurs dimensions. Selon que les porteurs de charges sont libres de se déplacer dans un volume macroscopique (3D), dans un plan (2D), suivant une direction (1D) ou confinés dans un volume nanométrique (0D), on observe des structures de bandes d'énergie différentes et les densités d'états par unité d'énergie $D(E)$ qui prennent les formes représentées sur la figure I.17.

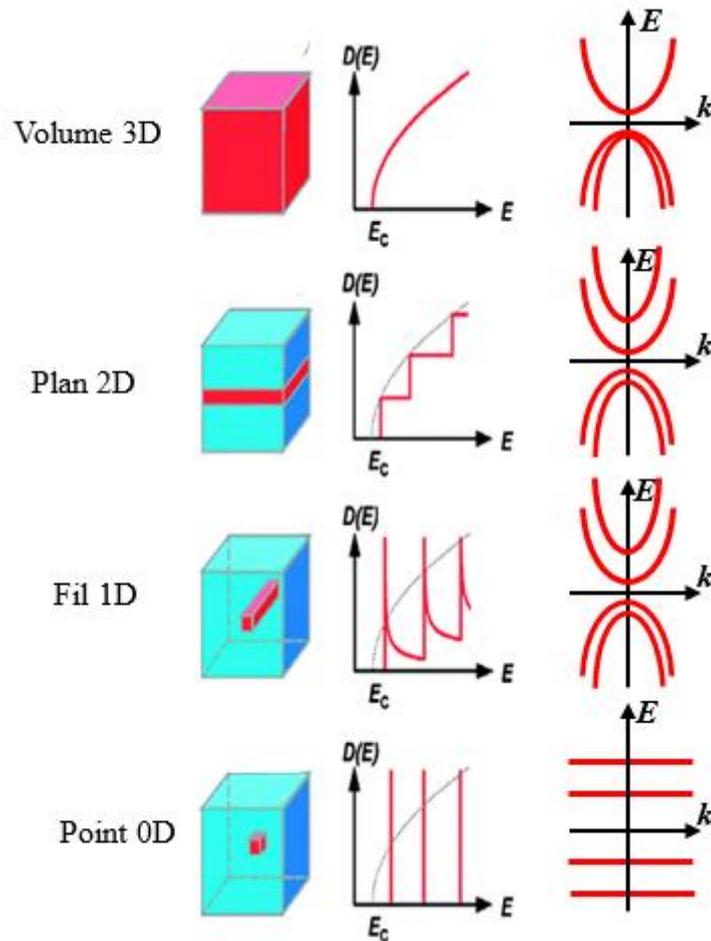


Figure I.17 : Effet de la réduction de la taille sur la densité d'états d'énergie $D(E)$ et la structure de bande du semi-conducteur.

Cette figure montre que plus qu'on réduit l'espace occupé par les porteurs de charge, plus la structure de bandes devient discrète et se rapproche de celle d'un atome et plus les effets de confinement quantique seront ressentis par ces porteurs. Comme résultats de ce confinement,

l'ensemble des propriétés physicochimiques des nanoparticules sont extrêmement différentes de celles du matériau massif correspondant. En particulier, le gap d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction est nettement supérieur à celui que présente le semi-conducteur massif et il est étroitement lié à la taille de la nanoparticule (*figure I.18*).

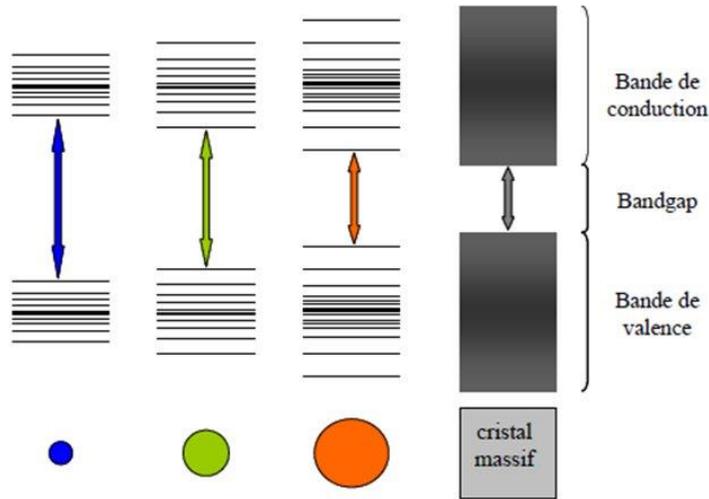


Figure I.18 : Variation du gap d'énergie en fonction de la taille de la nanoparticule.

Par ailleurs, l'énergie d'excitation de ces nanoparticules est d'autant plus grande que la taille est réduite. De même, les radiations lumineuses émises par ces boîtes quantiques dépendent aussi de leurs tailles, ce qui permet de balayer une grande partie du spectre électromagnétique en jouant sur la taille ou la composition de la nanoparticule (*figure I.19*).



Figure I.19 : Effet de la taille de la nanoparticule sur la couleur de la radiation émise par la nanoparticule.

L'exciton dans les nanoparticules et les régimes de confinement

Dans une nanoparticule semi-conductrice, l'énergie de l'exciton résulte de deux contributions :

- L'énergie de confinement qui varie comme l'inverse du rayon au carré des particules ($1/R^2$)
- L'énergie d'interaction coulombienne qui varie comme l'inverse de ce rayon ($1/R$).

La contribution de ces deux effets évolue de manière différente avec l'évolution du rayon des nanoparticules par rapport au rayon de Bohr. On distingue ainsi trois régimes de confinement : fort, faible et intermédiaire (*figure I.20*).

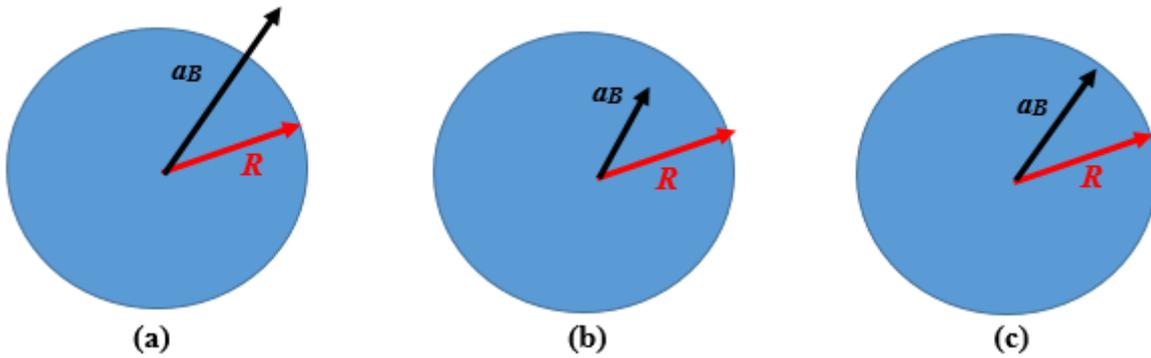


Figure I.20 : Régimes de confinement : (a) fort, (b) faible, (c) intermédiaire.

Régime de confinement fort :

Ce régime est observé lorsque le rayon R de la nanoparticule devient inférieur au rayon de Bohr de l'exciton. Dans ce cas, le terme de confinement l'emporte sur celui de l'interaction coulombienne. Dans la théorie de la masse effective, Brus a établi une expression reliant l'énergie de gap $E_g(R)$ de la nanoparticule en fonction de son rayon R [23] :

$$E_g(R) = E_g(\infty) + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{1.786e^2}{\epsilon R} - 0.248E_{Ry} \quad (\text{Equation I.14})$$

Dans cette équation, $E_g(\infty)$ représente l'énergie du gap du semi-conducteur massif, et E_{Ry} est l'énergie de Rydberg définie par :

$$E_{Ry} = \frac{2\mu e^4 \pi^2}{\hbar^2 \epsilon^2} \quad (\text{Equation I.15})$$

Régime de confinement faible :

Ceci se produit lorsque la taille de la nanoparticule est plus importante que le rayon de Bohr de l'exciton. Dans ce cas, l'interaction coulombienne devient plus importante que l'effet du confinement. Pour obtenir l'énergie du gap de la nanoparticule, on néglige dans l'équation I.14 les deux derniers termes correspondants aux énergies d'interaction électrostatique et de corrélation. On obtient ainsi :

$$E_g(R) = E_g(\infty) + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) \quad (\text{Equation I.16})$$

Régime de confinement intermédiaire :

La transition entre le régime de fort confinement et le régime de faible confinement correspond à un équilibre entre les deux effets (l'énergie de confinement est comparable à l'énergie de Coulomb). Cette transition se manifeste quand la taille de la boîte est de l'ordre du rayon de Bohr. Il s'établit alors un régime de confinement intermédiaire. Dans ce cas, l'énergie de gap de la nanoparticule est donnée par :

$$E_g(R) = E_g(\infty) + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{1.786e^2}{\epsilon R} \quad (\text{Equation I.17})$$

IV. Conclusion

Dans cette partie bibliographique nous avons présenté les systèmes vitreux, essentiellement la silice vitreuse et l'effet de l'incorporation de phosphate et/ou d'aluminium sur la structure et la luminescence de la matrice de silice. Nous avons aussi appréhendé les aspects théoriques relatifs à l'insertion des ions de terres rares et des nanocristaux de CdS en tant que centres luminescents dans le verre.

Nous avons plus particulièrement montré que le choix d'un verre de silice codopé en phosphate est motivé par plusieurs raisons :

- L'oxyde de phosphore (P_2O_5) est un bon candidat pour la dispersion des ions luminescents et l'augmentation du taux de dopage de ces ions actifs dans une matrice à base de silice.
- Le système vitreux de silicophosphate ($SiO_2-P_2O_5$) est facile à obtenir par voie sol-gel.
- Il s'agit également d'un système simple destiné à nous servir pour l'étude des matériaux optiquement actif.

V. Références

- [1] J. S. Wang, E. M. Vogel, and E. Snitzer, "Tellurite glass: a new candidate for fiber devices," *Opt. Mater.*, vol. 3, no. 3, pp. 187–203, Aug. 1994.
- [2] S. Shen, A. Jha, E. Zhang, and S. J. Wilson, "Compositional effects and spectroscopy of rare earths (Er^{3+} , Tm^{3+} , and Nd^{3+}) in tellurite glasses," *Comptes Rendus Chim.*, vol. 5, no. 12, pp. 921–938, Dec. 2002.
- [3] K. Seneschal *et al.*, "Properties and structure of high erbium doped phosphate glass for short optical fibers amplifiers," *Mater. Res. Bull.*, vol. 40, no. 9, pp. 1433–1442, Sep. 2005.
- [4] Y. Zhang and A. Navrotsky, "Thermochemistry of rare-earth aluminate and aluminosilicate glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 341, no. 1–3, pp. 141–151, Aug. 2004.
- [5] J. Johnson, R. Weber, and M. Grimsditch, "Thermal and mechanical properties of rare earth aluminate and low-silica aluminosilicate optical glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 351, no. 8–9, pp. 650–655, Apr. 2005.
- [6] T. Murata, Y. Moriyama, and K. Morinaga, "Relationship between the local structure and spontaneous emission probability of Er^{3+} in silicate, borate, and phosphate glasses," *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 1, no. 3, pp. 139–145, Sep. 2000.
- [7] S. Jiang *et al.*, " Er^{3+} -doped phosphate glasses for fiber amplifiers with high gain per unit length," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 263–264, pp. 364–368, Mar. 2000.
- [8] F. Funabiki, T. Kamiya, and H. Hosono, "Doping effects in amorphous oxides," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, vol. 120, no. 1408, p. 616–A–616–A, 2012.
- [9] T. I. Suratwala, R. A. Steele, G. D. Wilke, J. H. Campbell, and K. Takeuchi, "Effects of OH content, water vapor pressure, and temperature on sub-critical crack growth in phosphate glass," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 263–264, pp. 213–227, Mar. 2000.
- [10] J. T. Kringlebotn, J.-L. Archambault, L. Reekie, and D. N. Payne, " $\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$ -codoped fiber distributed-feedback laser," *Opt. Lett.*, vol. 19, no. 24, p. 2101, Dec. 1994.
- [11] M. J. Dejneka *et al.*, " $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ Glasses for High-Power, Yb^{3+} -Doped, 980-nm Fiber Lasers," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 85, no. 5, pp. 1100–1106, Dec. 2004.
- [12] M. M. Bubnov *et al.*, "Fabrication and optical properties of fibers with an $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ glass core," *Inorg. Mater.*, vol. 45, no. 4, pp. 444–449, Apr. 2009.
- [13] P. Joshi, S. Shen, and A. Jha, " Er^{3+} -doped boro-tellurite glass for optical amplification in the 1530–1580 nm," *J. Appl. Phys.*, vol. 103, no. 8, p. 083543, 2008.
- [14] Y. Ohishi, A. Mori, M. Yamada, H. Ono, Y. Nishida, and K. Oikawa, "Gain characteristics of tellurite-based erbium-doped fiber amplifiers for 15- μm broadband amplification," *Opt. Lett.*, vol. 23, no. 4, p. 274, Feb. 1998.
- [15] J. D. B. Bradley and M. Pollnau, "Erbium-doped integrated waveguide amplifiers and lasers," *Laser Photonics Rev.*, vol. 5, no. 3, pp. 368–403, May 2011.
- [16] M. J. Lochhead and K. L. Bray, "Spectroscopic characterization of doped sol-gel silica gels and glasses: evidence of inner-sphere complexation of europium(III)," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 170, no. 2, pp. 143–154, Jun. 1994.
- [17] G. Cormier, J. A. Capobianco, and A. Monteil, "Molecular dynamics simulation of the trivalent europium ion doped in silica and sodium disilicate glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 152, no. 2–3, pp. 225–236, Feb. 1993.
- [18] R. P. Leavitt, "On the role of certain rotational invariants in crystal-field theory," *J. Chem. Phys.*, vol. 77, no. 4, p. 1661, 1982.
- [19] F. Auzel and O. L. Malta, "A scalar crystal field strength parameter for rare-earth ions : meaning and usefulness," *J. Phys.*, vol. 44, no. 2, pp. 201–206, 1983.

- [20] K. Ravichandran and P. Philominathan, "Investigations on microstructural and optical properties of CdS films fabricated by a low-cost, simplified spray technique using perfume atomizer for solar cell applications," *Sol. Energy*, vol. 82, no. 11, pp. 1062–1066, Nov. 2008.
- [21] R. A. Ganeev *et al.*, "Nonlinear optical characteristics of CdS and ZnS nanoparticles implanted into zirconium oxide thin films," *Opt. Spectrosc.*, vol. 97, no. 4, pp. 580–587, Oct. 2004.
- [22] Y. Yang, J. Shi, S. Dai, X. Zhao, and X. Wang, "High third-order non-resonant optical non-linearities of surface modified CdS quantum dots embedded in BaTiO₃ thin film," *Thin Solid Films*, vol. 437, no. 1–2, pp. 217–222, Aug. 2003.
- [23] L. E. Brus, "Electron–electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state," *J. Chem. Phys.*, vol. 80, no. 9, p. 4403, 1984.

Chapitre II

Techniques expérimentales et méthodes de caractérisation et de simulation

Chapitre II

Techniques expérimentales et Méthodes de modélisation et de simulation

I. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter les différentes techniques de caractérisations optiques et structurales des matrices vitreuses étudiées. Ceci sera accompagné d'une description des appareils ainsi qu'un aperçu sur les concepts théoriques qui sous-tendent leurs fonctionnements.

II. Le procédé sol gel

Comme nous avons déjà vu au paragraphe II.1 du chapitre I la température de fusion de la silice est très élevée (1710°C), ce qui rend sa fabrication par des techniques classiques de fusion difficile et coûteuse. Pour cela nous avons choisi la méthode sol gel pour préparer les échantillons étudiés au cours de notre travail. En effet, le procédé sol-gel permet d'obtenir des verres à des températures inférieures à celles des méthodes conventionnelles. Par ailleurs, le sol - gel permet d'obtenir des matériaux de grande pureté et homogénéité à l'échelle moléculaire pour des compositions variées. De plus, cette voie liquide d'élaboration autorise également une mise en forme très diversifiée. À partir d'une même solution et en fonction du mode de séchage du gel, le matériau final prend des formes très différentes : matériaux massifs (monolithes de verres ou de céramiques), poudres, aérogels (séchage supercritique), fibres, composites, gels poreux ou membranes, et, bien entendu, films ou couches minces. *La figure II.1* représente les différentes étapes suivies lors de la préparation d'un verre par la méthode sol-gel.

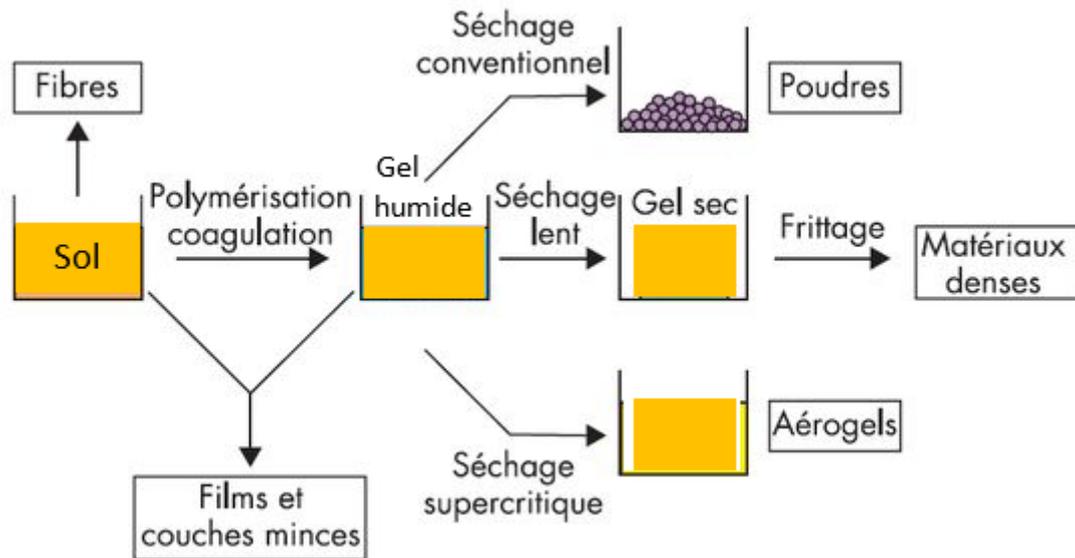


Figure II.1. Principe du processus sol-gel.

Le procédé Sol-Gel, comme l'indique son nom, implique le passage de l'état d'un sol vers l'état d'un gel. Le sol est une suspension colloïdale de particules dans un liquide et le gel est une chaîne polymérique pouvant atteindre des dimensions macroscopiques.

II.1. Principe Physico-chimique

La solution de départ est constituée en général par :

- Un précurseur
- Un solvant (en général un alcool)
- Un catalyseur (acide ou basique)
- De l'eau.

La nature du matériau souhaité impose le précurseur, celui-ci étant le composé central de la solution. Le choix du catalyseur et du solvant est alors dicté par les propriétés chimiques du précurseur.

En effet les précurseurs les plus souvent utilisés dans le procédé Sol-Gel sont les alcoxydes métalliques de formule générale $M(OR)_n$ où M désigne un métal de valence n et R une chaîne alkyle de type $(-C_nH_{2n+1})$.

II.2. Mécanismes réactionnels

Le procédé sol gel repose sur deux réactions : l'hydrolyse et la condensation.

II.2.1. L'hydrolyse

L'hydrolyse est une réaction qui permet de remplacer chaque groupement alcoxyde (OR) de la molécule par un groupement hydroxyle (OH) en libérant un alcool (*figure II.2*).

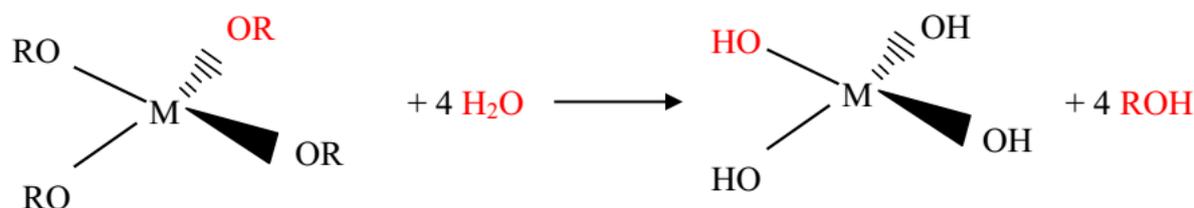


Figure II.2. L'hydrolyse.

II.2.2. La condensation

La réaction de condensation implique la formation des liaisons (M-O-M), qui constituent l'unité élémentaire de base du polymère inorganique, avec une libération d'eau ou d'alcool. En effet l'expulsion d'une molécule d'eau est une conséquence de la réaction entre deux groupements hydroxyles (OH), alors que la libération d'un alcool aura lieu à la fin d'une réaction entre un groupement alcoxyde (OR) et un groupement hydroxyle (OH) (*Figure II.3*).

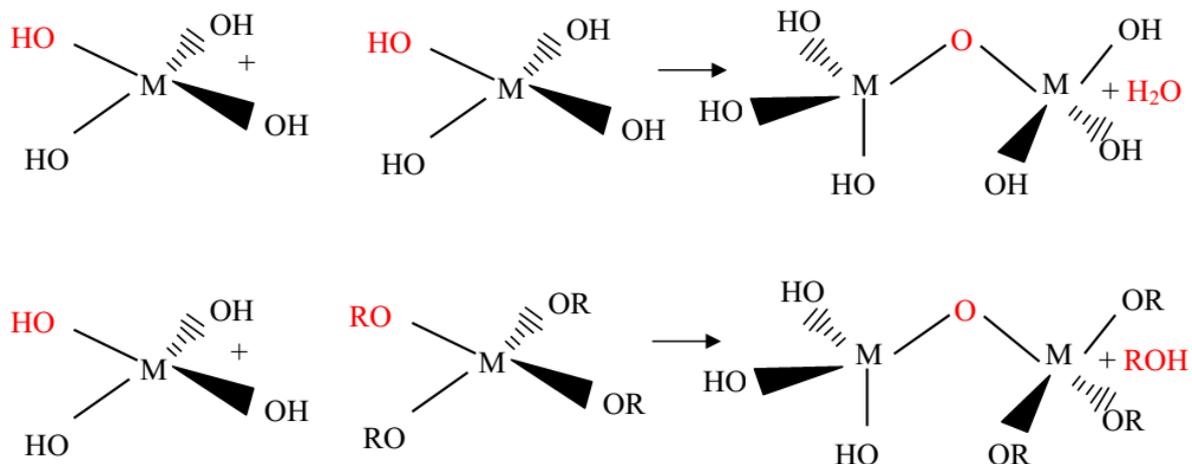


Figure II.3. La condensation.

Lorsque ces deux réactions sont achevées, on obtient un gel. La transformation de la solution en un amas polymérique solide est alors généralement appelée la transition Sol-Gel.

II.3. Transition Sol-Gel

La transition Sol-Gel correspond au passage de l'état liquide (le sol) à l'état infiniment visqueux (le gel). Sous l'effet des réactions d'hydrolyse et de condensation, les monomères s'agrègent par création de liaisons (M-O-M) pour former des particules puis des amas de particules et enfin des agrégats (*Figure II.3*). Avec la poursuite de ces réactions, ces entités se lient en des chaînes ramifiées pour aboutir à un macro-agrégat.

Cette évolution structurale, s'accompagne de modifications du comportement de la solution. En effet, sa viscosité augmente lentement et tend brusquement vers l'infini (*Figure II.4*) : le sol ne s'écoule plus si on renverse le récipient qui le contient. C'est à ce moment précis que l'on considère le gel comme formé. Cet instant caractérise le temps de gélification (noté T_g).

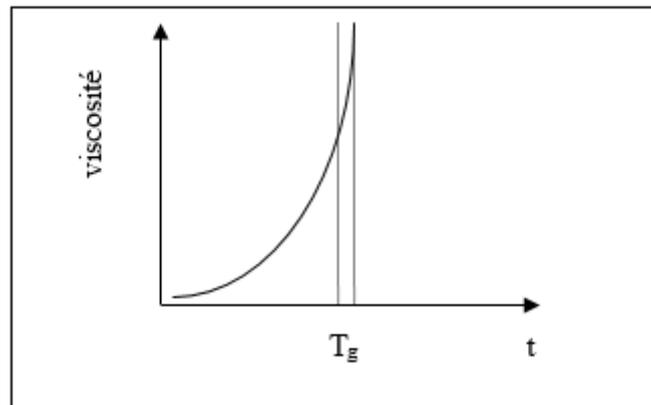


Figure II.4. Schématisation de l'évolution de la viscosité d'un gel de silice en fonction du temps au cours de la transition Sol-Gel (T_g).

Au temps t_g la structure ainsi formée contient encore des masses liquides emprisonnées. Leurs éliminations se fait par évaporation.

Comme toutes réactions chimiques, la transition Sol-Gel est sensible à son environnement, à travers par exemple la température ou l'humidité, qui peut ainsi suivant sa nature, modifier la cinétique des réactions mises en jeux.

II.4. Paramètres influençant la cinétique des réactions

Les caractéristiques du gel obtenu après hydrolyse et condensation dépendent de plusieurs paramètres dont il faudra tenir compte lors du choix d'un processus d'élaboration :

II.4.1. 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. Evidemment, plus elle est élevée, plus les réactions sont rapides.

II.4.2. Le choix de l'alcoxyde et de sa concentration

Ce choix se fait en fonction de la réactivité de l'alcoxyde, et du type d'échantillon que l'on veut élaborer. Quant à la concentration du sol en précurseur, elle influence significativement les mécanismes réactionnels gérant le processus Sol-Gel et notamment les réactions de

condensation. Celles-ci sont favorisées par l'augmentation de la concentration en précurseur. En effet, en réduisant l'espace entre les groupements réactifs (hydroxyle et éthoxy), leur probabilité de rencontre et donc de réaction augmente. Le temps de gélification s'en voit ainsi réduit.

II.4.3. La concentration en eau

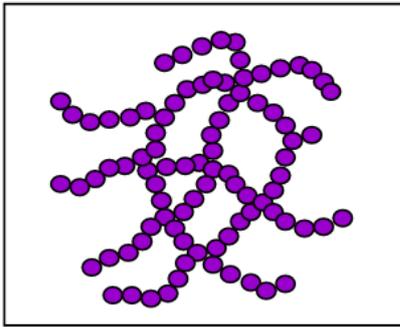
Le rapport r entre la concentration en eau et en silicium dans le sol ($r = [\text{H}_2\text{O}] / [\text{Si}]$) influe significativement sur la structure du gel. L'augmentation de ce rapport favorise une hydrolyse plus complète des monomères $\text{Si}-(\text{OR})_4$, et donc une structure de gels plus colloïdale. Ce rapport agit également sur les réactions de condensation en favorisant une condensation d'alcool pour un rapport $r < 2$ et celle d'eau pour un rapport $r > 2$. En agissant sur les réactions d'hydrolyse et de condensation, ce rapport influe évidemment sur le temps de gélification associé.

II.4.4. Le solvant

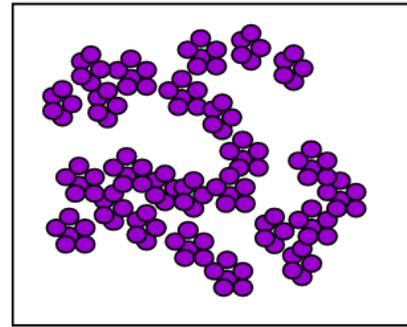
A cause de la non-miscibilité de l'eau et des alkoxy-silanes, le solvant est utilisé comme milieu réactionnel permettant de solubiliser les espèces réactives. Généralement, pour solvater les silicates tétrafonctionnels, les solvants polaires tels que les alcools sont utilisés. Il est alors préférable d'utiliser l'alcool correspondant au ligand $-\text{OR}$ de l'alcoxyde afin d'éviter d'éventuelles réactions entre les différents composants susceptibles de modifier les cinétiques des réactions. Le sol de départ est donc généralement une solution alcoolique.

II.4.5. Le pH du sol (choix du catalyseur)

Etant donné les mécanismes mis en jeu lors de la gélification, il semble évident que le pH va jouer un rôle important dans l'évolution des réactions. 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 par OH^- (hydrolyse), tandis que l'anion OH^- , attiré par le métal M électro-négatif, favorise la formation de liaison $\text{M}-\text{O}-\text{M}$ (condensation). En résumé, on peut dire qu'un milieu acide favorise l'hydrolyse, alors qu'un milieu basique accélère la condensation (*Figure II.5*).



Catalyse acide



Catalyse basique

Figure II.5. Les différents assemblages possibles des amas polymériques.

Une catalyse acide, favorisant l'hydrolyse, conduit à la formation d'amas longitudinaux ; au contraire, une augmentation de la condensation générée par une catalyse basique, mène à des amas caractérisés par une forme sphérique.

La catalyse agit donc directement sur la forme du matériau élaboré. Ce facteur interviendra également de façon importante sur la porosité du matériau final, ce qui conditionnera partiellement les propriétés physiques.

II.5. Vieillessement :

La réaction qui entraîne la gélification ne s'arrête pas au point de gel ; elle se poursuit. L'ensemble de ce processus d'évolution du gel au cours du temps est appelé vieillissement.

Le vieillissement du gel se traduit par des modifications physico-chimiques qui ont lieu après la gélification. Trois processus peuvent se produire :

- la polymérisation (étape de renforcement du réseau grâce à de nouvelles liaisons)
- le mûrissement (processus de dissolution et de reprecipitation)
- la transformation de phase ou synérèse (contraction du réseau solide et expulsion du liquide interstitiel)

Lorsque le gel vieillit, le phénomène de réticulation conduit au rétrécissement du matériau avec expulsion du solvant : on parle alors de « synérèse ». Indépendamment de la synérèse, il est possible de sécher le gel, soit en conditions atmosphériques, soit en conditions supercritiques. Dans les deux cas, on obtient un réseau plus ou moins dense sans solvant.

II.6. Séchage

Lorsque l'élaboration de la solution est complète, il est possible de préparer le matériau souhaité sous différentes formes, qu'elles soient massives, en couches minces ou en poudre. Les xérogels et les aérogels ne sont que deux exemples de gels que l'on peut élaborer en monolithes massifs. Il est à noter que l'élaboration de matériau sous cette dernière forme est très délicate, le séchage s'accompagne d'une contraction, or cette contraction doit se produire de façon très homogène dans le matériau et très lentement. Dans le cas contraire, des craquelures apparaissent et le matériau peut se rompre en de nombreux fragments.

II.6.1. Séchage évaporatif

Le xérogel est obtenu lorsque le sol subit un séchage à pression atmosphérique et à température ambiante ou légèrement supérieure (séchage évaporatif). Le produit ainsi préparé, présente une texture poreuse. Cette méthode a la caractéristique principale de générer un possible effondrement de la texture lors de l'évaporation des solvants.

II.6.2. Séchage supercritique

Pour remédier au problème de contraction du matériau lors du séchage à température ambiante et à pression atmosphérique, cette méthode oblige à travailler avec des températures et des pressions élevées. L'aérogel fabriqué par cette méthode est caractérisé par une très grande porosité pouvant atteindre 90% d'où une densité très faible. De plus la structure du réseau du gel est conservée.

II.7. Traitement thermique

Le traitement thermique est la dernière étape dans le processus sol-gel. Selon le matériau qu'on souhaite avoir (monolithe, poudre, couche mince), un traitement thermique convenable doit être effectué.

Au cours de notre travail nous avons effectué le même traitement thermique pour les différents matériaux dopés. Le schéma de *la figure II.6* explique les différentes phases du traitement thermique imposé à nos échantillons.

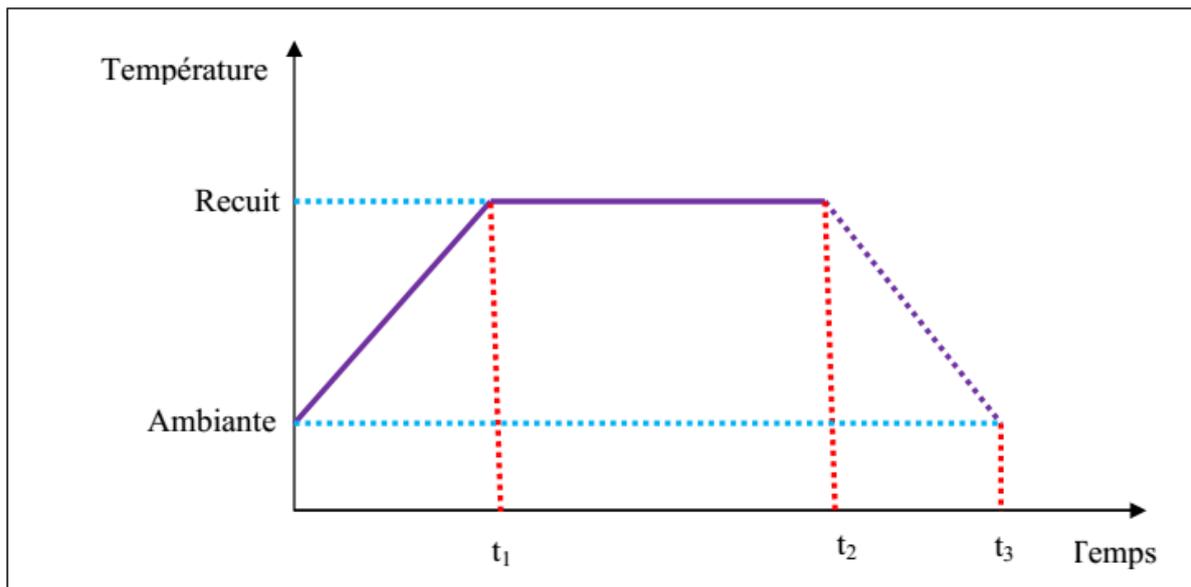


Figure II.6. Principe du traitement thermique

Notons que t_1 est le temps nécessaire pour la montée de la température de l'ambiante jusqu'à la température du recuit choisie. $(t_2 - t_1)$ représente le temps de recuit de l'échantillon une fois porté à la température voulue (dans nos études, ce temps de recuit est d'une heure quel que soit la température de recuit utilisée : 150°C, 200°C, ... 900°C) et $(t_3 - t_2)$ représente le temps nécessaire au retour à la température ambiante.

III. Techniques expérimentales

Pour la caractérisation structurale et optique de nos échantillons, nous avons utilisé plusieurs techniques telles que l'absorption optique UV-visible, la photoluminescence (PL), photoluminescence résolue en temps (PLRT ou déclin de luminescence), la spectroscopie d'affinement des raies de luminescence ou en anglais Fluorescence Line Narrowing (FLN) et l'absorption infra-rouge (FTIR).

III.1. Spectroscopie d'absorption UV-visible

L'absorption optique repose sur l'interaction des radiations lumineuses avec la matière. Pour un verre dopé, l'étude de l'absorption optique met en évidence les transitions électroniques d'absorption dans le domaine de transparence du matériau.

III.1.1. Principe

Au cours d'une expérience d'absorption, on mesure les variations de l'intensité transmise en fonction de la longueur d'onde. L'intensité lumineuse absorbée dépend du coefficient

d'absorption et de l'épaisseur du matériau traversé. Selon la loi de Beer-Lambert, l'intensité transmise est donné par :

$$\frac{dI}{I} = -\alpha_{abs} dl \rightarrow I(\lambda) = I_0 \exp[-\alpha_{abs} l] \quad (\text{Equation II.1})$$

où

- I : l'intensité transmise
- I_0 : l'intensité incidente
- α_{abs} : le coefficient d'absorption
- l : l'épaisseur de l'échantillon



Figure II.7 : Absorption de la lumière par un matériau.

Les spectres d'absorption sont souvent enregistrés en densité optique ($DO(\lambda)$) en fonction de la longueur d'onde λ .

$$DO(\lambda) = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (\text{Equation II.2})$$

Le coefficient d'absorption, s'exprimant en cm^{-1} , est alors donné par :

$$\alpha_{abs}(\lambda) = \frac{\text{Ln } 10}{l} DO(\lambda) \quad (\text{Equation II.3})$$

En remplaçant dans la loi de Beer-Lambert, on obtient la relation :

$$I(\lambda) = I_0 10^{-DO(\lambda)} \quad (\text{Equation II.4})$$

III.1.2. Dispositif expérimental

Les mesures d'absorption optique sont réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre à réseau Shimadzu UV-3101PC. Ce dernier peut couvrir une gamme spectrale étendue du proche ultraviolet à l'infrarouge, correspondant à des longueurs d'onde comprise entre 200 nm et 1700 nm. La lumière émise est dispersée par un réseau puis envoyée sur une fente qui permet de sélectionner une longueur d'onde donnée.

III.2. Spectroscopie de photoluminescence

Un matériau excité par un rayonnement optique peut émettre une radiation lumineuse (photons). C'est le phénomène de la photoluminescence. Cette technique est largement utilisée pour étudier les propriétés optiques des matériaux cristallins et vitreux contenant des centres luminescents. Les ions luminescents présents dans l'échantillon sont portés dans un état excité en absorbant les photons d'une longueur d'onde donnée. Ils se désexcitent ensuite de façon radiative et/ou non radiative. La désexcitation radiative correspond à la luminescence.

III.2.1. Principe

Selon l'information qu'on souhaite obtenir, on distingue plusieurs variantes de la photoluminescence. Parmi ces variantes on peut citer la photoluminescence stationnaire (PL), la photoluminescence résolue dans le temps (PLRT) et l'excitation de la photoluminescence (PLE). Seulement les mesures PL et PLRT ont été faites au cours de ce travail.

III.2.2. Photoluminescence stationnaire (PL)

Il s'agit d'une représentation, en fonction de la longueur d'onde d'émission λ_{em} , de l'intensité lumineuse émise par l'échantillon pour une longueur d'onde d'excitation λ_{ex} donnée.

III.2.3. Photoluminescence résolue en temps (PLRT)

Le principe de la photoluminescence résolue dans le temps est d'étudier la variation de l'intensité de luminescence en fonction du temps, c'est donc une étude cinétique, pour une transition donnée, permettant d'étudier les processus de relaxation, tels que les courbes de déclin de luminescence.

III.2.4. Excitation de la photoluminescence (PLE)

Il s'agit de mesurer, en fonction de la longueur d'onde d'excitation λ_{ex} du photon, l'intensité lumineuse émise par l'échantillon pour une longueur d'onde d'émission λ_{em} donnée.

III.2.5. Dispositif expérimental

Le schéma de principe d'un montage conventionnel de photoluminescence est représenté sur la figure II.8.

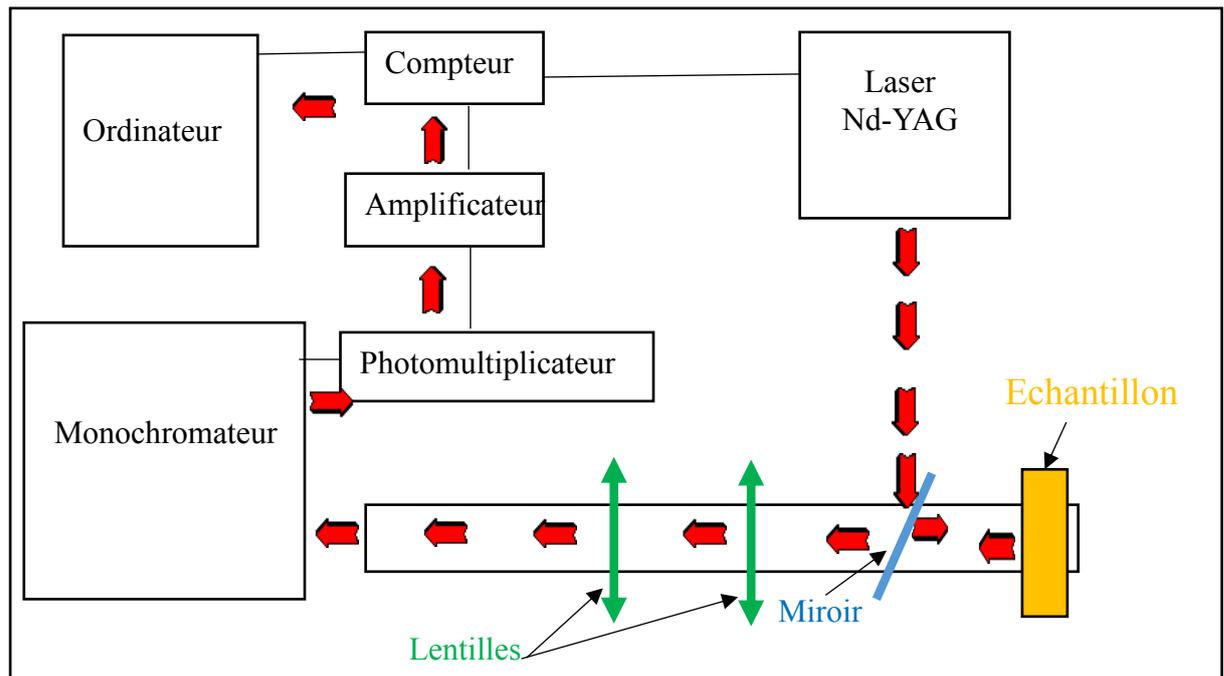


Figure II.8. Dispositif expérimental de la photoluminescence.

