

Matériaux luminescents à base de silice dopés d'ions de terres rares

Hussein Fneich

► To cite this version:

Hussein Fneich. Matériaux luminescents à base de silice dopés d'ions de terres rares. Autre. Université Montpellier, 2018. Français. NNT: 2018MONTS124 . tel-02280143

HAL Id: tel-02280143 https://theses.hal.science/tel-02280143

Submitted on 6 Sep 2019

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 POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

En Chimie et Physico-Chimie des Matériaux

École doctorale : Sciences Chimiques Balard

Unité de recherche : Institut Charles Gerhardt Montpellier (ICGM) - UMR 5253 Equipe Chimie Moléculaire et Organisation du Solide (CMOS)

Matériaux luminescents à base de silice dopés d'ions de terres rares

Présentée par Hussein FNEICH Le 10 Octobre 2018

Sous la direction de

M. Ahmad MEHDI

Professeur des Universités, Institut Charles Gerhardt Montpellier, Université de Montpellier

et M. Wilfried BLANC

Chargé de Recherche, Institut de Physique de Nice, Université Côte d'Azur

Devant le jury composé de

M. Hubert MUTIN, Directeur de Recherche, ICGM, Université de Montpellier	Président du jury
M. Stéphane PAROLA, Professeur des Universités, ENSL, Université de Lyon	Rapporteur
Mme. Véronique JUBERA, Maitre de Conférences, ICMCB, Université de Bordeaux	Rapporteur
M. Daniel CAURANT, Chargé de Recherche, IRCP, CNRS Chimie ParisTech	Examinateur
M. Stéphane CHAUSSEDENT, Professeur des Universités, LPhiA, Université d'Angers	Invité



"Il n'y a pas de plus grande richesse que la connaissance pas de plus grande pauvreté que l'ignorance pas de plus grand héritage que la culture et pas de plus grand soutien que la consultation"



Au tout début, j'adresse mes plus vifs remerciements à Ahmad MEHDI et Wilfried BLANC qui ont dirigé ce travail et qui m'ont fait bénéficier de leur grande expérience. Je les remercie pour leurs encouragements, leurs conseils pertinents et pour la confiance qu'elle m'a accordée tout au long de cette thèse. J'ai beaucoup appris à leurs côtés et pu profiter de leurs précieuses connaissances.

Un grand merci aux personnes avec qui j'ai eu le plaisir de collaborer pendant ces trois années. Merci à Stéphane CHAUSSEDENT et Nathalie GAUMER pour les vifs accueils à Angers, les précieux conseils et discussions sur la photoluminescence. Merci à Daniel R. NEUVILLE pour les énormes connaissances qu'il a partagées pendant ses accueils à Paris pour utiliser la spectroscopie Raman.

Je tiens à remercier aussi les membres du jury d'avoir accepté de juger ce travail malgré leurs emplois du temps chargés. Merci pour leur lecture attentive, leurs questions et leurs suggestions.

Un grand remerciement à toutes celles et tous ceux qui ont participé de différentes façons à la réussite de ma thèse, toutes les personnes des deux équipes CMOS et IMNO qui ont fait de mon temps à l'ICGM un des plus beaux moments dans ma vie.

Un merci exceptionnel à mes parents et à ma famille pour leur soutien et leur fierté de me voir réussir à ce haut niveau scientifique.

Mon plus précieux merci à ma belle moitié, pour ton amour et ta patience. Ces trois années n'étaient pas de tout repos et tu as toujours été là. Tu as su comprendre mon besoin de me lancer dans un tel projet et tu m'as pleinement soutenu.

Enfin, merci à la petite Voix Divine qui, quand j'étais dans une impasse et que j'avais épuisé toutes les options, me disait : « et si tu essayais cela ? ».

Sommaire

Intro	oduction générale	17
Chai	pitre I. État de l'art	
1.1.	La Photonique	
1.2	Verre	32
13	Fibre Ontique	37
1.3.		/٩
1.4.	Nanonarticules dans les fibres ontiques	
1.5.		
1.0.		
Chai	pitre II. Synthèse des matériaux et méthodes de caractérisations	
	Anno de silice dopée et co-dopée europium	
11.2.	Nanoparticules de silice dopée europium	
11 3	Système ternaire SiO ₂ - GeO ₂ - LaE ₂	99
11.3.	Méthodes de caractérisation	100
Chap	pitre III. Silice dopée et co-dopée europium	
III.1.	Introduction	117
	A. Massifs de silice dopés europium et co-dopés magnésium-europium	
111.2.	Caractérisations structurales des massifs de silice dopée et co-dopée Eu	
111.3.	Propriétés photoluminescentes des massifs de silice dopée Eu	
111.4.	Propriétés photoluminescentes des massifs de silice co-dopée Mg-Eu	
111.5.	Conclusion	
	B. Nanoparticules de silice dopées europium	
111.6.	Caractérisations structurales des nanoparticules de silice dopée Eu	
111.7.	Propriétés photoluminescentes des nanoparticules de silice dopée Eu	
111.8.	Conclusion	

Chapiti tempé	re IV. Réactivité chimique dans le système ternaire $SiO_2 - GeO_2 - LaF_3$ à haute rature
IV.1.	Contexte
IV.2.	Présentation des matériaux152
IV.3.	Réactions possibles entre les différents composés152
IV.4.	3,5 MO ₂ (M = Si ou Ge)
IV.5.	1,5 MO ₂ (M = Si ou Ge)
IV.6.	Conclusion du chapitre
Chapit	re V. Conclusion générale et perspectives179
Annexe	e A
Produc	tions scientifiques
Référe	nces bibliographiques

Liste des abréviations

Å	Angstrom
Al	Aluminium
ATG	Analyse thermogravimétrique
BET	Brunauer, Emmett, Teller
C14H22O(C2H40)9-10	Triton X-100
C ₆ H ₁₂	Cyclohexane
CH3(CH2)5OH	Hexan-1-ol
dB	décibel
DMF - HCON(CH ₃) ₂	N,N-diméthylformamide
DRX	Diffraction des Rayons-X
Ε	Energie
EDX-SEM	Energy Dispersive X-ray coupled Scanning Electron Microscope
Eu	Europium
Eu(NO3)3.6H2O	Nitrate d'europium (III) hexahydraté
EuCl3.6H2O	Chlorure d'europium (III) hexahydraté
F	Fluor
<i>F</i> ⁻	Fluorure
Ge	Germanium
GeO ₂	Dioxyde de germanium
h	Constante de Planck
H ₂ O	Eau
HCI	Acide chloridrique
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
IR	Infra-Rouge
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
km	Kilomètre
L	Longueur
LaF ₃	Trifluorure de lanthane
LASER	Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation
т	Mètre
MCVD	Modified Chemical Vapor Deposition
МеОН - СН₃ОН	Méthanol
MET	Microscopie Electronique en Transmission
Mg	Magnésium
Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Nitrate de magnésium (II) hexahydraté
MgO	Oxyde de magnésium
n	Indice de réfraction
NH4OH	Ammoniac
nm	Nanomètre
NPSi	Nanoparticules de silice
ON	Ouverture numérique
OVD	Outside Vapor Deposition
Ρ	phosphore

Ρ	Puissance
SGNH	Sol-Gel Non-Hydrolytique
Si	Silicium
SiO ₂	Silice - Dioxyde de silicium
t	temps
Tamb	Température ambiante
TEOS - Si(OCH ₂ CH ₃) ₄	Tétraéthyle-orthosilicate
T _G	Température de transition vitreuse
Ti	Titane
TL	Température critique de liquidus
Тт	Thulium
TMOS - Si(OCH ₃) ₄	Tétraméthyle-orthosilicate
TR	Terre rare
UV	Ultra-Violet
V	Vitesse
VAD	Vapor Axial Deposition
Xe	Xénon
Yb	Ytterbium
α	Perte optique
°C	Degré Celsius
θ	Angle d'incidence du rayonnement
λ	Longueur d'onde
μm	Micromètre
V	Fréquence
τ	Temps de vie de désexcitation

Liste des figures

Figure I.1. Résultats des interactions Lumière - Matière	30
Figure I.2. Voies possibles de désexcitation des molécules excitées	31
Figure I.3. Diagramme de Jablonski	31
Figure I.4. Représentation de la structure d'un oxyde à l'état a) cristallin, b) vitreux	33
Figure I.5. Evolution du volume spécifique du liquide, cristal et verre en fonction de la température	34
Figure I.6. Représentation schématique de la structure du verre de silice a) le tétraèdre SiO_4 , b) réseau du S	SiO ₄
vitreux	36
Figure I.7. Fibres optiques après étirage	38
Figure I.8. Structure générale de la fibre optique	39
Figure I.9. Réfraction et réflexion totale interne de la lumière entre deux milieux d'indices de réfraction n_1 >	> n ₂
	39
Figure I.10. L'ouverture numérique et le guidage de la lumière dans le cœur de la fibre optique	40
Figure I.11. Techniques d'élaboration des fibres optiques en absence d'une phase vapeur (a) Rod-in-Tubé	? (b)
Powder-in-Tube (c) Double-Crucible	42
Figure I.12. Schéma des procédés externes de dépôt gazeux (a) Outside Vapor Deposition « OVD » (b) Vapor A	Axial
Deposition « VAD »	43
Figure I.13. Schéma du procédé Modified Chemical Vapor Deposition « MCVD »	44
Figure I.14. Evolution de l'indice de réfraction de la silice en fonction du pourcentage molaire de dopant incor	poré
	45
Figure I.15. Les différentes étapes de fabrication de la préforme par le procédé MCVD	46
Figure I.16. Tour de fibrage	47
Figure I.17. Pertes optiques dans une fibre de silice	48
Figure I.18. Les terres rares (éléments indiqués en rouge) dans le tableau périodique	49
Figure I.19. Diagrammes d'énergie pour quelques ions terres rares. Niveaux fondamentaux (en bleu) et princip	oaux
niveaux luminescents (en rouge)	51
Figure 1.20. Diagramme des niveaux d'énergie d'un ion de terre rare illustrant l'éclatement des niveaux in	duit
par les différentes interactions	53
Figure I.21. Spectres d'émission des quelques lanthanides	53
Figure I.22. Principe de l'absorption	55
Figure I.23. Émission spontanée	55
Figure I.24. Émission stimulée	56
Figure I.25. Émission des phonons	56
Figure I.26. Absorption dans l'état excité (up-conversion)	57
Figure I.27. Transfert direct de l'énergie entre deux ions	59
Figure I.28. Transfert d'énergie par relaxation croisée	59
Figure I.29. Principe de l'addition de photons par transfert d'énergie	60
Figure I.30. Amplification dans un système à trois niveaux	60
Figure I.31. Amplification dans un système à quatre niveaux	61
Figure I.32. Diagramme des niveaux d'énergie de l'ion Eu^{3+} Dans le cadre : Les désexcitations possibles de	l'ion
<i>Eu</i> ³⁺	63
Figure I.33. Gauche : Diagramme des trois émissions principales de l'ion Eu^{3+} Droite : Spectre d'émission e	d'un
ion Eu^{3+} dans SiO_2 (la longueur d'onde d'excitation est 355 nm)	64
Figure I.34. Les différents élargissements des transitions électroniques	65
Figure I.35. Pertes Rayleigh en fonction de la taille de nanoparticules pour plusieurs Δn	69
Figure I.36. Cycles thermiques en un point fixe à la surface du tube lors des étapes de densification et rétrein	t du
procédé MCVD après le dopage en solution	70

Figure I.37. Représentation d'un mélange de deux phases visqueuses suivant une structure spinodale (à gau	uche)
et binodale (à droite)	71
Figure I.38. Deux voies de préparation des oxydes entre la : méthode classique et le procédé Sol-Gel	73
Figure I.39. Diagramme montrant comment le pH affecte la croissance et la texture d'un gel	76
Figure I.40. Hydrolyse d'alcoxysilane catalysée par un acide	78
Figure I.41. Hydrolyse d'alcoxysilane catalysée par une base	78
Figure I.42. Polycondensation d'alcoxysilane catalysée par un acide	78
Figure I.43. Polycondensation d'alcoxysilane catalysée par une base	79
Figure I.44. Représentation simplifiée de l'obtention de la silice à partir du TEOS par le procédé Sol-Gel	79
Figure I.45. Développement structural des gels de silice	80
Figure I.46. Représentation schématique des différentes étapes et voies de la technologie Sol-Gel	81
Figure I.47. Synthèse des NPSi par méthode de Stöber	84
Figure I.48. Schéma d'une émulsion simple	85
Figure I.49. Structure générale d'une molécule amphiphile	86
Figure I.50. Représentation schématique de l'Emulsion Directe (H/E) et de l'Emulsion Inverse (E/H)	86

Figure II.1. Protocole global de la préparation des massifs de silice dopée et co-dopée europium	95
Figure II.2. Structure chimique du Triton X-100	97
Figure II.3. Solution translucide de la préparation des NPSi par Sol-Gel en microémulsion inverse	98
Figure II.4. Produit final sous forme de poudre blanche	99
Figure II.5. Image MEB du cœur de la fibre optique	99
Figure II.6. (a) Schéma du principe du MET (b) appareil JEOL 1200 EXII (c) grille en cuivre contenant les NPSi.	101
Figure II.7. Rayonnements émis par les atomes sous un faisceau d'électrons	102
Figure II.8. Appareil Perkin-Elmer Optima 7000 DV	103
Figure II.9. Différents types d'isothermes tels que définis par l'IUPAC	105
Figure II.10. Principe de la Diffraction des Rayons-X	106
Figure II.11. Échantillon déposé dans son porte-échantillon pour effectuer une mesure par DRX	107
Figure II.12. Spectromètre Perkin Elmer Spectrum Two™	107
Figure II.13. Transitions énergétiques lors des processus de diffusion Rayleigh et Raman	108
Figure II.14. Pastille d'un échantillon pour les mesures optiques	109
Figure II.15. Schéma du dispositif expérimental de la photoluminescence utilisée au LPhiA	110
Figure II.16. (a) Schéma typique de l'ATG (b) Netzsch STA 409 PC Luxx	111

Figure III.1. Images MET de (a) $SiEu_{Cl}^{0.2}$ (b) $SiEu_{Cl}^{0.2}$ 900 (c) $SiMg_N^{10}Eu_N^{0.2}$ (d) $SiMg_N^{10}Eu_N^{0.2}$ 900
Figure III.2. Isothermes d'adsorption-désorption de N_2 sur $SiMg_N^x Eu_z^1$ et de $SiMg_N^x Eu_z^1$ 900 120
Figure III.3. Diffractogrammes DRX de (a) $SiMg_N^x Eu_z^1$ et (b) $SiMg_N^x Eu_z^1$ 900
Figure III.4. Les trois modes de vibrations de l'oxygène dans le groupement $Si - O - Si$ 122
Figure III.5. Spectres FT-IR à température ambiante de tous les échantillons
Figure III.6. Spectres d'émission à température ambiante des massifs de silice dopée Eu (a) avant et (b) après
traitement thermique à 900°C (les intensités sont normalisées au maximum de la bande d'émission ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$).
Figure III.7. Déclins de luminescence du niveau 5D_0 de l' Eu^{3+} mesurés au maximum d'intensité de la bande
d'émission ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ des massifs de silice dopée Eu (a) avant et (b) après le traitement thermique à 900°C.
Figure III.8. Spectres d'émission à température ambiante des massifs de silice dopée Eu et co-dopée Mg-Eu (a)
avant et (b) après traitement thermique à 900°C (les intensités sont normalisées au maximum de la bande

Figure IV.1. Image MEB du cœur de la fibre optique	151
Figure IV.2. Images MEB par électrons rétrodiffusés d'un mélange à trois composés avant traitement ther	mique
: SiO_2 (noire), GeO_2 (gris foncé) et LaF_3 (blanc)	153
Figure IV.3. Courbes ATG des différents composés étudiés	154
Figure IV.4. Diffractogrammes DRX du LaF_3 avant (bleu) et après (rose) traitement thermique à 1000 °C	155
Figure IV.5. Diffractogrammes DRX du LaF_3 traité thermiquement à 1500°C après 1 (rouge) et 4 (vert) sem	naines
	156
Figure IV.6. Diffractogrammes DRX du GeO ₂ avant (bleu) et après (vert) traitement thermique à 1000°C	157
Figure IV.7. Diffractogrammes DRX du SiO ₂ avant et après traitements thermiques à 1100°C et 1500°C	157
Figure IV.8. Courbes ATG de deux mélanges binaires et du mélange ternaire lorsque x = 3,5	160
Figure IV.9. Images MEB du M1-T	161
Figure IV.10. Diffractogramme DRX du M1-T avec la carte ICSD du $La_2Si_2O_7$ monoclinique	161
Figure IV.11. Spectres Raman du M1-T et du $La_2Si_2O_7$	162
Figure IV.12. Spectres Raman de différents silicates de lanthane	162
Figure IV.13. Image MEB du M2-T	164
Figure IV.14. Diffractogramme DRX du M2-T avec la carte ICSD du $La_2Ge_2O_7$	164
Figure IV.15. Spectres Raman du M2-T et du LaBGeO ₅	165
Figure IV.16. Images MEB du M3-T	166
Figure IV.17. Diffractogramme DRX du M3-T avec la carte ICSD du $La_2Si_2O_7$ tétragonale	166
Figure IV.18. Spectre Raman du M3-T	167
Figure IV.19. Mécanisme de libération du SiF ₄ après une réaction entre la silice et les ions fluorures prov	enant
de LaF3	168
Figure IV.20. Courbes ATG de deux mélanges binaires et du mélange ternaire lorsque x = 1,5	170
Figure IV.21. Image MEB du M4-T	170
Figure IV.22. Diffractogramme DRX de M4-T avec la carte ICSD du La _{9.33} Si ₆ O ₂₆	171
Figure IV.23. Spectre Raman de M4-T et ceux des apatites de type $La - Si - 0$ et de La_2O_3 [490]	172
Figure IV.24. Images MEB du M5-T	173
Figure IV.25. Diffractogramme DRX de M5-T avec la carte ICSD du $La_{9.6}Ge_6O_{26.68}$	174
Figure IV.26. Spectres Raman de M5-T et ceux des apatites type $La - Si - O$ dopées W	174
Figure IV.27. Images MEB du M6-T	175
Figure IV.28. Diffractogramme DRX de M6-T avec la carte ICSD du La2Si2O7 tétragonale [485]	176
Figure IV.29. Spectres Raman du M3-T (violet) et du M6-T (rose)	176

Figure A.1. Les monolithes obtenus suivant les deux temps d'échauffement à 180°C sous vide. A) 3 jou	urs et B) 10
jours	185
Figure A.2. Monolithe de silice contenant 1 % de NPSi de taille moyenne 50 nm dopées 0.2% d'Eu	

Liste des tableaux

Tableau I.1. Les structures électroniques des	Lanthanides
-----------------------------------------------	-------------

Tableau II.1. Compositions et nomenclatures des massifs de silice dopée et co-dopée europium	93
Tableau II.2. Masse ajoutée de chaque sel pendant la synthèse des massifs de silice dopée et co-dopée eur	opium
	94
Tableau II.3. Compositions et nomenclatures des nanoparticules de silice dopée europium	96
Tableau II.4. Les masses des composés mélangés selon les réactions de départ	100

Tableau III.1. Compositions et nomenclatures des massifs de silice dopés europium et co-dopés magnésium-
europium
Tableau III.2. Pourcentages molaires en Eu dans $SiMg_N^x Eu_z^1$
Tableau III.3. Surfaces spécifiques et volumes des pores dans $SiSiMg_N^x Eu_z^1$ et $SiSiMg_N^x Eu_z^1$ 900121
Tableau III.4. Rapport R dans les massifs de silice dopée Eu avant et après traitement thermique à 900°C 126
Tableau III.5. Durées de vie des massifs de silice dopée Eu avant et après traitement thermique à 900°C 128
Tableau III.6. Rapports R des masssifs de silice dopée Eu et co-dopés Mg-Eu avant et après traitement thermique
à 900°C
Tableau III.7. Durées de vie des massifs de silice dopée Eu et co-dopée Mg-Eu avant et après traitement thermique
à 900°C
Tableau III.8. Compositions et nomenclature des nanoparticules de silice dopée europium
Tableau III.9. Pourcentages molaires théoriques et obtenus en Eu dans $NPSi(X)Eu_{Cl}^{y}$
$Tableau \ \textit{III.10. Surfaces spécifiques et volume des pores pour les \ NPSi(X) Eu_{Cl}^1 \ et \ pour \ le \ massif \ SiEu_{Cl}^1 \ avant \ et$
après traitement thermique à 900°C137
Tableau III.11. Rapport d'intensités R des nanoparticules et des massifs de silice dopée Eu avant et après
traitement thermique à 900°C142
Tableau III.12. Durées de vie des NPSi et des massifs de silice dopée Eu avant et après traitement thermique à
900°C

Tableau IV.1. Principales propriétés physico-chimiques des trois composés étudiés1	52
Tableau IV.2. Pourcentages atomiques théoriques et moyens obtenus par EDS des différents éléments constitue	ant
les trois composés étudiés avant traitement thermique1	54
Tableau IV.3. Pourcentages atomiques théoriques et moyens obtenus par EDS des différents éléments constitue	ant
les trois composés étudiés après traitement thermique1	56
Tableau IV.4. Nomenclature des mélanges étudiées lorsque x = 3,51	59
Tableau IV.5. Résultats EDS du M1-T1	61
Tableau IV.6. Pourcentages atomiques théoriques de différents éléments des produits possibles dans M1-T	• et
ceux de la zone grise claire1	63
Tableau IV.7. Résultats EDS du M2-T 1	64
Tableau IV.8. Résultats EDS des zones claires du M3-T 1	66
Tableau IV.9. Les principales énergies des liaisons1	68
Tableau IV.10. Nomenclature des mélanges étudiés lorsque x = 1,51	69
Tableau IV.11. Résultats EDS du M4-T 1	71
Tableau IV.12. Pourcentages atomiques théoriques des différents éléments des produits possibles dans M4-T	•et
ceux de la zone grise1	72

Tableau IV.13. Résultats EDS du M5-T	173
Tableau IV.14. Résultats EDS du M6-T	175

Tableau A.1. Les différentes étapes du traitement thermique	appliqué pendant la préparation des monolithes de
silice	

Introduction générale

La photonique est omniprésente dans un très grand nombre d'activités humaines et contribue à l'essor de très nombreuses nouvelles technologies [1]. En outre, l'exploitation fructueuse du verre comme matériau de prédilection pour la photonique ne se limite pas uniquement au domaine des technologies de l'information et de la communication. Beaucoup d'autres dispositifs photoniques couvrant un large éventail de domaines tels que la santé, la biologie ou les systèmes de surveillance de l'environnement, ont été développés au cours des dernières années [2-5]. Parmi les composants photoniques à base de verre, les lasers et amplificateurs à fibre optique connaissent un essor considérable dans tous les domaines décrits précédemment [6].

Parmi les différents verres, les vitrocéramiques transparentes sont des matériaux nanocomposites qui offrent des caractéristiques spécifiques d'une importance capitale en photonique [3-5, 7, 8]. Ces matériaux sont constitués de cristaux (généralement de taille nanométrique voire micrométrique) intégrés dans une matrice de verre. La composition des deux phases et la fraction volumique de nanocristaux contribuent aux propriétés optiques de la vitrocéramique. Pour la photonique, l'activation des nanocristaux par des ions luminescents tels que les ions de terres rares représente un intérêt majeur [3-5, 7, 8]. En effet, les propriétés spectroscopiques exceptionnelles de ces derniers dus à leurs transitions électroniques 4f intra-configurationnelles conduisent à des rendements quantiques élevés et à des bandes d'émission étroites [9]. La composition et la structure des nanocristaux permettent d'obtenir des propriétés de luminescence différentes de celles qui seraient obtenues dans la matrice de verre [10]. Par exemple, la structure cristalline de la nanoparticule conduit à des sections efficaces d'absorption et d'émission plus élevées que dans le verre [11].

L'approche « nanoparticules » présente aussi un intérêt majeur pour les fibres optiques [10]. En effet, la silice est le verre de prédilection pour ce guide d'onde mais certaines caractéristiques de ce verre peuvent être néfastes pour le développement de nouveaux lasers ou amplificateurs à fibre (haute énergie des phonons, faible solubilité des ions de terres rares, etc.) [11]. Le développement d'une nouvelle génération de fibres optiques contenant des nanoparticules permettrait de conserver les avantages de la silice (économique, mécanique, transparence, etc.) tout en proposant une ingénierie des propriétés de luminescence à travers la composition et la structure des nanoparticules [10, 11]. Toutefois, la taille des nanoparticules influence très fortement les propriétés de luminescence des ions de terres rares. L'approche généralement adoptée consiste à former des vitrocéramiques avec les plus petites particules possibles, typiquement << 100 nm, , afin de limiter les pertes optiques par diffusion de la lumière [12, 13]. La taille des nanoparticules est donc un paramètre important dont le choix dépend d'un compromis entre les propriétés de luminescence et la transparence.

Les propriétés de luminescence dans les vitrocéramiques ont été particulièrement étudiées car il est possible de combiner l'analyse de la formation des nanocristaux (essentiellement par Diffraction des Rayons X, DRX) et les modifications des propriétés de luminescence [10]. Dans le cas des ions de terres rares, leur insertion dans la phase cristalline se caractérise par une modification de la forme du spectre d'émission : spectres de bandes dans un matériau vitreux, spectre de raies dans une phase cristalline [10]. La combinaison des deux analyses permet alors de discuter de la formation des nanoparticules cristallines et de l'insertion des ions de terres rares dans cette phase. Le cas des nanoparticules vitreuses insérées dans une matrice vitreuse est très peu étudié car l'étude de telles structures est beaucoup plus compliquée. Par exemple, la formation des nanoparticules vitreuses ne peut pas être suivie par DRX. De plus, les modifications spectrales de luminescence sont beaucoup

moins marquées que dans le cas des nanoparticules cristallines puisque l'environnement des ions de terres rares reste vitreux. Cependant, les nanoparticules vitreuses présentent un grand intérêt applicatif. Par rapport aux nanoparticules cristallines, elles ont une bande d'émission plus large ce qui est d'intérêt pour des amplificateurs large bande ou des lasers accordables par exemple [12, 13].

Dans ce contexte, l'étude des propriétés photoluminescentes des nanoparticules dopées ions luminescents représente un intérêt particulier afin de développer les fibres optiques.

Ce travail de thèse s'inscrit dans ce contexte d'étude des propriétés photoluminescentes des nanoparticules vitreuses dopées d'ions de terres rares. Il s'intègre dans le cadre du projet ANR Nice-Dream (ANR-14-CE07-0016) qui vise à promouvoir les fibres optiques à base de silice contenant de telles nanoparticules. Les travaux menés au cours de cette thèse visent en particulier en préparer des échantillons modèles afin d'améliorer nos connaissances pour comprendre les résultats obtenus dans les fibres optiques. Ce travail est donc une première étape permettant de lever un verrou technologique pour étudier ensuite des échantillons d'intérêt applicatif telles que des fibres optiques. Ce projet a été mené en collaboration étroite entre quatre laboratoires : l'Institut de Physique de Nice (INPHYNI - CR. Wilfried BLANC, porteur du projet et co-directeur de cette thèse), l'Institut Charles Gerhardt Montpellier (ICGM - Pr. Ahmad MEHDI, co-directeur), l'Institut de Physique du Globe de Paris (IPGP – DR. Daniel R. NEUVILLE) et le Laboratoire de photonique d'Angers (LPhiA - Pr. Stéphane CHAUSSEDENT).

Deux axes ont orienté ce travail de thèse essentiellement réalisé au sein de l'ICGM :

Le premier axe de cette thèse a concerné la préparation de nanoparticules de silice (NPSi) dopée d'ions de terre rares par voie Sol-Gel. Un protocole de fabrication a été mis au point afin de synthétiser des nanoparticules de diamètre contrôlé entre 10 et 100 nm. Il permet aussi de déterminer la concentration en ions de terres rares. L'ion de terre rare choisi pour cette étude est l'europium trivalent (Eu^{3+}) car ses propriétés spectroscopiques en font une très bonne sonde structurale [14-17]. La concentration en ions europium s'élevait jusqu'à 1%. Les mesures de leurs spectres d'émission ainsi que des durées de vie de fluorescence ont été réalisées au cours de trois séjours de deux semaines chacun au Laboratoire de Photonique d'Angers (LPhiA). Des massifs de silice contenant les mêmes concentrations en europium que celles dans les nanoparticules ont aussi été préparés et caractérisés afin d'avoir des mesures de référence. Outre la concentration, nous avons étudié deux sources de sels d'europium (des chlorures et des nitrures) ainsi qu'un co-dopage avec du magnésium. L'insertion de ce dernier est motivé par le fait que les nanoparticules dans les fibres optiques sont obtenues en introduisant du magnésium dans la silice. Enfin, nous avons étudié l'effet de la calcination (à 900 °C) de ces matériaux car le traitement thermique est connu pour avoir des effets significatifs sur la structure de silice [18-21].

Le deuxième axe a concerné l'étude du système ternaire $SiO_2 - GeO_2 - LaF_3$. M. Manuel VERMILLAC, doctorant à l'INPHYNI sous la direction de W. BLANC, a étudié la préparation de fibres optiques dopées au cours du procédé de fabrication avec des nanoparticules de LaF_3 dopées thulium (Tm^{3+}) . Ce travail s'inscrivait dans le cadre du projet ANR Nice-Dream. Dans la fibre finale, il a observé la formation de particules mais aussi l'évaporation du fluor. Une étude des réactions possibles dans le système ternaire $SiO_2 - GeO_2 - LaF_3$ s'est alors avérée indispensable pour comprendre à quel moment le fluor s'évaporait mais aussi identifier la composition des particules nouvellement formées. Nous avons élaboré différents mélanges physiques binaires et ternaires avec différents rapports

stœchiométriques puis nous les avons calcinés à 1500°C pendant plusieurs heures afin d'étudier les différentes réactions thermochimiques possibles. Plusieurs analyses structurales ont été réalisées à l'ICGM et les analyses en spectroscopie Raman ont été menées pendant trois séjours d'une semaine chacun à l'Institut de Physique du Globe de Paris (IPGP).

Ce manuscrit s'articule autour de cinq chapitres :

Chapitre I. État de l'art

Ce chapitre permet de situer le contexte de l'étude, en présentant les notions de base permettant la compréhension des résultats. La photonique sera présentée au début. Le verre, la fibre optique et les terres rares seront ensuite abordés. Enfin, l'intérêt des nanoparticules et du procédé Sol-Gel sera décrit.

Chapitre II. Synthèse des matériaux et méthodes de caractérisations

Le but de ce chapitre est de décrire les protocoles expérimentaux de préparation des différents matériaux au cours de ce travail de thèse. Les différents techniques de caractérisation utilisées, leurs montages expérimentaux et les conditions d'analyses seront décrits.

Chapitre III. Silice dopées et co-dopées europium

Ce chapitre présente et discute les résultats des analyses structurales et optiques des matériaux à base de silice. Il est divisé en deux parties : la première décrit les résultats des massifs de silice tandis que la deuxième représente ceux des nanoparticules. Les spectres d'émission ainsi que les temps de vie de fluorescence sont présentés et discutés.

<u>Chapitre IV. Réactivité chimique dans le système ternaire $SiO_2 - GeO_2 - LaF_3$ à haute</u> <u>température</u>

Dans ce chapitre les différents résultats structuraux des différents mélanges binaires et ternaires traitées thermiquement seront présentés et discutés. La disparition du fluor du milieu ainsi que la composition des nouvelles nanoparticules seront discutées et justifiées.

Chapitre V. Conclusion générale et perspectives

Ce dernier chapitre est l'occasion de synthétiser une conclusion générale et de dresser une liste des perspectives offertes par ces travaux.

Enfin, une courte annexe dans lequel la fabrication des monolithes de silice contenant des nanoparticules de silice dopées europium ainsi que les premiers résultats structuraux seront présentés.

Chapitre I

État de l'art

Chapitr	re I. État de l'art	
I.1. I	La Photonique	
I.1.1.	De l'homme des cavernes à l'astronaute	
1.1.2.	Interactions de la lumière avec la matière	
1.2.	Verre	
1.2.1.	Des flashes dans l'histoire	
1.2.2.	Définition	
1.2.3.	Structure	
Vei	rre par voie Sol-Gel	
1.2.4.	Composants	
1. l	_es oxydes formateurs	
2. l	Les oxydes modificateurs	
3. l	es oxydes intermédiaires	
1.2.5.	Verre pour la photonique	
1.3.	Fibre Optique	
1.3.1.	Le concept	
1.3.2.	L'élaboration	
1.6	En absence d'une phase vapeur	41
i	i. Rod-in-Tube (Barreau dans un Tube)	41
i	ii. Powder-in-Tube (Poudre dans un Tube)	41
i	iii. Double-Crucible (Double Creuset)	41
i	iv. Par voie Sol-Gel	42
2.6	En présence d'une phase vapeur	42
i	i. Outside Vapor Deposition « OVD »	43
i	ii. Vapor Axial Deposition « VAD »	43
i	iii. Modified Chemical Vapor Deposition « MCVD »	44
3. [Dopage	44
4. [Densification	45
5. F	Retreint	
6. 6	Étirage	
1.3.3.	Les pertes	47
I.4.	Terres rares	
1.4.1.	Configuration électronique	49
i. N	liveaux d'énergie	51
1.4.2.	Propriétés optiques	53
1. F	Règles de sélection	54

2. Le	es transitions électroniques	54
i.	Absorption	55
ii.	Transitions radiatives	55
	a. Émission spontanée	
	b. Emission stimulee	
	Émission des nhonons ·	
iv	Absorption dans l'état excité (un-conversion)	57
v.	Transfert d'énergie	
	a. Transfert direct	
	b. Transfert d'énergie par relaxation croisée	59 60
3. Ai	nplification optique	
i.	Système à trois niveaux	60
ii.	Système à quatre niveaux	61
1.4.3.	Europium	61
1. Ju	stification du choix	
2. N	iveaux d'énergie de l'Eu ³⁺	
3. Sp	ectre d'émission	64
1.4.4.	Caractéristiques principales	65
1. Él	argissement des transitions électroniques	
i.	Élargissement homogène	65
ii.	Élargissement inhomogène	65
2. D	urée de vie d'un niveau d'énergie	
3. Re	endement quantique	
I.5. N	anoparticules dans les fibres optiques	67
I.5.1.	Limitations des systèmes silice - terres rares et solutions	
1. Le	s désexcitations non-radiatives	
2. La	concentration élevée des ions de terres rares	
3. Le	photo-noircissement	
4. Sc	olutions	67
1.5.2.	Les nanoparticules comme solution	
1.5.3.	Pertes dues à la présence des nanoparticules	
1. Ef	fet de la taille	
2. Ef	fet de la quantité	
3. Ff	fet du degré de polydispersité	
4 (1	noix de nanoparticules	
1.5 4	Fabrication des nanoparticules	70
1 0	roissance dans la fibre	70
1. U		

	2. Sépa	aration de phases	70
	3. Prép	paration externe	71
1.6.	Pro	édé Sol-Gel	72
I.	6.1.	Historique	73
١.	6.2.	Principe	74
	1. Hyd	rolyse et Polycondensation	77
	2. Géli	fication	79
	3. Mise	en œuvre	80
	4. Vieil	lissement	
	5. Sécł	age	
	6. Vitri	fication	83
I.	6.3.	Sol-Gel Non-Hydrolytique	83
١.	6.4.	Nanoparticules de silice par voie Sol-Gel	
	1. Par S	Sol-Gel Classique	
	i. Me	éthode de Stöber	84
	2. Par	Sol-Gel modifié	
	i. Mi	croémulsion	85
	ii. Sc	l-Gel en Microémulsion Inverse	
١.	6.5.	Sol-Gel pour les matériaux optiques	

I.1. La Photonique

Depuis longtemps, la lumière désigne la connaissance, la sagesse, la pureté, la vérité et la paix. L'être humain essaye depuis toujours de la comprendre et la maîtriser.

Selon le dictionnaire Oxford, la lumière est l'agent naturel qui stimule la vue et rend les choses visibles (the natural agent that stimulates sight and makes things visible). Scientifiquement, la lumière est un rayonnement électromagnétique et est une forme d'énergie. Elle couvre tout le spectre des ondes électromagnétiques, y compris les formes invisibles telles que l'infrarouge, l'ultraviolet, les rayons X, les ondes radio, etc... [22-25]. Les ondes électromagnétiques peuvent être décrites par leurs longueurs d'onde (λ), leur énergie (E), leur fréquence (v), leur phase (ϕ) et leur vitesse (V).

La science qui implique le comportement et les propriétés de la lumière, y compris ses interactions avec la matière et la construction d'instruments qui l'utilisent s'appelle **Optique**, elle vient du mot grec ancien « $\dot{o}\pi\tau\iota\kappa\dot{\eta}$ (optikē) », qui signifie « apparence ou vision » [22, 26].