Ce montage comporte essentiellement les éléments suivants :

- un laser Nd-YAG pour la photo-excitation
- des lentilles et un miroir pour collecter et diriger le faisceau laser.
- un photomultiplicateur pour transformer le signal lumineux en un signal électrique.
- Un monochromateur pour disperser un signal monochromatique.
- Un amplificateur pour amplifier le signal électrique.
- Un cryostat pour l'étude à basses températures.
- Un ordinateur pour acquérir et afficher les résultats.

Ainsi les principales étapes effectuées lors d'une expérience de photoluminescence peuvent être résumés en trois grandes parties :

- Excitation de l'échantillon.
- Analyse et détection de la lumière émise.
- Acquisition et traitement des données.

III.3. Spectroscopie FLN

III.3.1. Principe

Les excitations sélectives par la spectroscopie FLN consistent à exciter, à basse température (77K), dans la bande d'absorption du matériau un nombre d'ions qui se trouve en résonance avec la longueur d'onde du laser. On utilise la technique d'affinement des raies de luminescence pour montrer l'existence dans un matériau, de différents environnements contenant des ions luminescents [1][2][3]. En effet les variations qui existent entre les environnements locaux des ions luminescents sont à l'origine des élargissements inhomogènes des bandes d'émission et d'absorption [4]. Les distributions des sites occupés par la terre rare sont donc analysées à travers ces élargissements inhomogènes.

Les premières analyses par la technique FLN ont été faites par Brecher et Riseberg sur le verre de type $\text{SiO}_2\text{-BaONa}_2\text{O-ZnO}$ [5] avec les ions europium. Cette technique s'est ensuite étendue à l'étude d'autres ions luminescents tels que le néodyme Nd^{3+} [6] [7] et le chrome Cr^{3+} [8]. Plus récemment, des études FLN ont permis de suivre l'évolution de l'environnement de Eu^{3+} dans les verres utilisés pour le stockage de déchets nucléaires [9].

III.3.2. Montage

Le montage expérimental, utilisé pour la sélection des sites, est exactement le même que celui utilisé pour les mesures de luminescence. Il n'y a que le laser qui change. Dans ce montage l'excitation se fait par le laser accordable à colorant de type "SL4000 Dye" pompé par le laser Nd-YAG. Pour l'europium, le colorant est un mélange de rhodamine 610 chlorure (B) et 590 chlorure (6G) ajusté empiriquement afin d'obtenir une émission laser accordable entre 570 et 580 nm. Toutes les mesures FLN ont été effectuées à 77 K en refroidissant l'échantillon dans un cryostat à azote liquide afin de diminuer l'élargissement homogène des raies. La luminescence est ensuite collectée par les dispositifs de traitement électronique : Le photomultiplicateur et l'ordinateur.

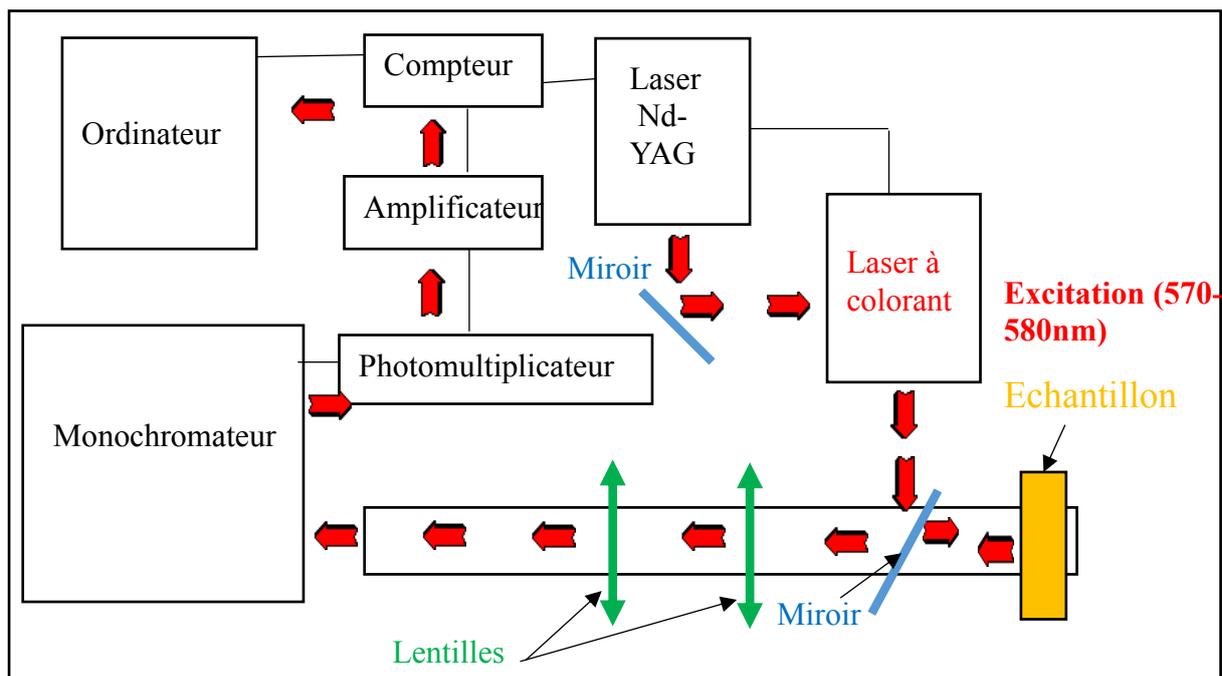


Figure II.9. Dispositif expérimental de la spectroscopie FLN.

III.4. Spectroscopie infra-rouge (FTIR)

La spectroscopie infrarouge est l'un des outils spectroscopiques les plus utilisés pour la caractérisation des liaisons moléculaires. En effet, la position des bandes d'absorption est directement liée à la force de liaison entre les noyaux atomiques. Et comme la plupart des fréquences de vibration moléculaires correspondent au domaine infrarouge du rayonnement électromagnétique, il y aura absorption de l'onde incidente à chaque fois que la fréquence de l'onde incidente sera égale à l'une des fréquences de la molécule. En plus de sa rapidité d'exécution, cette méthode de caractérisation est relativement sensible et non destructrice. En effet, l'analyse des bandes d'absorption permettra de remonter aux groupements structuraux existants dans la matrice vitreuse et d'obtenir des informations précises sur l'organisation structurale du matériau.

Dans notre cas les analyses sont effectuées sur des pastilles préparées par dispersion de l'échantillon réduit en poudre solide dans le bromure de potassium.

III.5. Diffraction des Rayons X

La diffraction de rayon X à haute résolution est une technique pour l'étude des matériaux cristallisés. Elle permet donc la détermination de plusieurs paramètres physiques renseignant sur la qualité du matériau caractérisé et sa structure cristalline.

III.5.1. Principe

La diffraction de rayon X à haute résolution consiste à appliquer un rayonnement monochromatique $K\alpha_1$ déjà triée par passage de la lumière source à travers un monochromateur sur l'échantillon. Quand le rayonnement pénètre dans le cristal, il y a absorption d'une partie de l'énergie et excitation des atomes avec émissions de radiations dans toutes les directions. Les radiations émises par des plans atomiques (hkl) et qui sont en phases vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté. Les rayons sont diffractés dans une direction donnée par chacune des familles des plans réticulaires (hkl) à chaque fois que la condition de Bragg suivante est réalisée:

$$2 d_{hkl} \sin\theta = n \lambda$$

avec :

- d_{hkl} : la distance interréticulaire donné par $d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$
- θ : l'angle de Bragg
- n : l'ordre de diffraction (un entier)
- λ : la longueur d'onde du faisceau incident ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$)
- a_0 : le paramètre de maille du cristal

Si nous connaissons la longueur d'onde du faisceau de rayon X, nous pouvons, à partir de la mesure de l'angle de Bragg, déterminer les distances interréticulaires caractéristique du matériau. Nous pouvons ensuite déterminer les paramètres de maille et identifier les phases et les structures cristallines de l'échantillon.

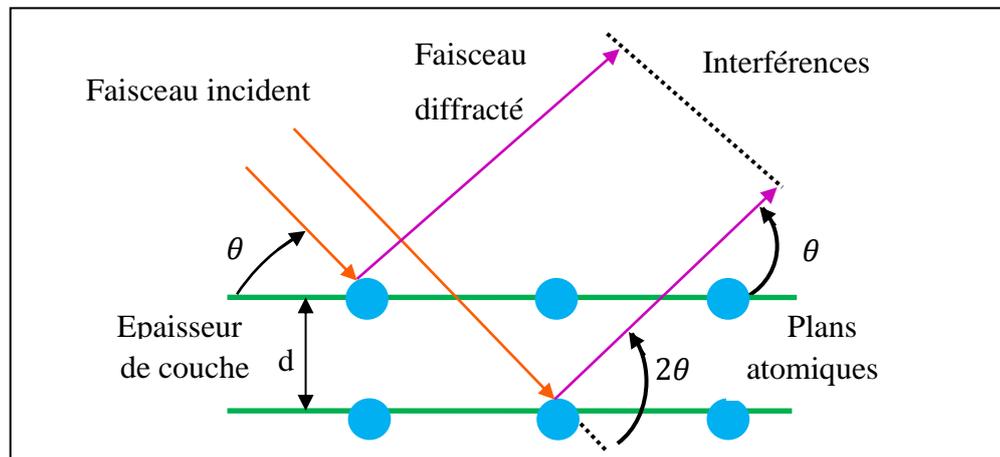


Figure II.10. Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indices h, k et l .

III.5.2. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental du diffractomètre utilisé est figuré ci-dessous. Il est constitué par :

- Un tube de rayon X à anode de cuivre.
- Un générateur à haute tension qui alimente le tube de rayon X émettant les deux raies $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ du cuivre.
- Un monochromateur à quatre cristaux en Germanium permettant d'obtenir un faisceau monochromatique de faible divergence
- Un ensemble goniométrique assurant le mouvement de l'échantillon suivant trois axes de rotations (ω , φ , et γ) et trois axes de translations (x , y et z).

Les translations selon X et Y permettent de sélectionner la zone analysée de l'échantillon et la translation Z permet d'avancer l'échantillon perpendiculairement au faisceau. L'angle ω est un angle de rotation autour de l'axe parallèle à la surface de l'échantillon alors que l'angle de rotation azimutal φ permet une rotation dans la gamme $[0, 2\pi]$ autour de l'axe perpendiculaire à la surface de l'échantillon. Par contre l'angle γ est un angle qui donne l'inclinaison de l'échantillon par rapport à la verticale absolue.

Le faisceau monochromatique frappe l'échantillon sous un angle ω et les rayons diffractés sont récoltés par un détecteur placé sous un angle 2θ par rapport au faisceau incident.

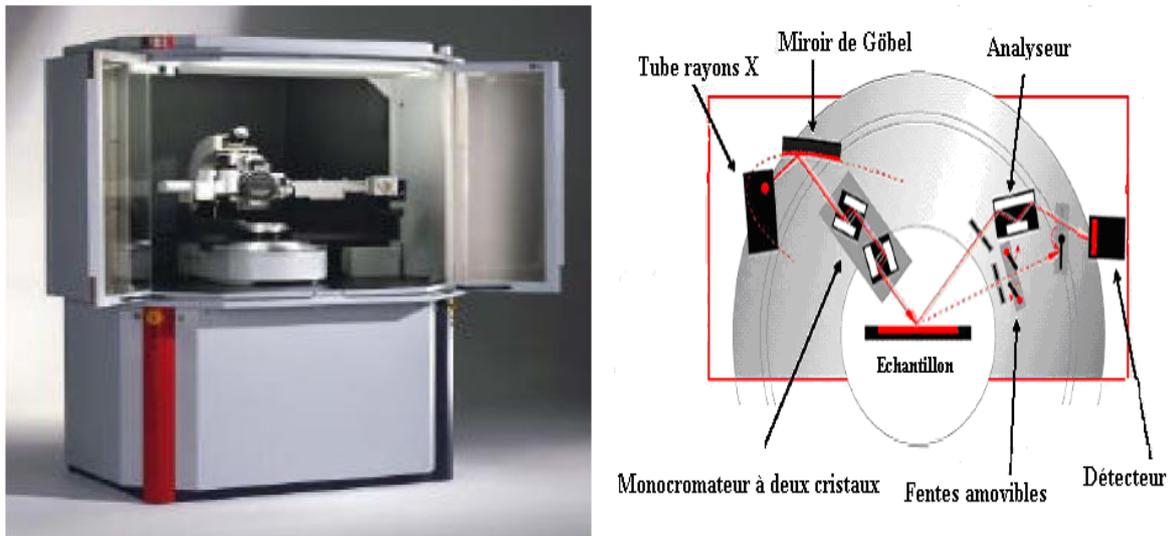


Figure II.11. Dispositif du diffractomètre Discover D8

III.6. Microscopie Electronique à Transmission

III.6.1. Principe

La microscopie électronique à transmission (MET) permet la caractérisation et l'observation des matériaux inorganiques en utilisant un faisceau d'électrons accélérés, transmis après avoir traversé un échantillon très mince (typiquement, l'épaisseur ne dépasse pas 100 nm). Les électrons transmis donnent naissance à une image dont la résolution peut atteindre 0,8 Å. Les images obtenues sont interprétées à l'aide d'un support théorique. En effet, l'intérêt principal de la microscopie électronique est de pouvoir combiner cette grande résolution avec les informations de l'espace de Fourier, et donc de la diffraction.

Pour les observations, un système de lentilles magnétiques projette l'image de l'échantillon sur un écran fluorescent qui transforme l'image électronique en image optique. L'imagerie conventionnelle permet de visualiser la morphologie et la microstructure des échantillons (forme et distribution de taille des grains, joints de grains...) et de distinguer les zones amorphes des zones cristallisées, et c'est le cas de l'étude de nos échantillons de verres de silicophosphates codopés en nanoparticules de CdS. Pour les échantillons cristallins, un autre mode d'utilisation permet de visualiser le cliché de diffraction de l'échantillon et de mettre en évidence d'éventuels défauts (macle, dislocation, cristallinité) ou même d'étudier le réseau réciproque en retrouvant les paramètres de maille, le système cristallin et les conditions d'extinction.

IV. Dynamique moléculaire

La dynamique moléculaire et les simulations numériques sont utilisées pour l'analyse des propriétés microscopiques d'une structure vitreuse afin de compléter les informations concernant les propriétés macroscopiques mesurées expérimentalement par la spectroscopie de luminescence et la technique FLN.

Dans nos travaux, les simulations par dynamique moléculaire ont été faite essentiellement pour analyser l'environnement local des ions de terre rare dans le verre de silice contenant du phosphate et de l'aluminium. Nous analyserons donc l'ordre radial, les nombres de coordination et les distributions angulaires dans l'environnement local des ions europium.

IV.1. Principes

Le principe de la dynamique moléculaire est basé sur le fait qu'à partir d'une configuration initiale, en décrivant les interactions entre atomes, on peut déterminer l'état du système à n'importe quel instant ultérieur en résolvant les équations du mouvement de Newton.

IV.2. Equations du mouvement

Considérons un ensemble réaliste de N positions atomiques. La force exercée sur un atome i , par les $N-1$ autres atomes peut s'écrire sous la forme :

$$F_i(r_i) = \sum_j f_{ij}(r_{ij}) \quad (\text{Equation II.5})$$

où r_i est la position de l'atome i par rapport à une origine arbitraire, $f_{ij}(r_{ij})$ est l'ensemble de forces d'interaction entre paires atomiques, F, f, r étant des quantités vectorielles.

L'accélération \ddot{r}_i subie par l'atome i est déduite de la force $F_i(r_i)$ en utilisant l'équation de Newton :

$$F_i(r_i) = m_i \ddot{r}_i \quad (\text{Equation II.6})$$

où m_i est la masse de l'atome i .

Pour résoudre cette équation, l'algorithme le plus couramment utilisé est basé sur le développement de *Taylor* de la position dépendante du temps. Pour déterminer, donc, la position $r(t)$ d'un atome, on utilise un développement de la position en $t+\delta t$ et $t-\delta t$:

$$r(t + \delta t) = r(t) + \dot{r}(t)\delta t + \frac{1}{2}\ddot{r}\delta t^2 + \frac{1}{6}\dddot{r}\delta t^3 + o(\delta t^4) \quad (\text{Equation II.7})$$

$$r(t - \delta t) = r(t) - \dot{r}(t)\delta t + \frac{1}{2}\ddot{r}\delta t^2 - \frac{1}{6}\dddot{r}\delta t^3 + o(\delta t^4) \quad (\text{Equation II.8})$$

En additionnant ces deux équations, on obtient l'algorithme de *Verlet* [10]:

$$r(t + \delta t) = 2r(t) - r(t - \delta t) + \ddot{r}\delta t^2 + o(\delta t^4) \quad (\text{Equation II.9})$$

Une amélioration est apportée à cet algorithme pour remédier l'inconvénient d'accorder moins d'importance aux vitesses qu'aux positions. Pour ce faire les nouvelles vitesses à $t + \frac{1}{2}\delta t$ et à $t - \frac{1}{2}\delta t$ sont calculées en utilisant les équations :

$$v\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right) = \frac{r(t+\delta t) - r(t)}{\delta t} \quad (\text{Equation II.10})$$

$$v\left(t - \frac{1}{2}\delta t\right) = \frac{r(t) - r(t-\delta t)}{\delta t} \quad (\text{Equation II.11})$$

En utilisant l'équation II.9, on obtient :

$$v\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right) = \frac{r(t) - r(t-\delta t)}{\delta t} + \ddot{r}\delta t \quad (\text{Equation II.12})$$

$$v\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right) = v\left(t - \frac{1}{2}\delta t\right) + r(\ddot{t})\delta t \quad (\text{Equation II.13})$$

Des équations II.9 et II.12 les positions sont ainsi calculées par :

$$r(t + \delta t) = r(t) + v\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right)\delta t \quad (\text{Equation II.14})$$

Et les vitesses sont données par :

$$v(t) = \frac{1}{2}\left[v\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right) + v\left(t - \frac{1}{2}\delta t\right)\right] \quad (\text{Equation II.15})$$

IV.3. Choix du potentiel

Comme on vient de le voir, la détermination des trajectoires des atomes, nécessite la connaissance des forces interatomiques et les potentiels dont elles dérivent. La force $f_{ij}(r_{ij})$ exercée par l'atome j sur l'atome i est donnée par :

$$f_{ij}(r_{ij}) = -\nabla V_{ij}(r_{ij}) \quad (\text{Equation II.16})$$

où V_{ij} est le potentiel d'interaction entre les atomes i et j .

En effet, dans la littérature il existe plusieurs modèles de potentiel d'interaction employé pour la simulation des structures amorphes. Notre choix s'est porté sur le potentiel de Buckingham à deux corps, dont la forme est :

$$V(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r} + A_{ij} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (\text{Equation II.17})$$

avec A_{ij} , ρ_{ij} , C_{ij} des paramètres du potentiel entre les atomes i et j .

Le potentiel Buckingham diverge vers moins l'infini en raison de la dominance du terme $-\frac{C_{ij}}{r_{ij}^6}$ à faibles distances interatomiques et peut conduire à la fusion des atomes lorsque le système est conduit à des températures élevées. Pour remédier à ce problème, le potentiel du Buckingham est modifié en ajoutant un terme correctif $V'_{ij}(r_{ij}) = \frac{B}{r_{ij}^n} + A_{ij}r_{ij}$ [11][12].

L'utilisation du modèle à deux corps seul peut générer des structures comprenant quelques défauts. Pour pallier cet inconvénient, Feuston et Garofalini y ajoutent un terme à trois corps qui prend en compte les angles formés par les liaisons iono-covalentes :

$$V_{ijk}(\theta) = \frac{1}{2} K_{ijk} (\theta_{ijk} - \theta)^2 \quad (\text{Equation II.18})$$

où i est l'atome central ayant les atomes j et k comme voisins, la constante K_{ijk} sert à ajuster le poids de la correction, θ_{ijk} est l'angle formé par le triplet d'atomes, et θ est un angle de référence fixé par exemple à $109,47^\circ$ pour l'interaction O-P-O [13]. Sachant que la silice seule sans codopage en phosphore et/ou en aluminium n'est pas concernée par l'interaction à trois corps.

IV.4. Outils d'analyse.

IV.4.1. Fonction de distribution radiale

La fonction de distribution radiale (en anglais Radial Distribution Function ou RDF) nous donne des informations sur la répartition radiale d'un élément autour d'un autre élément.

Notons $dN_{ij}(r)$, le nombre d'atome de type j contenus dans une coquille de volume dv compris entre les sphères de rayons r et $r + dr$ centrées autour d'un atome i , la fonction de distribution radiale g_{ij} s'exprime comme :

$$\left(\frac{dN_{ij}}{dv}\right)_r = \frac{N_j}{V} g_{ij}(r) \quad (\text{Equation II.19})$$

où N_j représente le nombre total d'atomes de type j contenus dans la boîte de simulation de volume V .

dV s'exprime comme :

$$dV = 4\pi r^2 dr \quad (\text{Equation II.20})$$

$g_{ij}(r)$ se formule donc comme suit :

$$g_{ij}(r) = \frac{1}{4\pi r^2 \rho_j} \frac{d\langle N_{ij} \rangle}{dr} \quad (\text{Equation II.21})$$

où $d\langle N_{ij} \rangle$ indique que l'évaluation de N_{ij} résulte d'une moyenne temporelle et $\rho_j = \frac{N_j}{V}$ est la densité moyenne de l'espèce j considérée.

IV.4.2. Fonction de distribution cumulée

La fonction de distribution cumulée (en Anglais CDF pour cumulative distribution function) représente la somme du nombre d'atome contenu dans une sphère de rayon r :

$$n_{ij}(r) = \int_0^r d\langle N_{ij}(r') \rangle \quad (\text{Equation II.22})$$

Soit

$$n_{ij}(r) = \int_0^r \rho_j g_{ij}(r') 4\pi r'^2 dr' \quad (\text{Equation II.23})$$

Cette fonction permet de calculer le nombre de coordination relatif aux différentes couches d'atomes autour du site origine.

IV.4.2. Fonction de distribution angulaire

La fonction de distribution angulaire a_{ijk} informe sur la répartition statistique de la valeur de l'angle θ_{ijk} entre trois atomes voisins j , i et k . Elle est définie par :

$$a_{ijk}(\theta) = \frac{1}{N_a} \sum_{l=1}^{N_a} \delta(\theta - \theta_{ijk})_l \quad (\text{Equation II.24})$$

Où N_a est le nombre total d'angles considérés, dépendant à la fois du nombre de configurations ainsi que du nombre d'atomes dans la simulation. Pour faire ces calculs on doit donc introduire des rayons de coupure qui sont déduits des premiers minimas dans les RDF des atomes concernés.

IV.4.3. Paramètres du champ cristallin

Comme il est indiqué au premier chapitre, l'incorporation de l'ion terre rare dans une matrice solide se manifeste par l'action du champ cristallin sur cet ion luminescent. Par conséquent, les paramètres du champ cristallin tiennent compte de la configuration électronique et donc de l'effet d'écrantage propre à chaque terre rare.

Pour calculer les paramètres du champ cristallin, on affecte une charge effective à chacun des atomes constituant l'environnement en utilisant le modèle de charge ponctuelle[14] :

$$A_{k,q} = -e^2 \sum_j \frac{q_j}{R_j^{k+1}} (-1)^q C_{-q}^{(k)}(R_j) \quad (\text{Equation II.25})$$

où j représente les atomes environnants, de charge effective q_j et situés à la distance R_j de l'ion de terre rare.

L'action du champ cristallin sur la terre rare varie en fonction de sa configuration électronique propre qui produit des effets différents d'écrantage de l'action du champ cristallin. Ainsi les paramètres ρ_k sont introduits pour tenir compte de l'effet de l'écrantage et relier les paramètres $A_{k,q}$ et $B_{k,q}$. Les paramètres du champ cristallin sont alors écrits :

$$B_{k,q} = \rho_k A_{k,q} \quad (\text{Equation II.26})$$

Soit pour l'euporium :

$$\rho_2 = 0,1666 \text{ \AA}^2, \rho_4 = 0,4836 \text{ \AA}^4 \text{ et } \rho_6 = 1,2503 \text{ \AA}^6.$$

Dans notre cas, avec les ions euporium, on calcule les paramètres B_{22} et B_{20} pour chacun des sites occupés par ces terres rares. En effet ces deux paramètres sont directement liés à la structure locale autour des ions d'euporium. Ils dépendent généralement de la distance entre la terre rare et les ligands de coordination, ainsi que de la géométrie de site occupée par ces ions luminescents.

IV.5. Logiciel de simulation par dynamique moléculaire et moyens de calculs

Les simulations par dynamique moléculaire effectuées au cours de cette étude ont été réalisées avec le programme LAMMPS (large-scale atomic/molecular massively parallel simulator) [15]. Ce logiciel est couramment utilisé pour la simulation numérique au sein du laboratoire LPhiA de l'Université d'Angers et il a été adapté pour permettre l'utilisation d'un terme à trois corps dans l'expression du potentiel d'interaction. Il est très simple à utiliser surtout lorsqu'on a

besoin d'enchaîner plusieurs étapes pour générer une structure vitreuse (fusion, trempe...). C'est pour toutes ces raisons qu'on a choisi de travailler avec ce logiciel plutôt qu'un autre des programmes existants (DL_POLY [16], GROMOS [17], AMBER [18], X-PLOR [19], moldy [20]).

Les différents programmes d'analyse de la structure simulée permettant d'obtenir les fonctions de distribution radiale, cumulée et angulaire, ont été développés au laboratoire.

V. Conclusion

Au cours de ce chapitre nous avons expliqué les techniques utilisées pour caractériser les structures vitreuses. Nous avons présenté une description des appareils utilisés pour l'étude optique et l'étude structurale de nos échantillons, ainsi qu'un aperçu général sur le principe de la dynamique moléculaire.

VI. Références

- [1] J. E. Muñoz-Santiuste, U. R. Rodríguez-Mendoza, J. González-Platas, and V. Lavín, “Structural study of the Eu[^{sup 3+}] environments in fluorozirconate glasses: Role of the temperature-induced and the pressure-induced phase transition processes in the development of a rare earth’s local structure model,” *J. Chem. Phys.*, vol. 130, no. 15, p. 154501, 2009.
- [2] W. M. Yen and R. T. Brundage, “Fluorescence line narrowing in inorganic glasses: Linewidth measurements,” *J. Lumin.*, vol. 36, no. 4–5, pp. 209–220, Jan. 1987.
- [3] N. Vijaya and C. K. Jayasankar, “Structural and spectroscopic properties of Eu³⁺-doped zinc fluorophosphate glasses,” *J. Mol. Struct.*, vol. 1036, pp. 42–50, Mar. 2013.
- [4] S. Todoroki, K. Hirao, and N. Soga, “Origin of inhomogeneous linewidth of Eu³⁺ fluorescence in several oxide glasses,” *J. Appl. Phys.*, vol. 72, no. 12, p. 5853, 1992.
- [5] C. Brecher and L. A. Riseberg, “Laser-induced fluorescence line narrowing in Eu glass: A spectroscopic analysis of coordination structure,” *Phys. Rev. B*, vol. 13, no. 1, pp. 81–93, Jan. 1976.
- [6] C. Brecher, L. A. Riseberg, and M. J. Weber, “Site-dependent variation of spectroscopic relaxation parameters in Nd glasses,” *J. Lumin.*, vol. 18–19, pp. 651–656, Jan. 1979.
- [7] C. Brecher and L. A. Riseberg, “Laser-induced fluorescence line-narrowing in rare-earth-doped glasses: Spectroscopic variations and their structural implications,” *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 40, no. 1–3, pp. 469–480, Jul. 1980.
- [8] Y. Gao, “Fluorescence line narrowing-Zeeman spectroscopy of Cr³⁺-doped Gd₃Sc₂Al₃O₁₂ garnet crystals,” 1992. [Online]. Available: <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/0953-8984/4/35/013/pdf>. [Accessed: 06-Jun-2016].
- [9] N. Ollier, G. Concas, G. Panczer, B. Champagnon, and T. Charpentier, “Structural features of a Eu³⁺ doped nuclear glass and gels obtained from glass leaching,” *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 328, no. 1–3, pp. 207–214, Oct. 2003.
- [10] L. Verlet, “Computer ‘Experiments’ on Classical Fluids. II. Equilibrium Correlation Functions,” *Phys. Rev.*, vol. 165, no. 1, pp. 201–214, Jan. 1968.
- [11] V. A. Bakaev and W. A. Steele, “On the computer simulation of a hydrophobic vitreous silica surface,” *J. Chem. Phys.*, vol. 111, no. 21, p. 9803, 1999.
- [12] J. Du and L. Kokou, “Europium environment and clustering in europium doped silica and sodium silicate glasses,” *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 357, no. 11–13, pp. 2235–2240, juin 2011.
- [13] R. A. Martin, G. Mountjoy, and R. J. Newport, “A molecular dynamics model of the atomic structure of dysprosium alumino-phosphate glass,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 21, no. 7, p. 075102, Feb. 2009.
- [14] S. Chaussement, A. Monteil, M. Ferrari, and L. Del Longo, “Molecular dynamics study of Eu³⁺ in an aqueous solution: Luminescence spectrum from simulated environments,” *Philos. Mag. Part B*, vol. 77, no. 2, pp. 681–688, Feb. 1998.
- [15] S. Plimpton, “Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics,” *J. Comput. Phys.*, vol. 117, no. 1, pp. 1–19, Mar. 1995.
- [16] *DL-POLY is a package of molecular simulation routines written by W. Smith and T.R. Forester. Copyright the Council of The central Laboratory of The research Councils, Dares-brury Laboratory, Nr. Warrington (1996).* <http://www.cse.scitech.ac.uk/ccg/software/DL-POLY/>.
- [17] “W. F. van Gunsteren and H. J. C. Berendsen, Groningen Molecular Simulation (GROMOS) Library Manual, Biomos, Groningen, The Netherlands, 1987, pp. 1-221.”

- [18] S. J. Weiner, P. A. Kollman, D. T. Nguyen, and D. A. Case, “An all atom force field for simulations of proteins and nucleic acids,” *J. Comput. Chem.*, vol. 7, no. 2, pp. 230–252, Apr. 1986.
- [19] A.T.Bruner, X-PLOR: A System for X-Ray Crystallography and NMR. New Haven and London: Yale University Press. (1992). .
- [20] “Moldy is a general-purpose molecular dynamics simulation program useful for a wide range of simulation calculations of atomic, ionic and molecular systems” <http://www.earth.ox.ac.uk/keith/moldy.html>. .

Chapitre III

**Caractérisation des verres de silice(SiO_2)
codopés en phosphate(P_2O_5) et dopés en ions
europium (Eu^{3+})**

Chapitre III

Caractérisation des verres de silice(SiO_2) codopés en phosphate(P_2O_5) et dopés en ions euporium (Eu^{3+})

I. Introduction

Bien que les travaux effectués au cours de cette étude aient été essentiellement expérimentaux (fabrication des échantillons et caractérisations spectroscopiques), les résultats obtenus ont été continuellement mis en corrélation avec ceux déduits des simulations numériques. Ce chapitre introduit donc la méthode de fabrication des échantillons de silicophosphates dopés en ions euporium, ainsi que les différents résultats spectroscopiques et de dynamique moléculaire (DM) trouvés pour ce type de verre.

II. Préparation des échantillons

Les différentes matrices vitreuses sont élaborées par la méthode sol-gel. En fonction du rapport de concentration en dopant (Eu^{3+}) et codopant (P^{5+}), une série d'échantillons de verres de silicophosphate a été fabriquée par hydrolyse et condensation de tétraéthylorthosilicate (TEOS) et de tétraéthylphosphate (TEP) comme précurseurs de silice et de phosphate, d'éthanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{-OH}$) et d'eau distillée (H_2O) comme solvants et d'acide chlorhydrique (HCl) comme catalyseur. L'euporium a été introduit au premier stade du processus en faisant dissoudre des nitrates d'euporium ($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) dans le mélange [1][2]. On étudie spécifiquement l'échantillon dont les proportions molaires des différents constituants sont données dans *le tableau III.1*.

Tableau III.1 : Proportions molaires des différents constituants du verre étudié
($\text{Si/P/Eu}=1/0.1/0.01$).

Nom du composé	TEOS	TEP	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-OH}$	H_2O	HCl	$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Rapport molaire	1	0,1	4	3	0,2	0,01

Les solutions sont agitées pendant deux heures. A ce stade, la réaction d'hydrolyse est supposée achevée et celle de condensation est enclenchée. La solution est donc versée dans des récipients adéquats pour obtenir des monolithes ayant la forme de ces récipients. Les échantillons sont laissés pour séchage à température ambiante. Dans le but d'éviter les fissures de la silicophosphate monolithique, la durée de cette opération a été assez longue (environ 5 semaines) et le récipient a été scellé par un para-film où nous avons pratiqué quelques petits trous pour l'aération. Au cours de cette période, l'évaporation d'une grande quantité d'eau et de résidus organiques contenus dans le gel est assurée et nous obtenons donc un xérogel.

III. Caractérisation spectroscopique

III.1. Étude des verres en fonction de la température de recuit

III.1.1. Spectres de luminescence

Les spectres de luminescence des ions euprium (Eu^{3+}) dans les matrices vitreuses étudiées peuvent nous fournir des informations indispensables sur l'environnement local des ions Eu^{3+} . Par conséquent, nous avons enregistré les spectres de photoluminescence (PL) pour les différentes étapes de densification du gel au verre pour la matrice de silicophosphate de composition $\text{Si/P/Eu}=1/0.1/0.01$. Nous avons utilisé la longueur d'onde d'excitation de 355 nm. Comme on le voit sur *la figure III.1*, les bandes d'émission associées aux transitions $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0,1,2,3,4}$ appartenant aux transitions internes $4f-4f$ des ions Eu^{3+} apparaissent dans chaque spectre.

Une évolution importante du spectre d'émission a été clairement constatée, ce qui montre que l'effet du traitement thermique est significatif. En particulier, pour les échantillons traités à une température inférieure à 200°C , la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ n'est pas beaucoup plus intense que la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$. L'ensemble du spectre est presque équivalent à celui des ions euprium

dans un environnement aqueux : les transitions $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0,1,2,3,4}$ ne sont pas bien structurées et ont des intensités relativement faibles. Cela est dû à la forte densité des groupements hydroxyles (OH), se traduisant par un environnement à forte symétrie autour des ions Eu^{3+} . Un faible élargissement inhomogène est aussi remarqué à basses températures qui est essentiellement dû à des environnements qui sont tous quasi-identiques. Dans des travaux précédents, il a déjà été mis en évidence des changements au cours du processus de densification pour les verres de silice dopés[3], et codopés[4]. Les auteurs de ces travaux ont rapporté l'effet des milieux aqueux sur l'extinction de la luminescence et la création de pièges causés par la présence des groupements OH ce qui explique la faible intensité des spectres mesurés.

À partir de la température de 250°C , la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ s'élargit et devient plus asymétrique, plus structurée. Au-dessus de cette température, les modifications deviennent moins importantes et aucun changement brutal n'est constaté.

En effet les changements observés dans les spectres PL reflètent la transformation de l'environnement local autour des ions euporium : la distance entre l'ion luminescent et les ligands, l'arrangement angulaire, le nombre de coordination... provoquant ainsi une variation de l'intensité du champ de ligand, et par conséquent des niveaux d'énergie de l'ion luminescent. D'un point de vue pratique, le nombre de raies observées pour les transitions $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ dans le spectre de luminescence peut être utilisée pour aider à déterminer la symétrie des sites occupés par l'ion Eu^{3+} [5].

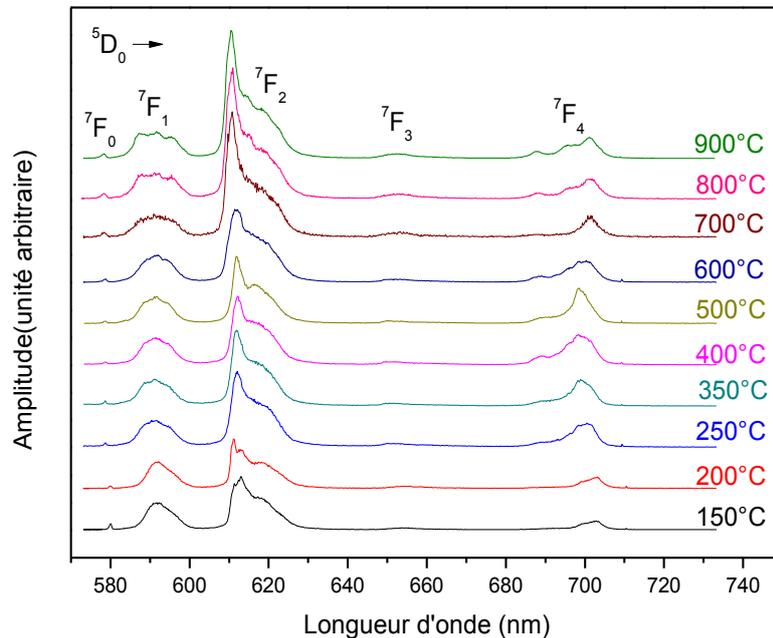


Figure III.1: Spectres d'émission après excitation à 355 nm de verres dopés à 1% en ions europium ($\text{Si/P/Eu}=1/0,1/0,01$) en fonction de la température de recuit de 150°C à 900°C. Les intensités ont été normalisées sur la bande d'émission ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$.

En effet, la forme et la position de la première transition, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$, sont très sensibles au champ électrostatique généré par la structure locale. Par conséquent, on remarque une légère évolution de la position de cette transition vers les hautes énergies lorsque la température de recuit augmente, ce qui confirme le changement structural dans la matrice vitreuse de silicophosphate en fonction du traitement thermique. La seconde transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, est principalement dipolaire magnétique et son intensité est insensible au champ local, mais le splitting associé est directement lié à la force du champ cristallin et à la symétrie du site. L'intensité et la forme de la troisième transition, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, dépendent fortement de l'intensité du champ cristallin.

Pour étudier l'environnement local des ions europium, nous nous concentrerons sur l'analyse de la bande ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$. Les énergies des composantes Stark de cette bande, pour les différentes températures de recuit, sont obtenues par un ajustement gaussien, comme le montre la Figure III.2 avec la même surface pour les différents pics et la même largeur des deux pics à faible énergie car l'affinement tient compte de ces contraintes. Pour les basses températures, trois gaussiennes sont suffisantes pour obtenir un bon ajustement, alors que pour les températures

les plus élevées, six gaussiennes sont nécessaires. L'existence de trois pics qui se chevauchent pour cette transition à basse température (250°C) est la première indication d'une force du champ cristallin faible et homogène d'un site à l'autre dans ce verre [6].

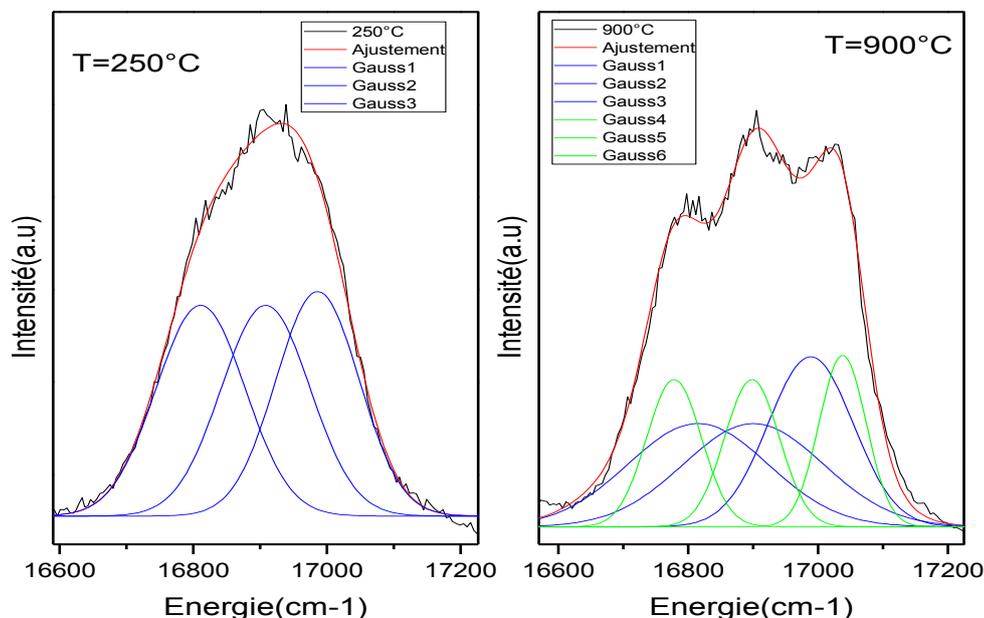


Figure III.2: Ajustement gaussien de la bande d'émission $5D_0 \rightarrow 7F_1$ pour les deux échantillons recuits à 250°C et à 900°C . Les mesures ont été effectuées à température ambiante sous excitation à 355 nm.

D'autre part, la présence de plus que trois pics dans la même bande à haute température (900°C) représenté sur la Figure III.2, peut être expliquée de deux façons : l'excitation sélective qui ne touche que certains types de sites différents et/ou la présence d'un transfert d'énergie entre les différents sites. En effet, certains auteurs ont expliqué l'asymétrie des sous-niveaux par des transferts d'énergie entre les ions de terres rares. *Motegi et al.*[7] ont montré qu'un transfert d'énergie non résonnant peut avoir lieu dans le verre de $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ lorsque la concentration d'euporium est supérieure à 20% molaire. Toutefois, cette concentration est beaucoup plus élevée que celle qui a été utilisée dans la présente étude (1% molaire). Par ailleurs, *Ollier*[8] a montré que la diffusion entre les ions Eu^{3+} ne se produit pas à une concentration de 1% molaire. En outre, *Belliveau et al.*[9] ont attribué l'asymétrie des bandes d'émission aux phonons absorbés, qui apparaissent pour les faibles longueurs d'onde d'excitation. Cependant, l'apparition de ces bandes, même pour une excitation à une longueur d'onde supérieure à 576

nm (*Figure III.6*), soutient l'hypothèse de l'existence de deux environnements pour l'euporium trivalent dans les échantillons traités à des températures supérieures à 250°C. Des résultats similaires ont été obtenus dans d'autres verres d'oxydes dopés avec Eu³⁺[8][9]. Dans les verres de silicophosphate, SiO₂ et P₂O₅ sont des formateurs de réseau et donc l'ion de terre rare peut occuper des sites d'au moins deux types d'environnements chimiques, compte tenu des premières et secondes sphères de coordination. Dans le présent verre, deux environnements distincts dans un verre sol-gel de silico-phosphate dopé Eu³⁺ sont donc attendus : un qui est riche en phosphore, et l'autre qui est riche en silicium et pauvre en phosphore.

III.1.2. Paramètres du champ cristallin

Afin d'obtenir un meilleur aperçu de la structure locale autour des ions d'euporium, nous avons calculé les paramètres du champ cristallin B_{20} et B_{22} qui contiennent des informations purement géométriques sur l'environnement local des ions Eu³⁺. Ensuite le paramètre de la force du champ cristallin S_2 est déterminé à partir de ces valeurs de B_{20} et B_{22} . Ainsi, on a :

$$\varepsilon_0 = E_0 + \frac{1}{5}B_{20} \quad (\text{Equation III.1})$$

$$\varepsilon_{\pm} = E_0 - \frac{1}{10}B_{20} \pm \frac{\sqrt{6}}{10}B_{22} \quad (\text{Equation III. 2})$$

Avec $\varepsilon_0 < \varepsilon_- < \varepsilon_+$ correspondant aux trois composantes Stark du niveau ⁷F₁ et E_0 son barycentre énergétique. De telle manière on peut obtenir les paramètres du champ cristallin du second ordre B_{20} et B_{22} :

$$B_{20} = -\frac{5}{3}(\varepsilon_+ + \varepsilon_- - 2\varepsilon_0) \quad (\text{Equation III.3})$$

$$B_{22} = \frac{5}{\sqrt{6}}(\varepsilon_+ - \varepsilon_-) \quad (\text{Equation III.4})$$

On en déduit donc le paramètre de la force du champ cristallin du second ordre S_2 :

$$S_2 = \sqrt{\frac{1}{5}(B_{20}^2 + 2B_{22}^2)} \quad (\text{Equation III.5})$$

Les variations de ces paramètres en fonction de la température de recuit sont représentées sur les figures III.3 et III.4.

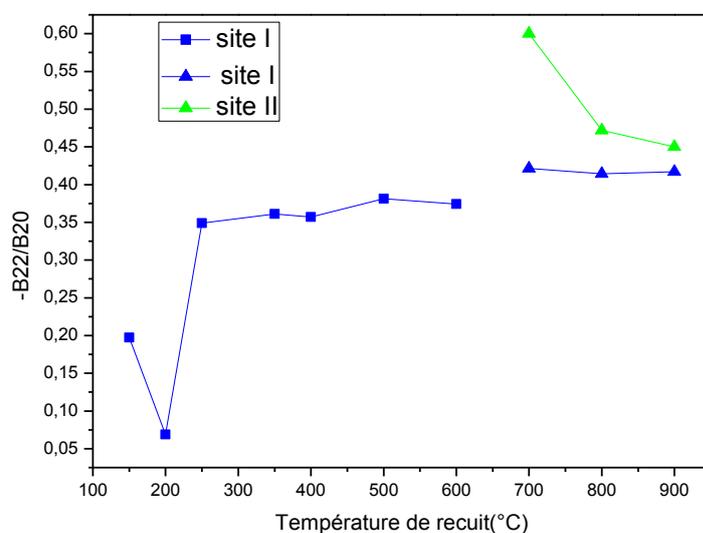


Figure III.3: $-B_{22}/B_{20}$ calculé à partir les positions énergétiques de la bande ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ dans le verre sol-gel de silicophosphate dopé 1% molaire en ions d'euprium pour différentes températures de recuit.

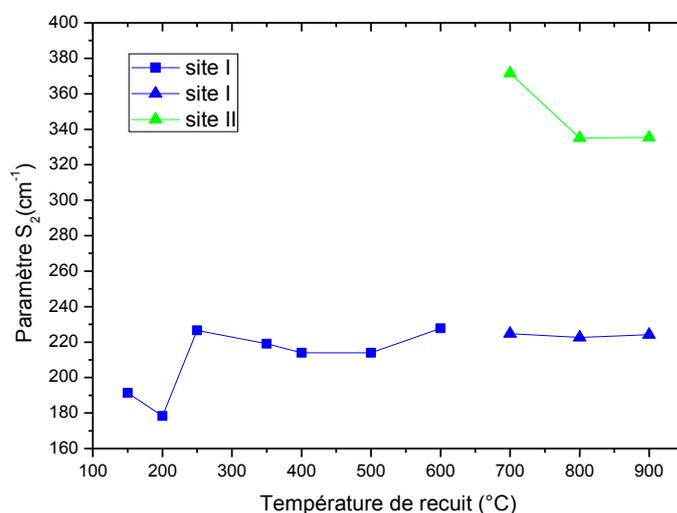


Figure III.4 : Paramètre S_2 du champ cristallin, calculé à partir les positions énergétiques de la bande ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ dans le verre sol-gel de silicophosphate dopé 1% molaire en ions d'euprium pour différentes températures de recuit.

Comme le montre *la figure III.3*, deux régimes principaux se distinguent en fonction de la température de traitement thermique. Le premier se termine à 600 ° C et se caractérise par un seul comportement des deux paramètres de champ cristallin B_{20} et B_{22} , alors que deux comportements différents de ces paramètres sont clairement visibles dans le second régime. Pour une température inférieure à 250 ° C, ces paramètres présentent des variations avant d'être constants. Cela peut être dû à la perte d'eau importante au cours de la première étape de séchage. Au-dessus de 250 ° C, la structure du gel devient plus compacte simultanément avec une profonde modification de la structure locale autour d'ions Eu³⁺. D'autre part, les deux comportements des paramètres du champ cristallin, qui apparaissent dans le deuxième régime, peuvent être associés à la création de deux types de sites (I et II). Pour ces sites, les valeurs B_{20} et B_{22} sont à peu près indépendante de la température de traitement thermique, ce qui signifie que l'environnement local autour des ions Eu³⁺ n'a pas changé. Etant donné que les valeurs des paramètres du champ cristallin pour le site I sont presque les mêmes que ceux observés dans le premier régime, on peut supposer que parmi les ions euporium, il y a une partie qui occupent les sites insérés dans l'environnement de la silice, le constituant principal du verre, tandis que les autres ions peuvent occuper des sites dans les régions contenant une grande quantité de phosphore. En effet, lorsque la température augmente, les atomes du phosphore seront insérés progressivement dans le réseau du verre de silice. En outre, suite à la densification, la distance entre les ions Eu³⁺ et l'oxygène environnant sera réduite de telle sorte que des distorsions se produiront dans le réseau. Par conséquent, la proportion des liaisons de l'oxygène de type P-O-Si dans la première sphère de coordination de la terre rare est augmentée en donnant naissance à un nouveau type de sites pour les ions euporium. En effet, les valeurs de B_{20} et B_{22} dépendent de la longueur de la liaison, r , entre les ligands de coordination et l'ion central, et ils sont donnés par[9] :

$$B_{20} \propto \frac{3Z^2 - r^2}{r^3} \quad (\text{Equation III.6})$$

$$B_{22} \propto \frac{x^2 - y^2}{r^3} \text{ or } B_{20} \propto \frac{2xy}{r^3} \quad (\text{Equation III.7})$$

Ces relations montrent que B_{20} et B_{22} dépendent de la distance entre les ions Eu³⁺ et leurs ligands, et la géométrie du site occupé par ces ions de terres rares. Par conséquent, ces paramètres sont généralement utilisés pour identifier plus précisément l'environnement local de l'ion de l'euporium. Nous pouvons donc interpréter les valeurs relativement élevées de B_{20} et

B_{22} sur le site II par une diminution de la distance entre les atomes d'euporium et leurs oxygènes voisins.

De même pour ce qui a été obtenu pour B_{22} et B_{20} , le paramètre S_2 de la force du champ cristallin montre deux comportements distincts lorsque la température de recuit augmente. A des températures inférieures à 250 °C, S_2 montre des fluctuations dues à la perte d'eau importante encapsulée dans la structure. Au-dessus de cette température, ce paramètre reste presque constant en raison de la suppression lente des groupes hydroxyle. En accord avec ce qui précède, l'apparition des deux comportements à des températures supérieures à 600 °C est une indication de la présence de deux types de sites d'euporium. Pour le premier type, la force du champ cristallin possède à peu près la même valeur que celle observée au-dessous de cette température de transition, tandis que pour le second type de sites, le paramètre S_2 diminue avant d'être à peu près constant. La constance de S_2 à des températures supérieures à 800 °C indique que le réseau de verre atteint sa stabilité et son arrangement final.

III.1.3. Déclins de luminescence et durées de vie

Pour mieux éclaircir les changements dans la structure de verre, l'analyse de la variation du temps de déclin de luminescence en fonction de la température de recuit a également été effectuée. Les courbes de déclin obtenues sont fortement non exponentielles pour les températures inférieures à 600°C (*figure III.5*). Au-delà de cette température, la décroissance devient presque exponentielle. Ainsi, nous avons évalué une durée de vie moyenne τ du déclin de luminescence en utilisant l'expression :

$$\tau = \frac{\int tI(t)dt}{\int I(t)dt} \quad (\text{Equation III.8})$$

Pour expliquer le comportement de déclin, deux facteurs principaux peuvent être considérés. A des températures plus basses, les groupements hydroxyles, qui sont encore abondants autour des ions Eu³⁺, sont à l'origine de la décroissance de la durée de vie par transfert d'énergie assisté par phonons. En effet, la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ atteint un maximum à 611 nm (16366 cm⁻¹), qui correspond à la cinquième harmonique de la fréquence de vibration des groupements hydroxyles [10].

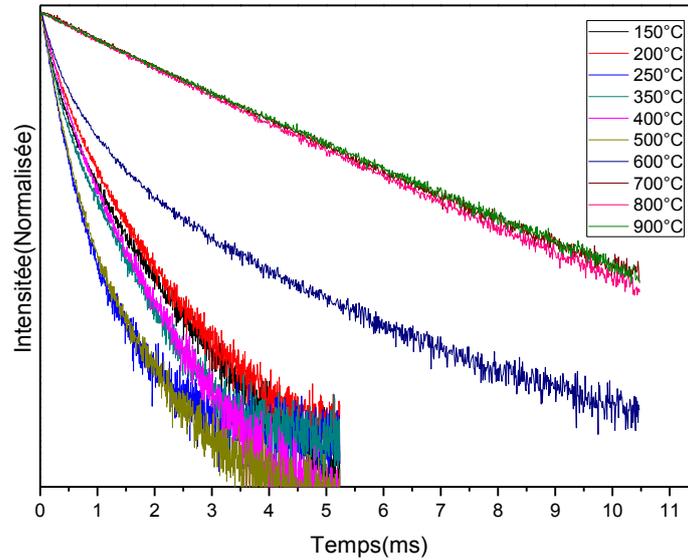


Figure III.5. Evolution des courbes de déclin de luminescence obtenue en fonction de la température de recuit de l'échantillon de silicophosphate dopé 1% molaire en ions d'euporium. Toutes les mesures sont effectuées à 300K avec l'excitation de 355 nm au maximum de la bande d'émission $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$.

Ainsi, l'augmentation de la durée de vie en fonction de la température de traitement thermique (Figure III.6), peut être due à l'élimination partielle des groupements OH présents dans la matrice vitreuse. En outre, le caractère non-exponentiel des courbes de déclin pour les basses températures peut également être attribué au transfert d'énergie entre les ions Eu^{3+} . Cependant, la probabilité de ce processus devrait être négligeable en raison de la faible concentration de dopage de l'euporium. Par suite, on peut attribuer le caractère non-exponentiel du déclin de luminescence à la présence de sites différents pour les ions euporium dans cette matrice vitreuse en raison de l'hétérogénéité habituellement observée dans les verres. Sur la base de la discussion ci-dessus, et en tenant compte du comportement de la durée de vie en fonction de la température de recuit (Figure III.6) nous avons supposé la présence de deux sites distincts d'euporium, l'un avec un environnement plus symétrique, ayant une durée de vie plus longue, tandis que l'autre est plus dissymétrique, présentant une courte durée de vie.

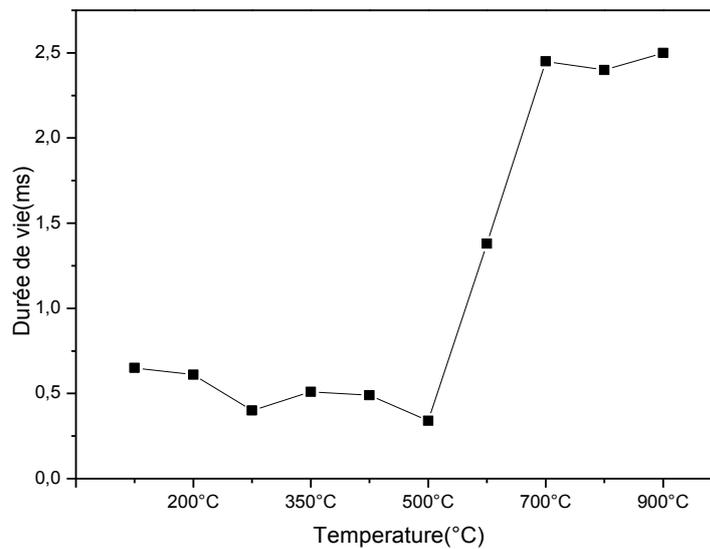


Figure III.6. Variation de la durée de vie en fonction de la température de recuit pour l'échantillon de silicophosphate dopé 1% molaire en ions europium.

Nous remarquons qu'aux températures les plus élevées, la durée de vie devient presque constante indiquant que la structure du verre est bien établie. Le caractère quasi-exponentiel peut être interprété par le fait que les sites des centres luminescents se ressemblent d'avantage et ne sont plus soumis à la désexcitation non radiative relative aux groupements OH.

Il est à noter aussi que les valeurs obtenues de la durée de vie pour des températures de traitement thermique les plus élevées sont plus grandes que celles obtenues pour le verre à base de SiO_2 seule ($\tau = 2,4$ ms et 1,5 ms pour respectivement le verre de silice co-dopé phosphore et le verre de silice seule), indiquant que l'ajout de phosphore est a priori un moyen efficace pour éviter le regroupement des ions de terres rares. Un autre résultat important observé dans cette étude consiste à obtenir des durées de vie relativement plus élevées que celles observées dans les verres $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ dopés europium ($\tau = 2,4$ ms et 2,2 ms pour respectivement la silice dopée europium et co-dopée phosphore et la silice dopée europium et co-dopée aluminium) [11]. Ceci est dû au fait que l'aluminium augmente le maintien des groupements OH dans les verres sol-gel puisque les ions Al^{3+} ont une densité de charge positive qui leur permet d'attirer les groupes OH^- beaucoup plus que le phosphore. Cela peut aussi expliquer l'apparition de la

structuration dans les spectres PL à une température (250°C), inférieure à celle observée (350°C) dans les verres $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [11].

III.2. Etude par affinement des raies de luminescence (spectroscopie FLN) pour l'échantillon de silicophosphate recuit à 900°C .

III.2.1. Spectres FLN

Pour obtenir plus d'informations sur la structure locale des ions Eu^{3+} dans notre verre de silicophosphate, une étude a été réalisée par la technique de la spectroscopie FLN à 77K pour l'échantillon recuit à 900°C . Un laser à colorant pulsé a été utilisé pour exciter de façon sélective la bande d'absorption ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_0$.

Comme on peut le voir sur *la figure III.7*, les spectres contiennent une large bande dans l'intervalle $[585 \text{ nm} - 600 \text{ nm}]$ constituée de trois pics associés aux trois composantes Stark de la bande ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$. On peut aussi observer l'apparition d'un pic supplémentaire sur le côté de plus haute énergie (à environ 585 nm) ce qui est similaire à ce qui a été trouvé dans d'autres verres[12][13][14].

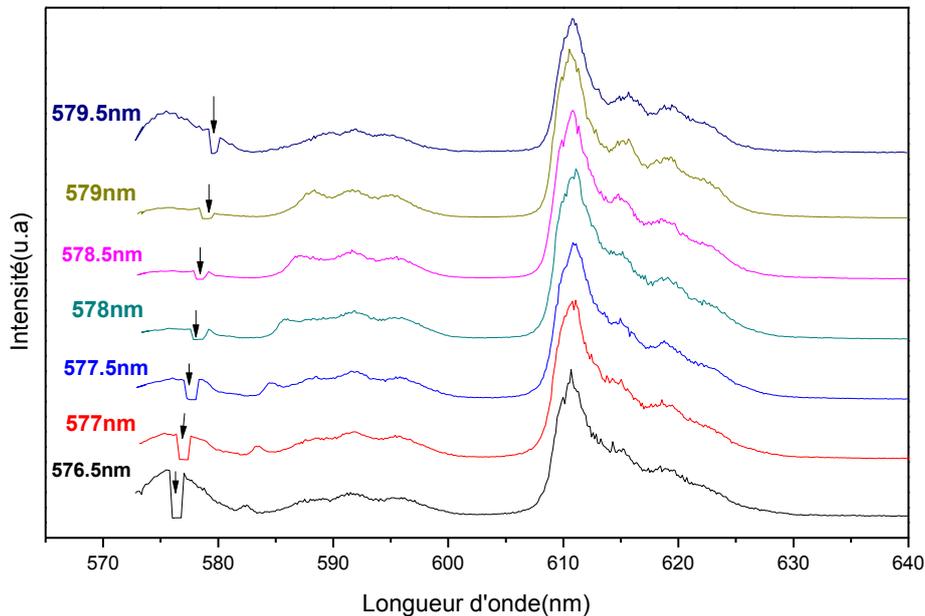


Figure III. 7. Spectres FLN pour le verre de silicophosphate ayant le rapport molaire $\text{Si/P/Eu}=1/0.1/0.01$ et recuit à 900°C . Les mesures sont effectuées à 77K avec les longueurs d'onde d'excitation indiquées sur la figure et matérialisées par une flèche.

Ce pic se déplace et disparaît progressivement vers la région de faible énergie lorsque la longueur d'onde de l'excitation laser augmente. Cela peut indiquer que les ions Eu^{3+} sont diversement dispersés et que leur environnement local est très différent présentant aux moins deux types de sites distincts. Enfin, les cinq composantes de bande d'émission $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ne sont pas bien résolues en particulier pour l'excitation à haute énergie de la transition d'absorption $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_0$. Ceci est probablement dû au fait qu'à l'excitation à haute énergie, les deux types de sites conduisent à la superposition des 5 pics deux fois : chacun des deux sites contribue à 5 pics (5 composantes Stark du niveau $^7\text{F}_2$), ce qui est donc à l'origine de cette mauvaise résolution.

III.2.2. Paramètres du champ cristallin

Afin d'estimer la force du champ cristallin S_2 , on a ajusté les spectres FLN, selon la suggestion de *Lavin et al.* [14]. En effet, pour les différents spectres co-dopés phosphore, on soustrait la contribution du spectre non co-dopé phosphore avec une combinaison de trois pics en plus du spectre toute bande. La transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ a été donc évaluée par la somme de trois gaussiennes et du spectre de l'échantillon sans phosphore. Quelques exemples de résultats obtenus par la déconvolution de la bande $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ dans chacun des spectres FLN sont représentés sur *la Figure III.8*. Pour chaque site, la surface des trois gaussiennes ainsi que la largeur à mi-hauteur des deux composantes Stark de plus faible énergie (ε_+ et ε_-) doivent être égales (*Figure III.10*). l'affinement tient compte de ces contraintes.

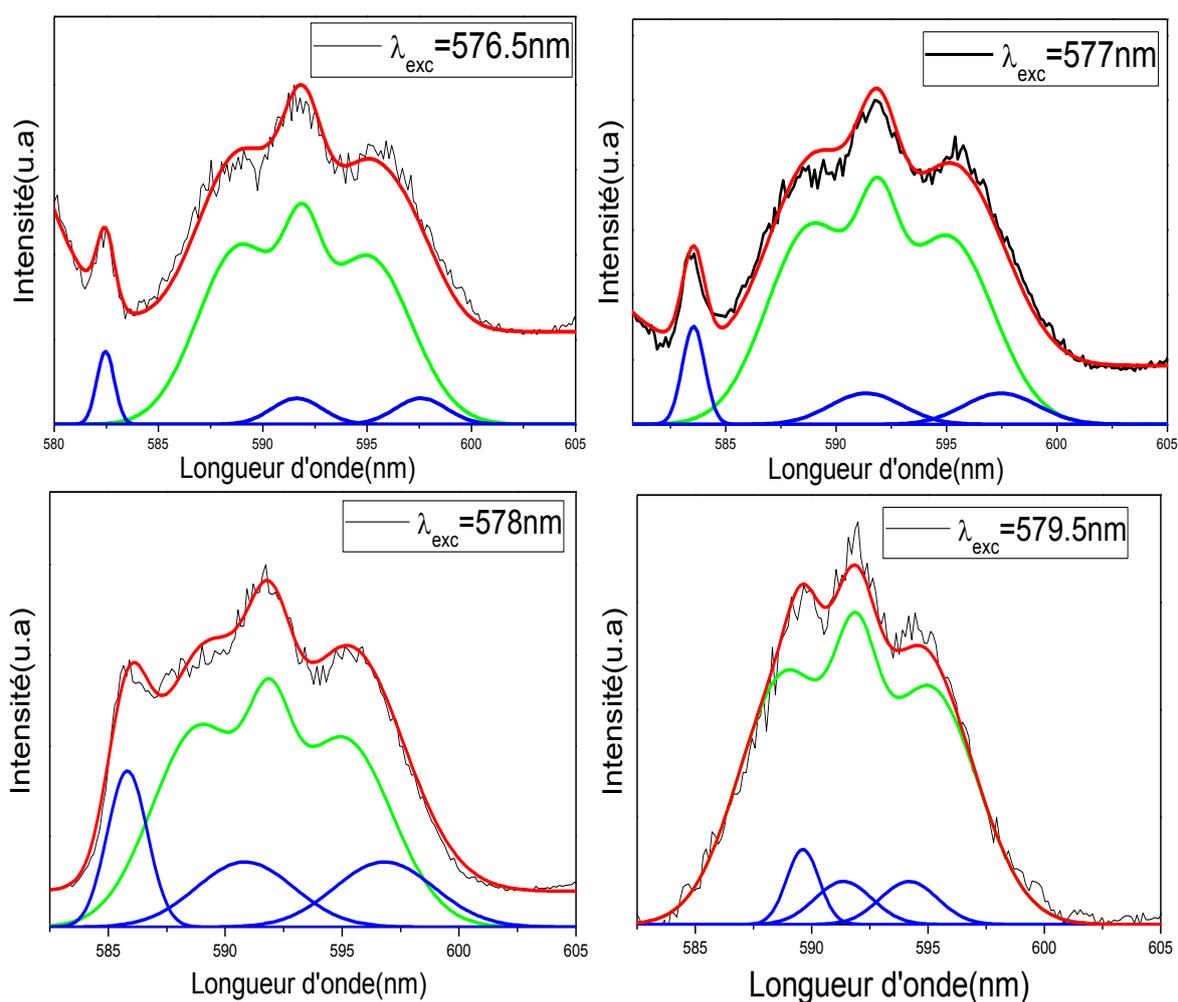


Figure.III.8. Exemples d'ajustement gaussien de la bande d'émission $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ excitée sélectivement à 576.5 nm, 577nm, 578nm et 579.5 nm. En noir sont représentés les spectres enregistrés pour les différentes excitations FLN. La couleur bleue montre l'ajustement gaussien pour chacune des trois composantes Stark. La couleur verte représente l'ajustement du spectre toutes bandes et la couleur rouge représente la somme des trois gaussiennes avec le spectre toutes bandes.

Le spectre toutes bandes du verre de silicophosphate présenté dans *la Figure III.9* est obtenu après excitation à 532 nm (on excite à haute énergie afin d'exciter tous les sites).

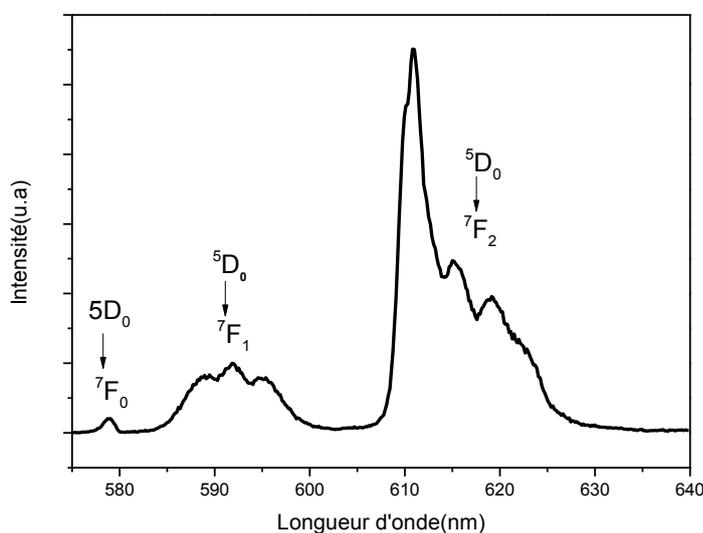


Figure III.9. Spectre de luminescence toutes bandes avec excitation à 532 nm à 77K.

La superposition du spectre toutes bandes avec trois composantes Stark évoluant avec la longueur d'onde d'excitation peut être interprétée comme la coexistence de deux sites locaux (I et II) pour les ions euprium dans le verre de silicophosphate étudié. Le premier, associé au spectre toutes bandes, n'est pas influencé par la variation de l'énergie d'excitation, tandis que le second type de site subit un effet d'affinement significatif.

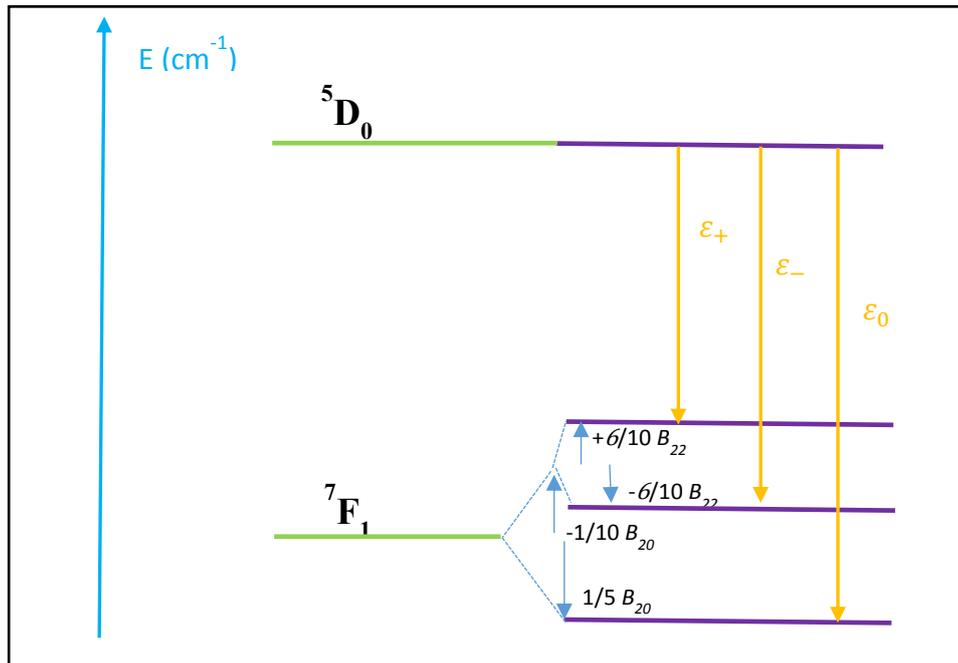


Figure III.10. Eclatement du niveau $^7\text{F}_1$ de l'ion Eu^{3+} sous l'effet du champ cristallin.

Puisque le site I ne montre aucun effet d'affinement, seuls les paramètres de champ cristallin, B_{20} et B_{22} du site II ont été estimés. Par conséquent, les énergies ϵ_0 , ϵ_- et ϵ_+ des composantes Stark de la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ obtenues par déconvolution pour les différentes distributions de site II ont été tracées en fonction de la longueur d'onde d'excitation dans la bande $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_0$ sur la Figure III.11. L'augmentation de l'écart entre les composantes Stark avec l'énergie d'excitation suggère une augmentation de la force du champ cristallin qui agit sur les ions Eu^{3+} [15].

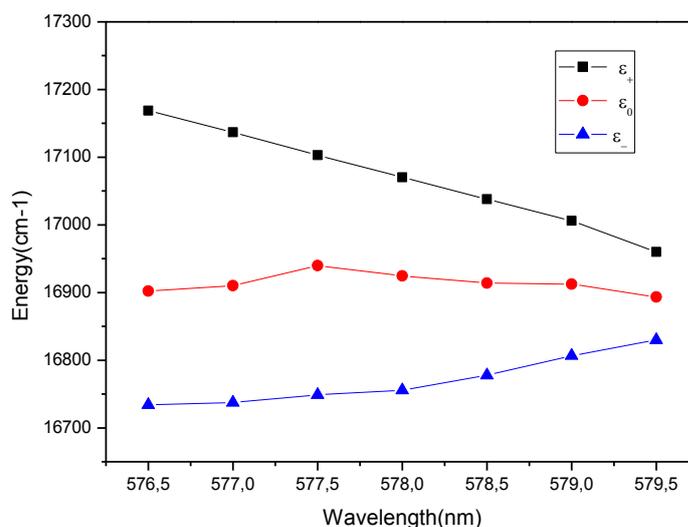


Figure III.11. Les composantes Stark du niveau 7F_1 déterminées en fonction de la longueur d'onde d'excitation pour le site sensible à l'excitation sélective dans le verre de silicophosphate dopé en ions Eu^{3+} .

Par conséquent, les paramètres de champ cristallin, B_{20} et B_{22} du site II ont été calculés et représentés graphiquement sur la figure III.12. Pareillement aux résultats obtenus dans d'autres verres[16], on note que la valeur du B_{22} augmente légèrement avant de diminuer, tandis que la valeur du B_{20} présente une augmentation continue avec la longueur d'onde d'excitation. On remarque aussi l'amplitude importante des variations des deux paramètres, et notamment celle du paramètre B_{20} .

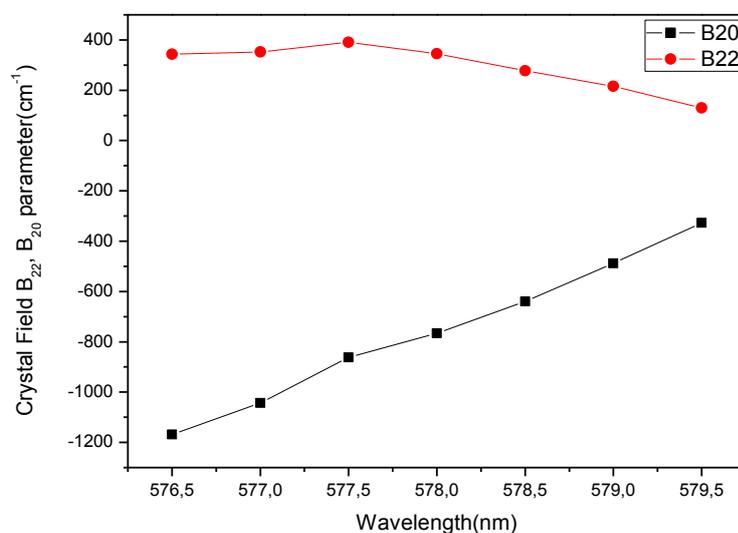


Figure III.12. Les paramètres B_{20} et B_{22} calculés à partir des positions énergétiques des composantes Stark du niveau 7F_1 en fonction de la longueur d'onde d'excitation

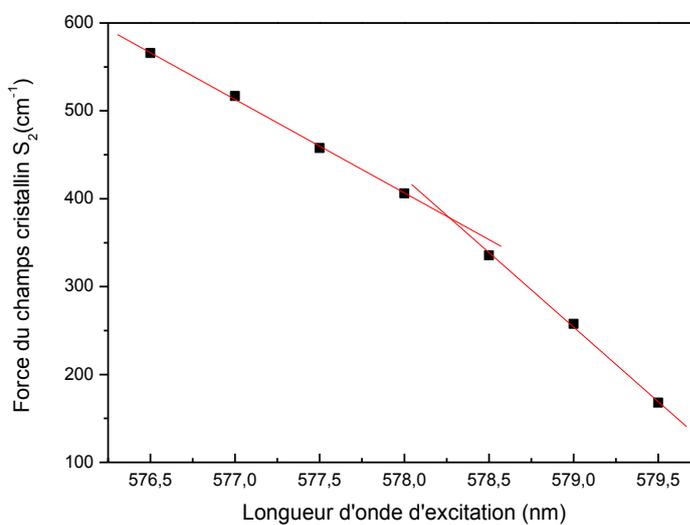


Figure III.13 : Evolution du paramètre de la force du champ cristallin (S_2) en fonction de la longueur d'onde d'excitation dans la bande ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$. Les deux droites sont des régressions linéaires sur deux domaines distincts

Pour quantifier l'effet du champ cristallin autour des ions de terres rares, nous avons donc calculé le paramètre S_2 de la force du champ cristallin pour les différentes longueurs d'onde d'excitation. Comme il apparaît clairement sur *la figure III.13*, les valeurs de S_2 diminuent avec l'augmentation de la longueur d'onde d'excitation sélective.

On peut aussi remarquer l'existence de deux régimes à travers les deux pentes différentes représentées sur *la figure III.12*. La force du champ cristallin décroît en fonction de la longueur d'onde d'excitation et sa croissance est plus rapide dans le deuxième régime (entre 150 et 350 cm^{-1}) que dans le premier régime (entre 350 et 600 cm^{-1}). Ce résultat peut être expliqué par l'existence de deux milieux différents autour des ions Eu^{3+} suite à l'insertion du phosphore dans la structure de verre et donc à la variation de l'environnement locale de la terre rare. On peut donc supposer que les ions euporium peuvent être entourés par un environnement plus ou moins riche en phosphore. Par comparaison avec d'autres travaux, le premier régime peut être associé à un environnement riche en phosphate, alors que le second régime peut être affecté à un environnement riche en silice[17].

III.2.3. Déclins de luminescence et durées de vie

En complément des spectres de luminescence, la durée de vie du niveau $^5\text{D}_0$ a également été mesurée pour différentes longueurs d'onde d'excitation dans le maximum d'émission du niveau $^7\text{F}_2$ (*Figure III.14*). Les mesures ont été effectuées à 77K. Les durées de vie ont été obtenues en ajustant les courbes de déclin par une fonction exponentielle simple.

Nous remarquons que la durée de vie τ montre un changement marquant avec la variation des longueurs d'onde d'excitation, ce qui peut être corrélé à l'évolution de la force du champ cristallin[18].

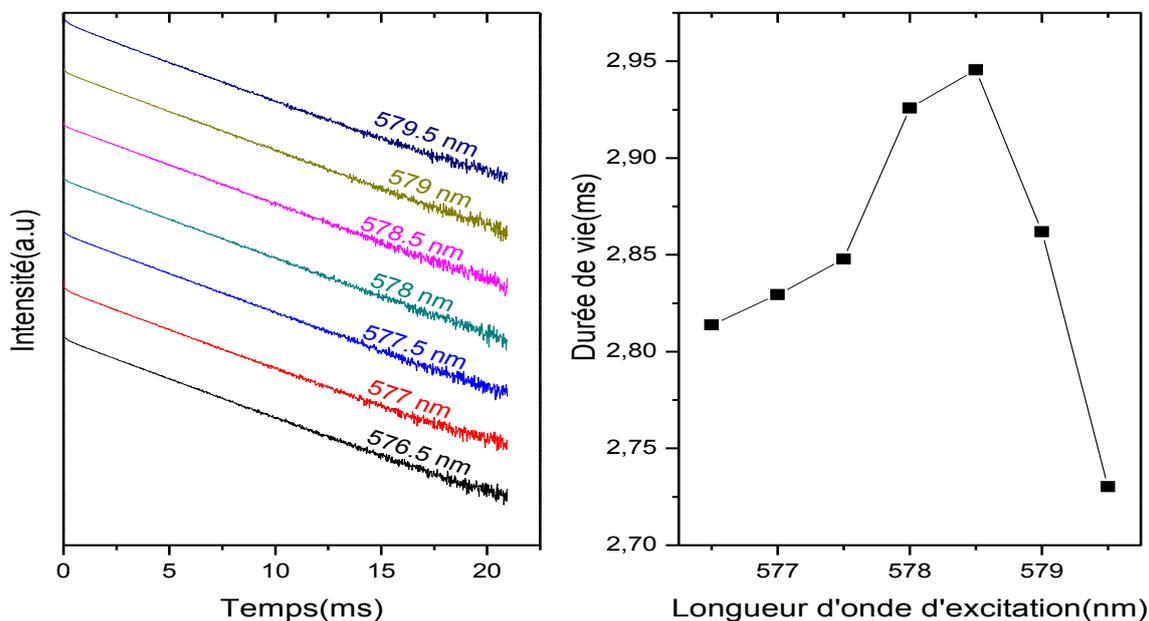


Figure III.14. Les mesures des déclin du niveau 5D_0 en fonction de la longueur d'onde d'excitation, mesurés au maximum de la bande $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. Les mesures ont été faites à la température de 77K. Dans la même figure l'évolution des durées de vie a été reportée.

Comme il est indiqué sur la Figure III.14, τ montre deux comportements en fonction de la longueur d'onde d'excitation. En fait, il passe de 2,81 ms à 2,94 ms lorsque la longueur d'onde d'excitation varie de 576,5 nm à 578,5 nm avant de diminuer à 2,73 ms à 579,5 nm. Ces résultats confirment l'existence d'au moins deux grandes variétés de sites des Eu^{3+} qui ne répondent pas de la même façon à l'excitation sélective.

Bien que les résultats obtenus à partir les études par la technique FLN révèlent la présence de deux sites principaux d'ions euprium dans le verre de silicophosphate, nous avons effectué une étude de simulation par dynamique moléculaire pour obtenir plus d'informations sur l'environnement local des ions Eu^{3+} dans les verres considérés dans cette étude.

IV. Etude par dynamique moléculaire(DM)

Des simulations par dynamique moléculaire ont été effectuées pour les compositions présentées dans le *tableau III.2*.

Tableau III.2 : Présentation de différents échantillons étudiés par simulation.