Le mot Photonique dérive du mot photon qui vient du mot grec « $\phi \tilde{\omega} \varsigma$ (phôs) » qui signifie « la lumière ». La photonique est la science de la génération, de la détection et de la manipulation de photons par l'émission, la transmission, la modulation, le traitement du signal, la commutation et l'amplification [1, 22, 27].

I.1.1. De l'homme des cavernes à l'astronaute

Depuis les premiers essais pour allumer le feu, jusqu'aux dernières théories des trous noirs et de la mécanique quantique, nous pouvons tracer des milliers d'années de développement technologique à travers l'histoire des découvertes de la lumière.

Vers 300 av. J.-C., EUCLIDE écrivit Optica, le premier livre connu dans lequel les propriétés de la lumière sont étudiées [28-31]. Il a postulé que la lumière voyageait en ligne droite, a décrit les lois de la réflexion et les a étudiées mathématiquement. Il a aussi expliqué la vision comme issue d'un faisceau provenant de l'œil. Puis, autour des années 100 av. J.-C, HERON et PTOLÉMÉE ont décrit les premiers modèles sur la réflexion et la réfraction [29-33].

Au cours du IX^e siècle, AL-KINDI a développé une théorie selon laquelle « tout ce qui se passe dans le monde … émet des rayons dans toutes les directions, qui remplissent le monde entier » [29, 31, 32]. A la fin du X^e, IBN SAHL a écrit le premier modèle mathématique de la réfraction pour calculer la forme des lentilles et des miroirs qui focalisent la lumière en un seul point sur l'axe [29, 31, 34].

La plus grande percée des temps anciens a été réalisée par Abu Ali Al-Hasan Ibn Al-Hasan IBN AL-HAYTHAM (connu aussi sous le nom de ALHAZEN) qui écrivit le « Livre de l'Optique » entre les années 1011 et 1021 [29, 31, 32, 35]. Dans cet ouvrage, il a formulé que la vue est seulement due à la lumière d'une source extérieure entrant dans l'œil, qu'il n'y a aucun faisceau émis par l'œil lui-même. Il a compris aussi que la lumière doit voyager à une vitesse grande mais finie, et que la réfraction est provoquée par sa différence de vitesse dans différentes substances. Il a décrit la lumière comme des courants de particules minuscules voyageant en lignes droites.

Le développement dans le domaine optique reste mineur pendant quelques siècles. Les travaux significatifs ont recommencé au début du XVII^e siècle avec l'invention des lunettes

astronomiques par Galilée, l'explication systématique et mathématique de la réflexion interne totale et la réfraction par W. SNELL, R. DESCARTES, P. de FERMAT et C. HUYGENS [31, 36-38]. I. NEWTON met en évidence que la lumière blanche est polychromatique [39]. C'est aussi le début des débats scientifiques autour de l'aspect de la lumière entre ondulatoire (R. DESCARTES, R. HOOKE et C. HUYGENS) [40-43] et corpusculaire (P. GASSENDI et I. NEWTON) [38, 43, 44].

Le XVIII^e siècle connaît la découverte et les premiers développements de l'électricité jusqu'à l'invention de la première lampe électrique au début du XIX^e siècle par H. DAVY [45, 46]. A cette période, A-J. FRESNEL et T. YOUNG prouvent que la lumière est une onde [30, 31, 43, 47]. C'est au cours de la deuxième moitié de ce siècle que la nature électromagnétique de cette onde est mise en évidence par J. C. MAXWELL, tandis que H. R. HERTZ décrit les lois de l'effet photoélectrique et J. RAYLEIGH décrit la diffusion de la lumière [30, 31, 43, 47, 48].

Le XX^e siècle a commencé avec la quantification de la lumière par M. PLANCK et la preuve et l'explication de l'effet photoélectrique par A. EINSTEIN qui a introduit le terme « photon » [43, 47-49]. En outre, il a continué avec des découvertes sur les phénomènes optiques et photoniques ainsi que sur les interactions lumineuses avec la matière, jusqu'à l'invention du LASER par T. H. MAIMAN en 1960 [48-50], sans oublier les travaux de K. C. KAO sur la transmission de la lumière dans les fibres pour les communications optiques en 1966 [6, 51], deux découvertes dans lesquelles les photons sont utilisés comme support d'énergie et d'information.

Le laser constitue l'un des développements les plus marquants de la photonique. Depuis son invention, une trentaine de lauréats ont été honorés par le Prix Nobel pour des travaux dans le domaine de la photonique. Cette dernière a été popularisée récemment et a montré son importante croissance dans le futur. Par conséquent, les matériaux photoniques présentent aujourd'hui un grand intérêt dans de très nombreux domaines de recherche et de développement.

Récemment, en février 2018, des scientifiques ont rapporté la découverte d'une nouvelle forme de lumière qui peut impliquer des polaritons qui pourraient être utiles dans le développement des ordinateurs quantiques [52].

I.1.2. Interactions de la lumière avec la matière [53-57]

Les interactions entre la lumière et la matière peuvent être classées selon deux types (Figure I.1).



Figure I.1. Résultats des interactions Lumière - Matière

Le premier cas de figure est la diffusion de la lumière, soit élastique (ex : Rayleigh), soit inélastique (ex : Raman), utilisée dans les études structurales.

Dans le second cas, qui concerne plus particulièrement notre étude, la matière absorbe les photons, ce qui conduit à une excitation de la matière puis à l'émission d'énergie sous forme lumineuse. On parle alors de photoluminescence.



Figure I.2. Voies possibles de désexcitation des molécules excitées

Des nombreuses voies de désexcitation des molécules excitées sont possibles et sont présentées dans la figure I.2.

Nous nous intéressons dans nos travaux à la fluorescence. Le diagramme de Jablonski [58] dans la Figure I.3 illustre les différents mécanismes possibles après l'absorption. Lorsqu'une molécule en état électronique singulet fondamental « S_0 » absorbe un photon, ses électrons s'excitent et peuplent des niveaux d'énergie supérieurs « S_1 » et « S_2 ». L'instabilité de cet état conduit à sa désexcitation vers l'état fondamental « S_0 » par des processus soit non radiatifs (vibrations, échauffement, réactions chimiques, etc...), soit radiatifs correspondant à l'émission des photons.



Figure I.3. Diagramme de Jablonski [58]

La photoluminescence est formellement divisée en deux catégories, fluorescence et phosphorescence, en fonction de la nature de l'état excité.

Dans les états singulets excités, l'électron dans l'orbitale excitée est couplé (par spin opposé) au second électron dans l'orbitale de l'état fondamental. Par conséquent, le retour à l'état fondamental est autorisé et se produit rapidement par l'émission d'un photon. C'est la *Fluorescence*, et ses durées de vie varient typiquement entre 10^{-10} et 10^{-6} s.

La **Phosphorescence** est l'émission de la lumière à partir d'un triplet « T_1 » d'états excités, dans lesquels l'électron dans l'orbitale excité a la même orientation de spin que l'électron à l'état fondamental. Les électrons arrivent en état « T_1 » par un croisement intersystème depuis « S_1 ». Ensuite, l'émission des photons se fait par transitions vers l'état fondamental avec des durées de vie plus longues variant entre 10^{-3} et 1 s. Ces transitions sont théoriquement interdites mais la présence des atomes lourds comme le brome, l'iode ou les lanthanides facilite le croisement intersystème.

I.2. Verre

Dérivé du mot latin « Vitrium » qui signifie « transparent » [59], le **Verre** et ses utilisations sont antérieurs à l'histoire enregistrée. Il est tellement présent autour de nous qu'on ne le remarque pas. Bien avant la capacité de fabriquer du verre, on trouve l'obsidienne qui est un verre volcanique sombre à base de la silice formé naturellement par le refroidissement rapide des laves volcaniques [60].

La transparence, la durabilité chimique, la résistance thermique et mécanique ainsi que la facilité de mise en forme sont des propriétés qui donnent au verre un vaste éventail d'applications [61]. Il est dans tous les types de verrerie, le vitrage et la décoration, ainsi que dans de nombreuses technologies tels que l'optique [6, 23], l'électronique [62, 63] et le magnétisme [63, 64] ; il est également utilisé dans les domaines de la médecine [65] et aussi dans le stockage des déchets nucléaires [66].

Le développement des matériaux en verre pour la photonique avec des nouvelles fonctionnalités a progressé à la fois au niveau des compositions et des applications de verre dans les dernières décennies.

I.2.1. Des flashes dans l'histoire

On ne sait pas exactement quand, où et comment les humains ont appris à fabriquer du verre. Cependant, il est historiquement admis que le premier verre fabriqué était en Egypte et en Mésopotamie vers 3000 av. J.-C sous forme d'une glaçure sur des récipients en céramique mais la première production d'objets totalement vitreux était dans la même région pour former des récipients vers 1500 av. J.-C [67-69]. Cette région et ses civilisations successives étaient des centres verriers jusqu'à l'époque romaine où le développement était devenu assez avancé pendant les quatre premiers siècles de notre ère, souvent décrits comme le premier âge d'or du verre qui a marqué l'apparition des vitres et récipients vitreux de la vie quotidienne [60, 67-69].

Le deuxième âge d'or du verre remonte au moyen âge avec le développement des techniques de production qui ont permis de façonner le verre avec de nouvelles formes [69, 70]. Le XVII^e siècle est l'époque de l'apparition des industries verrières en Europe et en Amérique du Nord (les États-Unis aujourd'hui) [67, 68]. Alors que pendant le XVIII^e et le XIX^e siècle, avec la découverte continue des

éléments chimiques, les propriétés mécaniques et thermiques ainsi que la transparence et la pureté de verre ont marqué des avancements significatifs [68, 70].

Pendant cette période, l'évolution de l'industrie verrière a été accompagnée par d'autres avancements au niveau de l'optique et l'électricité ainsi que la chimie, ce qui a permis un grand développement du domaine de la photonique par la découverte du Laser [49, 50] et des fibres optiques [6, 51] pendant le XX^e siècle.

I.2.2. Définition

Le verre est utilisé depuis des milliers d'années, mais sa définition est beaucoup plus récente. Cette définition a été changée au fur et à mesure que l'état des connaissances sur le verre et ses propriétés avançait.

La première définition date de 1933 lorsque G. TAMMANN a écrit que « *les verres sont des fondus solidifiés par surfusion* » [71]. Il était aussi le premier à postuler l'existence d'un état vitreux [71]. Sa définition n'est pas fausse, mais elle était incomplète. Plusieurs autres scientifiques ont défini le verre, mais la plus acceptée par la communauté verrière est celle de J. ZARZYCKI donnée en 1982 dans son ouvrage "Les verres et l'état vitreux" où il a décrit le verre comme « *un solide non cristallisé qui présente le phénomène de transition vitreuse* » [72].

Cette description, intuitive pour le public verrier, a été étendue et détaillée au cours du temps. Récemment, en 2017, E. D. ZANOTTO et J. C. MAURO [73] ont fusionné toutes les définitions depuis un siècle en une seule qui dit : « Le verre est un matériau hors équilibre et non cristallin, qui possède une transition vitreuse. Il possède les caractéristiques de son liquide surfondu (SCL, Super Cooled Liquids) parent, et se relaxe spontanément vers l'état de liquide surfondu. Sa finalité est, dans la limite d'un temps infini, de cristalliser ».

I.2.3. Structure [2, 61, 72, 74]

Pour mieux comprendre la définition de verre, il est important de connaître sa structure. En se basant sur le concept proposé par W. H. ZACHARIASEN en 1932 [75], le verre correspond à un réseau tridimensionnel, semblable à celui du cristal, topologiquement désordonné à grande distance, mais présente un ordre uniforme à courte distance (Figure I.4). La publication du livre écrit par Zachariasen est considérée encore aujourd'hui comme la référence principale sur la structure de verre.



Figure I.4. Représentation de la structure d'un oxyde à l'état a) cristallin, b) vitreux

Cette structure est obtenue après l'étude de l'évolution du volume (ou l'enthalpie) du verre et du cristal en fonction de la température (Figure I.5). Dans cette évolution, on distingue la transition vitreuse qui est le phénomène critique pendant la formation des verres.

Généralement, un verre est fabriqué à partir de précurseurs vitrifiables fondus à haute température. La baisse de la température du liquide obtenu conduit à la formation du verre ou du cristal selon les conditions de refroidissement.



Figure I.5. Evolution du volume spécifique du liquide, cristal et verre en fonction de la température

Thermodynamiquement favorisé, la cristallisation est le résultat "naturel" pendant un refroidissement lent. Elle se produit en deux étapes. Le liquide subit une augmentation de viscosité au cours de l'abaissement de la température. À une température critique de liquidus « T_L » il peut y avoir une apparition de germes de cristaux qui s'appellent des nucléi (1ère étape : nucléation) qui peuvent ensuite croître et se transformer en cristal (2ème étape : croissance). Ce phénomène est connu sous le nom de « dévitrification » parce qu'il empêche la formation des verres. La vitesse de refroidissement ainsi que la température de fusion sont critiques et spécifiques par rapport à l'oxyde ou le mélange des oxydes utilisé.

Si le liquide est refroidi rapidement, l'abaissement de la température dépasse la vitesse critique de cristallisation, le système n'a pas le temps pour que la structure suive la variation de la température, en dessous de « T_L » un *liquide surfondu* est obtenu. Cet état thermodynamiquement instable ne subit aucune discontinuité de volume et sa pente ne change pas.

En poursuivant le refroidissement, la viscosité augmente brutalement et à une température critique, la rigidité empêche les mouvements microscopiques locaux et le liquide surfondu devient quasiment solide, c'est la température de la transition vitreuse « T_G ». La **transition vitreuse** correspond à une discontinuité de l'évolution du volume spécifique ainsi que de l'enthalpie. Cela se traduit par une diminution de la pente du volume où elle devient la même que pour celle du solide cristallisé. En revanche, à cette température « T_G » nous n'observons pas de changement brutal du

volume. Par conséquence, le matériau obtenu a une structure du liquide mais les propriétés du solide, c'est le *Verre*.

Les propriétés du verre dépendent fortement de son passé (histoire) thermique (vitesse de refroidissement et T_G). De point de vue thermodynamique, un verre est un système hors-équilibre. Il s'agit d'un matériau qui peut s'écouler mais il possède, à température ambiante, une très forte viscosité (de l'ordre de 10^{22} Pa.s) et un temps de relaxation extrêmement long (autour de 10^{10} d'années). Au cours de la relaxation, le verre peut retourner à l'état du liquide surfondu où des nucléi peuvent apparaître en conduisant à la nucléation des germes de cristaux et à leur croissance pour transformer la phase vitreuse en cristalline.

Verre par voie Sol-Gel

Hormis la fusion des composants, le procédé Sol-Gel est une voie de synthèse utilisée pour la production de verres, de céramiques et de vitrocéramiques à des températures beaucoup plus basses [5]. Cette technique permet, par simples réactions chimiques d'hydrolyse et de polymérisation de précurseurs moléculaires en solution, d'obtenir des matériaux vitreux sans passer par l'étape de fusion.

Cette méthode sera présentée en détails ultérieurement.

I.2.4. Composants

Universellement, toute matière condensée possède un état vitreux, mais l'aptitude à se vitrifier est liée à la vitesse critique du refroidissement permettant d'éviter la cristallisation [61]. La température de la transition vitreuse « T_G » est proportionnelle à la force des liaisons interatomiques ou intermoléculaires [61]. En particulier, la vitrification des verres d'oxydes est favorisée par l'augmentation de la viscosité du liquide [75]. Le SiO_2 et le GeO_2 forment des liaisons covalentes, leurs T_G respectives sont 1200°C et 627°C [76], tandis que celles du $ZnCl_2$ (liaisons ioniques) et de l'éthanol (liaisons Van der Waals) sont respectivement de 102°C et 180°C [77].

On distingue trois familles d'oxydes : formateurs, modificateurs et intermédiaires. Un verre peut être fabriqué à partir des oxydes formateurs seuls ou en présence des modificateurs ou des intermédiaires ou les deux ensembles.

1. Les oxydes formateurs

Selon Zachariasen [75], quatre règles topologiques gouvernent la formation isolée d'un réseau vitreux par les oxydes :

- 1. Les oxygènes entourant un cation forment un polyèdre qui ne doit comporter qu'un petit nombre d'atomes (3 ou 4).
- 2. Aucun oxygène ne peut être lié à plus de deux cations.
- 3. Les polyèdres ont en commun un sommet mais jamais des arêtes ou des faces.
- 4. Chaque polyèdre partage au moins trois sommets avec ses voisins.

Cependant, A. R. COOPER a publié un article en 1982 dédié à W. H. ZACHARIASEN où il a expliqué les travaux de ce dernier [78]. Il a mentionné que seules les règles 1 et 2 sont essentielles, parce qu'un oxyde peut former isolement un verre sans respecter toujours les deux dernières. Par
exemple, lorsque les polyèdres sont des tétraèdres, ceux-ci peuvent partager avec leurs voisins une arête et deux sommets opposés.

D'après les règles de Zachariasen, SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5 , B_2O_3 , As_2O_5 et V_2O_5 sont considérés comme des oxydes formateurs [61, 72, 75].

La silice représente la forme non cristallisée du dioxyde de silicium SiO_2 , elle est diélectrique et est le matériau le plus utilisé dans l'industrie du verre [5]. Nous nous y intéressons dans le cadre de nos recherches. Il forme un tétraèdre avec un atome de silicium au centre et quatre atomes d'oxygène aux sommets avec au moins 3 des oxygènes partagés (pontants) qui relient deux tétraèdres entre eux (Figure I.6).



Figure 1.6. Représentation schématique de la structure du verre de silice a) le tétraèdre SiO_4 , b) réseau du SiO_2 vitreux

La figure 1.4 peut être considérée comme une représentation bidimensionnelle du réseau d'un verre de SiO_2 , à condition d'imaginer que le quatrième oxygène qui complète chaque tétraèdre SiO_4 , est situé au-dessus ou au-dessous du plan de la figure.

2. Les oxydes modificateurs

Comme les règles de Zachariasen ne s'appliquent pas sur tous les oxydes, beaucoup de ces derniers ne peuvent pas jouer le rôle de formateurs du réseau. Cependant, il a décrit que quelques oxydes peuvent intervenir pendant la formation du verre. Il les a appelés oxydes modificateurs [75].

Les oxydes des alcalins $(M_2 O)$ et alcalino-terreux (MO) sont les principaux modificateurs de réseau. Certains métaux et terres rares peuvent jouer aussi ce rôle [61, 72, 75]. Ils ont habituellement un rayon ionique plus grand que les formateurs de réseau, faiblement chargés et donnent des polyèdres de grande coordinence. Leurs liaisons ioniques avec les atomes d'oxygène sont plus fortes que celles établies par les formateurs.