Echantillon	P/Eu	Nombre Eu	Nombre Si	Nombre P	Nombre O	Densité (g.cm ⁻³)
Eu1-SiP0	0	0	4800	0	9672	2,20
Eu1-SiP10	10	48	4800	480	10872	2,21
Eu1-SiP33	33	48	4800	1584	13632	2,54
Eu1-SiP50	50	48	4800	2400	15672	2,75
Eu2-SiP10	10	96	4800	480	10944	2,21

L'évolution des positions atomiques dans les boîtes de simulation est régie par un algorithme d'intégration des équations du mouvement. Le potentiel d'interaction utilisé dans ces simulations est celui développé par *Mountjoy et al*[19]. Il est composé de deux termes : le premier terme $V_{ij}(r)$ est une contribution à deux corps décrivant les interactions entre les paires d'atomes et le deuxième terme est une contribution à trois corps $V_{iji}(\theta)$ qui permet de prendre en compte les effets de covalence pour les interactions de type O-P-O et P-O-P. Le potentiel total est donc la somme de ces deux termes :

$$V_{ij}(r) = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r} + A_{ij} \exp\left(\frac{-r}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r^6} \quad (\text{Equation III.9})$$

$$V_{iji}(\theta) = \frac{1}{2} K_{iji} (\theta_{iji} - \theta)^2 \quad (\text{Equation III.10})$$

Ou i et j sont respectivement l'atome i et l'atome j , r est la distance entre deux atomes, θ est l'angle pour les interactions de type O-P-O et P-O-P (*tableau III.4*). q_i et q_j sont respectivement les charges de l'atome i et l'atome j . A_{ij} , C_{ij} , K_{iji} sont les paramètres du potentiel reportés dans le *tableau III.3* et déjà publiés dans les références [19][20][21]. La partie Coulombienne du potentiel d'interaction à deux corps (*équation III.9*) est évalué en utilisant la méthode de Wolf [22].

Toutes les simulations ont été réalisées avec le programme *LAMMPS*[23] : programme couramment utilisée au laboratoire *LPhiA* pour les simulations par la dynamique moléculaire,

en se basant sur le potentiel d'interaction de *Mountjoy*[19] et les conditions aux limites périodiques.

Tableau III.3. Paramètres du potentiel à deux corps utilisés dans l'équation III.9.

Pairs	$A_{ij}(eV)$	$\rho_{ij}(\text{Å})$	$C_{ij}(ev.\text{Å}^6)$
Si ^{2,4} –O ^{-1,2}	13702,905	0,193817	54,681
O ^{-1,2} –O ^{-1,2}	2029,2204	0,343645	192,58
Eu ^{1,8} –O ^{-1,2}	5950,5287	0,253669	27,818
P ³ –O ^{-1,2}	26655,472	0,181968	86,856

Tableau III.4. Paramètres du potentiel à trois corps utilisés dans l'équation III.10.

i-j-i	$K_{iji}(eV)$	$\theta_{iji}(^\circ)$
O-P-O	3,5	109,47
P-O-P	3,0	135,5

Pour produire les échantillons, nous avons utilisé la procédure suivante : nous sommes partis d'une configuration initiale cristalline (cristobalite dans laquelle des atomes de Si sont substitués par des Eu et/ou des P), chauffée à haute température (5000 K) pour assurer la fusion et le mélange des constituants. Le système est ensuite refroidi à 300 K vers un état vitreux à une vitesse de 4,7 K/ps. La structure vitreuse obtenue est finalement relaxée à température ambiante pendant 40 ps de manière à recueillir un ensemble statistiquement convenable de configurations prêtes à être interprétées à l'aide des différents outils d'analyse déjà cités dans le chapitre 2.

IV.1. Analyse des structures modélisées

Pour analyser les structures obtenues par simulation des verres de silicophosphate, nous commençons tout d'abord par une vue d'ensemble de différentes « boîtes » des échantillons numériques. Comme le montre *la figure III.15*, il est clairement apparu que les atomes d'euporium et les atomes de phosphore sont répartis d'une façon homogène dans la structure vitreuse. Particulièrement, la distribution des atomes d'euporium ne semblent pas affectée par le codopage en phosphore.

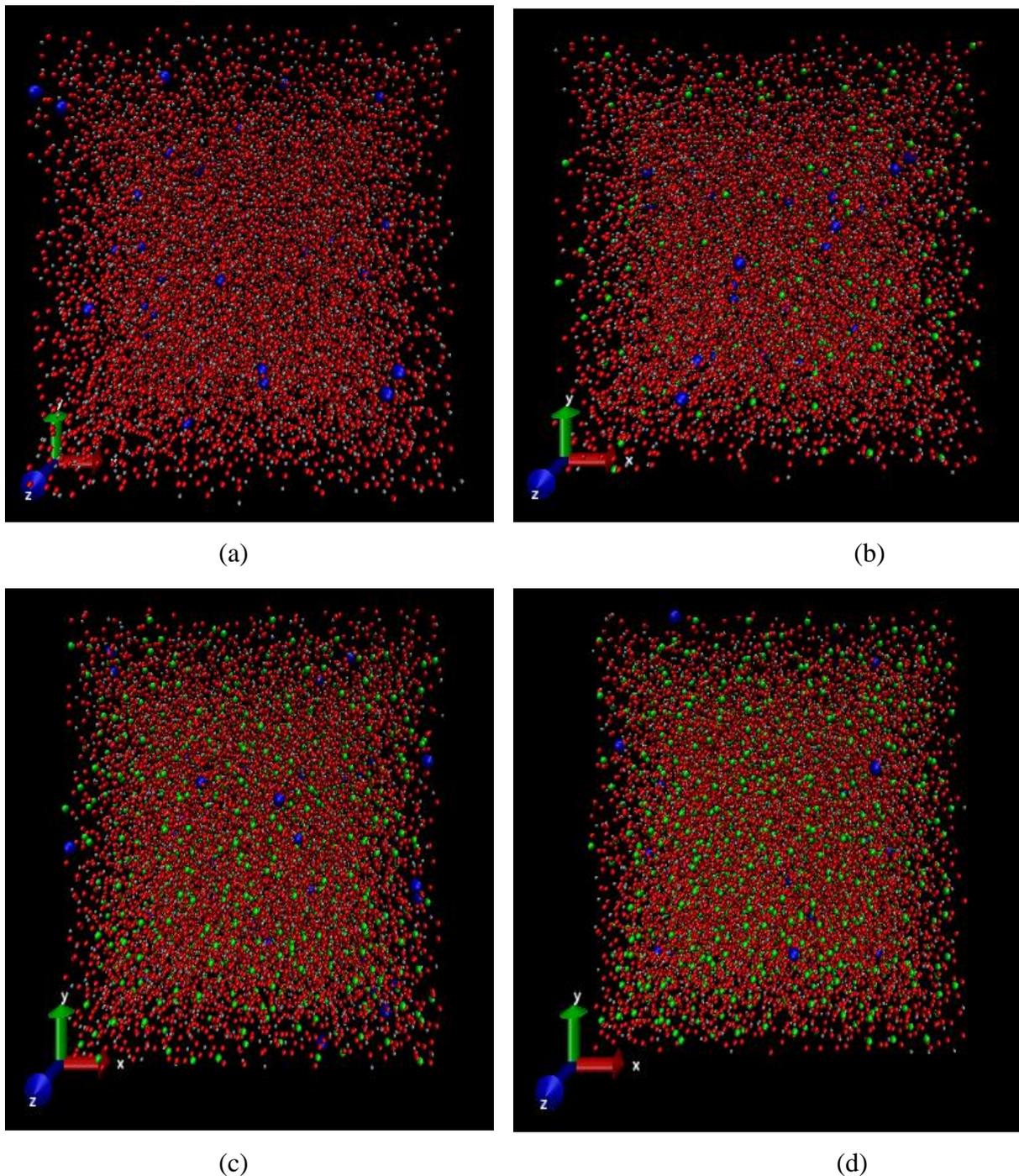


Figure III.15. Visualisation des structures vitreuses simulées : l'échantillon sans phosphore Eu1-SiP0 (a), l'échantillon avec 10% en phosphore Eu1-SiP10 (b), l'échantillon avec 33% en phosphore Eu1-SiP33 (c) et l'échantillon avec 50 % en phosphore Eu1-SiP50 (d). Couleur des atomes : Silicium : gris, Oxygène : rouge, Phosphore : vert, Euporium : bleu.

Pour avoir plus d'informations sur le rôle du phosphore dans la répartition des ions de terres rares dans les structures simulées, une comparaison des fonctions de distribution radiale (RDF) et des fonctions de distribution cumulée (CDF) des paires Eu-Si et Eu-P a été faite. Nous commençons par la comparaison de deux structures Eu1-SiP0 (silice seule sans codopage en phosphate) et Eu1-SiP10 (silice codopée 10% molaire en phosphate). La figure III.16 permet de caractériser la deuxième sphère de coordination des ions europium. D'après cette figure, il est clairement apparu que les ions phosphore sont présents dans la deuxième sphère de coordination des Eu. En effet la coordination des Eu est aux alentours de 6 atomes de Si dans la silice seule (Eu1-SiP0) alors qu'elle se compose de 4 atomes de Si et de 1 atome de P dans le verre de silice codopé en phosphate (Eu1-SiP10). Considérant que la concentration en phosphore est de 10% dans l'échantillon numérique, le rapport molaire $\text{P} / (\text{Si} + \text{P})$ égale à 20% autour de Eu est donc une preuve de la tendance structurale du phosphore d'être présent dans la deuxième sphère de coordination de l'euporium.

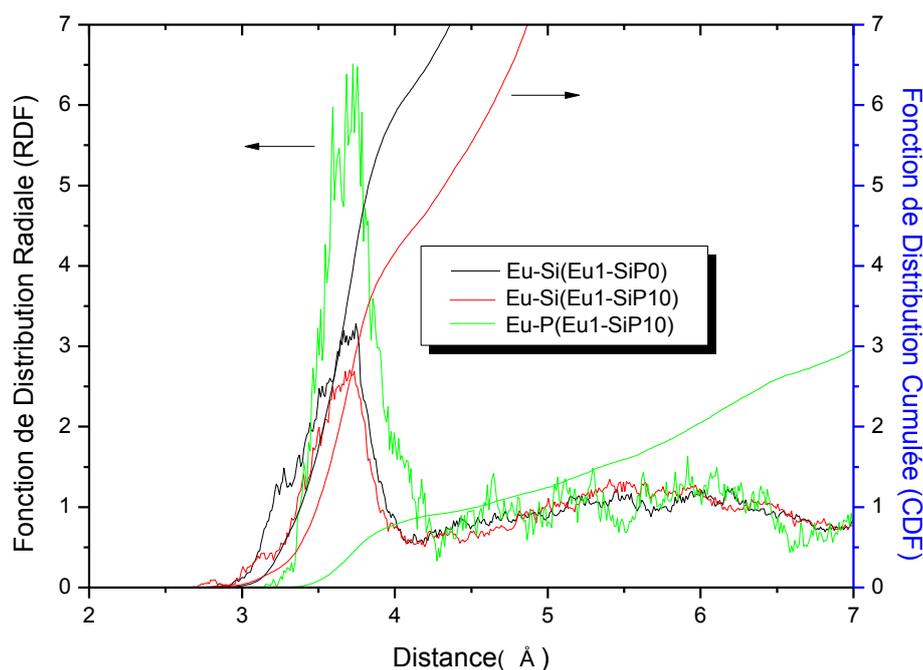


Figure III.16. Deuxième sphère de coordination des ions Eu^{3+} dans les verres de silice seule (Eu1-SiP0) et le verre de silice codopé 10% molaire en phosphate (Eu1-SiP10).

Dans la figure III.17, on remarque que plus la concentration en phosphore augmente, plus la coordination de Eu-Si diminue et celle de Eu-P augmente.

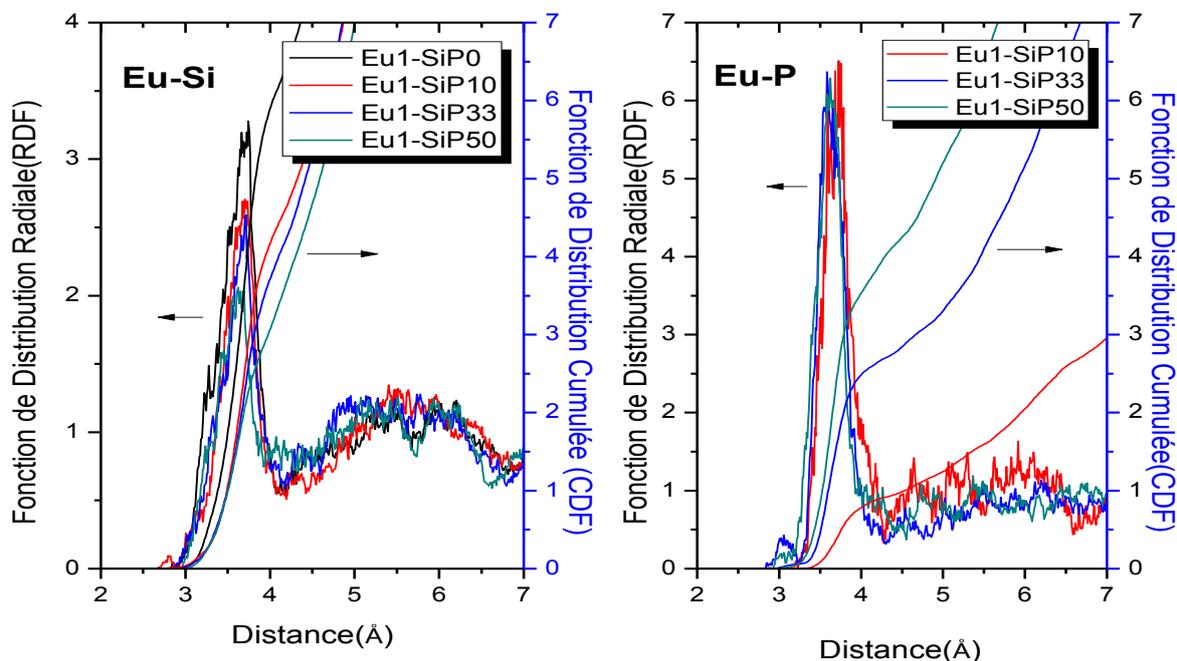


Figure III.17. Deuxième sphère de coordination des ions Eu^{3+} dans les verres de silice codopée 10% molaire en P (Eu1-SiP10), 33% en P (Eu1-SiP33) et 50% en P (Eu1-SiP50).

IV.2. Distribution des Q_n pour les différents échantillons

Afin de mieux explorer la structure de ces matrices vitreuses, nous avons étudié la connectivité du réseau de silice. Ainsi, les tétraèdres SiO_4 ont été considérés en fonction de leur nombre n d'oxygènes pontants. En effet un silicium Q^n est un silicium entouré par n oxygènes pontants, chacun d'eux étant défini comme lié à un autre silicium. Ainsi, un silicium Q^4 est relié à 4 autres atomes de silicium par l'intermédiaire d'oxygènes pontants, assurant ainsi la continuité du réseau de silice. Nous avons étendu cette définition de Q^n aux tétraèdres PO_4 . Les distributions statistiques Q^n (tableau III.5) des atomes de silicium et de phosphore ont donc été tracées en fonction des concentrations de phosphore introduites dans la silice dopée (figure III.18).

Tableau III.5 : Distributions statistiques Q^n des Si et P dans les verres étudiés.

Europium	Phosphate	Q	Q^0	Q^1	Q^2	Q^3	Q^4	
1%	0%	Si	0,0	0,0	0,1	5,4	94,5	
	10%	Si	0,0	0,3	5,0	28,8	65,9	
		P	89,2	10,4	0,4	0,0	0,0	
	33%	Si	0,3	4,2	21,9	43,0	30,6	
		P	70,1	26,4	3,3	0,2	0,0	
			50%	Si	1,2	11,6	30,4	38,5
		P	58,3	34,5	6,8	0,4	0,0	

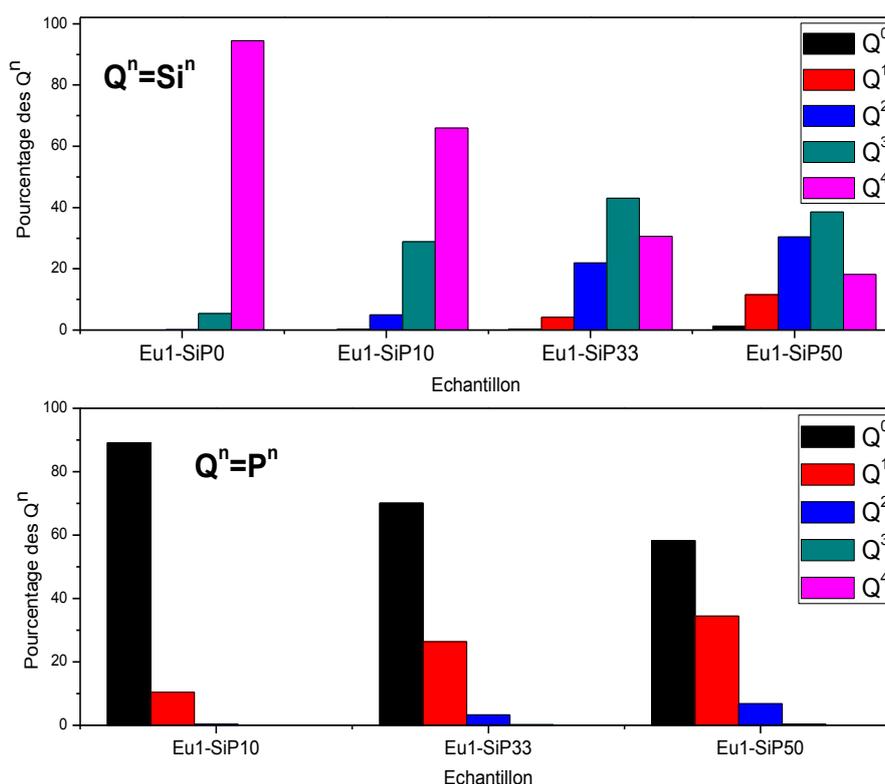


Figure III.18 : Distributions statistiques Q^n des atomes de silicium et de phosphore tracées en fonction de la concentration en phosphore introduite dans la silice dopée.

On note clairement que le codopage en phosphore affecte le réseau de silice et ceci à travers la diminution de la proportion de Si en configuration Q^4 et à l'augmentation simultanée des

configurations Q^3 , Q^2 et Q^1 . En effet, la proportion de Q^4 diminue de 94,5% dans la silice pure à 18,2% dans le verre de silice codopé avec 50% de phosphate. Parallèlement à ces modifications apportées dans le réseau de silice, on note l'apparition d'une structuration du réseau de phosphate. En effet, une augmentation de la proportion de phosphore en configuration Q^1 , Q^2 et Q^3 avec une diminution de celle en configuration Q^0 est observée en fonction de l'accroissement de la concentration en phosphore introduite dans le verre. Le phosphore apporte donc une diversité des sites locaux occupés par les ions luminescents.

Pour mieux exploiter ces résultats nous avons tracé les RDF et CDF des paires Si-O et P-O à différentes concentration en phosphores dans le réseau vitreux (figure III.19).

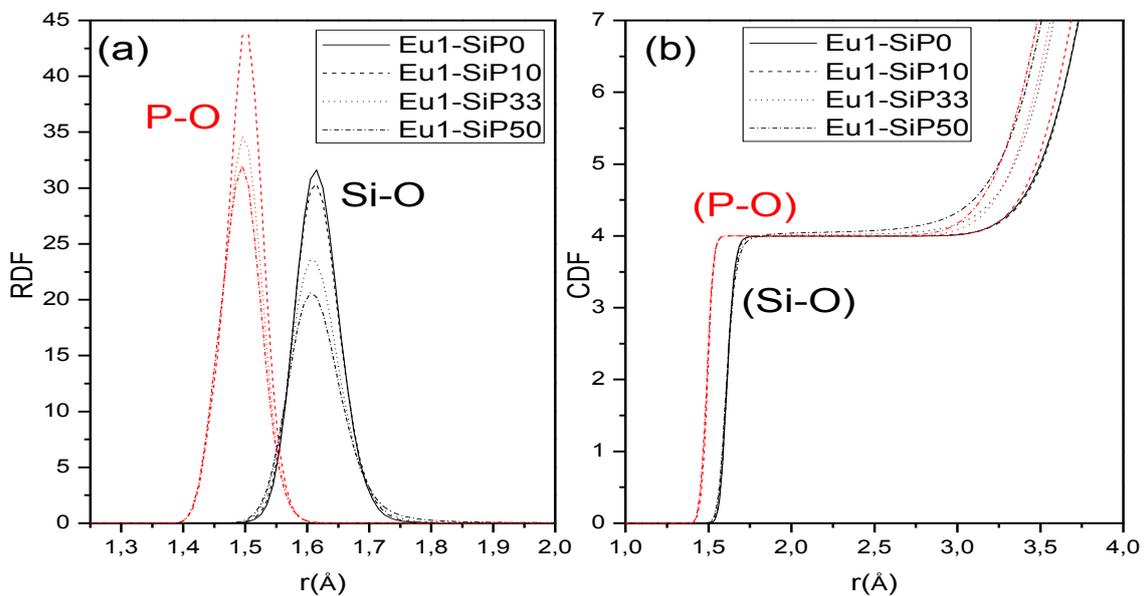


Figure III.19. Fonction de distribution radiale : RDF (a) et cumulée : CDF (b) des paires Si-O et P-O en fonction de la concentration du phosphore dans le verre de silicophosphate dopé 1% Eu

D'après cette figure il est clairement observé que le phosphore est tétracoordonné comme le silicium, pour les différentes concentrations en phosphore dans le verre de silicophosphate dopé 1%Eu.

IV.3. Première sphère de coordination de l'euporium

Pour plus d'éclaircissements sur l'effet du phosphore comme codopant dans le verre de silice, la figure III.20 présente les fonctions de distribution radiale et cumulée Eu-O de l'échantillon de silice dopée (Eu1-SiP0) et de l'échantillon de silice codopé à 10% en phosphore (Eu1-SiP10). Les données issues de ces fonctions de distribution sont reportées dans le tableau III.6.

Tableau III.6 : Position du maximum de la RDF pour la paire Eu-O ainsi que la coordination de l'euporium en oxygène non pontant (Onp), oxygène pontant (Op) et en oxygène (O) dans les différents échantillons.

Echantillon	P/Eu	Position du maximum de la RDF Eu-O	Coordination à 3Å en		
			Onp	Op	O
Eu1-SiP0	0	2,21	2,90	1,69	4,59
Eu1-SiP10	10	2,23	4,04	0,57	4,61
Eu1-SiP33	33	2,25	4,74	0,78	5,52
Eu1-SiP50	50	2,26	4,98	0,83	5,81
Eu2-SiP10	10	2,25	3,98	0,43	4,41

Pour chaque fonction (RDF ou CDF) nous avons séparé les contributions dues aux différents types d'oxygène (oxygènes non pontants (Onp), oxygènes pontants(Op) et tous les oxygènes (O)).

Nous avons comparé les RDF et CDF des deux échantillons Eu1-SiP0 (sans phosphore) et Eu1-SiP10 (codopé à 10% en phosphore).

Comme le montre le tableau III.6, le nombre d'oxygènes non pontants composant la première sphère de coordination de Eu augmente avec la concentration en phosphore (de 2,9 à 4,04 pour respectivement Eu1-SiP0 et Eu1-SiP10) et celui des oxygènes pontants diminue (de 1,69 à 0,57 pour respectivement Eu1-SiP0 et Eu1-SiP10). Cet effet est observé aussi dans les figures III.20.a et III.20.b où l'intensité du premier pic de la fonction RDF_Eu-Op diminue en passant de l'échantillon non codopé (Eu1-SiP0) vers l'échantillon codopé (Eu1-SiP10).

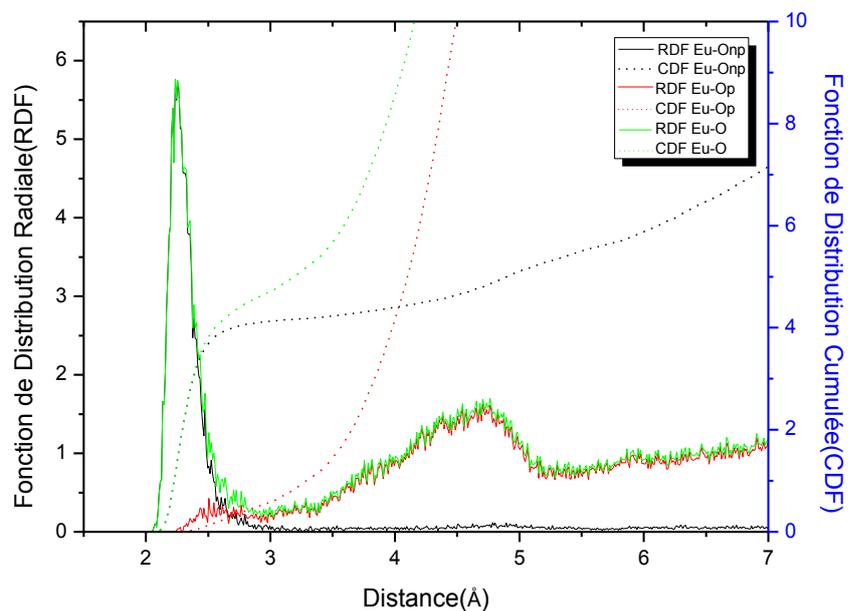


Figure III.20.a : Les fonctions de distribution radiale et cumulée pour la paire Eu-O dans l'échantillon Eu1-SiP10

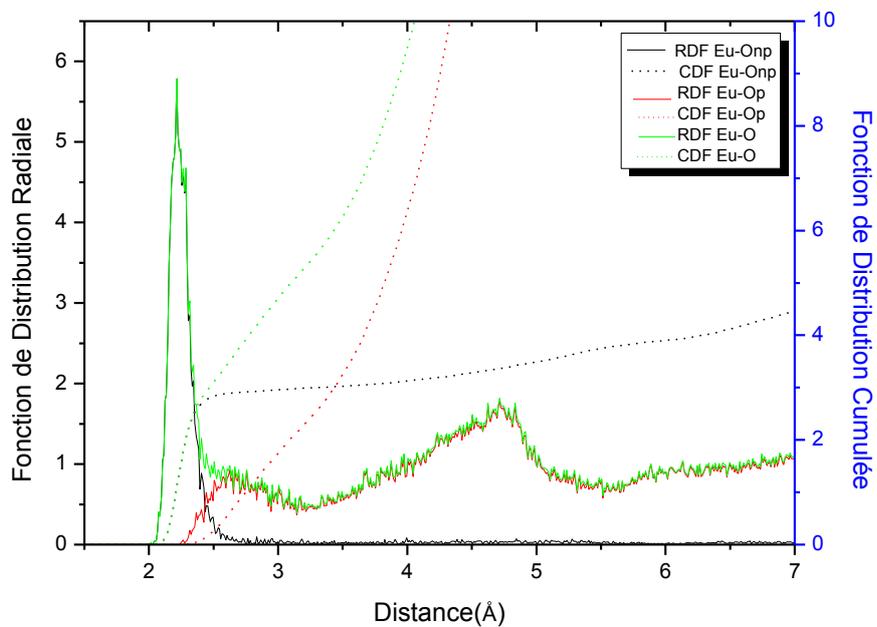


Figure III.20.b : Les fonctions de distribution radiale et cumulée pour la paire Eu-O dans l'échantillon Eu1-SiP0.

Les courbes CDF associées prouvent également que le nombre des oxygènes pontants est plus élevé dans la première sphère de coordination de l'euprium dans le verre de silice que dans le verre de silicophosphate. Ceci suggère que l'euprium dispose d'un environnement d'oxygène différent dans le verre de silice et dans le verre de silicophosphate. En conséquence, le phosphore semble jouer un rôle très important dans la nature des premiers voisins de l'euprium : il augmente le nombre d'oxygène non pontant et réduit celui des oxygènes pontants.

Pour mieux expliquer cet effet, nous avons tracé la distribution statistique des oxygènes dans la première sphère de coordination des ions Eu^{3+} (Figures III.21.a et III.21.b).

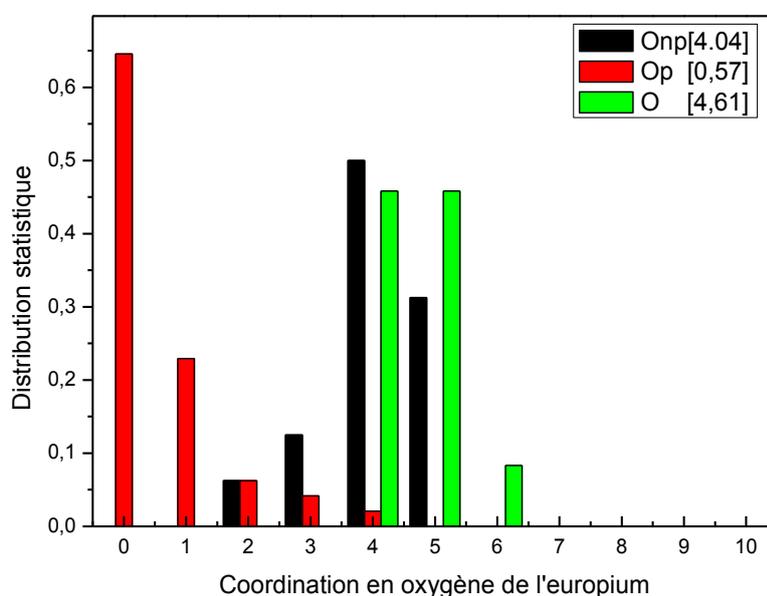


Figure III.21.a : Distribution statistique des oxygènes non pontants (*Onp*), oxygènes pontant (*Op*) et oxygènes total (*O*) dans l'échantillon *Eu1-SiP10*. Le nombre entre crochets indique la valeur de la coordination moyenne en oxygènes.

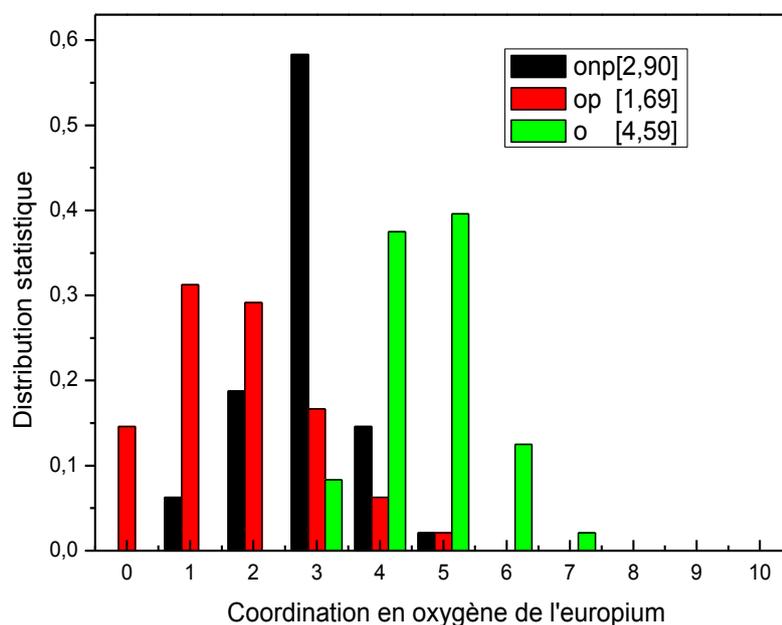


Figure III.21.b : Distribution statistique des oxygènes non pontants (Onp), oxygènes pontants (Op) et oxygènes total (O) dans l'échantillon $Eu1-SiP0$. Le nombre entre crochets indique la valeur de la coordination moyenne en oxygènes.

On remarque que le nombre de coordination Eu-O moyen dans l'échantillon $Eu1-SiP10$ qui est égale à 4,61 est dû à la présence de deux sites majoritaires dans lesquels les ions europium s'entourent préférentiellement de 4 ou 5 voisins oxygène. Plus de 60% de sites ne présentent aucun oxygène pontant et moins de 40% de sites avec au moins un oxygène pontants.

On observe aussi une augmentation de la distance moyenne entre l'euprium et sa première sphère de coordination avec le codopage en phosphore (le maximum de la fonction $\text{RDF}_{\text{Eu-O}}$ passe de la position 2,21 Å pour l'échantillon $Eu1-SiP0$ à 2,23 Å pour l'échantillon $Eu1-SiP10$). Ceci est probablement dû au fait que les ions europium ont besoin d'une plus grande distance pour équilibrer la nouvelle structure contenant un nombre total d'atomes d'oxygène plus grand que celui présent dans la structure non codopée.

Afin de confirmer les résultats précédents, nous avons tracé les positions d'énergie des composantes Stark de la bande 7F_1 en fonction de l'intensité du paramètre du champ cristallin S_2 et du paramètre β (β est un paramètre indicatif du degré de la symétrie d'un site donné). Deux

types de sites sont observés : un site avec une haute symétrie ($\beta > 0,5$) et un site avec une faible symétrie ($\beta < 0,5$).

En effet, en utilisant les positions atomiques des structures simulées et en se basant sur le modèle des charges ponctuelles [24], nous avons calculé les paramètres du champ cristallin du second ordre B_{20} et B_{22} , ainsi que le paramètre de la force du champ cristallin S_2 (équation III.5). Il est donc possible à partir des équations III.3 et III.4 de calculer les énergies des composantes Stark du niveau 7F_1 pour chaque site d'euporium. Afin de distinguer les différents types de site en fonction de leurs caractéristiques structurales, nous définissons un paramètre $\beta = -B_{22} / B_{20}$ qui reflète le degré de symétrie d'un site Eu. Etant donné que $B_{22} > 0$ et $B_{20} < 0$, β est défini comme étant un paramètre positif. Plus le paramètre B_{22} est élevé plus le site est dissymétrique [25].

Ainsi, une faible valeur de β est liée à un site de faible symétrie, alors qu'une valeur élevée de β est liée à un site de haute symétrie.

La figure III.22 présente le « splitting » des composantes Stark du niveau 7F_1 en fonction du paramètre S_2 dans le verre de silicophosphate dopé 1%Eu. Nous avons donc des sites distingués en fonction de leur valeur de β et nous pouvons observer que β est un paramètre pertinent pour lier la symétrie du site avec les composantes Stark du niveau 7F_1 . Par ailleurs, il convient de noter que les sites de faible symétrie sont associés uniquement à un domaine des valeurs S_2 limité, tandis que les sites de haute symétrie sont associés à la plupart des valeurs S_2 . Ce qui explicite donc de rencontrer les deux types de site dans le domaine de 100-400 cm^{-1} des valeurs S_2 , tandis que seuls les sites de haute symétrie sont rencontrés lorsque les valeurs de S_2 sont supérieures à 400 cm^{-1} .

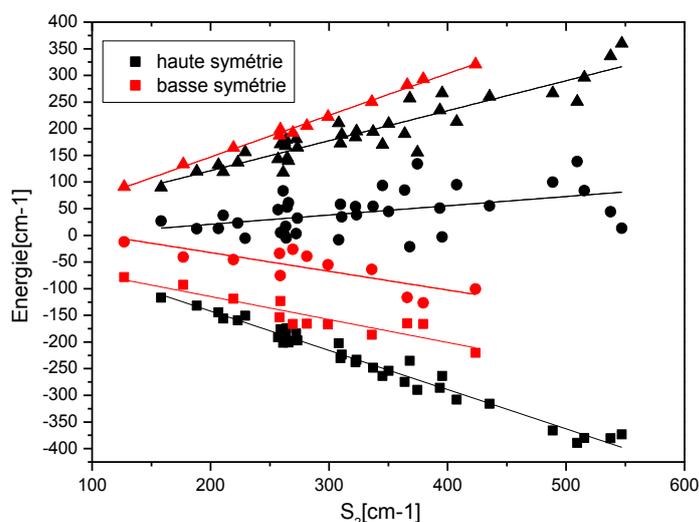


Figure III.22. Les trois composantes Stark du niveau 7F_1 calculés en fonction du paramètre de la force du champ cristallin S_2 pour chaque site d'ion d'Eu dans le verre de silice dopée 1% europium et co-dopée 10% phosphore. Les cubes, Les cercles et les triangles désignent respectivement les niveaux Stark ϵ_0 , ϵ_- et ϵ_+ . La couleur noire désigne le site à haute symétrie ($\beta > 0,5$), tandis que la couleur rouge désigne le site à basse symétrie ($\beta < 0,5$). Les lignes présentent la régression linéaire pour les valeurs associées à chaque site.

IV.4. Fonction de distribution angulaire (ADF)

Afin d'obtenir une meilleure interprétation de la diversité structurale dans la première sphère de coordination d'euporium, nous avons calculé la Fonction de Distribution Angulaire (ADF) dans la structure de silice dopée 1%Eu et co-dopée 10%P. La figure III.23.a affiche l'évolution de cette fonction (ADF) et montre les contributions des sites à hautes et à basses symétrie. On peut observer que l'angle O-Eu-O est centré à 90° pour les sites à hautes symétrie, tandis qu'il est déplacé vers des angles plus grands pour les sites à faibles symétrie. Considérant qu'un haut degré de symétrie est plus facilement atteint avec des angles de 90° , cette observation est compatible avec l'idée que les sites luminescents dans la structure de silice co-dopée en phosphore sont soit des sites de hautes symétrie avec une première sphère de coordination bien structurée, soit des sites de faible symétrie avec une première sphère de coordination moins structurée.

En discriminant la fonction de distribution angulaire(ADF) en fonction de la nature de l'oxygène(oxygène pontant ou oxygène non pontant) lié à l'ion d'euporium nous avons trouvé

que la structuration de cet angle à 90° est autorisée en raison de la grande quantité d'oxygène non-pontants créée par le phosphore dans le verre de silicophosphate (*Figure III.23.b*).

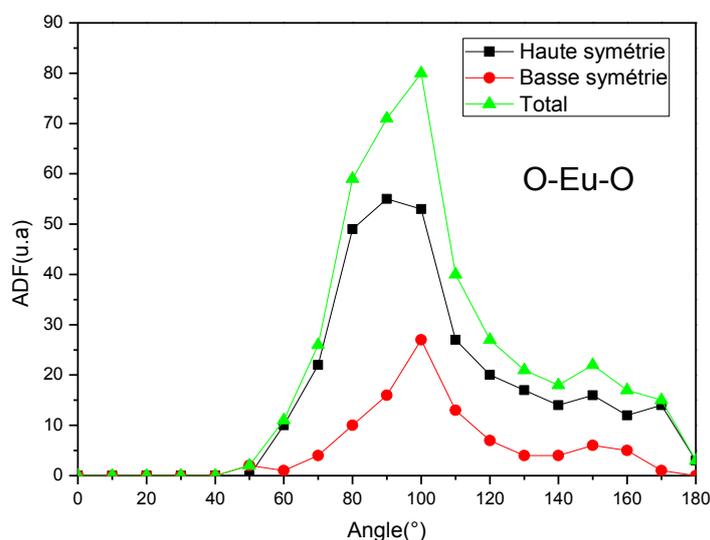


Figure III.23.a. La fonction de distribution angulaire ADF O-Eu-O en fonction du degré de symétrie du site occupé par l'euprium pour l'échantillon de silice dopé 1%Eu et co-dopée 10%P.

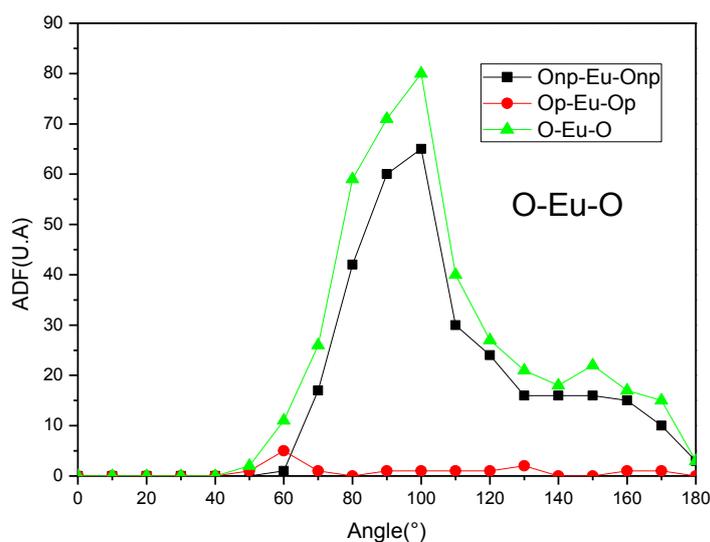


Figure III.23.b. La fonction de distribution angulaire ADF O-Eu-O en fonction de la nature des oxygènes (Op ou Onp) pour l'échantillon de silice dopée 1%Eu et co-dopée 10%P.

V. Conclusion

L'effet du phosphore dans les verres de silice dopés euporium a été étudié en utilisant à la fois la spectroscopie des échantillons préparés par la méthode sol-gel et l'analyse des structures numériques obtenues par simulation de dynamique moléculaire.

Les spectres de photoluminescence et les mesures de durée de vie ont indiqué deux transitions dans l'évolution de la structure de l'échantillon au cours du processus de densification :

- Une première transition à une température d'environ 250°C , ce qui est la signification d'un changement d'un environnement aqueux à un environnement plus densifié.
- Une deuxième transition à une température d'environ 600°C , ce qui est interprété comme l'apparition d'un deuxième type de sites luminescents.

En comparant ces résultats avec ceux obtenus avec un codopage d'aluminium, il convient de noter que le verre de silice co-dopée aluminium retarde le mécanisme de dihydroxylation par rapport au verre de silice co-dopée phosphore et que le phosphore favorise une structuration particulière de l'environnement local de terre rare à la fin du processus de densification. En effet, les mesures FLN ont montré que deux types de site Eu coexistent dans l'échantillon de silice co-dopé 10% phosphore :

- Un premier site très influencé par la présence du phosphore autour de la terre rare.
- Un deuxième site, non perturbé, dans la matrice de silice.

Grace aux simulations numériques par dynamique moléculaire, on a pu confirmer que la structure co-dopée phosphore génère des sites Eu fortement affectés par la présence du phosphore dans leur seconde sphère de coordination. Le phosphore co-dopant fournit à ces sites une grande quantité d'oxygène non pontants et permet une structuration de la première sphère de coordination de l'euporium. Ainsi, en fonction de leur proximité avec le phosphore, les sites luminescents peuvent être soit des sites à haute symétrie soit des sites à faible symétrie. Les deux types de site co-existent dans la structure de silice co-dopée phosphore et ont été mis en évidence par des mesures de spectroscopie FLN et par des simulations numériques de dynamique moléculaire.

VI. Références

- [1] P. Massiot, M. Centeno, I. Carrizosa, and J. Odriozola, "Thermal evolution of sol-gel-obtained phosphosilicate solids (SiPO)," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 292, no. 1–3, pp. 158–166, Nov. 2001.
- [2] Y. Badr, I. K. Battisha, A. M. S. E. Nahrawy, and M. Kamal, "Physical Study of Thin Film and Monolithic Nano-Composites Prepared by Sol Gel Technique, Planar Waveguide and Co-Operative Up-Conversion," *New J. Glass Ceram.*, vol. 01, no. 02, pp. 69–78, 2011.
- [3] W. Yi, L. Langsheng, Z. Huiqun, and D. Ruiqin, "Anneal and Concentration Effect on PL Properties of Sol-Gel Derived Eu³⁺ Doped SiO₂ Glass," *J. Rare Earths*, vol. 24, no. 1, pp. 199–203, Dec. 2006.
- [4] M. J. Lochhead and K. L. Bray, "Rare-Earth Clustering and Aluminum Codoping in Sol-Gel Silica: Investigation Using Europium(III) Fluorescence Spectroscopy," *Chem. Mater.*, vol. 7, no. 3, pp. 572–577, Mar. 1995.
- [5] B. A. S. Mihail Elisa, "Optical and structural characterization of Eu³⁺, Dy³⁺, Ho³⁺ and Tm³⁺-doped phosphate glasses," *Eur. J. Glass Sci. Technol. Part B Phys. Chem. Glas.*, vol. 53, no. 5, pp. 219–224, 2012.
- [6] "Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths - Google Livres."
- [7] N. Motegi and S. Shionoya, "Excitation migration among inhomogeneously broadened levels of Eu³⁺ ions," *J. Lumin.*, vol. 8, no. 1, pp. 1–17, Sep. 1973.
- [8] N. Ollier, G. Concas, G. Panczer, B. Champagnon, and T. Charpentier, "Structural features of a Eu³⁺ doped nuclear glass and gels obtained from glass leaching," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 328, no. 1–3, pp. 207–214, Oct. 2003.
- [9] T. Belliveau and D. Simkin, "On the coordination environment of rare earth ions in oxide glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 110, no. 2–3, pp. 127–141, Aug. 1989.
- [10] R. Ferreira de Moraes, E. O. Serqueira, and N. O. Dantas, "Effects of OH radicals and the silicon network on the lifetime of Eu³⁺-doped sodium silicate glasses," *Opt. Mater. Express*, vol. 3, no. 6, p. 853, Jun. 2013.
- [11] A. Monteil *et al.*, "Clustering of rare earth in glasses, aluminum effect: experiments and modeling," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 348, pp. 44–50, Nov. 2004.
- [12] P. Babu, K. H. Jang, H. J. Seo, and C. K. Jayasankar, "Optical and site-selective spectral studies of Eu³⁺-doped zinc oxyfluorotellurite glass," *J. Appl. Phys.*, vol. 99, no. 5, p. 053522, 2006.
- [13] V. Lavín, P. Babu, C. K. Jayasankar, I. R. Martín, and V. D. Rodríguez, "On the local structure of Eu³⁺ ions in oxyfluoride glasses. Comparison with fluoride and oxide glasses," *J. Chem. Phys.*, vol. 115, no. 23, p. 10935, 2001.
- [14] V. Lavín, U. R. Rodríguez-Mendoza, I. R. Martín, and V. D. Rodríguez, "Optical spectroscopy analysis of the Eu³⁺ ions local structure in calcium diborate glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 319, no. 1–2, pp. 200–216, May 2003.
- [15] G. Boulon, M. Bouderbala, and J. Sériot, "Site selection using laser-induced fluorescence spectroscopy of the Eu³⁺ probe ions in oxide glass hosts: A review and some new results," *J. Common Met.*, vol. 112, no. 1–2, pp. 41–66, Oct. 1985.
- [16] H. You and M. Nogami, "Optical properties and valence change of europium ions in a sol-gel Al₂O₃-B₂O₃-SiO₂ glass by femtosecond laser pulses," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 29, pp. 13980–13984, Jul. 2005.

- [17] H. You and M. Nogami, "Optical Properties and Local Structure of Eu^{3+} Ions in Sol-Gel TiO_2 - SiO_2 Glasses," *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, no. 32, pp. 12003–12008, Aug. 2004.
- [18] F. Thévenet, G. Panczer, P. Jollivet, and B. Champagnon, "Determination of the environment of lanthanide ions in a simplified non-active nuclear glass and its weathering gel products – Europium as a structural luminescent probe," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 351, no. 8–9, pp. 673–677, Apr. 2005.
- [19] C. Brecher and L. A. Riseberg, "Laser-induced fluorescence line narrowing in Eu glass: A spectroscopic analysis of coordination structure," *Phys. Rev. B*, vol. 13, no. 1, pp. 81–93, Jan. 1976.
- [20] G. Mountjoy, B. M. Al-Hasni, and C. Storey, "Structural organisation in oxide glasses from molecular dynamics modelling," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 357, no. 14, pp. 2522–2529, Jul. 2011.
- [21] L. Kokou and J. Du, "Short- and medium-range structures of cerium aluminophosphate glasses: A molecular dynamics study," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 403, pp. 67–79, Nov. 2014.
- [22] J. Du and L. Kokou, "Europium environment and clustering in europium doped silica and sodium silicate glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 357, no. 11–13, pp. 2235–2240, Jun. 2011.
- [23] D. Wolf, P. Keblinski, S. R. Phillpot, and J. Eggebrecht, "Exact method for the simulation of Coulombic systems by spherically truncated, pairwise r^{-1} summation," *J. Chem. Phys.*, vol. 110, no. 17, p. 8254, 1999.
- [24] S. Plimpton, "Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics," *J. Comput. Phys.*, vol. 117, no. 1, pp. 1–19, Mar. 1995.
- [25] S. Chaussedent, A. Monteil, M. Ferrari, and L. Del Longo, "Molecular dynamics study of Eu^{3+} in an aqueous solution: Luminescence spectrum from simulated environments," *Philos. Mag. Part B*, vol. 77, no. 2, pp. 681–688, Feb. 1998.
- [26] K. Giide, vol. 40, p. 864, 1985.

Chapitre IV

Influence de l'aluminium sur les verres de silicophosphates ($\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$)

Chapitre IV

Influence de l'aluminium sur les verres de silicophosphates ($\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$)

I. Introduction

Plusieurs verres d'oxydes ont été préparés pour diverses applications dans le domaine de l'optique et de télécommunications tels que les lasers et les amplificateurs à fibres optiques en raison de leur durabilité chimique et leur stabilité thermique [1][2][3].

Parmi les différents oxydes, la silice (SiO_2) et le phosphate (P_2O_5) sont connus comme des formateurs traditionnels de la matrice vitreuse, tandis que l'aluminium est considéré comme un cation intermédiaire. Il peut agir soit comme un formateur soit comme un modificateur de verre en fonction de la composition du verre.

En outre, la solubilité des ions de terres rares (TR) dans les verres d'oxydes varie d'un système de verre à l'autre [4][5]. Dans les verres de silice pure la solubilité est très faible et les ions TR^{3+} ont tendance à former des agrégats. Le dopage de la silice avec de l'aluminium [6][7] ou du phosphore [8][9] a déjà montré son efficacité dans la dispersion des ions de TR^{3+} . Par ailleurs, l'addition d'aluminium dans la matrice vitreuse, est bien connue par son pouvoir à durcir le verre et à réduire son comportement hygroscopique [10].

Compte tenu de toutes ces raisons, nous avons choisi la matrice de silicophosphate ($\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$) comme matrice hôte et nous avons étudié l'effet de l'aluminium sur les propriétés optiques et structurales de ce type de verre en faisant varier la concentration d' Al_2O_3 dans le réseau de verre de $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$. Cependant, bien que l'addition de l'aluminium ait été bien étudiée dans la silice, il n'y a à notre connaissance que peu d'informations sur le rôle de l'aluminium dans les verres de silicophosphate dopés avec des terres rares. En particulier, il n'y a aucune étude de modélisation concernant des verres de silice dopés europium et codopés aluminium/phosphore.

L'objectif de ce travail était donc de produire des nouvelles structures modélisées par la dynamique moléculaire (DM) pour analyser et discuter les différents rôles joués par les cations Al^{3+} et/ou P^{5+} dans le verre à base de silice.

II. Les échantillons

Comme pour les verres de silicophosphates dopés europium, les échantillons d'alumino-silicophosphate ont été préparés par le processus sol-gel avec hydrolyse et condensation du tétraéthylorthosilicate (TEOS), tétraéthylphosphate (TEP), de l'éthanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{-OH}$) et de l'eau (H_2O) en présence d'acide chlorhydrique. L'aluminium a été introduit au premier stade de la réaction, avec l'euporium, en dissolvant le nitrate d'aluminium ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) et le nitrate d'euporium ($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) dans le mélange initial.

Une série d'échantillons a donc été préparée en laissant fixe le rapport molaire $\text{Eu/Si}=0,01$ et en variant le rapport Al/Eu de 0 à 4 soit $\text{Al/Eu} = 0, 0,5, 2, 3, 4$. Les échantillons sont tous recuits à une température finale de 900°C pendant une heure.

Les rapports molaires entre les éléments dans les différents échantillons sont reportés dans le tableau suivant :

Tableau IV.1. Rapports molaires entre les constituants des différents échantillons.

Echantillon	Al/Eu	Al/Si	Al/P	Eu/Si	P/Si
Al0	0	0	0	0,01	0,1
Al05	0,5	0,005	0,05	0,01	0,1
Al2	2	0,02	0,2	0,01	0,1
Al3	3	0,03	0,3	0,01	0,1
Al4	4	0,04	0,4	0,01	0,1

III. Spectres de luminescences

Pour chacun de nos échantillons nous avons enregistré son spectre d'émission à température ambiante et sous l'excitation de 355 nm. Les spectres présentent des bandes typiques des transitions $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{J=0, 1, 2}$ de l'euporium (voir *figure IV.1*).

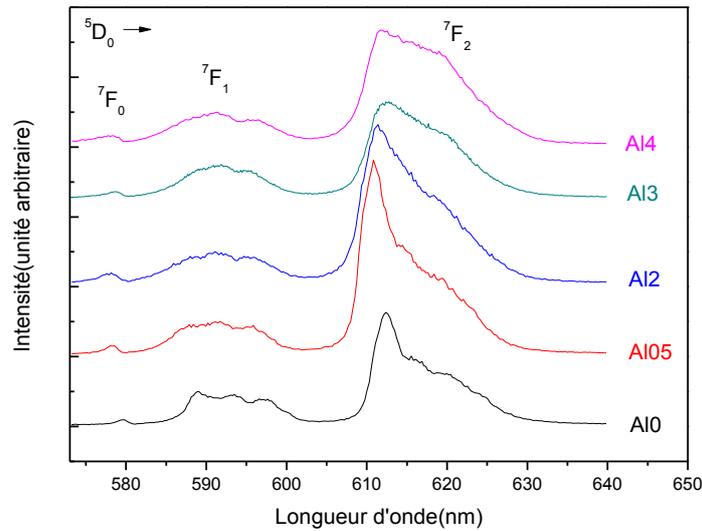


Figure IV.1. Spectres d'émission après excitation à 355 nm des verres de silicophosphates en fonction des rapports molaires $\text{Al/Eu}=0, 0,5, 2, 3, 4$.

Nous avons procédé à une normalisation des différents spectres sur l'amplitude maximale de la transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ pour pouvoir comparer les intensités relatives des différentes transitions. En comparant les spectres de luminescence des échantillons contenant de l'aluminium à celui qui n'en contient pas, plusieurs différences apparaissent :

- La transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ se décale vers le bleu pour les échantillons contenant de l'aluminium avec un élargissement simultané de la bande.
- Les bandes d'émission ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ et ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ s'élargissent et leurs composantes *Stark* deviennent de plus en plus non résolus notamment à forte dopage en aluminium. Ce comportement peut être un indice sur la diversité des sites occupés par les ions europium et sur un environnement moins symétrique et plus inhomogène autour de la terre rare.

Pour mieux exploiter ces résultats, nous avons calculé l'élargissement maximal à mi-hauteur Γ de la transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ pour les différents rapports molaires Al/Eu . Cet élargissement est représenté sur la figure IV.2.

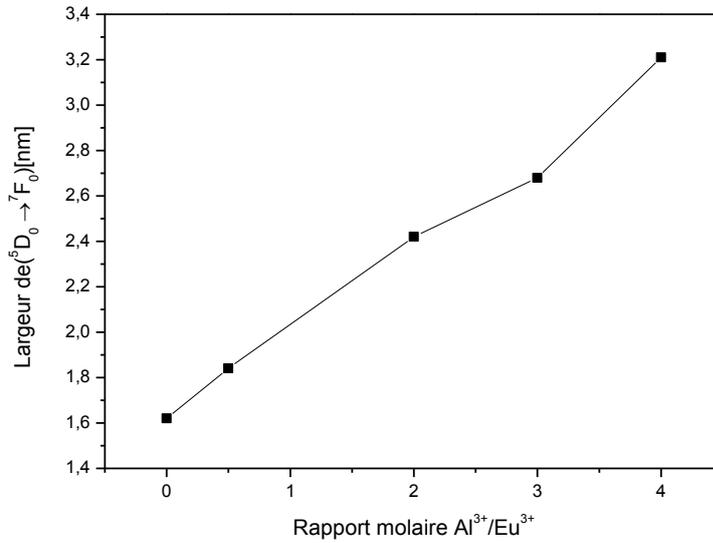


Figure IV.2. Largeur à mi-hauteur Γ de la transitions ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ en fonction des rapports molaires $\text{Al}/\text{Eu}=0, 0,5, 2, 3, 4$. Les traits entre les points sont tracés uniquement pour guider les yeux.

Cette figure montre une augmentation de la largeur à mi-hauteur de la bande relative à la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ en fonction de la concentration en aluminium introduite dans le matériau. En effet la variation de l'allure de la bande d'émission indique que les ions europium interagissent de préférence avec les ions aluminium[11] et que la diversité des sites luminescent augmente engendrant ainsi un élargissement inhomogène des raies. L'aluminium modifie donc l'environnement local des ions Eu^{3+} rendant les sites occupés par ces derniers moins symétriques. En effet, lorsque le réseau de silice est co-dopé avec une quantité d'atome d'aluminium en présence d'euporium, on suppose que le nombre d'oxygènes non-pontants ne suffit pas à satisfaire les exigences des liaisons établies par les ions Eu^{3+} dans des sites similaires. Ainsi, la diversité des sites serait augmentée donnant lieu à un élargissement inhomogène des raies[12].

IV. Mesures de durées de vie

Les mesures de durée de vie du niveau 5D_0 pour les différents rapports molaires en Al/Eu ont été réalisées afin de conforter l'analyse des spectres d'émission (Figure IV.3). Les mesures ont été effectuées à température ambiante sous la même longueur d'onde d'excitation (355nm). La luminescence a été collectée au maximum de la bande d'émission de l'euporium ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$.

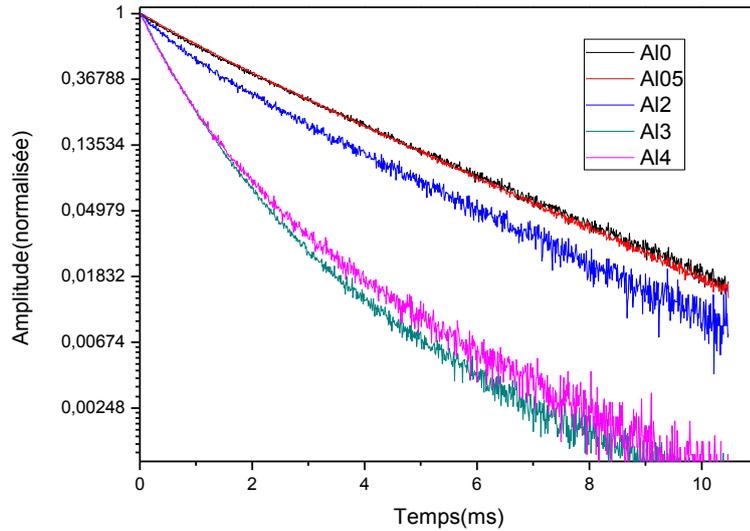


Figure IV.3. Courbes de déclin de luminescence à température ambiante et sous excitation de 355 nm des verres de silicophosphates en fonction des rapports molaires Al/Eu=0, 0,5, 2, 3,4.

Une simple exponentielle semble bien adéquate pour évaluer la durée de vie du niveau ⁵D₀ dans l'échantillon ne contenant pas d'aluminium (Al0) et l'échantillon contenant de faibles quantités d'aluminium (Al05). Au-delà de ces rapports molaires, les courbes de déclin ne présentent plus un aspect exponentielle, indiquant ainsi une inhomogénéité significative des sites d'euporium qui s'accroît avec l'augmentation du rapport molaire Al/Eu, soit pour Al/Eu=2, Al/Eu=3 et Al/Eu = 4. Donc, pour calculer la durée de vie pour chacun des échantillons étudiés nous avons utilisé l'expression suivante qui fournit une durée de vie moyenne du déclin de luminescence :

$$\tau = \frac{\int tI(t)dt}{\int I(t)dt} \quad (\text{Equation IV.1})$$

Le tableau IV.2 présente les valeurs de durée de vie obtenues pour les différents échantillons.

Tableau IV.2. Durées de vie du niveau 5D_0 dans les différents échantillons.

Echantillon	Al0	Al05	Al2	Al3	Al4
Durée de vie (ms)	2,36	2,30	1,46	0,94	1,05

La durée de vie passe de 2,36 ms pour l'échantillon ne contenant pas de l'aluminium à 0,94 ms et 1,05 ms pour les échantillons contenant respectivement un rapport molaire de Al/Eu=3 et Al/Eu = 4. Cette diminution est en corrélation avec les résultats déjà trouvés avec les spectres d'émission, qui confirme le changement radical dans l'environnement local de la terre rare. Par ailleurs, la réduction de la durée de vie de l'émission est expliquée par une distorsion des sites occupés par les ions Eu^{3+} induite par l'aluminium. En effet, la distorsion augmente la probabilité de relaxation radiative simultanément avec une réduction de la durée de vie[13].

V. Etude par affinement des raies de fluorescence (FLN)

Une série de spectres de FLN (*figure IV.4*) a été réalisée pour l'échantillon Al4 (Si/P/Eu=1/0.1/0.01 et Al/Eu=4).

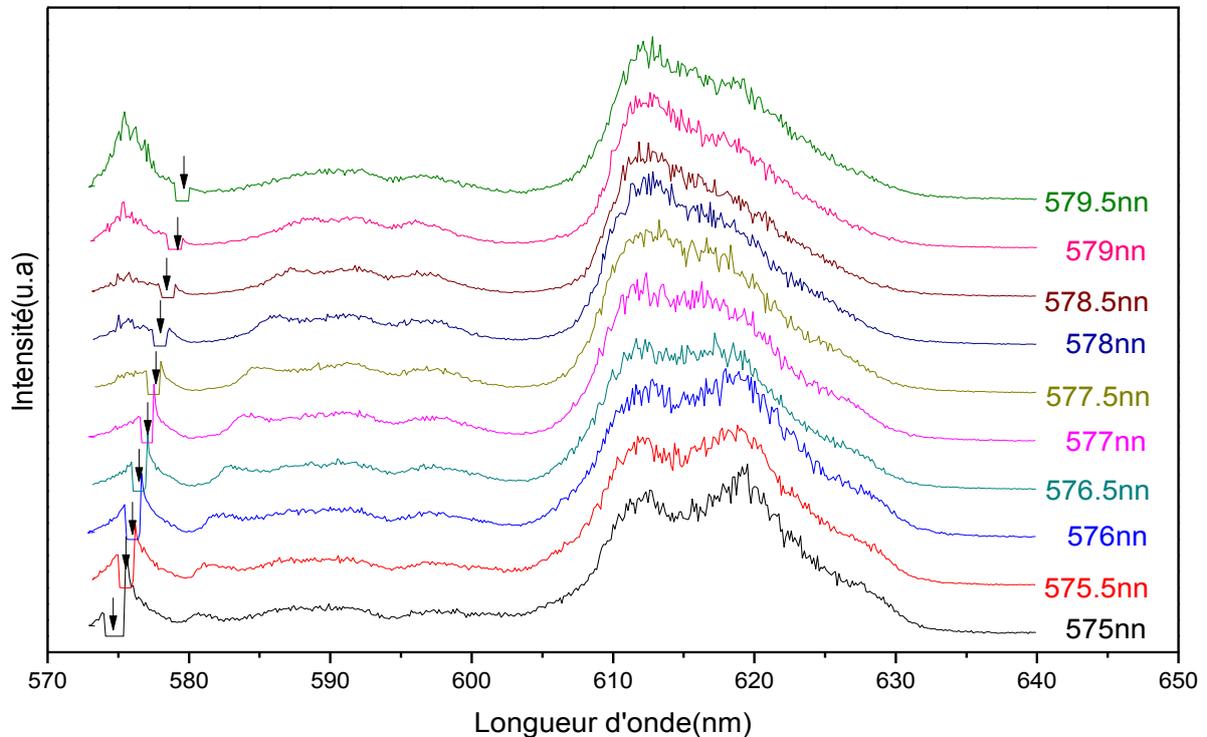
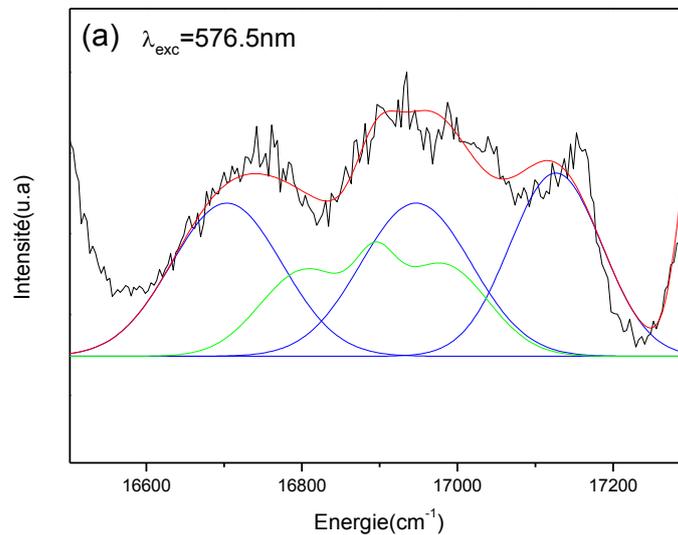


Figure IV.4 : Mesures FLN effectuées à 77K pour l'échantillon : Si/P/Eu/Al=1/0.1/0.01/0.04
Comme il a été suggéré dans le chapitre 3, l'évolution du spectre d'émission avec la longueur d'onde d'excitation nous laisse supposer l'existence de deux types de sites conformément à

l'interprétation de *Nogami et al*[14], qui ont mis en évidence la contribution à l'émission de deux types de site, l'un est peu influencé par le codopage en Al^{3+} et l'autre est perturbé par la présence d'aluminium. Pour déterminer donc les différentes positions des composantes de la bande ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, nous avons utilisé la méthode donnée par *V. Lavin et al* [15]. En effet, pour les différents spectres FLN des échantillons codopés en aluminium, nous avons soustrait la contribution due à l'euporium dans l'échantillon non codopé aluminium. La transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ pour chaque spectre FLN a donc été évaluée par la somme de trois gaussiennes et du spectre non codopé (même méthode utilisée pour les fits des silicophosphates sans codopage en aluminium : chapitre 3). Nous présentons sur *la figure IV.5* quelques résultats de ce type d'ajustement pour l'échantillon Al4.



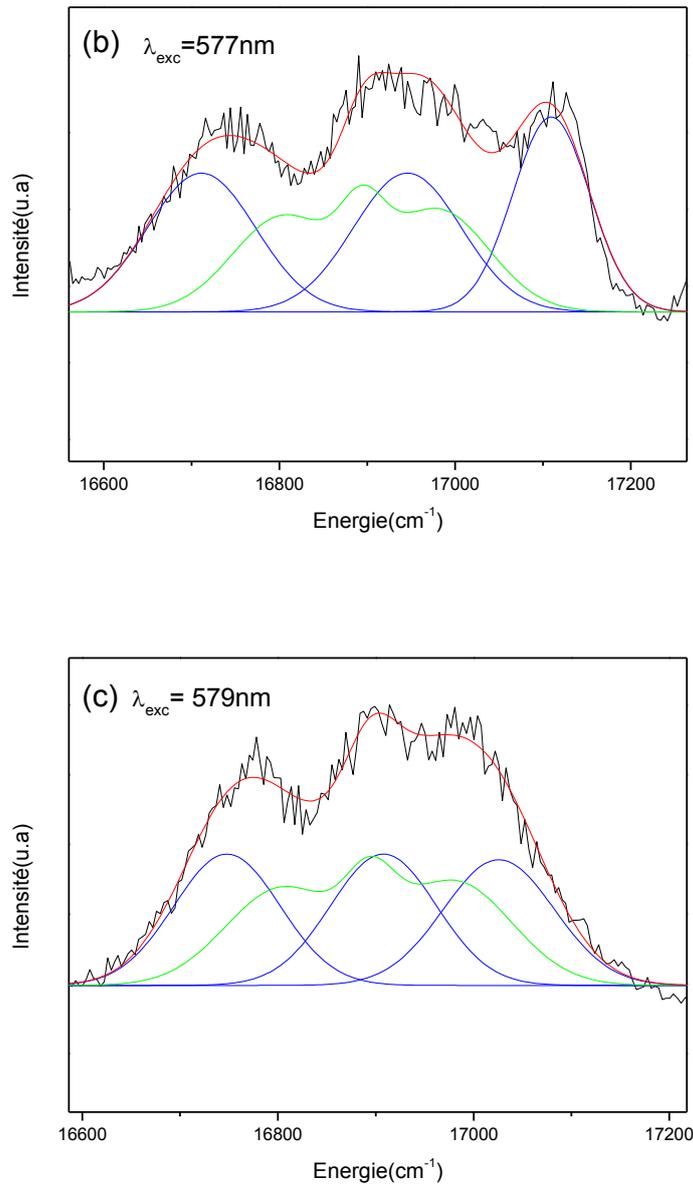


Figure IV.5 : Exemples d'ajustement gaussien de la bande d'émission $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ excitée sélectivement à 576.5 nm (a), 577nm (b) et 579 nm (c). En noir, sont représentés les spectres dus aux différentes excitations FLN. La couleur bleue montre l'ajustement gaussien pour chacune des trois composantes Stark. La couleur verte représente l'ajustement du spectre toute bande de l'échantillon Al0 et la couleur rouge représente la somme d'ajustement des trois gaussiennes avec le spectre toute bande.

Comme le cas de la silice codopé en phosphate, nous avons donc tracé les énergies ϵ_0 , ϵ_- et ϵ_+ des composantes Stark par la déconvolution des raies de la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ dans chaque spectre FLN (figure IV.6).

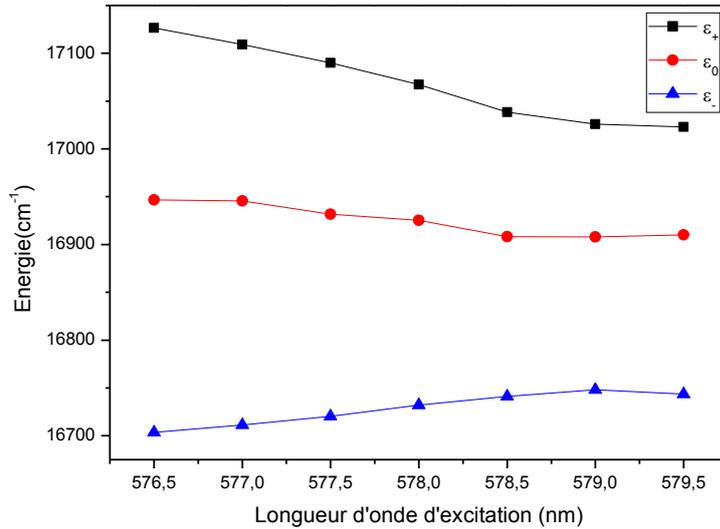


Figure IV.6 : Les composantes Stark du niveau $^7\text{F}_1$ déterminées en fonction des longueurs d'onde d'excitation pour le site sensible aux mesures FLN dans le verre de silicophosphate dopé en ions Eu^{3+} et codopé en Al^{3+} ($\text{Si/P/Al/Eu}=1/0.1/0.04/0.01$).

Par conséquent le paramètre S_2 de la force du champ cristallin pour les différentes longueurs d'onde d'excitation a été aussi analysé. Comme il apparaît clairement sur la figure IV.7, les valeurs de S_2 présentent deux comportements : elles diminuent avec l'augmentation de la longueur d'onde d'excitation sélective et avec la diminution de l'écart entre les composantes Stark $^7\text{F}_1$ du 575 nm à 578.5 nm avant d'être pratiquement constantes pour les longueurs d'onde d'excitation comprise entre 579 nm et 579.5nm.

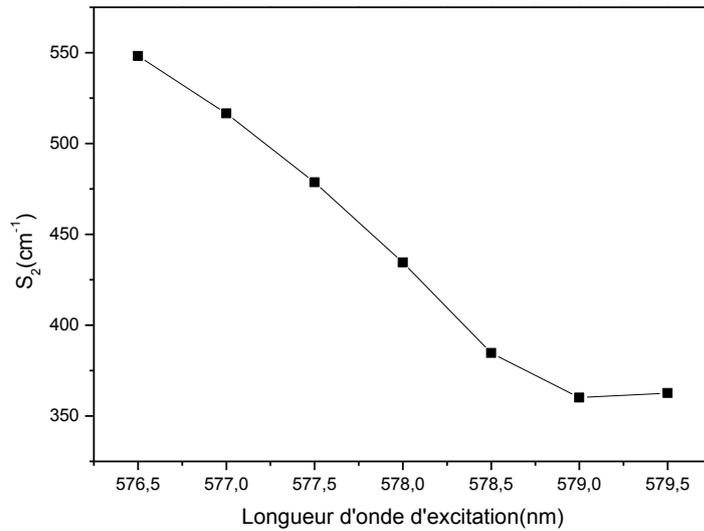


Figure IV.7: Evolution du paramètre de la force du champ cristallin (S_2) en fonction de la longueur d'onde d'excitation dans la bande ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$.

Ce comportement, comme dans le cas d'un codopage de silice avec le phosphore peut être dû à l'inhomogénéité du matériau vitreux étudié et à l'existence d'au moins deux types de sites des ions d'euporium dans ce type de verre.

En complément des spectres de luminescence, la durée de vie de l'état 5D_0 a également été mesurée pour les différentes longueurs d'onde d'excitation au maximum de la bande d'émission ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$: (figure IV.8)

Nous avons évalué une durée de vie moyenne τ du déclin de luminescence en utilisant l'équation IV.1.

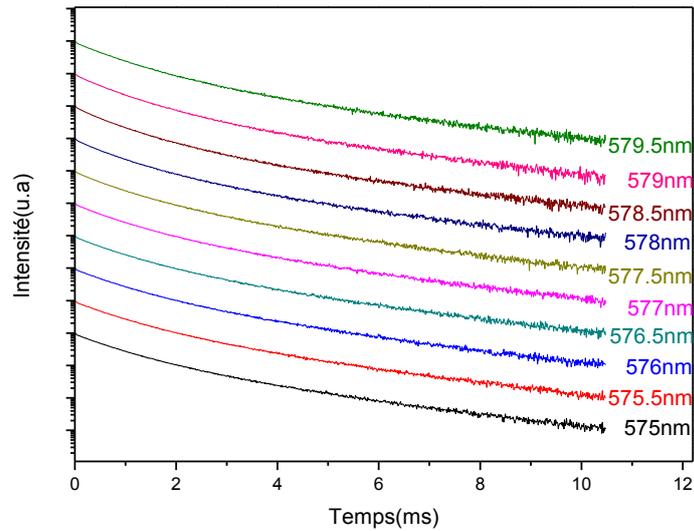


Figure IV.8 : Les mesures des déclin en fonction de la longueur d'onde d'excitation dans le maximum de la bande ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Les mesures ont été faites à la température de 77K.

L'évolution des durées de vie a été aussi reportée en fonction de longueur d'onde d'excitation (figure IV.9).

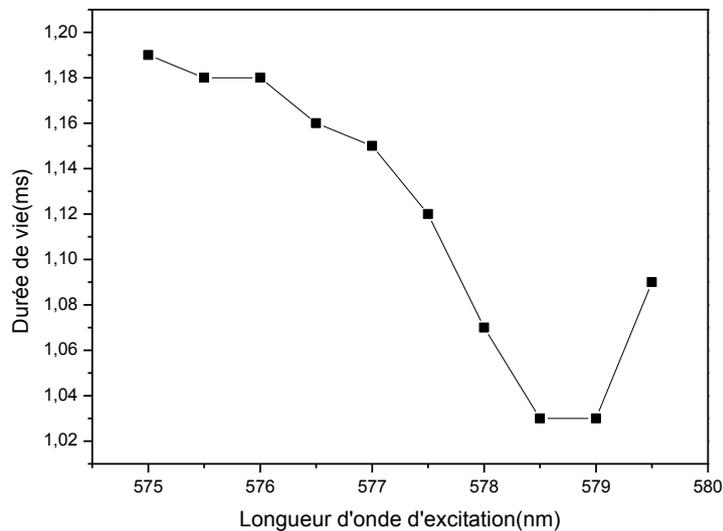


Figure IV.9 : Evolution des durées de vie du niveau 5D_0 en fonction de la longueur d'onde d'excitation (mesurées au maximum de la bande ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$).

Comme il a été déjà observé avec le co-dopage de silice avec le phosphate, nous remarquons que la durée de vie τ présente un changement notable avec la variation des longueurs d'onde d'excitation et donc de la force du champs cristallin [13]. En effet, τ montre deux comportements en fonction de la longueur d'onde d'excitation ; elle diminue de 1,20 ms à 1,03 ms lorsque la longueur d'onde d'excitation varie entre 575,5 nm à 578,5 nm avant d'augmenter une deuxième fois à l'excitation 579,5 nm et atteindre 1,09 ms. Ces résultats confirment l'existence d'au moins deux grandes variétés de sites des Eu^{3+} dans le verre de silicophosphate codopé en aluminium.

Pour mieux exploiter les résultats de luminescence, nous avons effectué une étude de simulation par dynamique moléculaire pour obtenir plus d'informations sur l'environnement local des ions Eu^{3+} dans les verres de silice codopées P^{5+} et Al^{3+} .

VI. Etude par dynamique moléculaire

Trois séries d'échantillons numériques ont été réalisées pour mieux interpréter les résultats de luminescence. Ainsi, l'effet de la variation du rapport molaire Al/Eu Al/P a été analysé. Les rapports molaires entre les différents constituants des échantillons ont été mentionnés dans *le tableau IV.3*.

Nous avons utilisé les mêmes potentiels d'interaction à deux et à trois corps déjà utilisés au chapitre précédent en ajoutant seulement les paramètres relatifs à l'aluminium (*tableau IV.4*). La même méthode de simulation déjà expliquée dans le chapitre 3 a été aussi suivie.

Tableau IV.3. Rapports molaires entre les constituants des différents échantillons numériques utilisés au cours de l'étude par DM.

Série	Echantillon	Al/Eu	Si/P/Eu
1	Eu1-Al1-P10	1	1/0,1/0,01
	Eu1-Al4-P10	4	1/0,1/0,01
	Eu1-Al6-P10	6	1/0,1/0,01
	Eu1-Al12-P10	12	1/0,1/0,01
2	Eu2-Al1-P10	1	1/0,1/0,02
	Eu2-Al4-P10	4	1/0,1/0,02
	Eu2-Al6-P10	6	1/0,1/0,02
	Eu2-Al12-P10	12	1/0,1/0,02
3	Eu1-Al1-P10	1	1/0,1/0,01
	Eu1-Al1-P33	1	1/0,3/0,01
	Eu1-Al1-P50	1	1/0,5/0,01

Tableau IV.4. Paramètres du potentiel à deux corps et à trois corps utilisés dans les simulations.

i-j	q _i (e)	A _{ij} (eV)	ρ _{ij} (Å)	C _{ij} (eV.Å ⁶)
Si-O	2.4	13,702.905	0.1938	54.681
P-O	3.0	26,655.472	0.1819	86.856
Eu-O	1.8	5,950.5287	0.2537	27.818
O-O	-1.2	2,029.2204	0.3436	192.58
Al-O	1.8	12201.417	0.1956	31.997
i-j-i	K _{iji} (eV)	θ _{iji} (°)		
P-O-P	3.0	135.5		
O-P-O	3.5	109.47		

VI.1. Analyse des structures modélisées

L'environnement local des ions europium dans le verre de silicophosphate codopé en ions Al³⁺ a été analysé avec les fonctions de distributions radiales (RDF) et cumulées (CDF) et les fonctions de distributions angulaires (ADF). Les coordinations moyennes pour les ions Eu³⁺ ont été calculées à des rayons de coupure déterminés à partir du premier minimum de la RDF correspondante: 3,0 Å pour Eu-O et 4,5 Å pour Eu-Si, Eu-P, Eu-Eu et Eu-Al. La figure IV.10 montre les RDF des paires P-O, Si-O, O-O, Eu-O et Al-O dans le verre

d'alumino-silicophosphate dopé 1% Eu, pour les différents rapports molaires Al/Eu. Une augmentation de la longueur de la liaison cation-oxygène avec la diminution de la valence du cation a été notée. Ces longueurs de liaison sont égales à 1,51, 1,62 et 1,79 Å pour respectivement les paires P-O, Si-O, et Al-O, et elles sont compatibles avec les valeurs expérimentales déterminées dans le phosphate, le silicate, et les verres d'aluminates [17][18][19]. Cependant, à notre connaissance, aucune donnée expérimentale pour des verres multi-composants correspondants à ces simulations n'est disponible pour la comparaison avec nos résultats. La figure IV.10.b montre les CDF associées au RDF de la figure IV.10.a. Un plateau à la valeur de 4 est observé pour les CDF des liaisons Si-O et P-O, ce qui est la preuve de l'existence des tétraèdres SiO_4 et des unités PO_4 , quel que soit le rapport molaire Eu/Al. D'un autre côté, la CDF des paires Al-O montre un plateau à la même valeur (4) variant légèrement avec la concentration en Al_2O_3 . Il révèle également une coordination égale à 4 pour la paire Al-O, mais avec une distribution plus large des RDF Al-O, et donc avec une première sphère de coordination moins structurée.