L'addition des oxydes modificateurs transforme des oxygènes pontants (liés à deux cations formateurs) en oxygènes non-pontants (liés à un seul cation formateur). Ce changement de structure joue plusieurs rôles selon l'oxyde ajouté tel que la diminution de la température du fusion ou l'augmentation de la viscosité (effet fondant). Un autre rôle peut être joué par ces oxydes est la

compensation de la charge négative sur un polyèdre formateur de réseau, ce qui lui permet sa stabilité dans sa configuration.

On peut citer parmi les oxydes modificateurs du réseau : Na_2O , CaO, BaO, K_2O et Li_2O [61, 72, 75].

3. Les oxydes intermédiaires

A l'origine, ce sont des oxydes ni formateurs ni modificateurs, mais selon la composition du verre, ils peuvent se comporter comme un de ces deux types, c'est pourquoi ils sont nommés des oxydes intermédiaires.

Ils viennent de mêmes familles que les modificateurs. La plupart des oxydes intermédiaires jouent le rôle du modificateur lorsque qu'ils sont présents à basse concentration dans le verre, et lorsque leur concentration augmente, et atteint une valeur spécifique pour chaque oxyde, ils peuvent entrer dans la structure du réseau vitreux où leurs ions prennent la place des quelques ions formateurs [61, 72, 75, 79].

Les oxydes intermédiaires les plus connus sont : *MgO, ZnO, PbO, CdO, BeO, TiO*₂, *ZrO*₂ et *Al*₂*O*₃ [61, 72, 75].

 $L'Al_2O_3$ est particulier, son rôle n'est pas lié à sa concentration, mais à la présence des alcalins dans le réseau ou non. Il est un modificateur lorsqu'il est seul avec le formateur. Tandis qu'en présence d'alcalins, il devient possible à Al^{3+} de se substituer à Si^{4+} dans le réseau. En outre, la présence du Al_2O_3 accroît la mobilité des ions alcalins [61, 72, 75].

L'addition de ces oxydes sert à modifier l'indice de réfraction ou à améliorer des propriétés du verre tel que la transparence, la résistance thermique et mécanique, les conditions de mise en forme du verre, etc... [61, 72, 75].

I.2.5. Verre pour la photonique [3-5]

En raison de leur isotropie, les verres ont longtemps été utilisés comme matériaux optiques. Ils peuvent être fabriqués à grande échelle, avec une homogénéité élevée, une grande transparence sur une large gamme spectrale et des propriétés fonctionnelles linéaires.

Par conséquent, le verre peut jouer un rôle essentiel dans la photonique. Il peut être dopé avec des ions de terres rares, des ions à indice de réfraction élevé et des microcristallites qui lui donnent un grand potentiel en tant que milieu photonique. Les verres ont également été développés de grandes à faibles dimensions.

Les verres laser, les fibres de verre et les guides d'ondes sont toujours les principaux groupes de matériaux photoniques à l'état solide. Les développements de verre jouent des rôles importants dans les dispositifs photoniques pour le stockage de données optiques, la communication optique et le traitement optique.

I.3. Fibre Optique

Un des dispositifs photoniques vitreux développés pendant les dernières décennies est la *fibre optique*. Elle correspond à un brin de verre de diamètre proche du cheveu humain avec des propriétés

optiques spéciales pour former un guide d'ondes diélectrique cylindrique permettant à la lumière de se propager toute sa longueur [4, 5, 61, 80] (Figure I.7).

Les fibres optiques possèdent de nombreux domaines applications [4, 5, 61, 80], tels que la communication, l'industrie, la chirurgie, les jouets et les futures utilisations restent à imaginer !



Figure I.7. Fibres optiques après étirage

Le guidage de la lumière a été démontré la première fois dans un jet d'eau à Genève par J. D. COLLADON en 1841, mais il a publié son travail en 1842 [81], la même année lorsque J. BABINET a fait la même expérience à Paris en testant le guidage dans des tiges de verre courbées [82]. Quelques décennies après, le premier brevet sur l'utilisation des tuyaux lumineux pour l'éclairage par W. WHEELER a été publié en 1880 [83]. Cette même année a apporté un appareil inventé par A. G. BELL qu'il a nommé le photophone par lequel il a expérimenté le premier transfert d'informations par la lumière [84].

À la fin des années 1920s, J. L. BAIRD [85] et C. W. HANSEL [86] déposent des brevets sur la transmission d'images par un assemblage de fibres de verre dont la première réalisation expérimentale sera faite par H. LAMM en 1930 [87]. Au milieu des années 1950s, le fibroscope est né et les termes « cœur » et « gaine » (cf. partie 1.3.1) ont été introduits après les travaux de A. C. S. VAN HEEL [88], H. H. HOPKINS et N.S. KAPANY [89] qui ont suggéré qu'un revêtement de la fibre améliorera les propriétés de la transmission.

En outre, l'avancement dans la science du verre et des éléments chimiques, la découverte de l'émission stimulé par A. EINSTEIN [90] et le développement des théories quantiques ont conduit à la fabrication du premier Laser en 1960 par T. H. MAIMAN [50] et la première fibre optique pour les télécommunications en 1966 par Charles K. KAO et George A. HOCKHAM [51]. Suite à ses travaux, Charles K. KAO sera récompensé par le Prix Nobel de Physique en 2009 pour "les réalisations révolutionnaires concernant la transmission de la lumière dans les fibres pour la communication optique". La première utilisation des ions de terres rares (Nd^{3+} , Er^{3+} et Tb^{3+}) dans les fibres optiques revient à l'année 1985 [91] ; ce qui a conduit au premier amplificateur optique dopé erbium (Er^{3+}) en 1987 [92, 93]. Le développement des fibres amplificatrices dopées avec des ions de terres rares ouvrit définitivement l'ère des télécommunications optiques. Pour une lecture plus complète de l'histoire de la fibre optique, nous conseillons au lecteur le livre de J. HECHT, *The City of Light* [94].

Depuis la fin du 20ème siècle jusqu'à aujourd'hui, des centaines de millions de km de fibres optiques ont été déployées et de nouvelles industries ont été créées. Malgré cette longue histoire,

des problématiques restent toujours d'actualité comme diminuer les pertes optiques pour améliorer la transmission de la lumière, améliorer les rendements quantiques d'émission, élargir la gamme spectrale, etc...

Pendant un entretien avec la Radio et la Télévision de Hong-Kong, C. K. KAO a dit : « Je ne peux penser à rien qui puisse remplacer la fibre optique, c'est le meilleur. Dans les 1000 prochaines années, je ne peux pas penser à un meilleur système. Mais ne croyez pas ce que je dis, parce que je n'ai pas cru ce que les experts ont dit non plus » [95].

I.3.1. Le concept

Généralement, la fibre optique est constituée d'un "cœur", de diamètre d'environ 10 μ m et d'indice de réfraction n_1 , entouré par une "gaine optique" en silice, de diamètre autour 125 μ m et d'indice de réfraction n_2 inferieur à n_1 . La gaine optique est recouverte d'une gaine (gaine dite primaire) en polymère afin de la protéger des abrasions mécaniques et des corrosions chimiques (humidité de l'air par exemple). Une seconde gaine polymère (gaine dite secondaire) est ajoutée afin d'ajouter de la rigidité au câble (Figure I.8).



Figure I.8. Structure générale de la fibre optique

Dans une ligne standard de télécommunications, la source de lumière, un laser, transforme un signal électrique en un signal lumineux qui est injecté dans la fibre. La lumière est guidée dans le cœur puis collectée par un photo-détecteur en sortie. Le signal lumineux est alors converti en signal électrique. Pour expliquer simplement le principe de la propagation de la lumière dans la fibre optique, nous allons nous appuyer sur l'optique géométrique. Dans ce cadre, nous allons présenter la réflexion totale interne (Figure I.9).



Figure 1.9. Réfraction et réflexion totale interne de la lumière entre deux milieux d'indices de réfraction $n_1 > n_2$

Dans un milieu contenant deux matériaux ayant des indices de réfractions n_1 et n_2 (avec $n_1 > n_2$), la relation entre les angles du rayon incident (dans le milieu 1) et réfracté (dans le milieu 2), nommée relation de Snell-Descartes, est la suivante :

$$n_1 \cdot sin\theta_1 = n_2 \cdot sin\theta_2$$

où θ_i sont les angles des rayons par rapport à la normale à l'interface entre les deux matériaux.

Lorsque θ_1 croît vers une valeur critique θ_c , θ_2 forme un angle droit avec la normale. Au-delà de cet angle, c-à-d si $\theta_1 > \theta_c$, le phénomène de réflexion totale interne se produit. Toute la lumière incidente est entièrement réfléchie à l'interface. Aucune lumière n'est transmise du matériau 1 vers le matériau 2. La valeur de l'angle critique est obtenue par la relation :

$$sin\theta_c = \frac{n_2}{n_1}$$

Si on considère la structure de la fibre optique, le cœur ayant un indice plus élevé que celui de la gaine optique, une réflexion totale interne peut avoir lieu à l'interface cœur-gaine et piéger ainsi la lumière dans le cœur. Mais la lumière provient de l'extérieur de la fibre, et afin d'assurer cette réflexion interne, les rayons doivent pénétrer dans le cœur avec un angle d'incidence égal ou supérieur à l'angle critique. La gamme d'angles d'entrée qui sert à guider les rayons dans la fibre s'appelle le cône d'acceptance. Elle est déterminée par l'ouverture numérique (ON) qui est définie par la moitié de l'angle du cône dont tous les rayons arrivant au cœur avec un angle supérieur à celui-ci ne sont pas guidés, soit par la réfraction à l'intérieur de la fibre, soit par réflexion totale avant l'entrée (Figure 1.10). L'ouverture numérique est calculée par la relation :

$$ON = \sin \theta_a = \sqrt{n_1^2 - n_2^2}$$



Figure I.10. L'ouverture numérique et le guidage de la lumière dans le cœur de la fibre optique

L'ouverture numérique illustre la relation entre le cône d'acceptance et les indices de réfraction, elle montre encore la capacité de collecte de lumière par la fibre optique. Une haute valeur d'ON signifie que la fibre optique admet plus de lumière.

Cette explication du guidage de la lumière par l'optique géométrique permet d'appréhender simplement l'importance des indices de réfraction du cœur et de la gaine. Toutefois, cette approche est fausse car les dimensions du cœur sont proches de la longueur d'onde. Une approche rigoureuse de la propagation de la lumière au sein de la fibre optique est réalisée en considérant une approche modale. Le détail de cette approche va au-delà de ce dont il est nécessaire pour la compréhension de ce travail de thèse et nous invitons le lecteur à consulter l'ouvrage écrit par A. Ghatak et K. Thyagarajan pour de plus amples informations [96].

I.3.2. L'élaboration

La présence de deux parties dans la fibre optique, cœur et gaine, exige une réalisation spécifique. La course au développement des fibres optiques avec une pureté élevée et des faibles pertes optiques a pris place dans les années 1970s. De nombreuses méthodes ont été développées au fur et à mesure du développement de la fibre. Il existe deux grandes familles : en absence et en présence d'une phase vapeur.

1. En absence d'une phase vapeur

Cette famille représente les procédés d'élaboration des fibres optiques qui ne profitent pas d'une phase vapeur pour introduire les additifs ou les dopants au cœur de la fibre. Les techniques les plus importantes sont présentées dans les paragraphes suivants et sont illustrées dans la figure I.11.

i. Rod-in-Tube (Barreau dans un Tube)

Il s'agit du premier procédé qui a été mis au point (en 1956, mais breveté en 1971) pour préparer le premier fibroscope [97, 98]. Cette méthode consiste à réaliser une préforme en insérant un barreau de verre dans un tube de verre ayant un indice de réfraction inférieur à celui du barreau central mais un coefficient de dilatation thermique proche. Cette préforme est ensuite portée à haute température afin d'être étirée en fibre optique (Figure I.11-a).

L'avantage de cette méthode est sa simplicité. Mais les fibres obtenues possèdent des pertes élevées à cause des imperfections résiduelles présentes à l'interface entre le barreau (cœur) et le tube (gaine).

ii. Powder-in-Tube (Poudre dans un Tube)

Ce procédé est apparu en 1973 [99] pour fabriquer des fibres optiques composées de multimatériaux. Elle consiste à obtenir une fibre optique directement à partir de la fusion d'une composition de poudre de dopants dans un capillaire en silice inséré dans un tube en silice plus grand (Figure I.11-b).

Pendant l'étirage, ce capillaire rempli de poudre fond dans le tube en un liquide fluide pour former le cœur de la fibre. Tandis que le tube qui agissait d'abord comme un creuset de silice pour la fusion, forme finalement la gaine optique de la fibre. Selon les applications souhaitées, cette méthode peut être utilisée en insérant les poudres dans un capillaire ou directement dans le tube.

Cette technique exige un mélange intime des poudres pour améliorer les caractéristiques de la masse fondue. Il est utilisé pour doper le cœur avec des concentrations élevées des éléments surtout les terres rares [100].

iii. Double-Crucible (Double Creuset)

Ce procédé se rapproche de deux précédents puisqu'il propose d'obtenir une fibre par assemblage de deux matériaux. Inventé en 1978 [101], il permet la réalisation directe de fibres optiques.

Le système est constitué de deux creusets cylindriques encastrés l'un dans l'autre et encerclés par un four. Le verre du cœur de la fibre est fondu dans le creuset interne et celui de la gaine optique dans le creuset externe. L'augmentation de la température permet la fusion ou le ramollissement des deux matériaux, qui s'écoulent à travers les creusets pour former directement la fibre (Figure I.11-c).

Cette méthode de fabrication des fibres optiques permet d'accéder à un grand choix de matériaux, mais présente un fort risque de contamination par des impuretés provenant des creusets.



Figure I.11. Techniques d'élaboration des fibres optiques en absence d'une phase vapeur (a) Rod-in-Tube (b) Powder-in-Tube (c) Double-Crucible

iv. Par voie Sol-Gel

Il est possible de préparer la préforme par voie Sol-Gel puis de l'étirer pour obtenir une fibre optique. Les réactions chimiques d'hydrolyse et de condensation des alcoxydes de silicium permettent d'obtenir du SiO_2 à basse température.

En jouant sur les différents paramètres de ce procédé (réactifs, traitement thermiques, mise en œuvre), des monolithes de silice correspondant aux préformes peuvent être fabriqués. Le dopage et l'addition des éléments modificateurs est encore possible. Nous avons préparé de tels matériaux dans le cadre de ce projet ANR. Ils seront présentés ultérieurement ainsi que le procédé Sol-Gel en détails.

2. En présence d'une phase vapeur

La fabrication des fibres optiques peut profiter d'une phase de déposition chimique par voie gazeuse afin d'élaborer le cœur ainsi qu'ajouter les additifs et les dopants dans ce dernier. Ces techniques possèdent l'avantage de produire des verres plus purs que ceux obtenus par fusion. En passant par la phase vapeur, les fibres ne peuvent pas être étirées directement. L'élaboration se fait en deux étapes successives et séparées. La première sert à préparer une préforme, qui subira un étirage en fibre dans la deuxième étape.

Ces méthodes étaient inspirées par la découverte de F. HYDE en 1934 (brevetée en 1942) qui a synthétisé de la silice par voie gazeuse à une température plus basse (à partir de 1200°C) que celle de la fusion du quartz (environ 1700°C) [102]. Sa méthode repose sur la combustion du tétrachlorure

de silicium « $SiCl_4$ » à travers la flamme d'un chalumeau pour former des suies de silice (particules de diamètre < 1 µm) qui peuvent être densifiées pour former du verre. La réaction chimique est :

$$SiCl_4 + O_2 \rightarrow SiO_2 + 2Cl_2$$

Ces procédés peuvent être classés en deux types selon la manière de collection des suies pour fabriquer les préformes :

- **Externes** : où la préforme est obtenue après collection des suies produites dans une flamme d'un chalumeau à l'extérieur d'un tube de silice : *Outside Vapor Deposition (OVD)* et *Vapor Axial Deposition (VAD)*.
- **Internes** : où la préforme est obtenue après collection des suies produites à l'intérieur d'un tube de silice : *Modified Chemical Vapor Deposition (MCVD)*.

La facilité de dopage du cœur, la pureté de la fibre obtenue et les longueurs élevées possibles à étirer rendent ces trois méthodes développées pendant les années 1970s les plus utilisées aujourd'hui [4, 103, 104].

i. Outside Vapor Deposition « OVD »

Cette technique a été développée par l'entreprise Corning en 1973 [105]. Une tige d'oxyde d'aluminium ou de graphite utilisée comme substrat est insérée dans un tube poreux (Figure I.12-a). Les halogènes et l' O_2 réagissent dans une flamme pour former de la suie de verre chaude qui est déposée couche par couche sur la tige en rotation. Des passages multiples de la torche accumulent la suie à la surface intérieure du tube poreux. Le substrat est retiré après dépôt. Les suies sont ensuite frittées et déshydratées dans une atmosphère contrôlée pour former la préforme désirée.

ii. Vapor Axial Deposition « VAD »

Cette méthode est introduite par l'entreprise japonaise NTT en 1977 [106, 107]. Il s'agit d'un procédé de fabrication en continu de préforme. Les couches du cœur et de la gaine sont déposées simultanément.

Les produits chimiques de départ sont transportés à travers la flamme du brûleur pour produire de la suie de verre qui est déposée sur l'extrémité d'une tige verticale en rotation (Figure I.12-b). La préforme est ensuite créée dans la direction axiale et le cœur et la gaine sont préparés en même temps chacun par un chalumeau dédié. Enfin, la préforme est déshydratée et vitrifiée.



Figure I.12. Schéma des procédés externes de dépôt gazeux (a) Outside Vapor Deposition « OVD » (b) Vapor Axial Deposition « VAD »

iii. Modified Chemical Vapor Deposition « MCVD »

Cette dernière méthode, présentée dans la figure I.13, est apparue dans la période entre les deux précédentes, plus précisément en 1974 dans les laboratoires de l'entreprise Bell [108]. Elle est la plus utilisée actuellement pour la facilité d'élaboration des préforme dopées et la haute pureté des matériaux déposés.