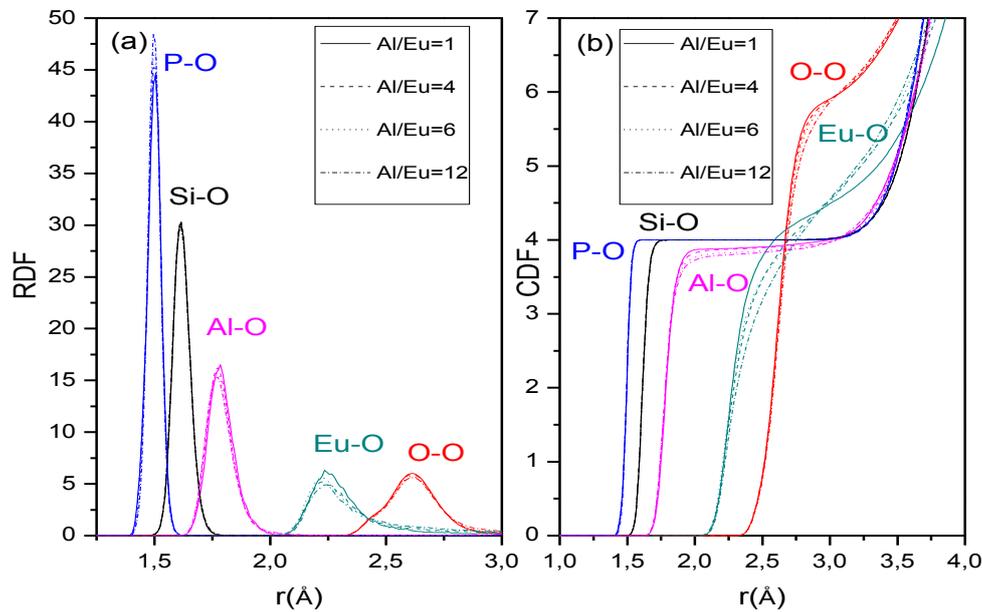


Figure IV.10: Fonction de distribution radiale : RDF (a) et cumulée : CDF (b) des paires P-O, Si-O, Al-O, Eu-O et O-O en fonction du rapport molaire Al/Eu (Al/Eu=1,4,6,12) dans le verre d'alumino-silicophosphate dopé 1%Eu.

Pour étudier l'effet de l'aluminium sur la dispersion des terres rares, nous avons aussi calculé

les distributions statistiques des Q^n (*Tableau IV.5*). On constate que plus de 66% des ions de silicium sont des espèces Q^4 dans l'échantillon ne contenant pas d'aluminium ($\text{Al/Eu} = 0$), alors que les pourcentages pour les Q^3 et Q^2 sont 29% et 5% respectivement. Avec l'augmentation de la concentration en Al, les simulations montrent qu'il y a une diminution de la proportion de Q^4 , passant de 64,4% à 46,2 % lorsque le rapport molaire Al/Eu augmente de 1 à 12 sur les échantillons dopés en Eu à 1%. Dans le même temps, la proportion des Q^3 augmente de 28,8% à 38,9% et celle des Q^2 augmente de 5,0% à 12,7% pour respectivement les rapports molaires $\text{Al/Eu} = 1$ et $\text{Al/Eu} = 12$. Ce comportement dans la distribution des espèces Q^n peut être expliqué en considérant que, lorsque la concentration en Al_2O_3 augmente, les liaisons Si-O-Si sont cassées pour former des liaisons Al-O-Al, Al-O-Si, Al -O-P ... Ce qui se traduit par une augmentation des proportions de Q^3 et Q^2 pour le silicium mais également des proportions de Q^1 et Q^2 pour l'aluminium. En effet, pour l'aluminium, la proportion de Q^1 augmente de 4,2% à 21,5% et celle de Q^2 augmente de 0,0% à 3,3% pour respectivement $\text{Al/Eu} = 1$ et $\text{Al/Eu} = 12$ dans les échantillons dopés Eu à 1%. D'après ces résultats on peut conclure que l'aluminium commence à se structurer progressivement en s'agrégeant lorsque sa concentration lui permet. Un autre résultat important dans la distribution des Q^n est que pour une même concentration en phosphore et en aluminium dans le verre à base de silice, les atomes de phosphore sont plus dispersés dans le réseau vitreux que ceux d'aluminium. En effet, pour le rapport $\text{Al/Eu} = 12$ à 1% Eu et 2% Eu, les proportions des espèces Q^1 et Q^2 d'aluminium sont supérieures à celles des Q^1 et Q^2 de phosphore, tandis que la proportion de l'espèce Q^0 des atomes de phosphore est plus grande que celle de l'aluminium.

Tableau IV.5. Distributions statistiques des Qⁿ (Q=Si, P, Al).

Europium	Phosphate	Al/Eu	Q	Q ⁰	Q ¹	Q ²	Q ³	Q ⁴
1%	10%	0	Si	0.0	0.3	5.0	28.8	65.9
			P	89.2	10.4	0.4	0.0	0.0
		1	Si	0.0	0.5	5.5	29.6	64.4
			P	90.6	9.2	0.2	0.0	0.0
			Al	95.8	4.2	0.0	0.0	0.0
		4	Si	0.0	0.7	6.8	34.3	58.2
	P		86.0	12.9	1.0	0.0	0.0	
	Al		80.7	16.7	2.6	0.0	0.0	
	6	Si	0.0	0.8	9.0	34.3	55.8	
		P	91.0	8.3	0.6	0.0	0.0	
		Al	87.1	11.8	1.0	0.0	0.0	
	2%	10%	1	Si	0.0	0.6	6.2	33.5
P				88.9	10.8	0.2	0.0	0.0
Al				97.9	2.1	0.0	0.0	0.0
4			Si	0.0	1.2	10.1	37.4	51.2
			P	90.6	9.2	0.2	0.0	0.0
			Al	82.3	16.1	1.6	0.0	0.0
6	Si	0.1	2.0	12.4	39.0	46.4		
	P	92.3	7.1	0.6	0.0	0.0		
	Al	75.5	21.0	3.3	0.2	0.0		
1%	33%	1	Si	0.3	4.3	21.7	44.3	29.3
			P	68.2	28.3	3.3	0.1	0.0
			Al	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0
		1	Si	1.4	10.0	31.9	39.5	17.2
			P	57.5	35.9	6.4	0.2	0.0
			Al	95.8	4.2	0.0	0.0	0.0

En résumé, dans les verres contenant des formateurs mixtes (Si/P/Al), il est clair que les ions aluminium favorisent la dépolymérisation du réseau de silicium-oxygène, ce qui suggère que la majorité d'entre eux jouent le rôle de modificateur de verre. Le phosphore se substitue plus facilement au silicium que l'aluminium et en s'agréant, l'aluminium déstructure le réseau de silice.

La Figure IV.11 donne un aperçu sur les structures co-dopées à différents rapports molaires (Al/Eu (Al/Eu = 1 (Figure IV.11.a) et Al/Eu = 12 (Figure IV.11.b)). Elle montre clairement que les ions europium sont dispersés de façon homogène dans la matrice vitreuse. Par conséquent, c'est le phosphore qui semble empêcher l'agrégation des ions d'europium étant donné qu'aucun agrégat de terre rare n'est clairement identifiable, que ce soit à faible ou à forte concentration en aluminium.

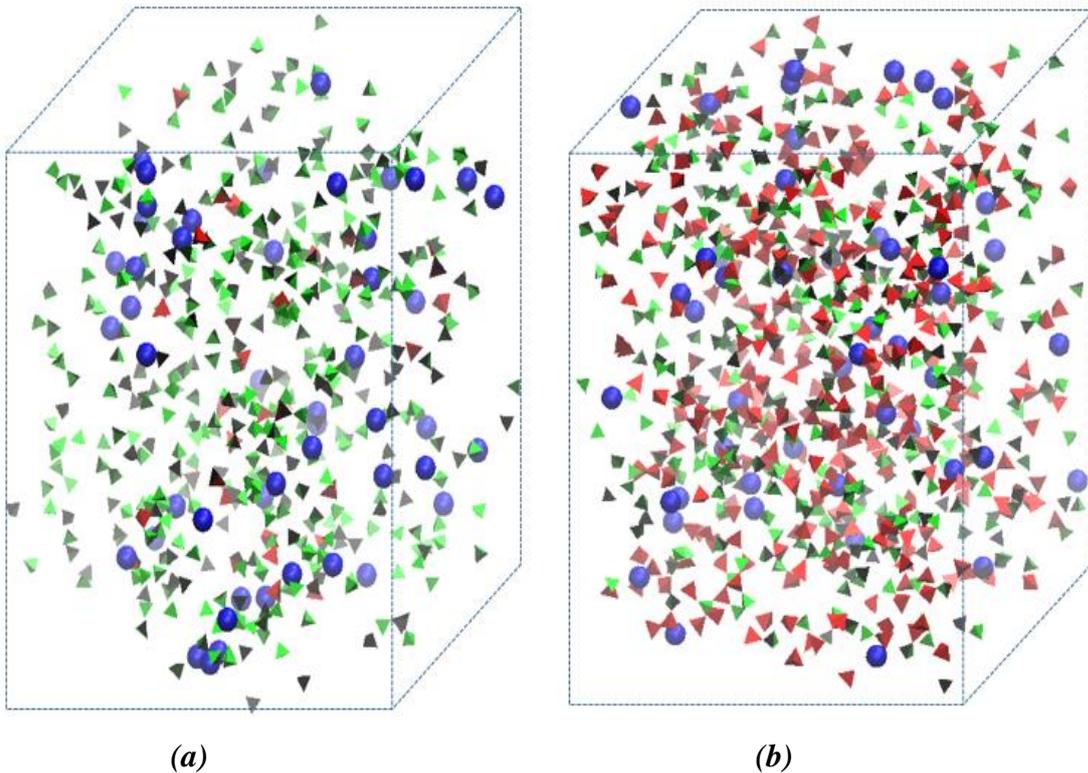


Figure IV.11: Image du modèle du verre analysé avec Al/Eu=1(a : Si/P/Al/Eu=1/0,1/0,01/0,01) et Al/Eu=12(b : Si/P/Al/Eu=1/0,1/0,12/0,01) pour l'échantillon contenant 1%Eu. Les tétraèdres en couleur vertes représentent les unités PO_4 , les tétraèdres en rouge représentent les unités AlO_4 et les sphères en bleu représentent les atomes Eu^{3+} .

VI.2. Deuxième sphère de coordination de l'ion d'euporium

Comme il est indiqué sur *le tableau IV.6*, le nombre moyen de coordination europium-aluminium augmente avec la concentration en aluminium. Lorsque les concentrations d'aluminium et de phosphore sont presque identiques (10% de P et 12% d'Al), la fonction de distribution cumulée Eu-Al atteint 1,25 et 1,72 respectivement pour 1% Eu et 2% Eu et la coordination Eu-P reste presque inchangée avec un faible nombre de coordination (0,58 et 0,57 respectivement pour 1% Eu et 2% Eu). Un résultat important est donc observé : avec des concentrations presque égales d'aluminium et de phosphore dans la structure simulée, un nombre d'atomes d'aluminium beaucoup plus élevé que celui des atomes de phosphore entoure les ions europium. Ce qu'on peut conclure ici est donc que l'euporium s'entoure préférentiellement d'aluminium. Cette observation rejoint les résultats d'une précédente étude [19] qui montrait que dans un verre de silice codopée en aluminium les ions TR³⁺ sont majoritairement situés dans des domaines riches en aluminium.

Tableau IV.6. Coordination moyenne des paires Eu-Si, Eu-P, Eu-Eu, Eu-Al, et Eu-O (Eu-O_{np} et Eu-O_p) des différents échantillons numériques utilisés au cours de l'étude par DM.

Europium	Phosphate	Al/Eu	Coordination à 4.5 Å				Coordination à 3 Å		
			Eu-Si	Eu-P	Eu-Eu	Eu-Al	Eu-O _{np}	Eu-O _p	Eu-O
1%	10%	1	5,21	0,77	1,04	0,06	3,96	0,50	4,46
		4	5,81	0,83	1,12	0,35	3,48	0,96	4,44
		6	5,44	0,98	1,12	0,31	3,58	0,92	4,50
		12	5,81	0,58	1,08	1,25	2,58	2,10	4,68
1%	10	1	5,21	0,77	1,04	0,06	3,96	0,50	4,46
	33	1	3,73	2,83	1,08	0,02	4,81	0,29	5,10
	50	1	3,08	4,27	1,04	0,02	5,08	0,30	5,37
2%	10	1	5,41	0,88	1,25	0,11	3,90	0,56	4,47
		4	5,26	0,80	1,23	0,78	3,19	1,43	4,61
		6	5,38	0,91	1,14	0,93	2,97	1,75	4,72
		12	5,58	0,57	1,17	1,72	2,05	2,69	4,74

Pour mieux exploiter ces résultats, les fonctions de distribution radiale des paires Eu-Si, Eu-P et Eu-Al ont été également tracées en fonction du rapport molaire Al/Eu. Comme nous pouvons le voir dans *la Figure IV.12 (d)* une augmentation significative de la fonction de distribution cumulée des paires Eu-Al est observé avec l'augmentation du rapport molaire Al/Eu simultanément avec une diminution de la fonction de distribution Eu-P ce qui peut indiquer que l'aluminium remplace le phosphore lorsque la concentration en aluminium augmente. (*Figure IV.12.(b)*). Ces résultats confirment les coordinations moyennes reportées dans *le tableau IV.6* et les statistiques de distributions Q^n calculées précédemment. L'aluminium présente donc une propension à s'agréger (contrairement au phosphore qui est distribué de façon plus homogène) et l'euprium semble préférer se rapprocher de ces clusters d'aluminium. Pour expliquer ce comportement, nous allons nous focaliser sur l'analyse de la première sphère de coordination de l'euprium.

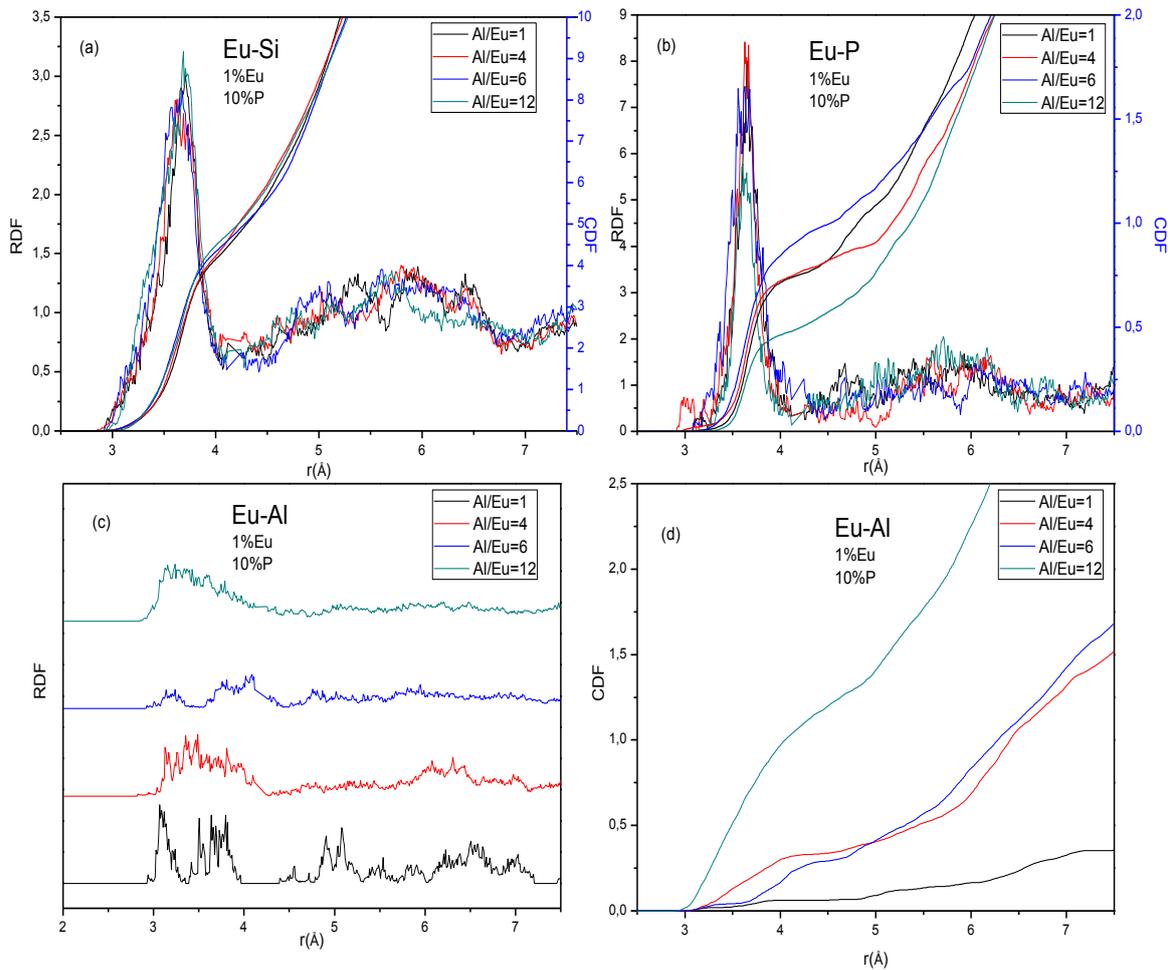


Figure IV.12: Fonction de distribution radiale : RDF et fonction de distribution cumulée : CDF des paires Eu-Si(a), Eu-P(b) et Eu-Al(c,d) en fonction du rapport molaire Al/Eu ($\text{Al/Eu}=1,4,6,12$).

VI.3 Première sphère de coordination de l'ion d'euprium

Toujours dans le but d'explorer l'effet de l'aluminium dans la matrice de silicophosphate, nous avons également étudié l'environnement local des ions Eu^{3+} dans la première sphère de coordination. La figure IV.13 montre l'évolution des RFD et des CDF des paires Eu-O avec le rapport molaire Al/Eu. Les résultats issus des CDF sont présentés dans le tableau IV.4. Puisque la première sphère de coordination de l'euprium est composée d'oxygènes pontants (Op) et non-pontants (Onp), il a été possible de distinguer les deux contributions dans la paire Eu-O, à savoir Eu-Op et Eu-Onp. Ainsi, il apparaît clairement que la contribution de la fonction de distribution radiale de la paire Eu-Op est responsable de l'élargissement du pic de la fonction

de distribution radiale totale de la paire Eu-O (*Figure IV.13*). Il peut également être observé, à partir des CDF, que la première sphère de coordination de l'euprécium est principalement composée d'Onp. Cependant, le rôle de l'aluminium comme codopant dans les verres de silicophosphate est clairement d'augmenter le nombre des Op et de diminuer le nombre des Onp, de sorte que le nombre de coordination total en oxygène varie peu avec le rapport molaire Al/Eu.

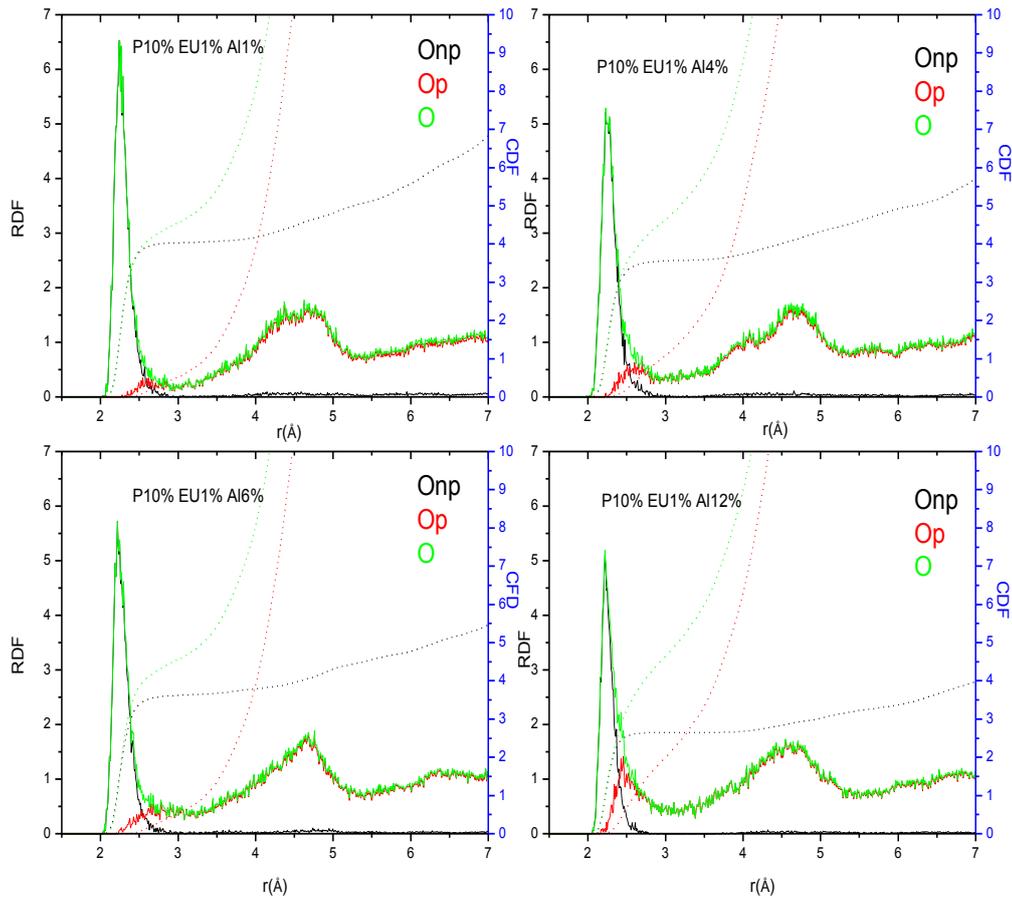


Figure IV.13: RDF et CDF des paires Eu-O dans les échantillons de silicophosphates dopés 1%Eu en fonction du rapport molaire Al/Eu ($\text{Al/Eu}=1,4,6,12$). Les atomes d'oxygènes sont distingués en atomes d'oxygènes pontants (Op) et atomes d'oxygènes non pontants (O_{np}). La figure IV.14 donne une description détaillée de la distribution statistique des Op et Onp dans la première sphère de coordination de Eu. Bien que les configurations les plus probables soient des coordinations Eu-O = 4 ou 5 quelle que soit la concentration en Al, il est à noter que le

pourcentage des configurations ne contenant pas d'oxygène pontant diminue en passant de 60% à moins de 15% lorsque le rapport Al/Eu augmente de 1 à 12.

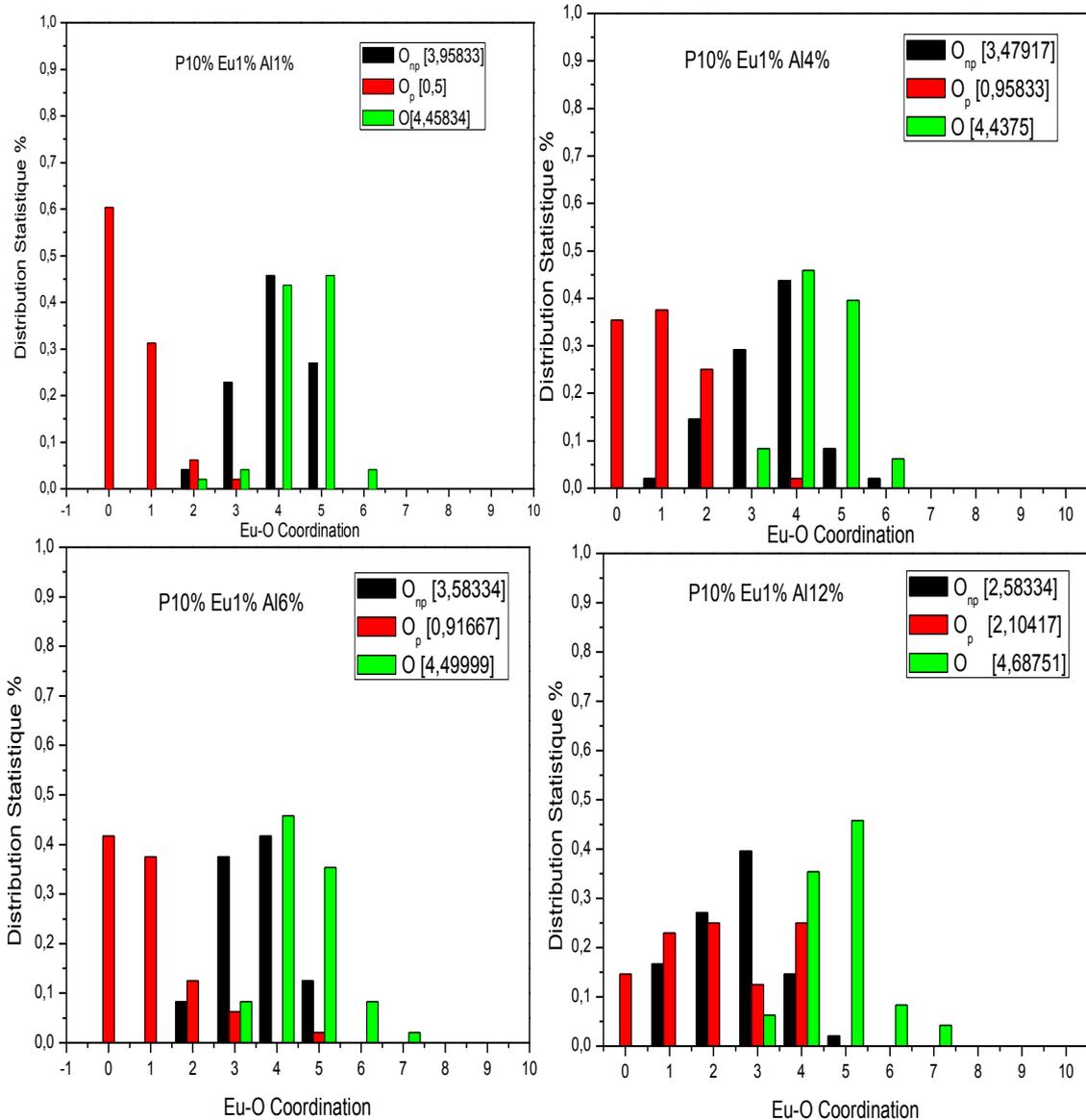


Figure IV.14: Distributions statistiques des (O_{np}), oxygens pontants (O_p) et oxygènes totaux (O) des échantillons de silicophosphates dopés 1%Eu en fonction du rapport molaire Al/Eu ($Al/Eu=1,4,6,12$). Les nombres entre crochet présentent les nombres de coordination moyens en oxygène.

La figure IV.15 représente l'évolution des fonctions RDF et CDF des paires Eu-O avec la concentration en phosphore. On peut constater que le premier pic des RDF des Eu-O et le niveau du plateau des fonctions CDF sont sensiblement décalés par l'augmentation de la concentration

en phosphore (*figure IV.15-b*), ce qui n'est pas le cas en augmentant la concentration d'aluminium (*figure IV.15a*). En particulier, l'augmentation de la concentration en phosphore implique une augmentation de la longueur de la liaison Eu-O, ainsi qu'une augmentation du nombre de coordination d'Eu-O. A partir du tableau 4, on peut confirmer que ce numéro de coordination augmente de 4,46 à 5,37 respectivement pour 10% et 50% de phosphore, ce qui est principalement due à une augmentation du nombre des Onp. A partir de ces données, il semble donc que le phosphore et l'aluminium jouent des rôles très différents dans la structuration de la première sphère de coordination de l'euprium : le phosphore apporte des Onp tandis que l'aluminium apporte des Op.

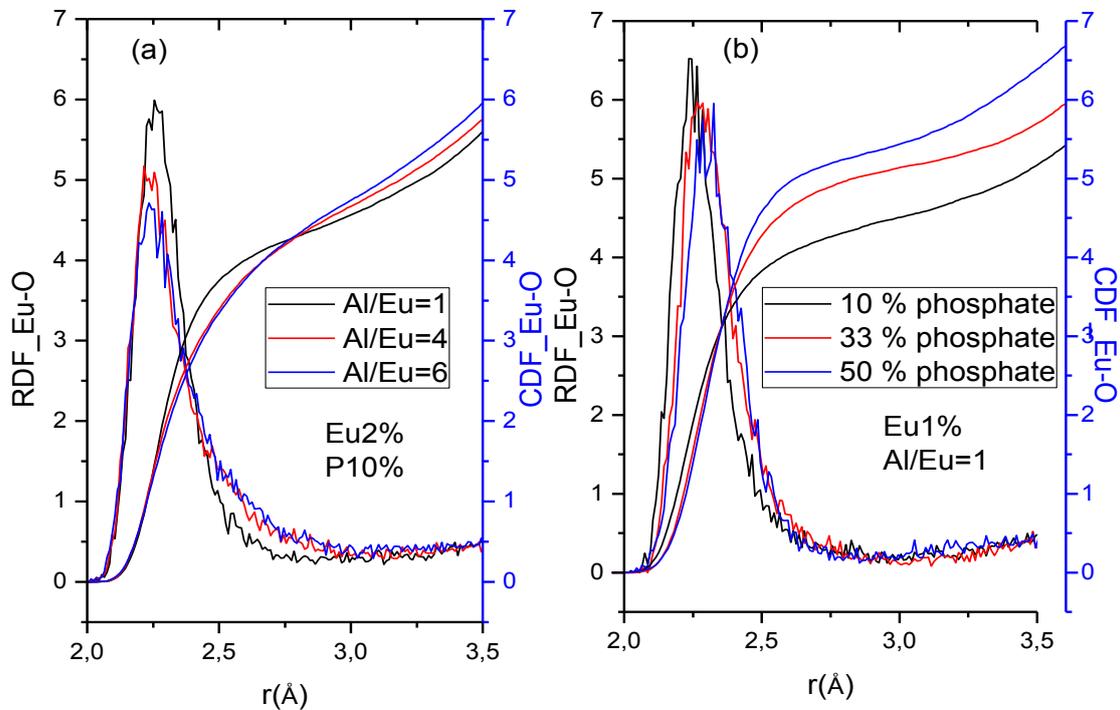


Figure IV.15. RDF et CDF des paires Eu-O en fonction du rapport molaire Al/Eu ($Al/Eu=1,4,6$) avec une concentration constante en phosphate (a) et en variant la concentration de phosphate (10%, 33%, 50% phosphate) avec un rapport molaire constant de $Al/Eu=1$ (b).

Les fonctions de distribution angulaire O-Eu-O dans les verres alumino-silicophosphate sont présentées dans la *Figure 16*. Elles révèlent un pic principal à 90° , variant légèrement avec la concentration en aluminium (*Figure IV.16 (a)*).

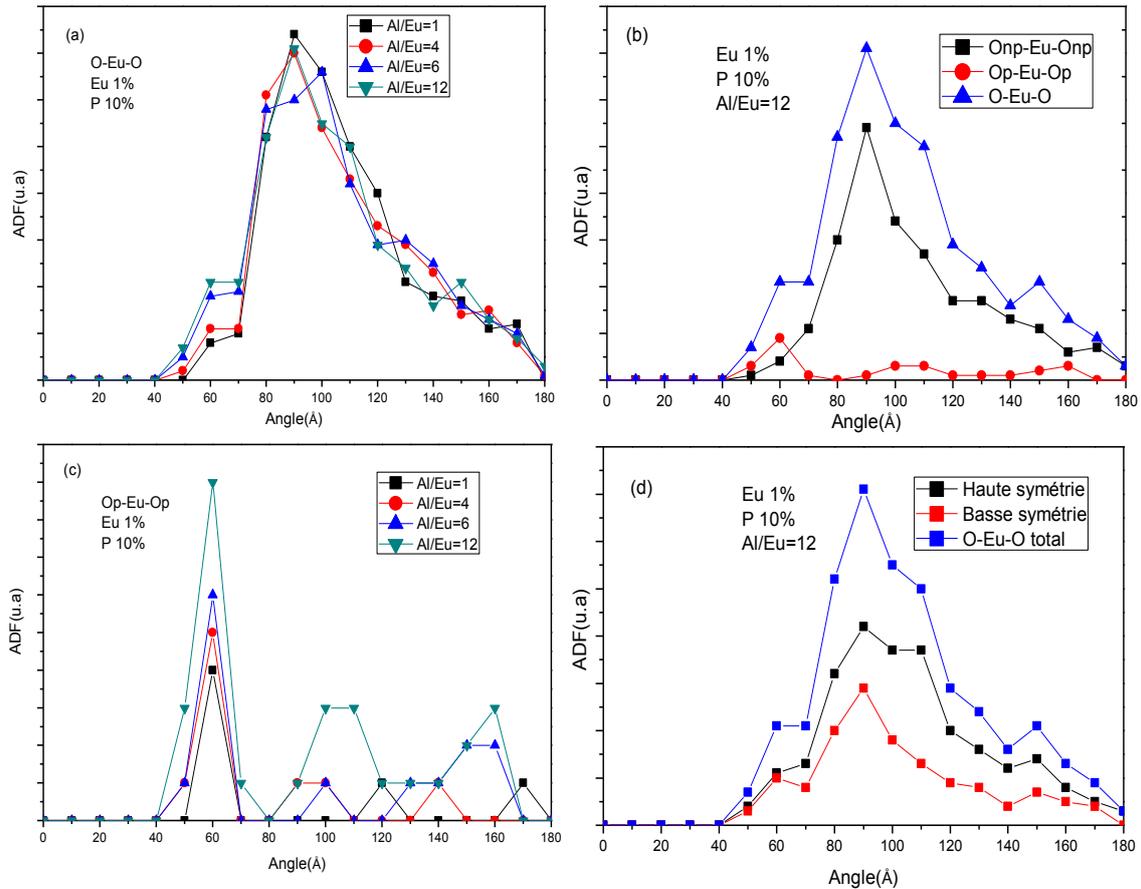


Figure IV.16: Fonction de Distribution Angulaire : ADF de O-Eu-O en fonction de la concentration d'aluminium (a), ADF(Onp-Eu-Onp, Op-Eu-Op, O-Eu-O des échantillons dopés 1% en Eu, 10% en P et ayant Al/Eu=12(b)), ADF (Op-Eu-Op) en fonction du rapport Al/Eu (c), et ADF (O-Eu-O) en fonction de degré de symétrie(d).

Pour mieux comprendre l'origine de ce pic, nous avons tracé l'angle O-Eu-O et les contributions Onp-Eu-Onp et Op-Eu-Op pour l'échantillon dopé 1% Eu, codopé 10% P et ayant un rapport molaire Al/Eu = 12 (Figure IV.16 (b)). La dernière figure montre bien que les liaisons Onp-Eu-Onp favorisent une structuration avec un angle à 90° , et donc des configurations plus symétriques. Une augmentation du rapport molaire Al/Eu montre une augmentation des contributions des angles Op-Eu-Op (Figure.16(c)), ce qui est en corrélation avec la croissance du nombre des Op et la diminution du nombre des Onp en augmentant la quantité d'aluminium. Pour mieux expliquer ces résultats, nous avons tracé aussi la fonction de distribution angulaire des O-Eu-O en fonction du degré de symétrie du site. Deux types de sites sont générés : un site de haute symétrie en fonction du paramètre β (indicateur de symétrie de site) déjà utilisé au

chapitre précédent, l'autre de plus faible symétrie (*Figure 16.d*). Comme dans le cas de la silice codopée en phosphore, nous notons que la plupart des sites "symétriques" sont induits par la structuration de la première sphère de coordination avec des angles centrés à 90° . Cette structuration est autorisée en raison de la grande quantité d'oxygène non-pontants.

VI.4. Agrégation des terres rares

Afin d'étudier l'effet de l'aluminium sur l'agrégation des terres rares, nous avons tenté une analyse de l'effet de la concentration en aluminium sur les fonctions de distribution cumulées (CDF) des paires Eu-Eu. Cette analyse reste toutefois peu fiable car le taux de dopage en europium ne permet pas d'obtenir des statistiques de bonne qualité. Pour les échantillons moins dopés (1% Eu par rapport à la silice), la CDF des paires Eu-Eu (*tableau IV.6*) présente un minimum pour la concentration minimale en aluminium. Lorsque la quantité d'aluminium augmente la CDF (Eu-Eu) augmente de 1,04 à 1,12 pour respectivement $\text{Al/Eu} = 1$ et $\text{Al/Eu} = 6$. Cela montre que l'effet de dispersion des ions de terres rares semble être favorisé seulement à faible concentration d'aluminium.

Au contraire, pour les échantillons les plus dopés (2% Eu par rapport à la silice), une diminution nette de la coordination Eu-Eu avec la quantité d'aluminium est observée dans le matériau. Ces résultats nous mènent à supposer que pour un taux de dopage important en europium, un co-dopage en aluminium favorise la dispersion de la terre rare, qui préfère intégrer un cluster d'aluminium plutôt que de former un cluster d'europium.

Cependant, lorsqu'on augmente la quantité de phosphore, la coordination Eu-Eu reste presque constante avec une faible valeur (1,04 et 1,08 pour respectivement 10% P et 33% P). Ceci peut signifier qu'une faible concentration en phosphore suffit pour empêcher l'agrégation des terres rares.

D'un autre côté, l'augmentation de la coordination Eu-Eu avec une concentration croissante des Eu^{3+} pour la même quantité d'aluminium révèle une tendance à l'agrégation. Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés par Laegsgaard [1], qui a suggéré la présence d'une valeur seuil de concentration en aluminium nécessaire pour éviter l'agrégation. Jin Cheng Du et Léopold Kokou [2] ont aussi montré dans des simulations par DM, que l'effet de dispersion peut être compris en considérant que le codopant fournit des oxygènes pontants pour former une sphère de solvation autour des ions de terres rares. D'autre part, les expériences réalisées par Lochhead et al [3] avec la spectroscopie FLN ont suggérés que l'aluminium co-dopant est très efficace pour disperser et isoler les ions europium dans la matrice de silice.

En revanche, les résultats de simulation par dynamique moléculaire de la silice co-dopée aluminium [4] ne conduisent pas à la même conclusion. Ces résultats, confirmés par notre étude, montrent qu'il n'y a pas d'évidence d'une dispersion de la terre rare, mais plutôt que la terre rare s'isole grâce à la structuration de son environnement local, laquelle résulte du rapprochement avec le co-dopant Al et/ou P.

VII. Conclusion

Les structures des verres alumino-silicophosphate dopés europium avec une concentration d'oxyde d'aluminium atteignant 12% molaires, ont été étudiées par spectroscopie FLN et en utilisant des simulations par la dynamique moléculaire.

Les résultats de FLN montrent l'existence de plus d'un type de site occupé par l'europium dans le verre étudié. Les résultats des simulations ont révélé que la distance P-O est égale à 1.50 Å et la coordination du phosphore est égale à 4,0 indépendamment de la concentration en aluminium. La longueur de la liaison Al-O est d'environ 1,78 Å et le nombre moyen de coordination de l'aluminium est d'environ 3,9. Une légère augmentation de cette coordination est observée lors de l'augmentation de la concentration d' Al_2O_3 .

Contrairement à l'effet du phosphore, l'aluminium apporte des ions d'oxygènes pontants dans la première sphère de coordination de l'europium et favorise une structuration de la deuxième sphère de coordination.

La DM met en évidence une importante diversité structurale et montre que les ions Al^{3+} et P^{5+} sont de préférence situés dans la seconde sphère de coordination des ions de TR. Par conséquent, les ions aluminium séparent les ions de terres rares dans le réseau de verre et forment des liaisons avec ces ions par l'intermédiaire des atomes d'oxygène. Grâce à cet effet, le nombre de paires ou de triplet d'europium diminue lorsqu'on augmente la quantité d' Al^{3+} .

En outre, il a été constaté qu'avec un nombre égal d'atomes d'aluminium et d'atomes de phosphore dans la matrice vitreuse à base de silice, les ions d'europium sont plus favorablement entourés d'atomes d'aluminium que d'atomes de phosphore.