Figure I.13. Schéma du procédé Modified Chemical Vapor Deposition « MCVD »

Dans ce procédé, les suies sont formées par des réactions d'oxydation d'halogénures à l'intérieur d'un tube de silice en rotation, ce qui permet de déposer successivement des couches vitreuses poreuses avec une grande homogénéité et pureté sur la surface interne du tube. Les halogénures et le gaz vecteur (O_2) sont injectés par l'une des extrémités, tandis que l'autre est reliée à un système d'évacuation et de traitement de produits dans le but d'isoler le tube de l'atmosphère ambiant. En outre, un chalumeau oxygène-hydrogène est placé sous le tube et balaye au-dessous de la préforme suivant un mouvement uniforme dans le même sens que le flux des réactifs ce qui assure la formation et la densification des suies. Lorsqu'il parvient à l'extrémité aval du tube, il revient rapidement en amont et recommence un nouveau balayage jusqu'à la fin du dépôt.

3. Dopage

Afin de modifier les propriétés de la fibre, surtout l'indice de réfraction du cœur (Figure I.14), la fibre est dopée par différents éléments, on cite les principaux et les plus utilisés avec leurs intérêts [109] :

- Le germanium « Ge » : augmente l'indice de réfraction du cœur ainsi que sa photosensibilité.
- Le phosphore « P » : joue le rôle d'un fondant, il baisse la viscosité de la silice en ouvrant son réseau, ce qui permet de travailler à plus basse température. En outre, il rend le verre plus homogène en déposant des couches de silice dopée avec du phosphore entre le cœur et la silice de la gaine optique pour adapter les différences de viscosité.
- Le *fluor* « *F* » : baisse la viscosité de la silice et diminue l'indice de réfraction ce qui permet déposer un anneau de plus bas indice autour du cœur afin de diminuer les pertes aux courbures.

- Le *bore* « *B* » : diminue l'indice de réfraction de la silice (mais moins efficacement que le fluor) et induit des contraintes dans la silice à cause des coefficients de dilatation thermique. En plus, le codopage *Ge B* permet d'augmenter la photosensibilité.
- Les ions de terres rares : sont introduits pour leurs propriétés de luminescence particulières.
- L'aluminium « Al » : augmente l'indice de réfraction mais il est principalement employé pour éviter la formation d'agrégats de terres rares.
- Le titane « Ti » : historiquement le premier élément ajouté à la silice pour augmenter l'indice de réfraction, il n'est plus utilisé aujourd'hui à cause des pertes élevées qu'il provoque.



Figure I.14. Evolution de l'indice de réfraction de la silice en fonction du pourcentage molaire de dopant incorporé [110]

La méthode de l'application du dopage est gouvernée par la nature du dopant, c'est pourquoi il existe deux types de dopage : gazeux et en solution.

Un **dopage gazeux** pour les halogénures tel que $SiCl_4$, $GeCl_4$, $POCl_3$ et un porteur de fluor comme C_2F_6 , SF_6 ou SiF_4 transportées dans le tube par l'oxygène en même temps que la formation du cœur (Figure I.15-a et -b1).

Les éléments additifs non-gazeux, parmi lesquels des éléments de terres rares, de l'aluminium et d'autres modificateurs, sont incorporés pendant l'opération de **dopage en solution**, ce qui correspond introduire une solution alcoolique ou hydrique contenant les sels de chlorures ($ErCl_3$, $AlCl_3$, etc...) contenant une couche de cœur poreuse [111] (Figure I.15-b2).

4. Densification

Dans le cas du dopage gazeux, la densification (ou la vitrification) a lieu au même temps que la déposition chimique, et, les suies sont directement densifiées lors du passage du chalumeau (déposition, dopage et densification simultanés). Tandis que dans le cas du dopage en solution, cette étape est appliquée après le dopage (déposition, dopage et densification successives).

La densification consiste en l'augmentation progressive de la température (jusqu'environ 1800°C) grâce au chalumeau qui parcourt la préforme longitudinalement, tout en gardant la rotation du tube de silice traversé par un courant de dioxygène. L'élévation de la température provoque une

consolidation des suies qui transforme le dépôt en un verre totalement transparent après disparition des pores et incorporation des dopants dans la matrice. Le tube de silice possède à la fin une surface interne dopée de quelques µm d'épaisseur (Figure I.15-c).

5. Retreint

C'est la dernière étape dans la fabrication de la préforme. Elle consiste à fermer le tube et le transformer en un barreau. Une augmentation de la température jusqu'à 2200°C diminue la viscosité de la silice et sous l'effet de tensions superficielles interne et externe du tube, il subit un écoulement radial qui tend à épaissir les parois et à diminuer le diamètre du tube [112-114]. Ce dernier est toujours en rotation et le chalumeau balaye au-dessous, ce qui permet un rétreint homogène, jusqu'à ce que le tube se ferme pour donner la préforme (Figure I.15-d).



Figure I.15. Les différentes étapes de fabrication de la préforme par le procédé MCVD

6. Étirage

Une fois que la préforme est fabriquée, elle est déplacée dans la tour de fibrage afin de l'étirer à chaud en fibre (Figure I.16). Elle est placée verticalement dans un four à une température de 2000°C afin de dépasser la température de ramollissement de la silice (environ 1700°C). La silice s'écoule vers le bas sous l'action de la gravité entraînant derrière elle la formation d'un filament, c'est la fibre optique.

Dès sa sortie du four, le faible diamètre (125 μ m) et l'exposition à l'air ambiant induisent une trempe thermique très rapide de la fibre. Elle traverse en descendant un godet d'enrobage pour être enduite d'une résine polymérisée dans un four UV. Ce revêtement améliore les propriétés mécaniques de la fibre en limitant l'interaction avec l'eau et l'air ainsi que l'abrasion de la surface de la silice.

La fibre est entraînée par un cabestan (non représenté sur la figure 1.16) avant d'être enroulée pour le stockage. La vitesse de rotation du cabestan contrôle le diamètre de la fibre qui est détecté

par un mesureur de diamètre spécifique situé juste à la sortie du four. Les fibres optiques sont généralement obtenues avec un diamètre de 125 μ m et étirées avec une vitesse de 20 m/min. Une préforme de 1 cm de diamètre et 1 cm de longueur donne 64 m de fibre.



Figure I.16. Tour de fibrage

I.3.3. Les pertes

L'exigence la plus importante pour le verre des fibres optiques est d'avoir une faible perte de transmission, que ce soit pour le transport d'informations ou la génération d'effet laser. La perte « α » correspond à la quantité de signal perdu par rapport à la distance parcourue pendant la transmission de la lumière dans la fibre optique. Elle s'exprime en dB/km et peut être calculée par la relation suivante [6, 61, 115] :

$$\alpha \ (dB/km) = \frac{10}{L \ (km)} \ log \ (\frac{P_{entrée}}{P_{sortie}})$$

Où $P_{entrée}$ et P_{sortie} sont respectivement les puissances d'entrée et de sortie correspondant à une fibre optique de longueur L (km).

C. K. KAO a décrit, dans son article publié en 1966 [51], que le verre de sa fibre optique contient des impuretés, en particulier du fer, qui rendent les pertes optiques très élevées (de l'ordre de 1000 dB/km). Il a estimé que cette dernière doit être inférieure à 20 dB/km pour que la fibre soit utilisable pour les télécommunications, ce qui a lancé la course pour développer la première fibre optique à faible perte.

Avant de décrire les avancements réalisés pour améliorer la transparence de la fibre optique, il faut comprendre les causes des pertes optiques dans la silice [3, 4, 6, 26, 116] (Figure I.17).

En général, l'origine de ces pertes varie selon la longueur d'onde du signal optique. Premièrement, il y a des absorptions dans la région ultraviolette dues aux transitions électroniques ainsi que dans la région d'infrarouge dues aux bandes de vibration moléculaires.



Figure I.17. Pertes optiques dans une fibre de silice

La diffusion Rayleigh représente la source de pertes la plus importante dans la gamme 0,6 - 1,6 µm. Elle correspond à une diffusion élastique de la lumière produite par les électrons de la matière à cause de la présence des hétérogénéités dans la matrice comme une modification très ponctuelle de l'indice de réfraction, des impuretés résiduelles ou de dopants. Lors d'une interaction avec une hétérogénéité, l'onde optique est diffusée et des pertes résultent du fait qu'une part des photons quitte l'angle d'acceptance de la fibre. Les pertes provenant de la diffusion Rayleigh dépendent fortement de la longueur d'onde (en λ^{-4}).

Une deuxième grande source de pertes est l'absorption par des groupes hydroxyles (-OH). En effet, les groupes Si - OH absorbent le rayonnement lumineux autour de 2,7 µm et de ses harmoniques : 1,39, 1,25 et 0,95 µm. Une concentration de 1 ppm des groupes (-OH) peut entraîner une perte de 40 dB/km à 1,39 µm.

Enfin, les défauts structuraux représentent la dernière source de pertes optiques tels que les oxygène non-pontants qui présentent une bande d'absorption autour de 0,63 μ m. Ces défauts sont générés pendant la fabrication ou en présence des dopants qui se substituent avec les atomes de silicium.

D'après la figure I.17, on peut distinguer deux fenêtres principales de pertes minimales, vers 1310 et 1550 nm. Les procédés de fabrication des fibres optiques permettent aujourd'hui de réduire sensiblement les pertes optiques en profitant de ces deux fenêtres.

L'amélioration de la transparence des fibres optiques a pris un grand intérêt dans les années 1970s, où F. P. KAPRON, D. B. KECK et R. D. MAURER (chez Corning Glass aux États-Unis) ont réussi à produire des fibres de silice avec une perte d'environ 17 dB/km dans une fenêtre à 633 nm en utilisant le titane comme dopant du cœur [117].

Ensuite, les recherches avancent rapidement et en 1979 les pertes ne sont plus que de 0,2 dB/km à 1550 nm en employant le germanium comme dopant [118]. A la même époque, la

contribution de la MCVD dans la fabrication des fibres a atténué les pertes optiques car ce procédé réduit fortement la quantité des groupements -OH [80, 109].

Depuis les années 1980s, avec des pertes autour de 0,2 dB/km, la fibre est capable de restituer 1 % de l'intensité initiale après 100 km, c'est pourquoi le signal est périodiquement ré-amplifié le long de la ligne de transmission par des amplificateurs optiques [119].

Aujourd'hui, les pertes les plus faibles, reportées en 2017, sont de 0,1419 dB/km à 1550nm [120].

I.4. Terres rares

Les terres rares (TR) sont des éléments chimiques avec des propriétés uniques qui leurs offrent beaucoup d'applications en particulier en photoluminescence [11, 121-125].

La première annonce d'un ion de terres rares a été faite par J. GADOLIN, un scientifique suédois-finlandais, qui a révélé en 1794 le premier ion de terres rares, le Yttrium « Y » [126-128], après la découverte d'un minéral nommé premièrement Ytterbite (dérivé d'Ytterby, son lieu de découverte, un village proche du Stockholm) par le Lieutenant C. A. ARRHENIUS en année 1787 et annoncé par B. R. GEIJER en 1788 qu'il contient la tungstène [128, 129]. Les analyses de J. GADOLIN ont été confirmées aussi en 1797 par A. G. EKEBERG et le nouveau minéral a été bientôt nommé Gadolinite [128, 130].

Les terres rares ont été étudiées théoriquement et expérimentalement pendant presque deux cents années, montrant qu'elles possèdent des propriétés électriques, optiques et magnétiques particulières et intéressantes [11, 121-125].

La littérature montre que ces éléments sont utilisés pleinement dans les différentes applications technologiques allant des catalyseurs [131, 132], des aimants [133], des matrices hôtes de laser tel que les cristaux [134], les céramiques transparents [135-139] et les phosphores [140-143], jusqu'aux détecteurs des rayonnements ionisants [144, 145]. Ils servent aussi dans des applications photoniques comme les lasers [146] et dispositifs électroluminescents à large bande interdite [147] par exemple. Des futures applications des terres rares peuvent être considérées en basant sur les spintroniques [148] et le stockage de données optiques ou magnétiques à haute densité [149].



I.4.1. Configuration électronique

Figure I.18. Les terres rares (éléments indiqués en rouge) dans le tableau périodique

Compte tenu de leurs structures électroniques, les terres rares sont largement étudiées dans le domaine de la photonique [150-152]. Avec l'yttrium (Z = 39) et le scandium (Z = 21) et les quinze lanthanides du lanthane au lutécium (Z = 57 - 71) forment les terres rares connues aujourd'hui. Nous nous concentrons dans cette étude sur l'europium (Eu ; Z = 63) qui fait partie de cette famille des éléments chimiques intéressantes qui se présentent en rouge dans le tableau périodique dans la figure l.18. Leur structure électronique fondamentale est celle du xénon (Xe) avec un nombre (n) d'électrons sur la couche 4f et deux électrons sur la couche 6s. Pour le cérium, le gadolinium et le lutécium, un électron supplémentaire prend place sur la couche 5d (Tableau I.1).

Insérées dans un matériau hôte, des états d'oxydation bivalents et tétravalents peuvent être présents pour quelques ions [153], mais l'état d'oxydation dominant des terres rares est le trivalent, TR^{3+} , où les couches électroniques 5d et 6s sont vides.

La configuration électronique des ions trivalents TR^{3+} est alors :

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^n 5s^2 5p^6$$

n : est le nombre d'électrons sur la couche 4f de ions terres rares

Les propriétés luminescentes des lanthanides sont issues des transitions électroniques de la couche $4f : 4f \rightarrow 4f$ ou $4f \rightarrow 5d$ [9, 150]. Cette couche optiquement active se remplit progressivement avec l'augmentation du numéro atomique des lanthanides. Elle est protégée par les couches externes 5s et 5p toujours remplies. L'ionisation des atomes de terres rares en ions trivalents se produit par la perte des électrons 6s et d'un électron 5d ou un des électrons 4f (Tableau I.1).

Numéro Atomique	Élément (Symbole)	Configuration électronique des atomes	Configuration électronique des ions trivalents (TR ³⁺)	État fondamental des ions trivalents (TR^{3+})
57	Lanthane (La)	$[Xe] 5d^1 6s^2$	[Xe]	$^{1}S_{0}$
58	Cérium (Ce)	$[Xe] 4f^2 5d^0 6s^2$	[Xe] 4f ¹	$^{2}F_{5/2}$
59	Praséodyme (Pr)	$[Xe] 4f^3 5d^0 6s^2$	$[Xe] 4f^2$	³ H ₄
60	Néodyme (Nd)	$[Xe] 4f^4 5d^0 6s^2$	$[Xe] 4f^3$	⁴ I9/2
61	Prométhium (Pm)	$[Xe] 4f^5 5d^0 6s^2$	[Xe] 4f ⁴	5I4
62	Samarium (Sm)	$[Xe] 4f^6 5d^0 6s^2$	[Xe] 4f ⁵	⁶ H5/2
63	Europium (Eu)	$[Xe] 4f^7 5d^0 6s^2$	$[Xe] 4f^6$	⁷ F0
64	Gadolinium (Gd)	$[Xe] 4f^7 5d^1 6s^2$	[Xe] 4f ⁷	⁸ S7/2
65	Terbium (Tb)	$[Xe] 4f^9 5d^0 6s^2$	[Xe] 4f ⁸	⁷ F6
66	Dysprosium (Dy)	$[Xe] 4f^{10} 5d^0 6s^2$	[Xe] 4f ⁹	⁶ H15/2
67	Holmium (Ho)	$[Xe] 4f^{11} 5d^0 6s^2$	$[Xe] 4f^{10}$	5 ₁₈
68	Erbium (Er)	$[Xe] 4f^{12} 5d^0 6s^2$	$[Xe] 4f^{11}$	⁴ <i>I</i> 15/2
69	Thulium (Tm)	$[Xe] 4f^{13} 5d^0 6s^2$	$[Xe] 4f^{12}$	³ H6
70	Ytterbium (Yb)	$[Xe] 4f^{14} 5d^0 6s^2$	$[Xe] 4f^{13}$	$^{2}F_{7/2}$
71	Lutécium (Lu)	$[Xe] 4f^{14} 5d^1 6s^2$	$[Xe] 4f^{14}$	$^{1}S_{0}$

Tableau I.1. Les structures électroniques des Lanthanides

La présence des couches externes 5s et 5p complètes rend ces cations peu polarisables et ne peuvent pas former de liaisons covalentes. Ils forment alors des complexes grâce à des interactions de type électrostatique. Le rayon ionique des terres rares décroît régulièrement au fur et à mesure que le numéro atomique augmente. Il varie encore pour le même cation en fonction de son nombre de coordination qui varie de 6 à 12. On parle de la contraction des lanthanides [122]. Le point de fusion augmente généralement avec la croissance du numéro atomique des terres rares.

i. Niveaux d'énergie

L'ion libre possède une symétrie sphérique et chaque niveau d'énergie peut être caractérisée par son nombre quantique du moment angulaire total « J » et chaque niveau possède 2J + 1 états dégénérés (c-à-d de même énergie) ; cette dégénérescence dépend fortement de la symétrie du site occupé par l'ion de terre rare [122, 154].

Les propriétés optiques d'un ion de terre rare sont gouvernées par la facilité avec laquelle ses états excités peuvent être peuplés et les chemins de désexcitations non radiatives sont minimisés [155]. Ceci est relié fortement au gap d'énergie entre l'état fondamental et les états excités : plus il est faible, plus la proportion de désexcitations non radiatives est importante [155]. La figure I.19 montre quelques diagrammes d'énergie pour quelques ions terres rares.

Grâce à l'écrantage de la couche « 4f », l'introduction d'une terre rare dans une matrice hôte n'influence les transitions électroniques intraconfigurationelles ($4f \rightarrow 4f$) que légèrement et leur émission est généralement indépendante de la matrice dans laquelle elles sont insérées [9, 123]. Cette faible perturbation n'affecte pas le comportement de l'ion incorporé, et ses spectres d'émission et d'absorption sont proches de ceux d'un ion de terre rare libre [123, 124].



Figure I.19. Diagrammes d'énergie pour quelques ions terres rares [155] Niveaux fondamentaux (en bleu) et principaux niveaux luminescents (en rouge)

Une fois cet ion est intégré dans un verre ou un cristal, il est soumis à un certain nombre de forces de nature très complexe [156]. La symétrie sphérique se perd et chaque niveau se divise sous l'influence du champ électrostatique produit par les ions proches de l'environnement hôte [122, 154]. Appelé « champs cristallin » quel que soit la nature de la matrice hôte, ce champ est décrit par BETHE [157] et VAN VLECK [158] dans les années 1930s. L'ion terre rare possède alors une symétrie bien définie inférieure à la sphérique et la dégénérescence est partiellement levée en fonction de la valeur de *J* et de la symétrie entourant l'ion [122, 154]. Ces interactions de l'ion avec le champ cristallin de

l'environnement créent l'effet Stark, qui correspond à un éclatement des niveaux d'énergie par rapport à l'ion libre et un élargissement des transitions optiques [159]. A cause de la profondeur des électrons, les terres rares présentent un champ cristallin 10 à 100 fois plus faible en comparaison avec les métaux de transition [160, 161].