VIII. Références

- [1] M. Mortier, F. Auzel, Rare-earth doped transparent glass-ceramics with high cross-sections, *J. Non-Cryst. Solids*. 256-257 (1999) 361–365. doi:10.1016/S0022-3093(99)00475-5.
- [2] D. Dorosz, Rare earth ions doped aluminosilicate and phosphate double clad optical fibres, *Bull. Pol. Acad. Sci. Tech. Sci.* Vol. 56 (2008) 103–111.
- [3] M.P. Hehlen, N.J. Cockroft, T.R. Gosnell, A.J. Bruce, G. Nykolak, J. Shmulovich, Uniform upconversion in high-concentration Er^{3+} -doped soda lime silicate and aluminosilicate glasses, *Opt. Lett.* 22 (1997) 772. doi:10.1364/OL.22.000772.
- [4] J.S. Wang, E.M. Vogel, E. Snitzer, Tellurite glass: a new candidate for fiber devices, *Opt. Mater.* 3 (1994) 187–203. doi:10.1016/0925-3467(94)90004-3.
- [5] S. Shen, A. Jha, E. Zhang, S.J. Wilson, Compositional effects and spectroscopy of rare earths (Er^{3+} , Tm^{3+} , and Nd^{3+}) in tellurite glasses, *Comptes Rendus Chim.* 5 (2002) 921–938. doi:10.1016/S1631-0748(02)01451-0.
- [6] Y. Zhang, A. Navrotsky, Thermochemistry of rare-earth aluminate and aluminosilicate glasses, *J. Non-Cryst. Solids*. 341 (2004) 141–151. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2004.04.027.
- [7] J. Johnson, R. Weber, M. Grimsditch, Thermal and mechanical properties of rare earth aluminate and low-silica aluminosilicate optical glasses, *J. Non-Cryst. Solids*. 351 (2005) 650–655. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2005.01.065.
- [8] T. Murata, Y. Moriyama, K. Morinaga, Relationship between the local structure and spontaneous emission probability of Er^{3+} in silicate, borate, and phosphate glasses, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 1 (2000) 139–145. doi:10.1016/S1468-6996(00)00014-0.
- [9] S. Jiang, T. Luo, B.-C. Hwang, F. Smekatala, K. Seneschal, J. Lucas, N. Peyghambarian, Er^{3+} -doped phosphate glasses for fiber amplifiers with high gain per unit length, *J. Non-Cryst. Solids*. 263-264 (2000) 364–368. doi:10.1016/S0022-3093(99)00646-8.
- [10] R. Weber, J.A. Tangeman, P.C. Nordine, R.N. Scheunemann, K.J. Hiera, C.S. Ray, Rare earth–aluminum oxide glasses for optical applications, *J. Non-Cryst. Solids*. 345-346 (2004) 359–365. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2004.08.044.
- [11] M.J. Lochhead, K.L. Bray, Rare-Earth Clustering and Aluminum Codoping in Sol-Gel Silica: Investigation Using Europium(III) Fluorescence Spectroscopy, *Chem. Mater.* 7 (1995) 572–577. doi:10.1021/cm00051a019.
- [12] G. Alombert-Goget, N. Gaumer, J. Obriot, A. Rammal, S. Chaussement, A. Monteil, H. Portales, A. Chiasera, M. Ferrari, Aluminum effect on photoluminescence properties of sol–gel-derived Eu^{3+} -activated silicate glasses, *J. Non-Cryst. Solids*. 351 (2005) 1754–1758. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2005.04.009.
- [13] G. Alombert-Goget, N. Gaumer, J. Obriot, A. Rammal, S. Chaussement, A. Monteil, H. Portales, A. Chiasera, M. Ferrari, Aluminum effect on photoluminescence properties of sol–gel-derived Eu^{3+} -activated silicate glasses, *J. Non-Cryst. Solids*. 351 (2005) 1754–1758. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2005.04.009.
- [14] M. Nogami, T. Nagakura, T. Hayakawa, Site-dependent fluorescence and hole-burning spectra of Eu^{3+} -doped $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glasses, *J. Lumin.* 86 (2000) 117–123. doi:10.1016/S0022-2313(99)00601-8.
- [15] V. Lavín, U.R. Rodríguez-Mendoza, I.R. Martín, V.D. Rodríguez, Optical spectroscopy analysis of the Eu^{3+} ions local structure in calcium diborate glasses, *J. Non-Cryst. Solids*. 319 (2003) 200–216. doi:10.1016/S0022-3093(02)01914-2.

- [16] C. Brecher, L.A. Riseberg, Laser-induced fluorescence line narrowing in Eu glass: A spectroscopic analysis of coordination structure, *Phys. Rev. B.* 13 (1976) 81–93. doi:10.1103/PhysRevB.13.81.
- [17] L. Kokou, J. Du, Short- and medium-range structures of cerium aluminophosphate glasses: A molecular dynamics study, *J. Non-Cryst. Solids.* 403 (2014) 67–79. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2014.07.014.
- [18] R.A. Martin, G. Mountjoy, R.J. Newport, A molecular dynamics model of the atomic structure of dysprosium alumino-phosphate glass, *J. Phys. Condens. Matter.* 21 (2009) 075102. doi:10.1088/0953-8984/21/7/075102.
- [19] A. Monteil, S. Chaussedent, G. Alombert-Goget, N. Gaumer, J. Obriot, S.J.L. Ribeiro, Y. Messaddeq, A. Chiasera, M. Ferrari, Clustering of rare earth in glasses, aluminum effect: experiments and modeling, *J. Non-Cryst. Solids.* 348 (2004) 44–50. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2004.08.124.
- [20] J. Lægsgaard, Dissolution of rare-earth clusters in SiO_2 by Al codoping: A microscopic model, *Phys. Rev. B.* 65 (2002). doi:10.1103/PhysRevB.65.174114.
- [21] J. Du, L. Kokou, J.L. Rygel, Y. Chen, C.G. Pantano, R. Woodman, J. Belcher, Structure of Cerium Phosphate Glasses: Molecular Dynamics Simulation: Structure of Cerium Phosphate Glasses, *J. Am. Ceram. Soc.* 94 (2011) 2393–2401. doi:10.1111/j.1551-2916.2011.04514.x.

Chapitre V

**Effet des nanocristaux de CdS sur la
luminescence des verres de silicophosphates
(SiO₂-P₂O₅) dopés aux ions Eu³⁺**

Chapitre V

Effet des nanocristaux de CdS sur la luminescence des verres de silicophosphates ($\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$) dopés aux ions Eu^{3+} .

I. Introduction

Comme il a été avancé dans les chapitres précédents, l'ion Eu^{3+} est largement utilisé comme sonde structurale pour explorer l'environnement local de l'élément de terre rare dans la matrice de verre. Il est aussi couramment utilisé dans le commerce dans de nombreux dispositifs électroluminescents tels que les amplificateurs optiques et les lasers[1][2][3]. Cependant, en raison de ses bandes d'absorption étroites, seule une quantité limitée de rayonnement excitatrice peut être absorbée par pompage direct dans les niveaux d'énergie de la couche 4f de cet ion [4]. Puisque l'intensité de la luminescence est proportionnelle à la fois la luminescence et la quantité de lumière absorbée, une faible absorption de la lumière se traduira par une faible luminescence et un faible rendement quantique. Une façon possible d'améliorer l'intensité des émissions consiste à sensibiliser les ions Eu^{3+} par transfert d'énergie d'espèces ayant une absorption efficace dans une large gamme spectrale du rayonnement électromagnétique. Pour cette raison, des verres dopés à l'euporium avec un autre élément de terre rare ou un métal de transition ont été largement étudiés[4][5][6][7]. Plusieurs auteurs rapportent que la luminescence des ions Eu^{3+} peut être fortement améliorée par codopage de la matrice de verre avec des nanoparticules de semi-conducteurs II-VI (CdS, ZnS, CdSe, ZnO).

En effet, ces nanoparticules, connues sous le nom de points quantiques (quantum dots) présentent des propriétés uniques radicalement différentes de celles du semi-conducteur massif correspondant à cause du confinement tridimensionnel des porteurs de charge [8][9][10]. En particulier, ils ont l'avantage d'absorber et d'émettre de la lumière à des longueurs d'onde

contrôlées par leur taille. De plus, leur bande d'absorption est grande et plus intense par rapport aux ions de terres rares. Ces deux propriétés font d'elles des particules mieux privilégiées pour sensibiliser les ions Eu^{3+} que les autres espèces.

Dans ce contexte, nous avons choisi de préparer des verres de silicophosphates codopés par des nanoparticules de sulfure de cadmium (CdS), un semi-conducteur ayant une large bande interdite (2,42 eV) qui en fait de lui un matériau largement utilisé dans de nombreuses applications telles que les diodes émettant de la lumière ultraviolette et les lasers à injection, les écrans plats, les dispositifs électroluminescents et les fenêtres infrarouges [8][9][10].

Ce chapitre présente donc l'effet des nanoparticules de CdS sur la luminescence des verres de silicophosphates dopés aux ions d'euporium ($\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5 : \text{Eu}^{3+}$).

II. Préparation des échantillons par le procédé sol-gel

Toujours en utilisant le procédé sol-gel, nous avons préparé deux séries d'échantillons. La première série (A), nous permettra d'étudier l'effet de la température de recuit, alors que la deuxième série (B), tiendra compte de l'effet de concentration de CdS sur la luminescence des verres de $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5 : \text{Eu}^{3+}$. La méthode de préparation des deux séries est la même que celle que nous avons utilisée pour la préparation des verres de silicophosphate dopés aux ions d'euporium (Chapitre 3. Paragraphe 2). Des nanoparticules de CdS encapsulées par des groupements thiols ont été introduites au premier étape de préparation en les dissolvant avec le nitrate d'euporium dans le mélange d'eau et d'acide chlorhydrique.

La méthode de préparation des nanoparticules de CdS est décrite dans la référence [11]. En effet, la procédure de synthèse est décrite comme suit : Premièrement, 5,7 mmol d'acétate de cadmium déshydraté et 13,8 mmol d'agents d'encapsulation ont été dissous dans 200 ml d'eau désionisée pour obtenir une solution ayant un PH ajusté entre 10 et 11 par l'addition goutte à goutte d'une solution de KOH(1M). La solution a été placée dans un flacon à trois cols munie d'un septum et des valves et a été désaérée avec le gaz d'azote N_2 pendant 30 minutes. Une seconde solution aqueuse de thiourée (2,88 mmol dans 50 ml d'eau) a également été préparée et ajoutée judicieusement, sous agitation vigoureuse, dans la première solution. Les précurseurs ont été convertis en nanoparticules de CdS en menant le mélange réactionnel à 100 ° C pendant 2 h sous azote. Cette conversion s'accompagne de l'apparition de la couleur jaune de la solution indiquant la formation de nanoparticules de CdS.

Les deux séries d'échantillons ainsi que le rapport molaire entre les différentes entités chimiques dans les matrices vitreuses et les températures de recuits convenables sont présentés dans le *tableau V.1*.

Tableau V.1 : Composition molaire et températures de recuit des échantillons préparés et analysés au cours de cette étude.

Echantillon	Rapport molaire Si/P/CdS/Eu	Température de recuit(°C)
A150	1/0,1/0,02/0,01	150
A250	1/0,1/0,02/0,01	250
A350	1/0,1/0,02/0,01	350
B0	1/0,1/0,00/0,02	250
B1	1/0,1/0,01/0,02	250
B2	1/0,1/0,02/0,02	250
B3	1/0,1/0,03/0,02	250

III. Etude structurale

III.1. Etude par la spectroscopie FTIR

Nous avons utilisé la spectroscopie infrarouge pour analyser la structure locale des verres de silicophosphates codopés en nanoparticules de CdS. Nous avons donc enregistré les spectres FTIR pour les deux séries d'échantillons (*Figure V.1*).

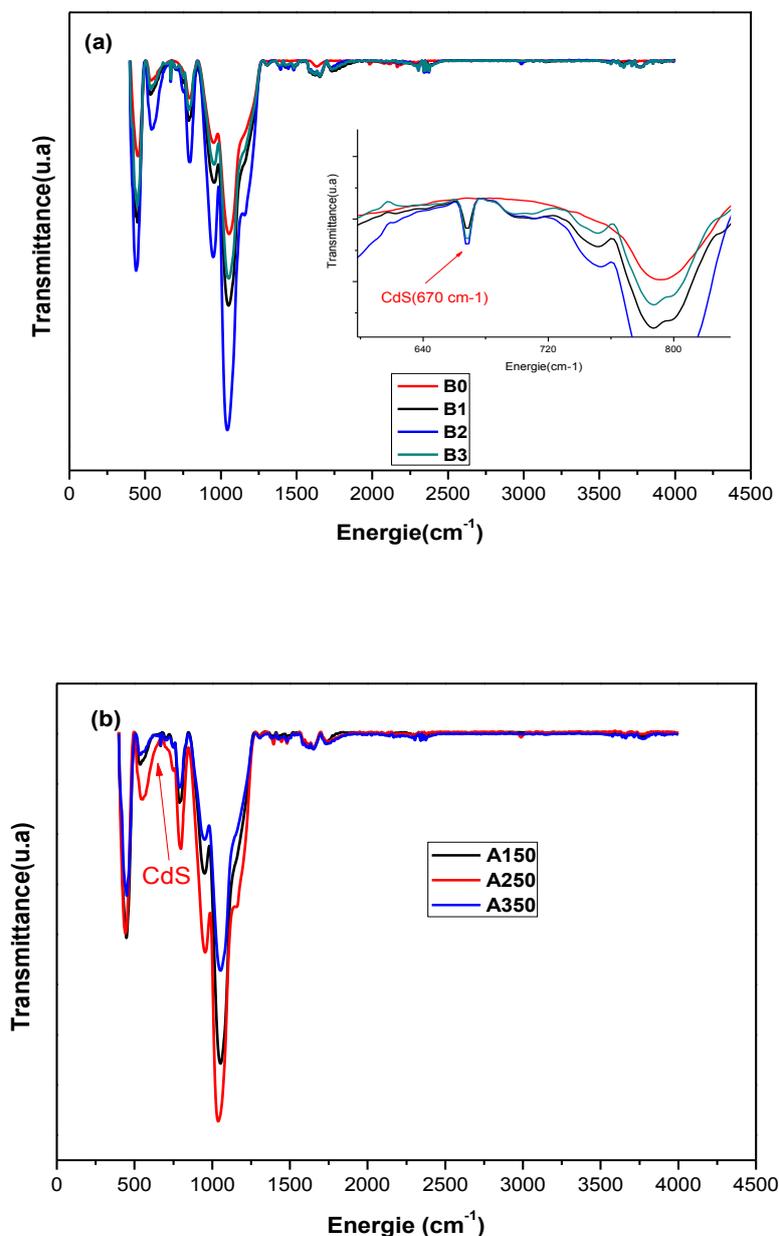


Figure V.1. Spectres de FTIR enregistrés pour les échantillons de silicophosphates codopés en nanoparticules de CdS, à différentes températures de recuit(a) et à différentes concentrations de CdS(b).

Puisque nous sommes en train d'étudier des matrices vitreuses qui rassemblent simultanément les éléments de silicium et de phosphore, il faut être prudent dans l'affectation des différentes bandes observées sur les spectres, notamment à celles qui peuvent appartenir soit aux groupements de silicates soit aux groupements de phosphate. Nous pouvons toutefois attribuer

sans ambiguïté la bande à environ 470 cm^{-1} aux vibrations de l'oxygène pontant (Op) où l'atome d'oxygène se déplace perpendiculairement au plan Si-O-Si [12]. La présence de cette bande met en évidence la formation du réseau de silice à trois dimensions dans le verre étudié.

De même, la bande à 760 cm^{-1} est due à la vibration symétrique des atomes d'oxygène parallèles aux liaisons Si-O-Si. Cette bande peut également être affectée à des vibrations symétriques des ponts de Si-O-P et P-O-P, qui sont très faibles et leur formation est statistiquement moins probable que celle des Si-O-Si en raison de la faible concentration des phosphates (P_2O_5) dans ce verre. La présence de phosphate dans la structure de verre est également mise en évidence par la bande située à 546 cm^{-1} caractéristique pour les vibrations de O-P-O du phosphate cristallin [13], [14]. Le chevauchement de ces bandes prouve la formation du réseau de verre par la réaction de condensation et indique que ces structures sont chimiquement homogènes. L'épaule à environ 1200 cm^{-1} est attribué au mode optique transversal asymétrique des liaisons Si-O-Si de SiO_2 [15]. La bande à 1600 cm^{-1} est attribuée à la vibration de l'eau H_2O adsorbée, alors que la bande large dans la gamme $3400\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$ est due à un chevauchement des vibrations des groupements OH dus à la fois à la molécule d'eau (3440 cm^{-1}) et à l'atome d'hydrogène lié à un silicium (Si-OH) ou à un groupement phosphanol (P-OH) (3650 cm^{-1}) [16], [17]. Cependant, ces bandes sont relativement faibles, ce qui signifie que l'eau n'a pas d'effet substantiel sur la structure et les propriétés optiques du verre. Les spectres montrent également un pic dans la gamme $2340\text{-}2360\text{ cm}^{-1}$, ce qui confirme la présence des groupements S-H. Ces groupements peuvent se lier avec le cadmium et former les nanoparticules de CdS. En outre la présence des nanoparticules de CdS a été confirmée par le pic caractéristique de ces nanoparticules à 670 cm^{-1} [18][19][20]. Avec l'augmentation de la concentration des nanoparticules CdS, les bandes liées à la structure de verre deviennent de plus en plus intense avant de diminuer lorsque le niveau de dopage est supérieur à 0,2%. Cela peut être une indication de l'abaissement de la dimensionnalité du réseau par rupture des ponts Si-O-Si dans la structure du verre. En effet, il est connu que les nanoparticules de CdS entrent dans le verre en tant que modificateurs de réseau augmentant ainsi la concentration d'oxygène non pontant et affaiblissant les liaisons Si-O-Si [21]. Nous pouvons également noter une augmentation des bandes relatives aux groupements OH indiquant que les nanoparticules de CdS, qui entrent à l'intérieur des pores, piègent les molécules d'eau et inhibent leur évaporation.

Notons aussi que les bandes des spectres FTIR restent aux mêmes positions mais leurs intensités augmentent jusqu'à ce que la température de recuit atteigne 250°C . Au-delà de cette température, les intensités décroissent à nouveau. L'augmentation remarquable est due à la

condensation des groupements silanol (Si-OH) et phosphanol (P-OH) pour former les liaisons Si-O-Si et P-O-P. À une température de recuit égale à 350°C , toutes les bandes observées sont moins intenses. En particulier, la diminution de l'intensité de la bande à 546 cm^{-1} associé au pont O-P-O, est plus marquée indiquant l'insertion de la faible quantité de phosphore dans la structure tridimensionnelle du verre de silice et la formation d'un réseau mixte de silicate-phosphate.

III.2. Etude par diffraction des rayons X et par Microscopie Electronique à Transmission :

Comme indiqués sur *la FigureV.2*, les spectres de diffraction des rayons X des échantillons de CdS présentent un pic large caractéristique de la nature amorphe de la matrice de verre avec quatre pics de diffraction à $2\theta = 38,44^\circ, 44,66^\circ, 64,70^\circ$ et $78,00^\circ$. Ces pics sont attribués aux plans (102), (110), (203) et (105) des nanoparticules de CdS de structure cristalline hexagonale. L'absence des pics dus aux plans (100), (002), (101) dans les spectres de diffraction des différents échantillons, peut être due à leur chevauchement avec la bosse amorphe. De plus, le changement des intensités relatives des pics de diffraction comme montré sur *la FigureV.2* signifie que la direction de croissance et la morphologie des nanoparticules des nanoparticules de CdS formées dépendent de la composition initiale et de la température de recuit. On note cependant que les pics les plus étroits révèlent qu'une bonne cristallisation des nanoparticules a été obtenue pour une température de recuit de 250°C et une concentration molaire en CdS de 0,02. Cela peut être dû à la porosité initiale du verre, qui contrôle la croissance des nanoparticules et commande leur taille. En outre, lorsque la température de recuit dépasse 250°C , il peut se produire une oxydation ou la fusion de nanoparticules de CdS, ce qui rend la structure plus amorphe. Au-delà du point de fusion, les nanoparticules de CdS se réorganisent et fournissent une structure moins ordonnée. En effet, selon leur taille, les nanoparticules de CdS ont un point de fusion beaucoup plus faible que la matrice hôte correspondante. La taille moyenne des nanoparticules de CdS a été estimée en utilisant l'équation de Scherrer [21] :

$$d = \frac{0.9x\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Ou $\lambda = 1.54060\text{Å}$ ($\text{CuK}\alpha$) et β est la largeur à mi-hauteur de l'intensité maximale du pic(en Rad).

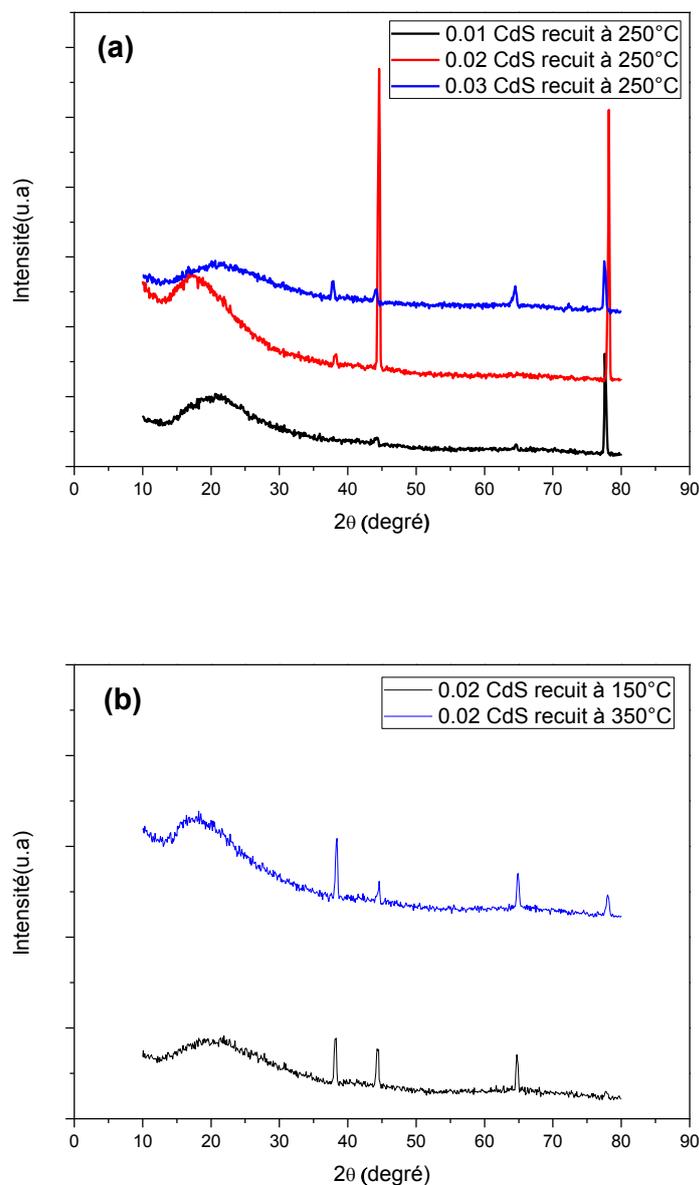


Figure V.2 : Spectres de diffraction des rayons X enregistrés pour les échantillons de silicophosphates codopés en nanoparticules de CdS, à différentes concentrations de CdS(a) et à différents températures de recuit(b).

Pour la même concentration molaire de nanoparticules de CdS, l'augmentation de la température de recuit de 150°C à 350°C conduit à une diminution du diamètre moyen des nanoparticules de CdS de 24 à 21 nm. A une température de recuit constante, la taille des

nanoparticules passe de 10 à 23 nm avant de diminuer à 20 nm pour la concentration de CdS la plus élevée (0.03 molaire en CdS).

L'image du microscope électronique à transmission (TEM) présentée à la *figure V.3* indique la présence de petites nanoparticules sphériques ayant un diamètre allant de 2 à 5 nm simultanément avec la présence de nanoparticules ayant un plus large diamètre (24 nm) dispersées dans la matrice amorphe. Cette dernière valeur est comparable à la taille de nanoparticules déduite de l'étude des diffractions des rayons X, ce qui signifie que les pics de diffraction proviennent principalement de particules ayant la plus grande taille. En effet, il a été rapporté que pour une concentration élevée en CdS, les micro-pores s'effondraient, ce qui entraînait une croissance des domaines de CdS alors que les méso-pores réduisaient leur taille pour donner une distribution beaucoup plus étroite[22].

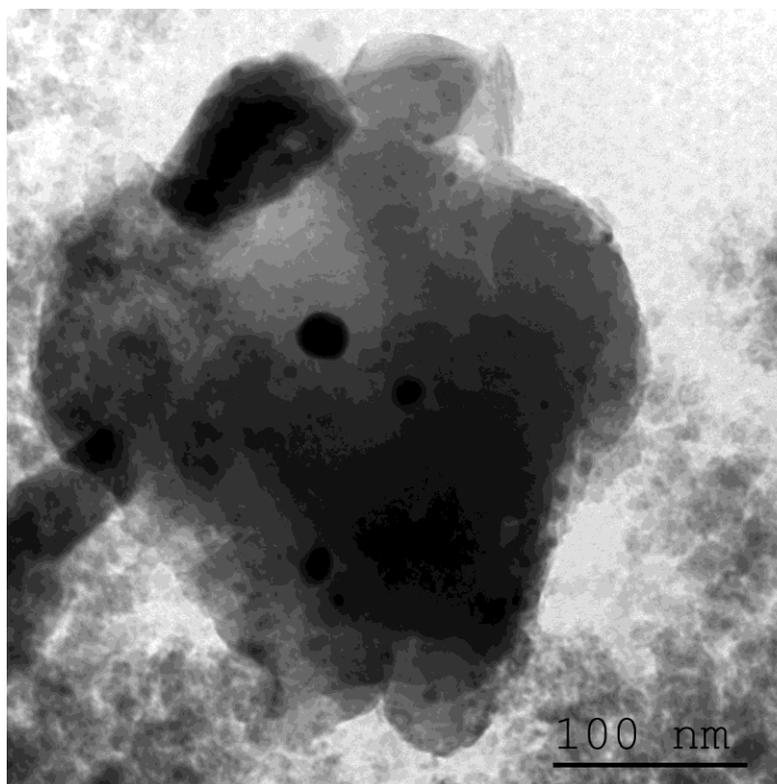


Figure V.3 : Image TEM de l'échantillon recuit à 250°C ayant une concentration molaire en CdS=0.02.

III.3. Etude par absorption UV-visible

Selon Brus [23], la taille des particules sphériques d'un semi-conducteur est liée à la largeur de la bande interdite selon la relation suivante:

$$E_g(R) = E_g(\infty) + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left[\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right] - \frac{1.786e^2}{\varepsilon R} - \frac{0.124e^4}{\hbar^2 \varepsilon^2} \left[\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right] \quad (\text{Equation V.1})$$

où h est la constante de Planck, $m_e = 0,19 m_0$ et $m_h = 0,78 m_0$ sont les masses effectives de l'électron et du trou, respectivement, R est le diamètre du nanocristal, e est la charge de l'électron et $\varepsilon = 5.7$, est la permittivité diélectrique relative des nanoparticules de CdS. Le premier terme dans l'équation ci-dessus est associé à l'énergie de la bande interdite de CdS massif ($E_g = 2,42$ eV). Le second présente l'énergie cinétique de l'électron et du trou, qui fait décroître E_g pour des énergies élevées proportionnellement à R^{-2} . Le troisième terme est dû à la force d'attraction coulombienne, qui fait diminuer E_g , pour les faibles énergies comme R^{-1} . Ces deux termes ont des signes opposés pour chaque valeur de R . Cependant, dans le régime d'un confinement fort, pour des particules de faible taille, le premier terme domine et le second peut être ignoré. En outre, le dernier terme de l'équation de Brus, indépendant de la taille, correspond à la corrélation entre les deux porteurs de charge. Ce terme est généralement faible et peut être négligé [24]. L'énergie de la bande interdite des nanoparticules semi-conductrices peut être estimée à partir du premier minimum de la dérivée seconde du spectre d'absorption optique (*figure V.4*), en localisant le centre du pic d'absorption correspondant à la transition d'énergie la plus faible entre les niveaux fondamentaux des trous (1Sh) et des électrons (1Se) [25].

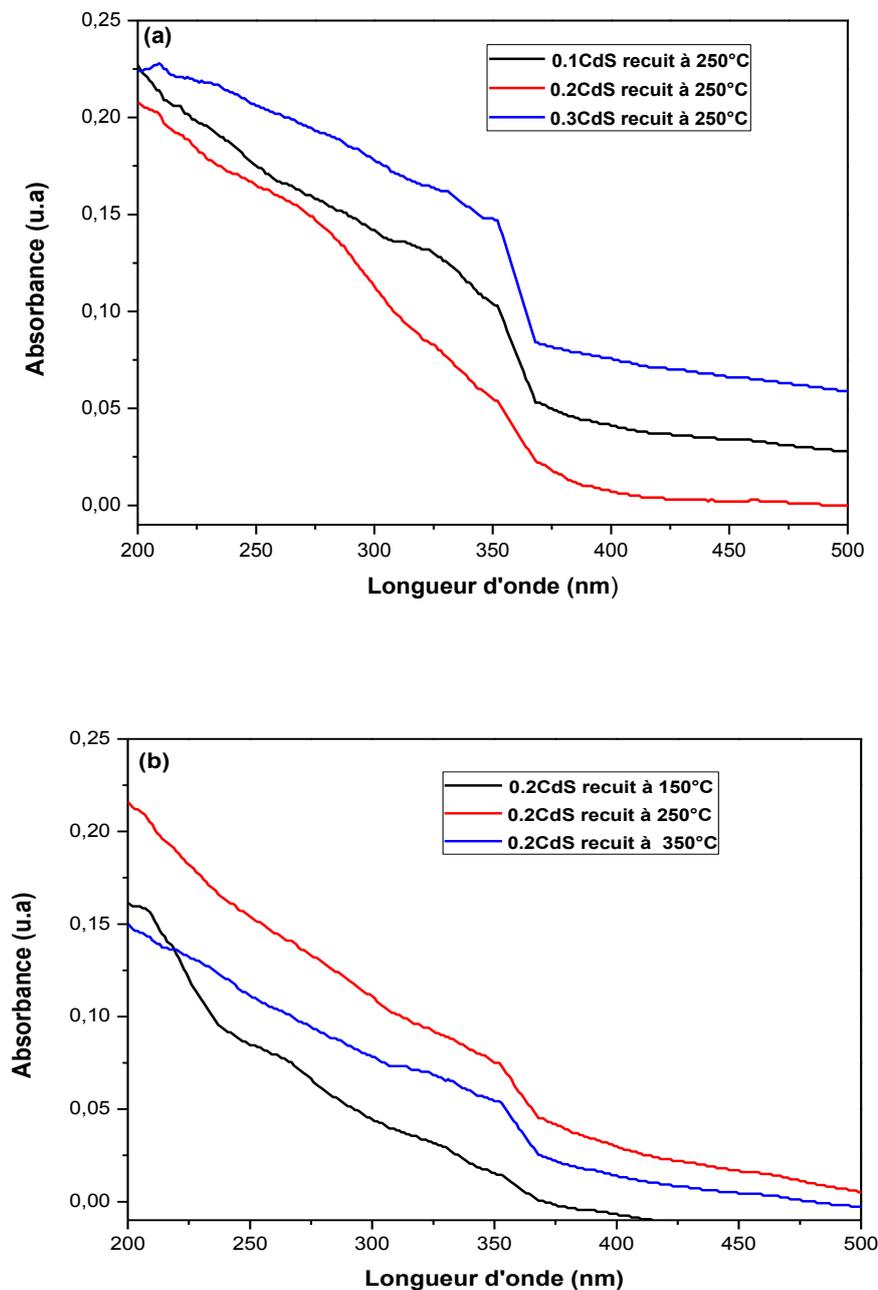


Figure V.4. Spectres d'absorption UV-visible enregistrés pour les échantillons de silicophosphates codopés à différentes concentrations de nanoparticules de CdS (a) et recuits à différentes températures (b).

Le gap optique obtenu pour les différents échantillons était à peu près égale à 3,53 eV indépendamment de la concentration des nanoparticules de CdS et du traitement thermique réalisé. La valeur obtenue est plus grande que celle de CdS massif, indiquant un fort confinement

des porteurs de charge à l'intérieur des nanoparticules. En utilisant la valeur estimée de E_g , le diamètre R des particules est estimée être égale à 2,42 nm pour les différents échantillons. Deux arguments peuvent être avancés pour expliquer ce comportement. Tout d'abord, l'insertion des précurseurs de CdS dans la composition de départ peut être trop faible pour donner de grandes nanoparticules. D'autre part, la croissance de ces nanoparticules a lieu dans les pores, où ils sont isolés de manière qu'ils ne peuvent plus poursuivre leur croissance même pour les hautes températures de traitement thermique ou pour de grandes quantités de réactif de semi-conducteur dans la composition de départ [26]. En revanche, la microstructure du gel final dépend de divers paramètres tels que le pH et la composition chimique. Etant donné que les différents échantillons ont été préparés dans les mêmes conditions, ils présentent donc des pores ayant la même taille [27][28].

IV. Etude optique par la spectroscopie de photoluminescence

IV.1. Effet de la concentration des nanoparticules de CdS

Afin d'étudier l'interaction entre les nanoparticules de CdS et les ions d' Eu^{3+} dans le verre sol gel $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ recuit à 250 °C et codopé avec de différentes concentrations de CdS, les spectres d'émission ont été enregistrés lors de l'excitation avec l'une ou l'autre des deux longueurs d'onde 355 nm ou 375 nm. En effet ces deux excitations correspondent à l'absorption des semi-conducteurs détectée dans le spectre UV-visible (*figure V.4*). A ces longueurs d'onde, les ions Eu^{3+} ont une absorption négligeable [29].

Sous excitation à 375 nm, chacun des spectres PL montre une queue d'un pic étroit décalée à partir du début de l'absorption des nanoparticules de CdS. Avec ce pic, nous pouvons observer une large bande s'étendant dans la gamme de 450 à 600 nm, et une faible structure à basse énergie (*figure V.5*).

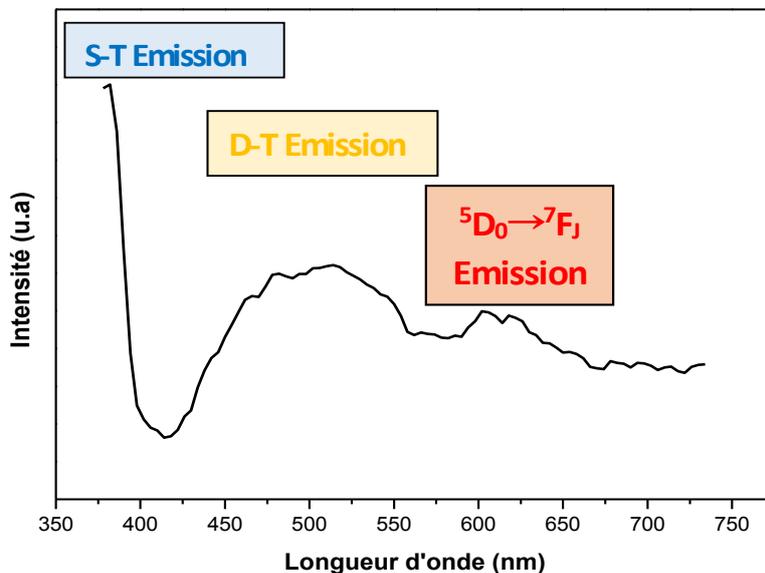


Figure V.5: Spectre d'émission de verre de silicophosphate codopé
 $\text{Cds}/\text{Eu}^{3+}$ obtenu sous excitation de 375 nm

Le pic se situant dans la partie haute énergie est associé à la recombinaison des excitons dû à des pièges peu profonds (en anglais shallow traps ST), alors que la large bande est attribuée à des pièges plus profonds (en anglais deep traps DT) donnant lieu à des niveaux d'énergie dans la bande interdite des nanoparticules semi-conductrices. Ce chevauchement de la bande (DT) avec la plupart des pics d'émission des ions Eu^{3+} , peut être favorable à un transfert d'énergie $\text{CdS} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$. En effet, le codopage avec les ions Eu^{3+} atténue une partie de cette large bande d'émission et produit la structure à basse énergie, qui est affectée à des transitions dans la couche interne $4f$ des ions europium.

Lorsque la longueur d'onde d'excitation est changée à 355 nm, chacun des spectres PL affiche seulement cinq pics d'émission à environ 579, 592, 611, 651 et 700 nm, qui sont associés respectivement aux transitions ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$) des ions Eu^{3+} (figure V.6).

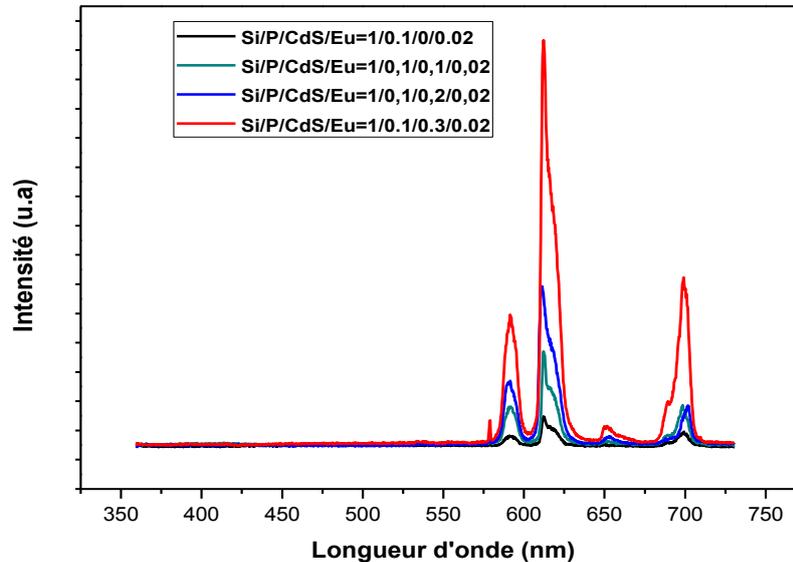


Figure V.6. Spectres d'émission enregistrés avec la longueur d'onde d'excitation de 355 nm pour les échantillons de silicophosphates codopés à différentes concentrations de nanoparticules de CdS et recuits à la même température de 250°C.

Étant donné que la durée de vie des nanoparticules de CdS est tellement plus courte que celle des ions d'euporium, l'émission des CdS ne se voit pas dans tous les spectres PL des échantillons étudiés. Par rapport à l'échantillon de référence, dopé uniquement avec l'euporium, nous pouvons voir une amélioration notable de l'émission des ions Eu^{3+} avec le taux des nanoparticules de CdS introduit dans la matrice vitreuse. L'augmentation de l'intensité d'émission des ions euporium peut être due à une profonde modification du réseau de verre autour des ions de terre rares et/ou à un transfert efficace d'énergie de nanoparticules de CdS vers les ions Eu^{3+} [30].

En effet, les nanoparticules de CdS peuvent provoquer une modification structurale dans l'environnement local de la terre rare. Elles contribuent également à la déformation de la symétrie autour des ions de terres rares et favorisent une amélioration d'intensité des pics d'émission. Pour mieux voir l'effet des nanoparticules de CdS sur la symétrie locale des ions Eu^{3+} , nous avons calculé le rapport R entre les intensités des émissions relatives aux transitions, dipolaire électrique ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$) et dipolaire magnétique ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$). En fait, la luminescence de la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ autour de 592 nm est permise par l'interaction dipolaire magnétique (MD), tandis que la bande associée à la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ est de nature dipolaire électrique

(ED). Par conséquent, la transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ est relativement insensible à l'environnement local, tandis que la transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ est particulièrement dépendante de la symétrie locale autour de l'ion de terre rare. Lorsque les ions Eu^{3+} sont situés dans des sites de faible symétrie, la transition dipolaire électrique a une probabilité plus grande que celle de la transition magnétique. Par conséquent R nous donne une information sur la symétrie des sites occupés par les ions Eu^{3+} . Une grande valeur de R correspond à un environnement local plus déformé ou asymétrique et une faible valeur correspond à un environnement plus symétrique. En outre, le rapport R est également lié à la covalence de la liaison chimique Eu-O. Par conséquent, ce rapport dépend de la composition de la matrice hôte, la concentration des centres luminescents et de traitement thermique.

Les valeurs obtenues pour les différentes concentrations sont comprises entre 2,4 et 3,1 (tableau V.2), valeurs caractéristiques pour les ions Eu^{3+} dans les sites à faible symétrie. Cependant, ces valeurs sont inférieures à celles estimées pour les verres de silice (sans codopage avec le phosphate) préparés par le processus sol-gel [31].

Table V.2: La composition et le paramètre de symétrie R des échantillons préparés à différentes concentrations de nanoparticules de CdS, sous l'excitation de 355 nm.

Composition molaire Si/P/CdS/Eu	Température de recuit $T(^{\circ}\text{C})$	Paramètre de symétrie (R)
1/0,1/0,01/0,02	250	3,0
1/0,1/0,02/0,02	250	2,4
1/0,1/0,03/0,02	250	2,5

De manière comparable à l'effet de l'aluminium [32], l'addition du phosphore, à une concentration convenable, rend la structure du verre moins rigide, la structure locale moins déformée et les ions Eu^{3+} ayant la tendance à occuper des sites plus symétriques avec une répartition plus homogène. Étant donné l'absence d'une extinction d'émission pour les différentes concentrations de CdS utilisées, nous pensons que le verre de silicophosphate est plus approprié pour disperser une quantité de nanoparticules de CdS ou/des ions Eu^{3+} plus grande que celle introduite dans les verres à base de silice seule. Cela peut être dû au rôle du

phosphore, qui est connu par son pouvoir à empêcher le regroupement ou l'agrégation des ions de terres rares. En outre, les nanoparticules de CdS agissent comme modificateur de réseau produisant des groupes CdS-O non pontants, qui peuvent coordonner avec des ions europium. En conséquence, l'interaction Eu-Eu est diminuée, et l'émission d'europium est augmentée. La présence de nanoparticules de CdS peut également être responsable d'une augmentation à la fois de la covalence et de la polarisation des premiers voisins des ions Eu^{3+} qui peuvent être affectés par une réaction avec le soufre [33]. L'augmentation du facteur de symétrie R pour la plus forte concentration de CdS est une indication d'une distorsion importante dans le réseau du verre due au remplissage progressif des pores par des nanoparticules de CdS.

En revanche, l'augmentation de l'intensité d'émission des ions Eu^{3+} peut être due à un transfert d'énergie (TE) entre les nanoparticules de CdS et les ions Eu^{3+} sachant que ce processus se produit uniquement lorsque la distance entre les nanoparticules de CdS et les ions Eu^{3+} est suffisamment courte. Cependant, en raison d'une courte durée de vie radiative et non radiative des nanoparticules de CdS, un transfert d'énergie directe de ces nanoparticules à des ions Eu^{3+} est physiquement impossible. En effet, pour réaliser un transfert d'énergie efficace, le spectre d'émission des nanoparticules doit recouvrir spectralement une bande d'absorption des ions de terres rares. Or, ce n'est pas le cas pour les nanoparticules de CdS. Cependant, le transfert d'énergie peut être observé lorsque les défauts présents à la surface des nanoparticules de CdS sont abondants. Comme il est bien connu, ces défauts donnent lieu à la création de pièges dans le gap d'énergie des nanoparticules semi-conductrices. Lorsque l'énergie d'excitation est absorbée principalement par ces nanoparticules, des paires d'électron-trou sont générées. Les électrons générés seront d'abord piégés dans ces niveaux avant d'interagir avec les ions Eu^{3+} situés à leur proximité. Ensuite, l'électron piégé à la surface se recombine avec un trou libre de la bande de valence ou un trou piégé à la surface des nanoparticules avant d'être non radiativement transféré aux ions Eu^{3+} . Les processus impliqués dans ce transfert d'énergie sont représentés schématiquement sur *la figure V.7*. L'augmentation de la concentration de CdS permet de réduire la distance entre les nanoparticules de semi-conducteur et les ions de terres rares, améliorant ainsi le taux de transfert d'énergie entre CdS et Eu^{3+} . Cependant, lorsque ces espèces sont spatialement proches, une diminution de l'émission et de la durée de vie des ions Eu^{3+} est habituellement observée, ce qui est attribué à un transfert d'énergie inverse (BET) des ions Eu^{3+} aux nanoparticules de CdS. En outre, le fait que les raies d'émission des ions d'europium ne sont pas clairement observées dans les spectres de PL enregistré sous la longueur

d'onde d'excitation de 375 nm contrairement à ce qui a été observé avec l'excitation à 355 nm, peut être relié à l'effet de transfert d'énergie sur l'émission des ions Eu^{3+} . En effet, lorsqu'on utilise une longueur d'onde de 355 nm, qui est voisine de l'énergie de la bande interdite des nanoparticules, le nombre des nanoparticules de CdS excitées, qui contribuent au transfert d'énergie est supérieure à celui atteint lorsque on utilise l'excitation de 375 nm. Par conséquent, l'émission des ions Eu^{3+} sera plus faible dans le cas de l'excitation à 375 nm. En outre, le fait qu'aucune luminescence des nanoparticules de CdS n'a été observée sous l'excitation de 355 nm indique qu'un transfert d'énergie très rapide a eu lieu à partir des nanoparticules de CdS vers les ions Eu^{3+} . En effet, lorsque les nanoparticules de CdS sont couplées avec les ions europium, tout exciton généré est immédiatement recombinaison non radiativement en excitant les ions Eu^{3+} [34].

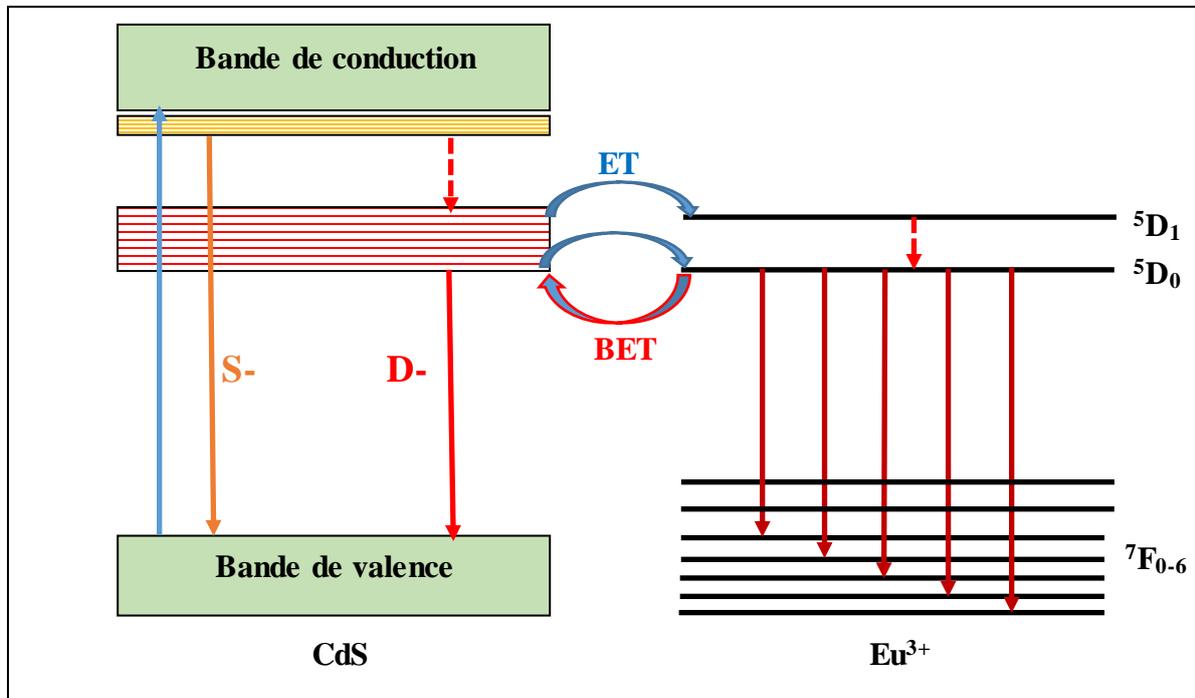


Figure V.7. Diagramme d'énergie montrant les différents processus de transfert d'énergie entre les nanoparticules de CdS et les ions d'europium dans le verre de silicophosphate.

IV.2. Effet de la température de recuit

Afin d'étudier l'effet de la température de recuit sur les propriétés de luminescence de notre matériau, nous avons enregistré les spectres de PL pour les échantillons ayant la même composition de départ ($\text{Si/P/CdS/Eu}=1/0.1/0.2/0.01$) et traités à différentes températures de recuit de 150°C à 350°C . La figure V.8 montre que l'intensité d'émission des ions Eu^{3+} croît lorsque la température de recuit augmente de 150 à 250°C . Au-dessus de cette température, une diminution significative de l'émission des ions Eu^{3+} est observée. C'est pour cette raison que nous avons choisi ensuite la température de recuit de 250°C , pour l'étude des nanoparticules de CdS dopés à différentes concentrations dans le verre de silicophosphate. En fait, plusieurs modifications structurales du réseau de verre, qui ont une grande influence sur l'émission des ions Eu^{3+} , se produisent lors du traitement thermique. En particulier, le recuit peut réduire considérablement la densité de groupements hydroxyle, qui sont connus comme des agents d'extinction de luminescence. Cela conduit à un accroissement de l'intensité d'émission.

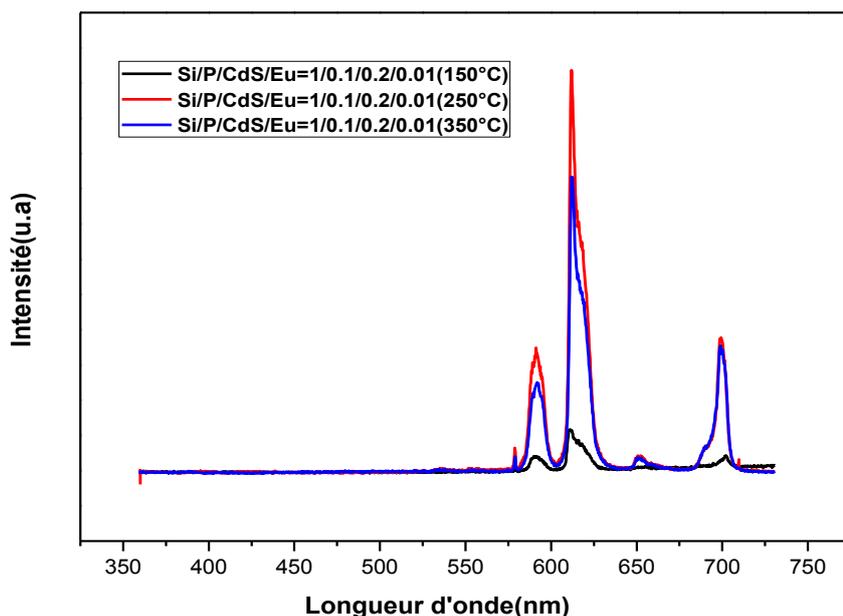


Figure V.8. Spectres d'émission enregistrés avec la longueur d'onde d'excitation de 355 nm pour les échantillons de silicophosphates ayant la même concentration en nanoparticules de CdS et recuits à différentes températures

En outre, des défauts variés sont formés par les réactions d'hydrolyse et de condensation des précurseurs initiaux. Depuis que le transfert d'énergie se fait par l'intermédiaire des défauts à la

surface des nanoparticules de CdS, cela permettra d'améliorer l'émission des ions de terres rares. Toutefois, pour une température suffisamment élevée, la concentration de défauts diminue dans le réseau, ce qui inhibe le transfert d'énergie entre les défauts et les ions de terre rare. Par ailleurs, le traitement thermique conduit à une augmentation d'homogénéité dans l'environnement local. En effet la modification de la géométrie de la silice avec une température suffisamment élevée, produit une augmentation de la concentration des ions d'euporium et des nanoparticules de CdS, qui pourrait se traduire par l'agrégation des paires Eu-Eu et donc conduit à l'extinction de la luminescence. En outre, un transfert d'énergie inverse (back) des ions Eu^{3+} vers les nanoparticules de CdS est également possible. Pour mieux expliquer l'effet du recuit sur l'environnement local autour des ions Eu^{3+} , nous avons calculé de nouveau le rapport R . Comme on le voit dans le tableau V.3, ce rapport augmente lorsque la température de recuit ne dépasse pas 250°C . Au-dessus de cette température, R reste constant, ce qui pourrait être dû à un réarrangement du réseau et une augmentation de la symétrie autour des ions de terres rares [35].

Table V.3 : Le paramètre de symétrie R des échantillons recuits à différentes températures sous l'excitation de 355 nm.

Composition molaire Si/P/CdS/Eu	Température de recuit $T(^{\circ}\text{C})$	Paramètre de symétrie (R)
1/0,1/0,02/0,001	150	2,8
1/0,1/0,02/0,001	250	3,3
1/0,1/0,02/0,001	350	3,3

V. Etude du déclin de luminescence

Pour obtenir plus d'informations sur les propriétés optiques du verre de silicophosphate codopé en ions Eu^{3+} et en nanoparticules de CdS, nous avons enregistré les spectres de déclin pour les deux centres luminescents (CdS et Eu^{3+}) dans les différents échantillons.

V.1. Déclin de l'émission des nanoparticules de CdS dans le verre de silicophosphate dopé en ions Eu^{3+} sous l'excitation 375 nm

La figure V.9 montre les courbes de déclin sous l'excitation de 375 nm à la longueur d'onde d'émission des pièges peu profonds et plus profonds. Les deux courbes obtenues ont une allure exponentielle. Toutefois, comme il est attendu, le temps de déclin obtenu pour l'émission à 396 nm est égal à ~ 1 ns, valeur plus petite que celle estimée pour l'émission de défauts à 500 nm.

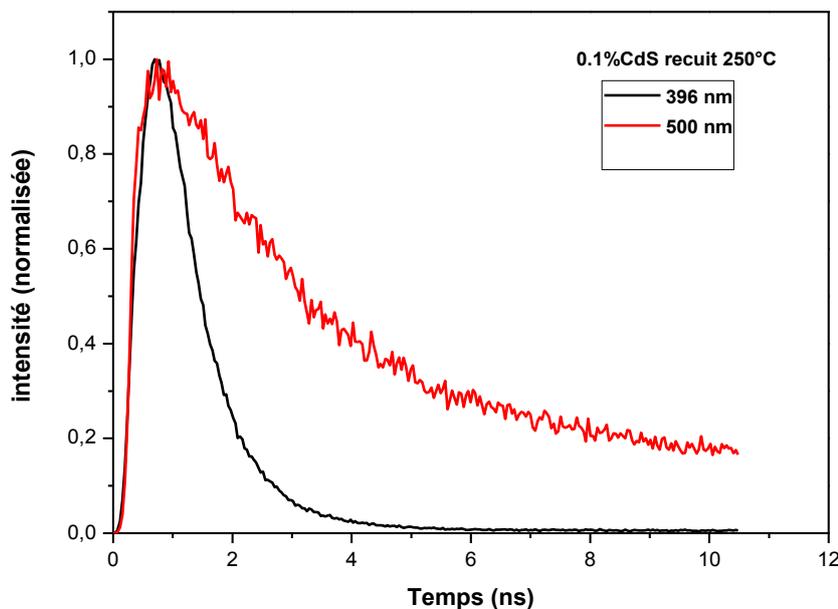


Figure V.9. Courbes de déclin des nanoparticules de CdS à deux différentes longueur d'onde d'émission (396 nm et 500 nm) correspondantes respectivement à l'émission de défauts de surfaces et de défauts profonds. Les mesures ont été acquises à température ambiante sous l'excitation de 375 nm.

Le temps de déclin de l'émission de défaut est presque constante (2.25-2.44 ns) indiquant que ces défauts sont de même origine. D'autre part, une augmentation de la durée de vie à 396 nm avec la concentration de CdS a été observée et est peut être due à un transfert d'énergie inverse (BET) des ions Eu^{3+} aux nanoparticules de CdS, et qui se traduit aussi par une diminution de la

durée de vie des ions Eu^{3+} comme on le verra dans le paragraphe suivant. Ces résultats indiquent qu'il n'est pas nécessaire d'incorporer une grande quantité de nanoparticules pour améliorer l'émission des ions Eu^{3+} . Par conséquent, il faut optimiser la quantité de CdS à incorporer dans le verre afin d'améliorer simultanément l'émission des ions Eu^{3+} et éviter le transfert d'énergie inverse.

V.2. Déclin des ions Eu^{3+} dans le verre de silicophosphate codopé avec des nanoparticules de CdS sous l'excitation 355 nm

Pour obtenir plus de certitude sur le processus d'émission des ions Eu^{3+} en présence de nanoparticules de CdS, les courbes de déclin ont été mesurées à la longueur d'onde de 611 nm (*figure V.10*), longueur d'onde correspondante au maximum d'émission de la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. Bien que la courbe de déclin ne soit pas exponentielle, nous avons utilisé la formule suivante pour estimer la durée de vie moyenne de PL pour tous les échantillons :

$$\tau = \frac{\int tI(t)dt}{\int I(t)dt} \quad (\text{Equation V.2})$$

Ici, I_0 et $I(t)$ sont respectivement les mesures d'intensité à $t = 0$ et $t > 0$. Comme on peut le voir sur la *figure V.10* et le *tableau V.4*, le déclin est plus lent à faible concentration de nanoparticules de CdS (*figure V.10(a)*), alors qu'il devient plus rapide pour les concentrations les plus élevées. Par ailleurs le déclin devient plus rapide lorsque la température de traitement thermique augmente (*figure V.10(b)*), au contraire des résultats obtenus dans les verres de silice dopés uniquement avec les ions d'euporium[36].

Tableau V.4 : La composition, les températures de recuit et la durée de vie à 612 nm des différents échantillons sous l'excitation de 355 nm.

Composition molaire Si/P/CdS/Eu	Température de recuit $T(^{\circ}\text{C})$	Durée de vie τ (ms)
1/0,1/0,01/0,02	250	0,40
1/0,1/0,02/0,02	250	0,32
1/0,1/0,03/0,02	250	0,40
1/0,1/0,02/0,001	150	0,20
1/0,1/0,02/0,001	250	0,22
1/0,1/0,02/0,001	350	0,21

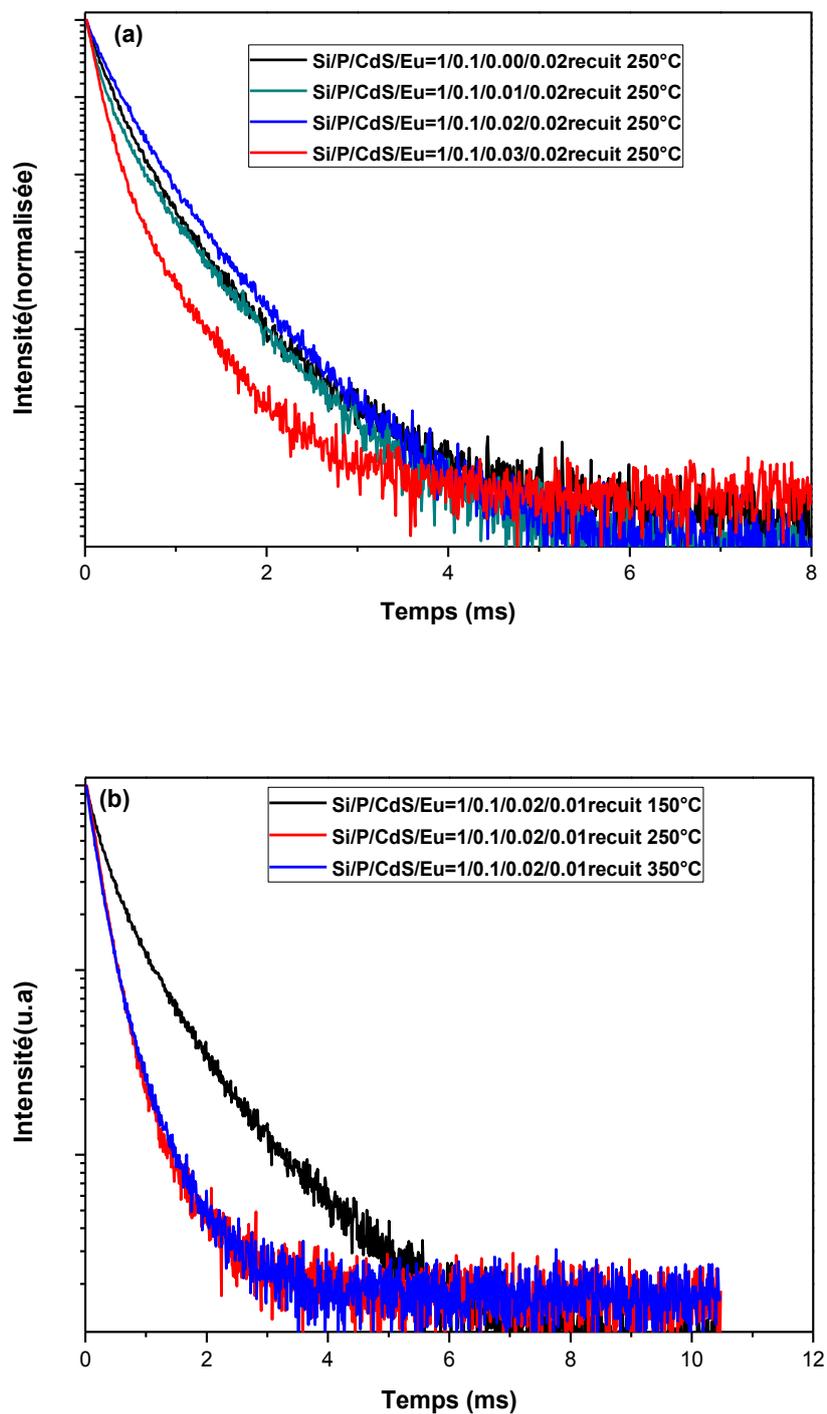


Figure V.10. Courbes de déclin sous excitation de 355 nm enregistrés à 612 nm pour les échantillons de silicophosphates codopés à différentes concentrations de nanoparticules de CdS(a) et recuits à différentes températures(b)

Pour expliquer ces résultats, différents facteurs doivent être invoqués. Tout d'abord, l'ajout des nanoparticules de CdS avec une faible quantité peut être avantageux dans la modification de l'environnement local des ions Eu^{3+} favorisant ainsi l'émission de la transition dipolaire électrique ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$. En outre, la présence de nanoparticules de CdS réduit certaines transitions non radiatives dans la relaxation des ions Eu^{3+} et améliore les transitions radiatives. Ceci permet d'éviter l'agrégation des ions d'euporium et d'améliorer le transfert d'énergie CdS-Eu. Il en résulte une augmentation du temps de déclin. Cependant, lorsque la concentration des nanoparticules de CdS dépasse un seuil, leur présence devient défavorable pour l'émission d'ions Eu^{3+} car ils seront très proches favorisant ainsi un BET. En outre, lorsque les nanoparticules de CdS sont présentes en grande quantité, elles peuvent empêcher l'élimination de l'eau adsorbée dans les pores du gel. Ces deux effets sont à l'origine de la réduction de la durée de vie de l'euporium pour un excès de CdS. D'autre part, avec le traitement thermique, la structure de verre devient plus compacte réduisant ainsi les distances entre les centres luminescents et favorisant l'agrégation d'euporium et le BET, ce qui conduit à l'extinction de la luminescence des ions Eu^{3+} à une certaine température de recuit (ici trouvée égale à 250°C). Ceci peut expliquer la diminution de la durée de vie du niveau ${}^5\text{D}_0$ avec la température de recuit. En outre, les courbes de déclin ne présentent pas une allure de simple exponentielle. Elles peuvent être simulées par deux exponentielles qui sont associées à deux séries de sites d'euporium habituellement observés dans les verres ayant plus d'un constituant [37]. Dans le cas de la présente étude, les ions euporium peuvent être situés soit dans un environnement riche en silice, soit dans un environnement riche en phosphore.

VI. Conclusion

Nous avons étudié l'effet des nanoparticules de CdS sur l'émission des ions Eu^{3+} dans un verre de silicophosphate préparé par le procédé sol-gel. D'après cette étude, nous avons montré que l'émission des ions Eu^{3+} est considérablement dépendante de la concentration des nanoparticules de CdS et de la température de recuit. En outre, nous avons mis en évidence par la mesure de photoluminescence qu'un transfert d'énergie rapide $\text{CdS} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ et/ou des déformations structurales autour des ions de terres rares sont à l'origine de l'amélioration considérable de l'émission d'ions Eu^{3+} . Par ailleurs, cette étude a révélé la présence d'un transfert d'énergie inverse $\text{Eu}^{3+} \rightarrow \text{CdS}$, qui a eu lieu lorsque la température de traitement thermique dépasse un seuil (250°C). Ainsi, pour obtenir l'amélioration souhaitée de l'émission des ions Eu^{3+} , il est nécessaire d'optimiser soit la quantité de CdS introduite dans la matrice vitreuse soit la température de traitement thermique.

VII. Références

- [1] G. Gao and L. Wondraczek, "Heavily Eu^{3+} -doped boroaluminosilicate glasses for UV/blue-to-red photoconversion with high quantum yield," *J Mater Chem C*, vol. 2, no. 4, pp. 691–695, 2014.
- [2] K. Binnemans, "Interpretation of europium(III) spectra," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 295, pp. 1–45, Jul. 2015.
- [3] G. C. Righini and M. Ferrari, "Photoluminescence of rare-earth-doped glasses," *Riv. Nuovo Cimento*, no. 12, p. 1, Oct. 2006.
- [4] B. C. Joshi, "Enhanced Eu^{3+} emission by non-radiative energy transfer from Tb^{3+} in zinc phosphate glass," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 180, no. 2–3, pp. 217–220, Jan. 1995.
- [5] L. Su, N. Qin, T. Sa, and D. Bao, "Surface modification of grains with silver nano-clusters: a new route to great enhancement of photoluminescence in Eu^{3+} -doped ferroelectric polycrystalline oxide thin films," *Opt. Express*, vol. 21, no. 24, p. 29425, Dec. 2013.
- [6] Y. Dwivedi, S. N. Thakur, and S. B. Rai, "Study of frequency upconversion in $\text{Yb}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ by cooperative energy transfer in oxyfluoroborate glass matrix," *Appl. Phys. B*, vol. 89, no. 1, pp. 45–51, Sep. 2007.
- [7] C.-H. Huang and T.-M. Chen, " $\text{Ca}_9\text{La}(\text{PO}_4)_7:\text{Eu}^{2+},\text{Mn}^{2+}$: an emission-tunable phosphor through efficient energy transfer for white light-emitting diodes," *Opt. Express*, vol. 18, no. 5, p. 5089, Mar. 2010.
- [8] S. Suresh, "Studies on the dielectric properties of CdS nanoparticles," *Appl. Nanosci.*, vol. 4, no. 3, pp. 325–329, Mar. 2014.
- [9] M. A. Correa-Duarte, M. Giersig, and L. M. Liz-Marzán, "Stabilization of CdS semiconductor nanoparticles against photodegradation by a silica coating procedure," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 286, no. 5–6, pp. 497–501, Apr. 1998.
- [10] N. T. K. Thanh and L. A. W. Green, "Functionalisation of nanoparticles for biomedical applications," *Nano Today*, vol. 5, no. 3, pp. 213–230, Jun. 2010.
- [11] N. Bel Haj Mohamed *et al.*, "Role of surface modification of CdS nanoparticles on the performance of hybrid photovoltaic devices based on p-phenylenevinylene derivate," *Phys. E Low-Dimens. Syst. Nanostructures*, vol. 69, pp. 145–152, May 2015.
- [12] P. Innocenzi, "Infrared spectroscopy of sol-gel derived silica-based films: a spectromicrostructure overview," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 316, no. 2–3, pp. 309–319, Feb. 2003.
- [13] A. Vulpoi, L. Baia, S. Simon, and V. Simon, "Silver effect on the structure of $\text{SiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$ ternary system," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 32, no. 2, pp. 178–183, Mar. 2012.
- [14] M. Sitarz, K. Bulat, A. Wajda, and M. Szumera, "Direct crystallization of silicate-phosphate glasses of $\text{NaCaPO}_4\text{-SiO}_2$ system," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 113, no. 3, pp. 1363–1368, Sep. 2013.
- [15] F. Orgaz and H. Rawson, "Coloured coatings prepared by the sol-gel process," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 82, no. 1–3, pp. 378–390, Jun. 1986.
- [16] K. M. Davis and M. Tomozawa, "An infrared spectroscopic study of water-related species in silica glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 201, no. 3, pp. 177–198, Jun. 1996.
- [17] A. Aronne *et al.*, "Synthesis of High Surface Area Phosphosilicate Glasses by a Modified Sol-Gel Method," *Chem. Mater.*, vol. 17, no. 8, pp. 2081–2090, Apr. 2005.
- [18] N. Rajeswari Yogamalar, K. Sadhanandam, A. Chandra Bose, and R. Jayavel, "Quantum confined CdS inclusion in graphene oxide for improved electrical conductivity and facile charge transfer in hetero-junction solar cell," *RSC Adv*, vol. 5, no. 22, pp. 16856–16869, 2015.

- [19] K. Ravichandran and P. Philominathan, "Investigations on microstructural and optical properties of CdS films fabricated by a low-cost, simplified spray technique using perfume atomizer for solar cell applications," *Sol. Energy*, vol. 82, no. 11, pp. 1062–1066, Nov. 2008.
- [20] T. P. Martin and H. Schaber, "Matrix isolated II-VI molecules: Sulfides of Mg, Ca, Sr, Zn and Cd," *Spectrochim. Acta Part Mol. Spectrosc.*, vol. 38, no. 6, pp. 655–660, Jan. 1982.
- [21] S. Rai, L. Bokatial, and P. J. Dhingia, "Effect of CdS nanoparticles on fluorescence from Sm^{3+} doped SiO_2 glass," *J. Lumin.*, vol. 131, no. 5, pp. 978–983, May 2011.
- [22] L. Esquivias, "Structure of CdS/ SiO_2 Nanocomposites: Influence of the Precursor and Cd Concentration," pp. 217–227, 1998.
- [23] L. E. Brus, "Electron–electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state," *J. Chem. Phys.*, vol. 80, no. 9, p. 4403, 1984.
- [24] S. K. Kulkarni, *Nanotechnology: Principles and Practices*. Cham: Springer International Publishing, 2015.
- [25] A. N. Goldstein, Ed., *Handbook of nanophase materials*. New York: Dekker, 1997.
- [26] M. Wark, H. Wellmann, and J. Rathousky, "Homogeneously distributed CdS and CdSe nanoparticles in thin films of mesoporous silica," *Thin Solid Films*, vol. 458, no. 1–2, pp. 20–25, Jun. 2004.
- [27] J. D. Mackenzie and E. P. Bescher, "Chemical Routes in the Synthesis of Nanomaterials Using the Sol–Gel Process," *Acc. Chem. Res.*, vol. 40, no. 9, pp. 810–818, Sep. 2007.
- [28] M. Guglielmi *et al.*, "Control of semiconductor particle size in sol-gel thin films," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 8, no. 1–3, pp. 1017–1021, Feb. 1997.
- [29] V. Mangalam, K. Pita, and C. Couteau, "Study of energy transfer mechanism from ZnO nanocrystals to Eu^{3+} ions," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 11, no. 1, Dec. 2016.
- [30] L. Bokatial and S. Rai, "Photoluminescence and Energy Transfer Study of Eu^{3+} Codoped with CdS Nanoparticles in Silica Glass," *J. Fluoresc.*, vol. 22, no. 1, pp. 505–510, Jan. 2012.
- [31] B. Julián *et al.*, " Eu^{3+} -doped CdS nanocrystals in SiO_2 matrices: one-pot sol-gel synthesis and optical characterization," *J Mater Chem*, vol. 16, no. 47, pp. 4612–4618, 2006.
- [32] G. Alombert-Goget *et al.*, "Aluminum effect on photoluminescence properties of sol-gel-derived Eu^{3+} -activated silicate glasses," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 351, no. 21–23, pp. 1754–1758, juillet 2005.
- [33] R. Reisfeld, M. Zelner, T. Saraidarov, and H. Minti, "SEMICONDUCTOR QUANTUM SIZE PARTICLES AND RARE EARTHS IONS (Eu^{+3} , Tb^{+3}) IN AMORPHOUS SOL-GEL FILMS," 2001, pp. 341–358.
- [34] P. G. Kik and A. Polman, "Exciton–erbium energy transfer in Si nanocrystal-doped SiO_2 ," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 81, no. 1–3, pp. 3–8, Apr. 2001.
- [35] G. Gao, N. Da, S. Reibstein, and L. Wondraczek, "Enhanced photoluminescence from mixed-valence Eu-doped nanocrystalline silicate glass ceramics," *Opt. Express*, vol. 18, no. S4, p. A575, Nov. 2010.
- [36] A. Monteil *et al.*, "Clustering of rare earth in glasses, aluminum effect: experiments and modeling," *J. Non-Cryst. Solids*, vol. 348, pp. 44–50, Nov. 2004.
- [37] null Pucker, null Gatterer, null Fritzer, null Bettinelli, and null Ferrari, "Optical investigation of Eu^{3+} in a sodium borosilicate glass: Evidence for two different site distributions," *Phys. Rev. B Condens. Matter*, vol. 53, no. 10, pp. 6225–6234, Mar. 1996.

Conclusion générale

Conclusion générale et perspectives

Dans le but de chercher de nouveaux matériaux luminescents pour des applications en optoélectronique, nous avons élaboré et caractérisé des verres par voie Sol-Gel. En s'appuyant sur la méthode sol-gel et en se basant sur une étude bibliographique approfondie, nous avons réussi à préparer différentes matrices vitreuses à base de silicophosphate et codopées en ions europium, en nanoparticules de CdS et en ions aluminium. Le choix de la matrice vitreuse est fait en raison de ses propriétés intéressantes, notamment sa bonne stabilité chimique et mécanique ainsi que ses potentialités spectroscopiques.

Comme centres luminescent, l'ion europium se révèle être une bonne sonde structurale dans le verre à analyser. Les nanocristaux de CdS et les ions aluminium agissent comme modificateurs du réseau vitreux, apportant ainsi une amélioration dans la luminescence de ce type de verre.

Les analyses de luminescence de verre de silicophosphate en fonction du traitement thermique ont montré qu'à partir de la température de 250°C on peut parler d'une structure vitreuse plus structurée avec une profonde modification de la structure locale autour de l'ion europium. Cette température, plus basse que celle trouvée avec le verre de silice codopée en aluminium (350°C) montre bien le rôle que joue le phosphore dans la disparition des résidus présents dans la matrice vitreuse (molécules d'eau, carbones...), à des températures plus inférieures que celles trouvés avec l'aluminium. L'analyse des échantillons recuits à une température supérieure à 600°C a aussi montré le comportement du début de stabilisation structurale du verre de silicophosphate jusqu'à une stabilisation pratiquement totale vers la température de 900°C.

La spectroscopie FLN a mis en évidence la présence de plusieurs types de sites occupés par les ions europium dans le verre de silicophosphate. Cette diversité de l'environnement locale des ions luminescents est responsable des propriétés de luminescences du verre de silicophosphate et de silicophosphate codopé en ions d'aluminium. Ces résultats expérimentaux ont été confirmés par l'étude réalisée par simulations de DM. Ainsi nous avons pu montrer :

- Une modification de la première et deuxième sphère de coordination de la terre rare dans le verre de silicophosphate dopé en ions Eu^{3+} , qu'il soit co-dopé ou non en ions Al^{3+} .

- Une augmentation du nombre d'oxygènes non-pontants sous l'effet du codopage de la silice avec du phosphore a été mise en évidence induisant ainsi une meilleure incorporation des ions de terre rare dans le verre de silicophosphate.
- L'apport des atomes d'oxygènes pontants avec l'insertion de l'aluminium. Les ions d' Al^{3+} s'agrègent assez facilement entre eux (plus que le phosphore) et les ions d'euporium se rapprochent de ces clusters pour bénéficier des oxygènes pontants.
- Une diversité de sites occupés par les ions de terres rares est observée en fonction de la concentration du codopant, qu'il s'agisse du phosphore ou de l'aluminium.

L'effet des nanoparticules de CdS sur l'émission des ions Eu^{3+} dans un verre de silicophosphate préparé par le procédé sol-gel a été étudié et il a été montré que l'émission des ions Eu^{3+} est considérablement dépendante de la concentration en nanoparticules de CdS et de la température de recuit. En outre, il a été mis en évidence par les mesures de photoluminescence qu'un transfert d'énergie rapide $\text{CdS} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ et/ou des déformations structurales autour des ions de terres rares induisent une amélioration de l'intensité de l'émission des ions Eu^{3+} . Nous mettons en évidence la présence d'un transfert d'énergie qui a lieu lorsque la température de traitement thermique est supérieure à 250°C . Ainsi, pour obtenir l'amélioration souhaitée concernant l'émission, il est nécessaire d'optimiser soit la quantité de CdS introduite dans la matrice vitreuse soit la température de traitement thermique.

Outre les résultats et investigations présentés, d'autres travaux ont été menés pendant la durée de cette thèse et n'ont pas à ce jour abouti à des résultats suffisants pour être détaillés dans ce manuscrit. Nous pouvons mentionner la réalisation de verres de silicophosphates dopés en ions erbium/ytterbium et codopés en ions aluminium en vue d'applications telles que les amplificateurs à fibre. Ce type de matériau, présentant la capacité d'incorporer une concentration d'ions terres rares plus importante que dans un verre de silice seule, permettrait donc de diminuer la longueur de la fibre optique nécessaire à la réalisation des amplificateurs optiques, de quelques mètres à quelques centimètres [1][2]. Ces travaux pourront faire l'objet d'études ultérieures.

References:

- [1] K. Seneschal, F. Smektala, B. Bureau, M.L. Floch, S. Jiang, T. Luo, J. Lucas, N. Peyghambarian, Properties and structure of high erbium doped phosphate glass for short optical fibers amplifiers, *Mater. Res. Bull.* 40 (2005) 1433–1442. doi:10.1016/j.materresbull.2005.05.004.
- [2] Bor-Chyuan Hwang, Shibin Jiang, Tao Luo, K. Seneschal, G. Sorbello, M. Morrell, F. Smektala, S. Honkanen, J. Lucas, N. Peyghambarian, Performance of high-concentration Er/sup 3+/-doped phosphate fiber amplifiers, *IEEE Photonics Technol. Lett.* 13 (2001) 197–199. doi:10.1109/68.914319.

Thèse de Doctorat

Fedia BEN SLIMEN

Caractérisation des verres luminescents préparés par la méthode sol-gel

Characterization of luminescent glasses prepared by sol-gel method

Résumé

Les verres dopés par des ions de terres rares ou/et des nanoparticules de semi-conducteurs continue à faire l'objet de plusieurs recherches grâce à leur efficacité dans les domaines d'optoélectroniques. En effet, ces matériaux sont parmi les candidats potentiels pour des applications en photonique tels que les amplificateurs à fibre optique, les convertisseurs de lumière, les capteurs et les guides d'ondes 3D.

Dans le cadre de cette thèse, des verres à base de silice (SiO_2) dopé par des ions d'euporium (Eu^{3+}) ont été préparés par le processus sol-gel. Afin de mieux disperser les ions de terres rares et d'améliorer leur émission, les verres ont été codopés par le phosphore et/ou l'aluminium. Des nanoparticules de semi-conducteur (CdS) ont été aussi introduite dans le verre afin d'augmenter l'absorbance de la lumière excitatrice et d'obtenir une émission plus intense des ions Eu^{3+} .

Les verres préparés ont été analysés par photoluminescence et par la technique de rétrécissement des raies de luminescence (FLN). Ces mesures ont été suivi par des simulations par la méthode de dynamique moléculaire (DM) afin d'étudier l'effet de phosphore et/ou de l'aluminium sur l'environnement local des ions d'euporium et la dispersion de ces ions dans la matrice vitreuse. La présence de deux types de sites des ions d'euporium dans le verre de silicophosphates a été mise en évidence et a été confirmé par les deux techniques (FLN et DM).

L'effet des nanoparticules de CdS sur l'émission des ions Eu^{3+} dans un verre de silicophosphate a été aussi étudié et il a été montré que l'émission des ions Eu^{3+} est considérablement dépendante de la concentration des nanoparticules de CdS et de la température de recuit.

Mots clés

Verres de silicophosphates, euporium, sol-gel, fluorescence par affinement des raies, dynamique moléculaires, nanoparticules de CdS.

Abstract

Glasses doped with rare earth ions and/or semiconductor nanoparticles continues to be the subject of several studies due to their effectiveness in optoelectronic fields. Indeed, these materials are among the potential candidates for photonic applications such as optical fiber amplifiers, light converters, sensors and 3D waveguides.

As part of this thesis, silica-based glasses (SiO_2) doped with europium ions (Eu^{3+}) were prepared by the sol-gel process. In order to better disperse the rare earth ions and improve their emission, the glasses were codoped with phosphorus and/or aluminum. Semiconductor nanoparticles (CdS) were also introduced into the glass in order to increase the absorbance of the excitation light and to obtain a more intense emission of Eu^{3+} ions.

The prepared glasses were analyzed by photoluminescence and by the technique of Fluorescence line narrowing (FLN). These experimental measurements were followed by theoretical simulations using the molecular dynamics method (DM) to study the effect of phosphorus and/or aluminum on the local environment of the europium ions and their dispersion in the vitreous matrix. The presence of two types of europium ion sites in the glass silicophosphates has been demonstrated and confirmed by two techniques (FLN and DM).

The effect of CdS nanoparticles on the emission of Eu^{3+} ions in a glass silicophosphate was also studied and it was shown that the emission of Eu^{3+} ions is considerably dependent on the concentration of CdS nanoparticles and annealing temperature.

Key Words

Silicophosphate glasses, europium, sol-gel, fluorescence line narrowing, molecular dynamics, CdS nanoparticles.