La levée de dégénérescence des niveaux d'énergie issue des interactions avec le champ cristallin résultent des excitations optiques entre les états quasi-atomiques caractérisées par le terme spectroscopique ${}^{2S+1}L_I$ où :

- S : Spin total résultant de couplage entre spins (S = + n, + n/2 ou 0).
- *L* : Moment angulaire orbital total résultant de couplage entre orbitales (*L* = 0, 1, 2, 3, ... correspondant aux symboles S, P, D, F, ...).
- J : Moment angulaire total résultant de la somme vectorielle de \vec{L} et de \vec{S} (J = 0, n, n/2).
- 2S + 1 : Multiplicité du spin.

Avec encore :

• 2J + 1: Dégénérescence du niveau d'énergie si J est entier (J + 1/2 si J est demi entier).

Dans ce cas, l'Hamiltonien total de l'ion actif dans une matrice hôte s'exprime comme la somme de la contribution de l'ion libre (les trois premières) et de celle du champ cristallin (le quatrième) :

$$H = H_0 + H_e + H_{SO} + H_{CC} = H_{libre} + H_{CC}$$
 Equation I.1

Les fonctions d'onde propres de l'hamiltonien H_{libre} sont caractérisées par les nombres quantiques L, S, J et M_I .

 H_0 : Hamiltonien de configuration et correspond à l'Hamiltonien non perturbé. Il décrit l'attraction coulombienne de chaque électron avec le noyau. Il possède les termes décrivant les deux énergies cinétique et potentielle de chaque électron de la couche 4f dans le champ créé par le noyau.

 H_e : Il décrit l'interaction coulombienne entre les électrons de la couche (répulsion électrostatique). Conduit à l'obtention du terme spectroscopique ${}^{2S+1}L_J$ (2S + 1)(2L + 1) fois et à la première levée de dégénérescence de la couche 4f en termes spectraux.

 H_{SO} : Il décrit le couplage Spin-Orbite, c-à-d les interactions magnétiques entre les moments orbitaux électroniques et les spins magnétiques de chaque électron (aussi appelé « couplage de Russel-Sanders »). Les moments résultants se couplent ensuite pour induire une deuxième levée de dégénérescence en multiplets. Il décompose chaque terme spectroscopique ${}^{2S+1}L_J$ en 2S + 1niveaux si S < L ou 2L + 1 niveaux si S > L.

 H_{CC} : Il décrit l'influence du champ cristallin créé par les charges environnant la terre rare. Une dernière levée de dégénérescence en sous-niveaux Stark se crée. Lorsque le terme J est un entier (cas de l'ion Eu³⁺), on obtient au maximum 2J + 1 sous-niveaux Stark. Si J est demi-entier (cas de l'ion Er³⁺), la levée de dégénérescence est partielle, et on obtient alors J + 1/2 doublets de Kramers. Dans la figure I.20, on peut voir l'évolution de la levée de dégénérescence des ions de terres rares de gauche à droite, en allant d'une couche 4f jusqu'aux niveaux Stark.



Figure I.20. Diagramme des niveaux d'énergie d'un ion de terre rare illustrant l'éclatement des niveaux induit par les différentes interactions

L'interaction des ions de terres rares avec le champ cristallin est faible en comparaison avec l'interaction coulombienne et l'interaction spin-orbite et la levée de dégénérescence dépend du matériau hôte, d'où la position des niveaux Stark est modifiée et par conséquent l'énergie de transitions [160, 161].

I.4.2. Propriétés optiques

Les électrons de la couche 4f sont responsables des processus optiques et seules les couches partiellement remplies sont optiquement actives, alors que la couche 4f vide du lanthane et remplie du lutécium rend ces deux éléments inertes optiquement. A cause de l'écrantage de la couche 4fpartiellement remplie par les couches 5s et 5p, un écrantage électrostatique se crée pour la souscouche 4f et les transitions électroniques $4f \rightarrow 4f$ se produisent entre niveaux discrets. Ces transitions électroniques intraconfigurationelles protégées sont responsables de leurs propriétés spécifiques de la luminescence des lanthanides insérés dans une matrice hôte, tel que l'efficacité quantique élevée, les bandes d'émission et d'absorption étroites et les longs temps de vie des états excités.

Les terres rares possèdent des transitions dans la gamme visible ou proche IR jusque dans l'UV (Figure I.21). La couleur de la lumière émise dépend de l'ion, par exemple : Eu³⁺ émet une lumière rouge et Tb³⁺ du vert. Yb³⁺, Nd³⁺ et Er³⁺ sont connus par leur luminescence proche de l'IR [9].



Figure I.21. Spectres d'émission des quelques lanthanides [162, 163]

1. Règles de sélection

Les transitions radiatives dans les ions de terres rares sont généralement entre états « 4f » [156]. Elles sont dipolaires électriques et dipolaires magnétiques [121]. Pourtant, elles sont soumises à des règles de sélection imposées par la symétrie de l'ion dans le matériau.

Pour un ion isolé, une transition dipolaire électrique n'est autorisée qu'entre deux niveaux de parité différente ($\Delta L = \pm 1$); cette règle est définie par Laporte en 1924 [164]. Il en résulte que les transitions 4f - 4f sont interdites. La règle impose également que la variation de moment cinétique de spin total soit nulle ($\Delta S = 0$). En plus, en présence du couplage spin-orbite, une règle sur la variation du moment angulaire est appliquée ($\Delta J = 0, \pm 1$), ainsi que sur celle du moment quantique ($\Delta J = 0, \pm 1$) qui est égale à -J < M < +J pour chaque ion.

Cependant, malgré l'écrantage des couches externes, lorsque l'ion de terres rares est inséré dans un matériau, le champ cristallin de la matrice affecte toujours les électrons dans la couche « 4f » et ces interactions font perdre la symétrie de l'ion et les états « 4f » sont donc mélangés avec des états de parité opposée, ce qui assouplit les règles de sélection et rend les transitions dipolaires électriques faiblement autorisées et seront appelés des transitions dipolaires électriques forcées [121, 156, 165].

Des nouvelles règles de sélection pour les transitions dipolaires électriques forcées ont pris place :

$$\Delta L \leq 6$$
; $\Delta S = 0$; $|\Delta J| \leq 6$

Des règles de sélection pour l'ion libre sont appliquées encore sur les transitions dipolaires magnétiques. Elles sont autorisées entre états de même parité et à l'intérieur de la même configuration ($\Delta L = 0$; $\Delta S = 0$; $\Delta J = 0, \pm 1$). En outre, ces règles ne seront pas relaxées par le champ cristallin en autorisant quelques transitions dipolaires magnétiques.

A titre d'exemple, dans le cas de l'ion europium et dans les groupes de symétrie C_s , C_n et C_{nv} , la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ est visible même s'elle est interdite théoriquement.

B. R. JUDD [166] et G. S. OFELT [167] ont décrit séparément une théorie sur le calcul des intensités des transition optiques dans les couches « 4f » dans les ions de terres rares en se basant sur la théorie du champ cristallin. Cette approche est nommée après par la théorie de Judd-Ofelt. Elle décrit la relation entre les probabilités des transitions radiatives et leurs temps de vie longs. Cette théorie a été plus développée pendant plus de 50 ans et a été largement utilisée pour l'analyse quantitative des transitions « 4f » des ions de terres rares surtout avec le développement des outils de calculs numériques. Le grand intérêt de la théorie de Judd-Ofelt réside dans sa capacité à prédire les forces de l'oscillateur dans l'absorption et la luminescence, les ransfert d'énergie et les rendements quantiques. Pour une étude plus détaillée sur cette théorie, le lecteur peut se reporter aux références suivantes [168-173].

2. Les transitions électroniques

Lors d'une interaction entre un ion de terres rares et un rayonnement électromagnétique, des électrons quittent le niveau fondamental « *i* » de plus basse énergie de l'ion vers d'autres niveaux

d'énergie « *j* » suivant différents mécanismes. On parle alors de transitions électroniques d'un niveau d'énergie à un autre. Les différents mécanismes seront présentés dans ce paragraphe.

i. Absorption

Les ions luminescents comme les terres rares sont susceptibles d'absorber la lumière lorsqu'une onde électromagnétique traverse un matériau contenant ces ions. Cette onde a une énergie (E) bien définie E = hv; avec h la constate de Planck et v la fréquence.

Si la différence d'énergie $\Delta E = E_j - E_i$ entre le niveau fondamental d'énergie E_i et un autre niveau d'énergie E_j est proche à l'énergie de l'onde incidente, l'ion absorbe cette onde et l'électron passe de son niveau fondamental au niveau plus haut et l'ion devient excité (Figure I.22).

Après cette absorption, en absence d'aucune sollicitation extérieure, les électrons retournent à leur état d'énergie fondamental. Soit avec une émission de la lumière, on parle alors d'une transition radiative, soit avec une production de phonon, donnant lieu à une transition non-radiative.



Figure I.22. Principe de l'absorption

ii. Transitions radiatives

L'électron excité revient à son niveau fondamental plus stable en émettant des photons. Dans ce cas, on parle de transitions radiatives (le matériau émet de la lumière). Les caractéristiques de la lumière émise sont spécifiques pour chaque ion de terre rare.

a. Émission spontanée

C'est un mécanisme réciproque à celui de l'absorption. L'électron du niveau excité « j » non stable revient à son niveau fondamental « i ». Cette désexcitation est accompagnée par une émission spontanée de photons dans toutes les directions de l'espace et de polarisation aléatoire avec une énergie hv égale à l'écart entre les deux niveaux (Figure I.23).



Figure I.23. Émission spontanée

La restitution de l'énergie se fait au bout d'un temps fini appelée « temps de vie de désexcitation ». Ce mécanisme est celui de toutes les sources lumineuses à l'exception des lasers.

b. Émission stimulée

Proposé par A. EINSTEIN en 1916 [90], ce mécanisme est la source de la lumière laser (d'où vient son nom : Light Amplification by Stimulated Emission Radiation), ainsi que tous les oscillateurs et les amplificateurs optiques.

Un électron excité interagit avec un rayonnement incident pour émettre un nouveau photon identique à l'incident à condition d'avoir une énergie résonnante avec la transition radiative. Le photon jumeau possède les mêmes caractéristiques (longueur d'onde, phase, direction et trajectoire...) que le photon excitateur. L'émission stimulée agit donc comme une duplication de la lumière (Figure I.24).



Figure I.24. Émission stimulée

La population N_j du niveau d'énergie excité doit être supérieure à celle du niveau fondamental pour que l'émission stimulée des atomes prenne place. Il suffit d'avoir une excitation lumineuse pour inverser les populations entre les niveau « i » et « j ». C'est le pompage optique (sera expliqué en détails dans le paragraphe I.4.2.3. Amplification optique). Cependant, on peut avoir de l'émission stimulée même s'il n'y a pas d'inversion de population.

iii. Transitions non-radiatives

Une désexcitation non-radiative d'un électron signifie une création des phonons au lieu des photons lors de son retour en état fondamental. Elle diminue donc l'efficacité de luminescence des terres rares.

Ce type de transition correspond à des atouts pour certaines applications, alors qu'il présente un frein pour des autres.

Émission des phonons :

Lorsqu'un électron est sur un niveau d'énergie supérieur « k », il peut se désexciter d'une façon non-radiative vers le niveau inférieur « j » en émettant des phonons.



Figure I.25. Émission des phonons

Le phonon est un quantum d'énergie vibrationnelle du matériau, qui traduit des vibrations dans la matière en faisant intervenir des niveaux entre « k » et « j » (Figure I.25). Ces vibrations ont des énergies quantifiées et sont caractéristiques de la matrice hôte.

Ce mécanisme s'effectue en émettant un ou plusieurs phonons. L'émission des phonons dépend en général de l'écart entre les niveaux d'énergie. Sa probabilité dépend aussi de la température [125, 174].

Une émission des phonons importante conduit à un échauffement du matériau qui peut affecter l'efficacité de certains systèmes. Elle diminue aussi la durée de vie des niveaux énergétiques radiatifs. Le phénomène non radiatif augmente avec l'énergie de phonon qui elle-même est dépendante du matériau environnant. Par exemple, cette énergie est égale à 1100 cm⁻¹ pour le silicate, 350 cm⁻¹ pour le sulfure et atteint une valeur très élevée (3600 cm⁻¹) en présence des groupes hydroxyles.

Cependant, l'ion peut toujours émettre spontanément des photons en se désexcitant vers les niveaux inférieurs « j » et fondamental « i ».

iv. Absorption dans l'état excité (up-conversion)

Un électron déjà dans l'état excité « j » peut absorber un autre photon incident et monter à un niveau d'énergie supérieur « k ». Le photon incident peut venir d'un pompage optique (excitation) ou d'un signal (émission). Ce phénomène est d'autant plus probable que la durée de vie du niveau excité est longue. Ensuite, l'électron se désexcite de son nouvel état excité « k » directement vers l'état fondamental « i » en émettant une énergie avec une longueur d'onde inférieure à celle d'excitation (Figure I.26).



Figure I.26. Absorption dans l'état excité (up-conversion)

Ce processus peut être produit également par transfert d'énergie entre deux ions. Il arrive cependant que cette absorption dans l'état excité soit mise à profit pour le dépeuplement du niveau terminal dans le cas d'une transition radiative et l'excitation de niveaux d'énergie supérieure à celle de la pompe.

v. Transfert d'énergie

Il est possible dans certains cas que deux ions distincts subissent un transfert d'énergie entre eux. Ce phénomène est plus probable en cas de concentration importante en terres rares dans une matrice hôte où les distances inter-ioniques sont suffisamment faibles pour permettre des interactions entre eux ; aussi ce transfert dépend de la distribution des électrons entre les niveaux des différents ions [175].

Dans un transfert d'énergie, un ion donneur « D » transfert son énergie vers un autre ion dit accepteur « A ». Ce mécanisme s'effectue selon différents types d'interaction pour les mêmes ions et les mêmes transitions, mais aussi pour des ions différents et des transitions différentes [176].

La possibilité d'existence de ces transferts énergétiques est favorisée lorsque la distance entre l'ion donneur et l'accepteur diminue et la section efficace d'absorption de l'accepteur augmente (c-àd la distribution des populations entre les niveaux), sans oublier que la conservation de l'énergie pendant le transfert est un facteur primordial [125, 177, 178]. Le transfert est caractérisé par une distance d'ordre « $1/R^n$ » entre les ions, où n = 6 pour les interactions dipôle-dipôle alors que sa valeur augmente pour les interactions multipolaires [125, 177]. De ce fait, une grande distance entre les ions luminescents (on parle de quelques nanomètres) prédomine le transfert à base de l'interaction de dipôle-dipôle [125, 177].

Cependant, il faut faire attention à l'extinction de la luminescence par effet de la concentration (concentration quenching) [160, 161]. Il a été établi que la petite distance entre les ions produit des fortes intensités lumineuses émises jusqu'à une certaine concentration critique où l'intensité de la luminescence commence à diminuer au-dessus de cette concentration [160, 161]. Ce phénomène se produit suite à un processus de transfert d'énergie très efficace entre les centres luminescents ; il commence à avoir un effet significatif à une concentration pour laquelle il y a une réduction considérable de la distance moyenne entre les centres en interaction [160, 161].

D'autre part, l'énergie émise par un ion donneur doit être égale à la capacité d'absorption de l'ion accepteur, soit au niveau de nombre des ions interagissant au transfert, soit au niveau des populations des ions si le nombre ou la nature des ions donneurs et accepteurs est différente [125, 177, 178].

Trois catégories principales de transferts sont présentées :

- I. **Transfert résonnant radiatif** : se fait lorsqu'un photon émis par le donneur est absorbé par l'accepteur.
- II. **Transfert résonnant non radiatif** : se fait lorsque l'énergie est transférée directement du donneur vers l'accepteur avant que le donneur émette un photon. On parle de ce type de transfert en cas d'interactions multipolaires.
- III. Transfert non résonnant : se fait entre deux systèmes avec des écarts énergétiques donneurs et accepteurs différents. Après la relaxation de l'ion donneur, l'accepteur absorbe son énergie. Si cette énergie n'est pas résonnante avec la transition électronique (énergie du photon inférieure à la différence d'énergie entre les deux niveaux), l'absorption de phonons peut se produire. Dans le cas inverse, l'excès d'énergie se traduit par une émission de phonons.

Pour les mécanismes de transfert d'énergie, on parle de trois processus essentiels :

a. Transfert direct

Ce type de transfert se fait entre un ion donneur « D » à l'état excité et un autre ion accepteur « A » à l'état fondamental avec deux écarts d'énergie égaux $\Delta E_D = \Delta E_A$ (Figure I.27). L'ion « D » déjà

excité se désexcite sans émettre de photon, mais son énergie émise est absorbée directement par l'ion « A » à l'état fondamental pour l'exciter.



Figure I.27. Transfert direct de l'énergie entre deux ions

Il est possible d'avoir une diffusion de l'excitation, qui sert à une succession de plusieurs transferts directs d'un ion à un autre jusqu'à la dissipation de l'énergie d'une manière non-radiative lorsqu'elle arrive à un ion qui joue le rôle d'un piège d'énergie.

b. Transfert d'énergie par relaxation croisée

Ce type de transfert se fait entre deux ions identiques. Si l'ion donneur possède une double excitation vers le niveau « k » et l'ion accepteur est à l'état fondamental, un transfert d'énergie par relaxation croisée est possible si l'écart d'énergie entre le deuxième et le premier niveau excité de l'ion donneur ΔE_D et celui entre le niveau fondamental et le premier niveau excité de l'accepteur ΔE_A sont identiques (Figure I.28).

Les deux ions seront dans le même état d'excitation intermédiaire. Le niveau émetteur a perdu l'énergie par un mécanisme non radiatif, connu encore comme une auto-extinction. En outre, dans de nombreux cas, les niveaux intermédiaires se désexcitent d'une façon non-radiative vers le niveau fondamental, de telle sorte que la totalité de l'énergie d'excitation sera perdue.

On voit souvent ce type de transfert en présence d'une forte concentration en ions luminescents. C'est une des causes de la présence des limitations à la concentration en ions actifs que l'on peut mettre dans une matrice hôte. La relaxation croisée peut aussi exister dans le cas d'un codopage lorsque les conditions de résonance existent.



Figure I.28. Transfert d'énergie par relaxation croisée

c. Addition de photons par transfert d'énergie

Lorsque les deux ions se trouvent dans l'état excité intermédiaire, l'ion donneur peut se désexciter vers son état fondamental et transférer son énergie à l'accepteur qui, à son tour, s'excite pour passer au deuxième niveau excité « k » (Figure I.29). Ce mécanisme peut être encore une continuation non extinctive du transfert d'énergie par relaxation croisée.



Figure I.29. Principe de l'addition de photons par transfert d'énergie

On peut parler aussi d'un transfert d'énergie up-conversion par relaxation croisée inverse, cet effet peut se produire plusieurs fois sommant l'énergie de plusieurs photons.

3. Amplification optique

Les ions de terres rares sont idéaux pour ce qu'on appelle le pompage optique ou l'amplification optique. Son principe se base sur la transition stimulée des ions. Il est appliqué dans les lasers à fibres ainsi que dans les fibres et amplificateurs optiques.

L'amplification repose sur l'inversion de population, c-à-d que la population de l'état excité doit être supérieure à la population du niveau fondamental. Les systèmes à deux niveaux « idéaux » ne permettent pas d'obtenir une amplification par inversion de population (sections efficaces d'absorption et d'émission identiques). L'amplification optique fonctionne en exploitant des combinaisons radiatives et non-radiatives entre plusieurs niveaux d'énergie, en permettant d'émettre et d'absorber à différentes longueurs d'ondes.

i. Système à trois niveaux

Le premier système multi-niveau qui sert à amplifier la longueur d'onde est le système à trois niveaux, qui possède un niveau fondamental « E_i », un niveau supérieur d'excitation « E_j » très instable avec une durée de vie très courte et un niveau intermédiaire « E_k » métastable qui possède une durée de vie plus élevée.



Figure I.30. Amplification dans un système à trois niveaux

L'ion est excité par un photon de pompe à une énergie $\Delta E_{ij} = E_j - E_i$ et une longueur d'onde λ_{ij} . Il passe par absorption au niveau « j » le plus haut pour une très courte durée puis retombe sur le niveau intermédiaire « k » le plus stable avec une transition non-radiative. L'ion ensuite se désexcite par transition radiative au bout d'un temps τ , d'une manière spontanée ou stimulée, émettant une énergie $\Delta E_{ki} = E_k - E_i$ sous forme d'un photon avec une longueur d'onde λ_{ki} supérieure à λ_{ij} (Figure I.30). L'erbium est un exemple des systèmes à trois niveaux qui permet d'amplifier, suite à une excitation à 980 nm, des longueurs d'onde autour de 1550 nm.

ii. Système à quatre niveaux

Ce système contient deux niveaux intermédiaires « k » et « l » entre le niveau fondamental « i » et le plus haut d'excitation « j ». Ce dernier, avec l'intermédiaire « l » proche du niveau fondamental sont instables. Ce système possède donc deux transitions non-radiatives. Leurs durées de vie sont très courtes par rapport au niveau intermédiaire stable « k » qui, après l'excitation de l'ion et la première transition non-radiative, émet par la transition radiative $\Delta E_{kl} = E_k - E_l$ un photon signal que n'est pas réabsorbé de nouveau, avec une longueur d'onde beaucoup plus grande par rapport à celle de l'excitation, ce qui est un fort avantage pour ce système (Figure I.31). Les ions de néodyme (Nd^{3+}) et de praséodyme (Pr^{3+}) sont excités à 800 nm pour émettre autour 1300 nm.



Figure I.31. Amplification dans un système à quatre niveaux

Un dernier cas peut exister. Il s'agit d'une intermédiaire entre les deux précédents : un système quasi 3 niveaux. Ceci est illustré par le cas de l'ytterbium, qui est un système à trois ou quatre niveaux suivant la longueur d'onde d'excitation. Cette différence de comportement provient des sousniveaux Stark mis en jeu dans le processus d'excitation.

I.4.3. Europium

Le dopage des matrices vitreuses par des ions de terres rares apporte deux intérêts : soit l'utilisation de leurs propriétés émettrices particulières dans des applications dans les domaines de l'optique tel que les lasers ou les amplificateurs comme l'erbium [179, 180] ; soit de les utiliser comme sondes structurales pour analyser les structures des matrices hôtes, comme dans le cas de l'europium [15, 181-184].

L'histoire de l'europium commence à la fin du XIX^e siècle quand les scientifiques étaient en train de combler systématiquement les lacunes dans le tableau de MENDELEÏEV en déchiffrant des spectres optiques atomiques. En 1885, Sir W. CROOKES trouva une bande rouge anormale à 609 nm dans le spectre d'émission d'un échantillon de samarium sans y prêter attention et P. T. CLEVE confirma que ces échantillons de samarium étaient homogènes [185]. Quelques années après, P-É. L.

DE BOISBAUDRAN confirma l'existence de cette bande et détecta une autre bande verte à 535 nm [186, 187]. Puis, E-A. DEMARCAY détermina la présence d'un nouvel élément [188] avant de l'isoler et le nommer en 1901 [189, 190]. G. URBAIN sépara l'europium du gadolinium après quelques années [191, 192] et ouvrit la porte à l'europium pour une longue carrière en tant que composant actif dans les matériaux luminescents.

L'europium (*Eu*) est l'élément le moins dense et le plus volatil des terres rares [193]. Sa luminescence a été étudiée en solution [162, 194], matrices de polymère [195, 196], verre préparée par Sol-Gel [16, 197], verre fonctionnalisé préparé par Sol-Gel [198, 199], ionogels [200], cristal liquide [201, 202], matrices inorganiques [203], MOFs [204, 205], matériaux hybrides organiquesinorganiques [206, 207]. La plus importante application de l'europium est le luminophore rouge Y_2O_3 : Eu^{3+} (YOX) dans les lampes fluorescentes [208, 209]. La couleur rouge dans les anciennes télévisions due à la présence du luminophore rouge Y_2O_2S : Eu^{3+} intégré dans leurs tubes à rayons cathodiques [210-212], ce composé a remplacé le plus ancien, le YVO_4 : Eu^{3+} [213, 214]. Il est à noter que l'europium est présent dans l'encre anti-contrefaçon des billets de banque EURO [215].

L'émission rouge de l' Eu^{3+} peut être obtenue non seulement par excitation avec la lumière UV, mais aussi par irradiation avec un faisceau d'électrons (cathodoluminescence) [211, 212], champs électriques forts (électroluminescence) [216], Rayons-X, Rayons- γ , particules α ou β (radio-luminescence) [217, 218], agitation mécanique (triboluminescence ou mécanoluminescence) [219, 220] ou par des réactions chimiques (chimiluminescence) [221].

1. Justification du choix

Grâce à son rôle de sonde structurale [15, 181-184], nous avons choisi l'europium comme l'ion de terres rares pour étudier l'effet de la structure d'une matrice hôte ou des différentes matrices sur les propriétés photoluminescentes de nos matériaux.

Le champs cristallin affect la symétrie de l'europium plus que les autres terres rares, ce qui conduit à des perturbations importantes dans l'environnement local de la matrice. Cette haute sensibilité de l' Eu^{3+} permet de suivre les modifications dynamiques et structurales de la matrice hôte.

Cet ion est avantageux car les niveaux fondamental et émetteur sont non dégénérés. De plus, son spectre d'émission est relativement simple à interpréter en termes des structures, ainsi que les données spectroscopiques révèlent des informations sur la symétrie du site occupé par Eu^{3+} .

2. Niveaux d'énergie de l'Eu³⁺

A l'instar des autres ions de terres rares, sa couche 4f est protégée de son environnement par les couches extérieures $5s^2$ et $5p^6$ toujours remplies [222].

L'ion Eu^{3+} possède 60 électrons. Sa configuration électronique est $[Xe]4f^6$. Le niveau fondamental est identifié par ${}^{2S+1}L_I$ tel que :

Configuration $4f^6$:



Termes fondamentaux :

$$S = 6 \times \frac{1}{2} = 3 \quad \rightarrow \quad \mathbf{2S} + \mathbf{1} = \mathbf{7}$$
$$M_i = \sum m_i = +3 \quad \rightarrow \quad \mathbf{L} = \mathbf{3} \quad \rightarrow \quad \mathbf{F}$$

Couplage spin-orbite :

Alors, le niveau fondamental est : ${}^{7}F_{I}$ avec 7 états de ${}^{7}F_{0}$ à ${}^{7}F_{6}$.

L'effet du champ cristallin est provoqué par les interactions entre les électrons $4f^6$. On obtient alors des sous niveaux Stark pour chaque multiplet (voire le paragraphe I.4.1.i).

Le premier terme excité de l' Eu^{3+} est le ${}^{5}D$, avec des termes fondamentaux L = 2 et S = 2. Alors qu'on obtient un couplage spin-orbite $0 \le J \le 4$. Finalement, on identifie le ${}^{5}D_{0}$ comme le premier état excité.

Après l'absorption d'un photon, l' Eu^{3+} se trouve dans l'état excité. Il se désexcite en émettant de la lumière selon des transitions entre le niveau excité le plus bas ${}^{5}D_{0}$ et les niveaux fondamentaux ${}^{7}F_{I}$. Ces transitions seront symbolisées par : ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{I}$.

La figure I.32 montre les niveaux d'énergie de l'ion Eu^{3+} et toutes les désexcitations possibles sont présentées dans le cadre.



Figure I.32. Diagramme des niveaux d'énergie de l'ion Eu^{3+} . Dans le cadre : Les désexcitations possibles de l'ion Eu^{3+}

3. Spectre d'émission

La photoluminescence intense de l'europium trivalent est due aux transitions de l'état excité ${}^{5}D_{0}$ vers les niveaux ${}^{7}F_{J}$ avec $0 \le J \le 6$ [184] (Figure 1.4.16). Mais cet ion possède des transitions principales qui peuvent décrire sa photoluminescence essentiellement : de ${}^{5}D_{0}$ vers ${}^{7}F_{0}$, ${}^{7}F_{1}$ et ${}^{7}F_{2}$ dont leurs énergies de radiation se traduisent par un spectre d'émission à trois bandes [184] (Figure 1.33).



Figure I.33. Gauche : Diagramme des trois émissions principales de l'ion Eu^{3+} Droite : Spectre d'émission d'un ion Eu^{3+} dans SiO₂ (la longueur d'onde d'excitation est 355 nm)

La première, ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ est une transition dipolaire électrique. Elle indique la symétrie du site occupé par l' Eu^{3+} qui dépend de l'environnement local de l'ion. Elle est interdite par le spin et uniquement autorisée par les effets de couplage-J [184, 223].

La transition ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ est une transition dipolaire magnétique. L'intensité du pic est indépendante de l'environnement de l' Eu^{3+} mais l'élargissement inhomogène en dépend [184, 224]. C'est pourquoi, l'analyse de la forme de la bande ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ peut fournir des informations pertinentes sur la structure locale autour de l'ion des terres rares [225]. L'intensité de cette bande est également utilisée comme référence pour normaliser et comparer les différents spectres d'émission.

La dernière transition vers le ${}^{7}F_{2}$ est hypersensitive dipolaire électrique et responsable de la couleur rouge ; son intensité est liée à l'asymétrie du site occupé par l' Eu^{3+} et elle dépend fortement de la force du champ cristallin de l'ion [184, 226]. La forme de sa bande est donc plus délicate à analyser et à relier à la structure du site luminescent.

D'autre part, le rapport des intensités de la transition dipolaire électrique ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ et de la transition dipolaire magnétique ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ peut nous renseigner sur la symétrie du site occupé par l'europium [184]. En effet, l'abaissement de la symétrie d'inversion conduit à un mélange de différents états de parité, permettant ainsi des transitions dipolaires électriques. Par conséquent, une faible valeur du rapport des intensités $R = I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)/I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$ indique des sites de

symétrie élevée, alors qu'une valeur élevée de *R* indique une distribution de différents sites déformés [181].

I.4.4. Caractéristiques principales

Après la présentation des différentes propriétés structurales, électroniques et optiques des ions de terres rares, il est nécessaire de parler des principales caractéristiques de ces ions qui nous servent à interpréter leurs propriétés, à comprendre leurs comportements et à identifier leurs applications.

1. Élargissement des transitions électroniques

Les transitions électroniques des ions de terres rares sont obtenues sous forme de spectres d'absorption et d'émission. Les largeurs des pics de ces spectres nous permettent de comprendre la photoluminescence des ions ainsi que l'effet de l'environnement sur cette photoluminescence.

On identifie deux types d'élargissement de pics de transitions : homogène et inhomogène.

i. Élargissement homogène

Nommé également naturel, l'élargissement homogène est la plus fine largeur susceptible d'être obtenue pour la transition optique élémentaire (transition entre les sous-niveaux Stark) d'un ion isolé de toute interaction où tous les ions occupent des sites équivalents dans la matrice, donc des transitions optiques identiques pour tous les ions (Figure I.34). Le pic de la transition homogène est une fonction Lorentzienne.

Principalement, il est lié à la durée de vie radiative du niveau excité. Il dépend encore de l'interaction entre l'ion de terres rares et son environnement, on parle du couplage entre les électrons de l'ion et les phonons de la matrice. En outre, la diminution de la température décroît cet élargissement.

ii. Élargissement inhomogène

Lorsque les ions de terres rares sont insérés dans une matrice, ils possèdent différents environnements. L'éclatement des niveaux Stark dû au champ cristallin s'opère d'une manière différente pour chacun d'entre eux et chaque ion possède alors différents sites d'accueil, interactions, symétries, etc...



Figure I.34. Les différents élargissements des transitions électroniques

Par conséquence, les transitions optiques sont légèrement décalées. Elles conduisent à une signature spectroscopique spécifique pour chaque ion et à une répartition statistique des ions déformés d'un ion à l'autre. Une forme gaussienne est obtenue. Cet élargissement associé aux différents sites est l'élargissement inhomogène.

Le pic inhomogène est l'enveloppe de l'ensemble des pics homogènes propres à chaque ion présent dans la matrice (Figure I.34).

2. Durée de vie d'un niveau d'énergie

La désexcitation d'un niveau excité vers le niveau fondamental se fait au bout d'un temps « τ » nommé temps de vie de désexcitation d'un niveau d'énergie. Leurs durées longues pour les terres rares rendent ces derniers avantageux.

Le temps de vie peut être décomposé selon le mécanisme de désexcitation en radiative et non radiative. On distingue une probabilité de transition d'un niveau excité inversement proportionnelle au temps de vie :

$$W_T = \frac{1}{\tau} = W_R + W_{NR} = \frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_{NR}}$$
 Equation I.2

Avec « W_T », « W_R » et « W_{NR} » les probabilités de transition totale, radiatives et nonradiatives respectivement ; « τ », « τ_R » et « τ_{NR} » les temps de vie totale, radiatives et non-radiatives respectivement.

Le temps de vie est inversement proportionnel avec la population du niveau excité, leur relation est décrite par :

$$N_t = N_0. e^{\frac{-t}{\tau}}$$
 Equation I.3

Où « N_t » et « N_0 » correspondent respectivement aux nombres d'ions dans l'état excité à l'instant « t » et à l'instant initial, et « τ » est la durée de vie.

Cette relation est présentée sous forme de déclins mono-exponentiels généralement. Mais ce déclin peut aussi être non-exponentiel à cause des transferts d'énergie, de la diversité des sites occupés par les ions de terres rares, etc... Le déclin de luminescence correspond à la somme des déclins de tous les sites luminescents.

3. Rendement quantique

Appelé encore l'efficacité quantique. C'est le rapport entre le nombre de photons émis et le nombre de photons absorbés. Il mesure l'efficacité de conversion des matériaux luminescents. Il est donné par :

$$\Phi = \frac{W_R}{W_T}$$
 Equation I.4

Le rendement quantique dépend de la capacité d'absorption de l'ion ainsi que de sa capacité à transférer son énergie d'excitation à un autre ion. Il diminue fortement en présence des transitions non-radiatives.

I.5. Nanoparticules dans les fibres optiques

Le bas coût, la transparence, la stabilité mécanique et chimique ainsi que le seuil élevé aux dommages optiques rendent les fibres optiques à base de silice dopée d'ions de terres rares très utilisées dans de nombreuses applications comme par exemple la transmission et l'amplification pour les télécommunications ainsi que dans les lasers à forte puissance et beaucoup d'autres domaines [49, 80, 109, 150].

Malgré ces avantages, la silice n'est pas le verre idéal pour toutes les applications et certaines de ces caractéristiques peuvent être néfastes pour les propriétés de luminescence comme nous allons en discuter dans cette partie. Par exemple, pour évaluer l'efficacité des systèmes luminescents, il faut regarder l'efficacité quantique [150]. Afin d'améliorer cette dernière, il est indispensable d'améliorer la maximisation de la population sur le niveau émetteur et la minimisation des pertes du matériau [150].

I.5.1. Limitations des systèmes silice - terres rares et solutions

Afin d'améliorer la luminescence des systèmes silice-terres rares, nous allons dans cette partie indiquer quelques limitations connues dont il conviendra de s'affranchir. Des solutions possibles seront présentés enfin.

1. Les désexcitations non-radiatives

Les diagrammes d'énergie des ions de terres rares sont riches, les écarts énergétiques entre les niveaux étant typiquement de quelques milliers de cm⁻¹. La silice possède une énergie de phonons élevée (1100 cm⁻¹), ce qui peut engendrer des désexcitations non-radiatives des ions luminescents. Ces désexcitations affectent les dynamiques de population et l'efficacité quantique d'émission de certaines transitions optiques.

2. La concentration élevée des ions de terres rares

Les ions de terres rares possèdent une faible solubilité dans la silice. Même à faible concentration (<100 ppm), les ions de terres rares peuvent former des agrégats. Dans ce cas, la distance inter-ionique diminue, ce qui augmente la probabilité des transferts d'énergie et provoque des phénomènes d'extinction de luminescence (quenching).

3. Le photo-noircissement

Lorsque les matériaux sont soumis à des irradiations (UV, X, gamma), ces rayonnements peuvent conduire à l'ionisation de défauts naturellement présents dans le matériau. Ces centres ainsi créés (souvent appelés centres colorés) possèdent une bande d'absorption généralement dans le domaine du visible. Ce phénomène s'appelle le photo-noircissement. Ce phénomène peut aussi apparaître par interaction avec le faisceau d'excitation se propageant au sein du cœur de la fibre optique. Le photo-noircissement dégrade le fonctionnement des lasers ou des amplificateurs en diminuant l'intensité du faisceau émis ou du faisceau excitateur.

4. Solutions

Différents types de verre ont été utilisés tels que les verres fluorés ou les verres de chalcogénures qui possèdent des énergies de phonons plus basses [227-230]. Mais ces verres possèdent un bas seuil de dommage optique [231, 232].

Le dopage de la silice a été appliqué afin de modifier les propriétés structurales et spectroscopiques des fibres optiques. Le dopage avec Al_2O_3 par exemple augmente la solubilité des ions luminescents et diminue l'extinction de luminescence et l'énergie de phonon [150, 233]. L'énergie de phonon peut être également diminuée en dopant la silice avec Ce_2O_3 et La_2O_3 , réduisant aussi les photo-noircissements [234]. Le dopant GeO_2 augmente l'indice de réfraction afin de mieux guider la lumière dans la fibre optique, mais son incorporation augmente la possibilité des phénomènes de photo-noircissement [235].

I.5.2. Les nanoparticules comme solution

Pour s'affranchir des limitations, il a été proposé de développer des fibres optiques à base de silice contenant des nanoparticules de composition adaptée à l'application visée. Cette combinaison permet de profiter simultanément des avantages de la silice (coût bas, durabilité mécanique et chimique, transparence, etc...) et des propriétés spécifiques apportées par les nanoparticules.

Il est bien connu que les propriétés des ions luminescents sont sensibles aux caractéristiques de leur environnement local, surtout à une échelle de l'ordre de la dizaine de nanomètres [236, 237]. Par conséquent, l'encapsulation des ions luminescents modifie leurs propriétés optiques par rapport à la silice. Ensuite, l'insertion des nanoparticules dopées d'ions terres rares dans la silice sert à modifier localement la structure hôte de ces ions.

Ces systèmes ont été étudiés dans le but d'améliorer la luminescence des ions terres rares en présence de nanoparticules d'or et d'argent [238, 239] ou d'augmenter les effets non-linéaires [240] ainsi que de réduire les phénomènes de photo-noircissement par des nanoparticules de Y_2O_3 dopées ytterbium [241] et plusieurs autres systèmes pour augmenter l'efficacité de lasers [242].

Historiquement, le début de ces systèmes a commencé par la découverte accidentelle des vitrocéramiques (matrice amorphe contenant des particules cristallines) en 1953 chez Corning par S. D. STOOKEY qui s'intéressait au développement des propriétés mécaniques, chimiques et électriques des verres [243].

Les premières applications optiques de ces nouveaux matériaux ont été rapportées par F. AUZEL et al. en 1975 à partir d'une vitrocéramique d'oxyfluorure co-dopée Yb^{3+}/Er^{3+} [7]. Mais ce matériau était opaque à cause de la grande taille des cristaux (10 µm de diamètre). Après presque 20 ans, Y. WANG et J. OHWAKI ont introduit la première vitrocéramique transparente, un verre fluoroaluminosilicate dopé Yb^{3+}/Er^{3+} [8].

Le grand intérêt de la recherche dans ce domaine revient au début du troisième millénaire, lorsqu'une équipe chez Corning a réalisé une fibre optiques contenant des nanoparticules de taille 10 nm obtenues en appliquant un traitement thermique sur la fibre directement en utilisant les techniques de fabrication rod-in-tube [244] et double-creuset [245].

I.5.3. Pertes dues à la présence des nanoparticules

L'insertion des nanoparticules dans les fibres apporte des avantages du point de vue de la luminescence, mais elles sont des hétérogénéités dans la silice. Leur présence dans le guide optique crée une diffusion de type Rayleigh de la lumière. Celle-ci est liée à la taille des nanoparticules, leur quantité, leur degré d'uniformité et leur différence d'indice de réfraction avec le matériau hôte.

1. Effet de la taille

La taille des nanoparticules dopées terres rares doit être contrôlée et optimisée pour obtenir les propriétés optiques intéressantes.

La perte liée à la diffusion Rayleigh est considérée comme acceptable si elle ne dépasse pas un seuil de 0,1 dB/m. Cette diffusion croît avec la taille des nanoparticules en R^6 , ce qui exige de bien contrôler leur tailles. D'autre part, des nanoparticules très petites augmentent le rapport surfacevolume, ce qui conduit à approcher les ions de terres rares de la surface, ce qui peut favoriser les transferts d'énergie et les extinctions de luminescence.

Ces pertes sont liées à la taille des nanoparticules et à la différence d'indice de réfraction (Δn) entre la matrice et les nanoparticules [12, 13]. La figure I.35 montre cette relation à une longueur d'onde de 1550 nm en fonction de la taille des nanoparticules.



Figure 1.35. Pertes Rayleigh en fonction de la taille de nanoparticules pour plusieurs Δn

Cette figure montre que la taille des nanoparticules doit être inférieure à 100 nm, avec la différence d'indice la plus faible possible entre la matrice et la nanoparticule pour que les pertes restent acceptables, et plus la différence de l'indice de réfraction est importante, plus la taille des nanoparticules doit être plus petite.

2. Effet de la quantité

La fraction volumique de nanoparticules affecte aussi la propagation de la lumière. Un grand nombre des nanoparticules conduit à la présence des nombreuses hétérogénéités. Ceci peut provoquer des interactions entre les champs diffusés par les nanoparticules (appelées interférences) et par conséquent modifier la diffusion. Cependant, si la taille des nanoparticules est très grande, ces interactions augmentent pour atteindre des diffusions proches de Rayleigh [246].

3. Effet du degré de polydispersité

Ce dernier facteur correspond à la distribution des nanoparticules dans la matrice hôte. Celleci affecte l'intensité de la diffusion totale de la lumière en combinant les interférences et non pas les diffusions Rayleigh de chaque nanoparticule [247].

Les pertes sont proportionnelles au degré de polydispersité quelle que soit la fraction volumique du système, tandis qu'un système monodisperse (distribution homogène) possède les pertes les plus faibles [248].

4. Choix de nanoparticules

D'après les trois facteurs précédents qui influencent les pertes dues aux nanoparticules, il est nécessaire d'insérer des petites nanoparticules (diamètre inférieur à 100 nm) avec une fraction volumique optimisée, une distribution homogène (monodisperse) et la plus faible différence d'indice de réfraction possible pour minimiser leur contribution aux pertes optiques.

I.5.4. Fabrication des nanoparticules

La fabrication des nanoparticules seront envisagées selon deux voies : soit elles sont synthétisées à l'intérieur de la fibre par traitement thermique (nucléation puis croissance ou séparation de phases), soit elles sont synthétisées dans le laboratoire par voie chimique puis insérées dans la fibre optique via le dopage en solution.

1. Croissance dans la fibre

Nous avons présenté précédemment (paragraphe 1.2. Verre) que la cristallisation de verre est possible si la diminution de la température est contrôlée [13]. Dans ce contexte, de nombreux travaux ont décrit le déclenchement de la nucléation et la croissance des cristaux dans le verre des fibres optiques en chauffant ces dernières à des températures ente celle de la transition vitreuse (T_G) et la température de liquidus (T_L) du verre de la fibre [244, 245, 249]. Ils ont étudié également le temps de traitement nécessaire pour contrôler la taille et la densité des cristaux créés.

Cependant, ces traitements thermiques possèdent deux inconvénients essentiels. Tout d'abord, ils fragilisent la fibre. Ensuite, puisque ces traitements se font après l'étirage, il est nécessaire de retirer la gaine polymère, qu'il faut ensuite remettre car le stockage des fibres sans aucune protection contre les chocs mécaniques n'est pas envisageable.

2. Séparation de phases

Le procédé MCVD possède des traitements thermiques inhérents dont on peut profiter pour synthétiser des nanoparticules spontanément [13].

Ces cycles thermiques sont représentés sur la figure I.36. Ils ont été mesurés en pointant un pyromètre sur la surface externe du tube substrat de silice lors des étapes de densification et de rétreint. Lors du dopage en solution, des ions tels que des terres alcalines sont insérés dans la couche poreuse afin de déclencher des mécanismes de séparation de phase.



Figure I.36. Cycles thermiques en un point fixe à la surface du tube lors des étapes de densification et rétreint du procédé MCVD après le dopage en solution

Les traitements thermiques associés à la fabrication induisent alors la démixtion au sein du matériau. Des nanoparticules silicatées de taille entre 50 et 100 nm enrichies en magnésium et erbium ont été obtenus à partir d'une couche poreuse à base de $SiO_2 - P_2O_5 - GeO_2$ [250]. Le choix du magnésium a été dicté par le diagramme de phase du mélange binaire $SiO_2 - MgO$ qui présente une zone d'immiscibilité pour une concentration inférieure à 40%mol de MgO et une température supérieure à 1700°C [251]. D'autre part, il a été mis en évidence que les nanoparticules se forment spontanément et offrent des propriétés spectroscopiques améliorées [252].

La figure I.37 montre deux structures de séparation de phases qui peuvent se présenter dans un verre [253].



Figure I.37. Représentation d'un mélange de deux phases visqueuses suivant une structure spinodale (à gauche) et binodale (à droite)

Une structure spinodale, à gauche sur la figure I.37, correspond à un mélange interconnecté des phases en présence. Sa formation se fait spontanément par diffusion. Une structure binodale correspond à une dispersion de gouttes plus ou moins sphériques dans une phase majoritaire ; elle se forme suivant le principe de la nucléation-croissance.

3. Préparation externe

La préparation a priori des nanoparticules afin de les insérer dans la fibre optique fait partie des travaux de cette thèse.

Cette technique sert à préparer des nanoparticules dopées d'ions luminescents, avec des tailles et des concentrations en ions luminescents contrôlées, puis les incorporer dans la préforme avant l'étape de retreint selon la nature des nanoparticules, soit par dopage en solution, soit par dopage évaporatif.

Les nanoparticules sont synthétisées par le procédé Sol-Gel ou par (co)-précipitation de sels dissout. En effet, ces méthodes permettent de contrôler les caractéristiques morphologiques (taille, forme) et structurales (amorphe ou cristalline) des nanoparticules.

Des nanoparticules de type cœur/coquille avec plusieurs couches de compositions différentes peuvent être aussi incorporées. Elles permettent l'introduction d'une structure très différente de celle de la silice et éviter les contraintes et les pertes par une meilleure adaptation de la structure de la coquille à la matrice de silice.
Dans ce contexte, nous avons pris l'avantage du procédé Sol-Gel pour synthétiser des nanoparticules de silice dopées europium afin d'étudier l'effet de la taille et de la concentration d' *Eu* sur les propriétés luminescentes.

De plus, dans le même projet ANR et en collaboration avec le laboratoire INPHYNI à Nice, une partie de la thèse de M. VERMILLAC partait sur l'étude de l'évolution des nanoparticules LaF_3 dopées thulium (*Tm*) préparées par précipitation au cours de la fabrication de fibres optiques par le procédé MCVD. Une partie des travaux de cette thèse était sur l'étude des réactions possibles entre le LaF_3 et les oxydes de la composition de la fibre optique.

I.6. Procédé Sol-Gel

Depuis des milliers d'années, des matériaux inorganiques non métalliques, tels que le verre ou la céramique, ont été préparés à partir de sources solides en appliquant des procédures à très haute température [72, 254]. Les matières premières utilisées étaient des minéraux naturels, et le traitement de ces matériaux employait habituellement le broyage des solides et leur frittage à hautes températures de plusieurs centaines ou milliers de degrés [72, 254].

En particulier, les céramiques et les verres à oxydes ont suscité beaucoup d'intérêt au cours des derniers siècles en raison de leur capacité thermique et de leur inertie chimique [61, 72]. Ils sont généralement préparés à partir de minéraux d'oxyde mélangés avec divers additifs pour aboutir à la composition ciblée. Les températures élevées sont toujours nécessaires dans ces réactions à l'état solide car les précurseurs sont sous forme de poudres et réagissent soit à l'état solide, soit à l'état fondu pour former le produit final.

De nombreux dispositifs modernes dans l'électronique ou l'optique nécessitent des tailles et des formes spécifiques ou une liaison à des pièces en céramique, mais ne peuvent pas faire face à des températures de traitement élevées [255]. De plus, des produits céramiques spécifiques ne sont pas disponibles en appliquant une technologie à base de poudre. En résumé, les conditions de réaction classiques à l'état solide présentent les inconvénients suivants :

- Des températures élevées et de longs temps de réaction en raison de la nécessité d'un mouvement d'ions à travers un solide ou la formation de masses fondues.
- Les conditions de réaction et la qualité des produits dépendent fortement des conditions de préparation des matières premières (forage, pressage, etc.).
- Dans de nombreux cas, les morphologies spécifiques ne sont pas disponibles avec les méthodes classiques (films minces, matériaux à porosité adaptée, etc.).
- Il est évident que la combinaison avec des substances organiques ou des biomatériaux n'est pas possible en raison des conditions de réaction extrêmes.

Des schémas réactionnels alternatifs dans la formation d'oxydes ont été découverts tel que les voies de précipitation [256], le traitement hydrothermal [257, 258] ou l'utilisation du procédé Sol-Gel [254, 259].

Le procédé Sol-Gel est probablement le plus adapté en ce qui concerne les applications de haute technologie surtout dans l'électronique [260-262], l'optique [255, 263] et les biomatériaux [264, 265] grâce à la grande variété d'oxydes pouvant être élaborés sous différentes configurations tels que des monolithes, des films minces, des fibres et des poudres [260, 266]. Il est utilisé pour préparer des

matériaux inorganiques à des températures très basses (<100°C) via des réactions d'hydrolyse et de condensation des précurseurs moléculaires, généralement des alcoxydes métalliques, qui peuvent être modifiés chimiquement afin d'introduire des groupements organiques dans un réseau inorganique [266, 267]. Contrairement aux préparations classiques à l'état solide, la formation du matériau est habituellement réalisée dans un solvant. De plus, la pureté des précurseurs moléculaires révèle l'avantage de la formation des matériaux propres, ce qui est important dans les domaines technologiques [266, 267]. La figure I.38 présente la différence entre la méthode classique et le procédé Sol-Gel dans la préparation des oxydes.



Figure I.38. Deux voies de préparation des oxydes entre la : méthode classique et le procédé Sol-Gel

L'appellation Sol-Gel est issue des termes « Solution-Gélification ».

« Sol » est une solution stable de particules colloïdales dans un liquide. Ces particules peuvent être amorphes ou cristallines ; et peuvent avoir des sous-structures denses, poreuses ou polymères. Ce dernier peut être dû à l'agrégation d'unités chimiques sous-colloïdales.

« Gel » est un réseau solide poreux, tridimensionnellement continu, entourant et supportant une phase liquide continue ("gel humide") avec des liaisons chimiques assurant la cohésion mécanique du matériau en lui donnant un caractère rigide, non déformable. La structure d'un réseau de gel dépend dans une large mesure de la taille et de la forme des particules de *Sol*.

On appelle *« Gélification »* la formation des gels. Elle est due à la formation de liaisons covalentes entre les particules du sol dans la plupart des systèmes Sol-Gel pour la synthèse d'oxydes. Le temps nécessaire au *Sol* pour se transformer en *Gel* est appelé temps de gel.

La silice a été le premier matériau préparé par voie Sol-Gel, mais avec le temps, de nombreux oxydes métalliques préparés par ce procédé ont été étudiés. On cite à titre d'exemple les oxydes de magnésium, aluminium, titane, vanadium, chrome, fer, cobalt, nickel, cuivre, zinc, zirconium, ruthénium, cérium, europium, etc... [254, 255, 268-270].

I.6.1. Historique

Le procédé Sol-Gel n'est pas une nouvelle méthode pour la préparation de matériaux d'oxyde. C'était le chimiste français J-J. EBELMEN en 1845 [271] qui a décrit « la conversion en verre solide de l'acide silicique $(Si(OH)_4)$ exposé à l'air humide » et a rapporté une lente synthèse de silice hydratée à partir d'alcoxydes de silicium. Il a suggéré d'utiliser ce procédé pour fabriquer des verres. C'était en fait la première synthèse d'un matériau inorganique (silice) à partir d'un précurseur moléculaire organométallique. Par la suite, T. GRAHAM a montré en 1864 que l'eau contenue dans le gel de silice pouvait être remplacée par des solvants organiques [272], ce qui a plaidé en faveur de la théorie selon laquelle le gel consistait en un réseau solide à porosité continue.

En 1932, tandis que S. S. KISTLER était intéressé à démontrer l'existence du squelette solide du gel et à étudier sa structure, il a inventé le procédé de séchage supercritique et a produit ainsi des aérogels [273]. Mais la structure en réseau des gels de silice a fini par être largement acceptée en 1938 grâce aux travaux de C. B. HURD qui a montré que les gels devaient être constitués d'un squelette polymérique d'acide silicique renfermant une phase liquide continue [274].

Cependant, le procédé Sol-Gel a dû attendre près d'un siècle après sa découverte avant qu'il commence à attirer l'intérêt industriel. En 1939, W. GEFFCKEN et E. BERGER ont breveté leur préparation des couches minces d'oxydes synthétisées par Sol-Gel pour la réalisation de rétroviseurs classiques [275]. Ils exerçaient au sein de la société de verre Schott Glaswerke qui a commercialisé les premiers produits en 1953. La production à grande échelle de rétroviseurs automobiles ($TiO_2 - SiO_2 - TiO_2$) a commencé en 1959, poursuivi par des revêtements antireflets ($TiO_2 / SiO_2 - TiO_2 - SiO_2$) en 1964, et par des fenêtres pare-soleil (Calorex, IROX, essentiellement TiO₂) en 1969. A la même époque, les minéralogistes ont commencé à s'intéresser à l'utilisation de ce procédé pour la préparation de poudres homogènes destinées à l'étude des équilibres de phase [276, 277]. Cette méthode a ensuite été popularisée dans la communauté de céramistes pour la préparation de poudres d'une grande homogénéité [278, 279].

La synthèse contrôlée des alcoxydes pour la préparation de verres à plusieurs composants a été clarifiée et développée indépendamment et simultanément par L. LEVENE et I. M. THOMAS [280, 281] et H. DISLICH et al. [282, 283] autour de 1970. Depuis leur explication, il a été admis que tout type d'oxyde multi-composants peut être synthétisé en utilisant les alcoxydes de divers éléments par le procédé Sol-Gel. Les fibres céramiques ont été fabriquées à partir de précurseurs organométalliques et commercialisées par plusieurs entreprises internationales [284-286]. Ensuite, des monolithes ont été produits par un séchage soigneux des gels et ont été démontrés par B. E. YOLDAS [287, 288] et M. YAMANE et al. [289] dans la deuxième moitié des années 1970. A partir de ces années, les activités de recherche et de développement dans le domaine du Sol-Gel ont connu un essor considérable, essor qui continue encore aujourd'hui.

I.6.2. Principe

Dans cette partie on se concentre sur la silice comme matériau final et on se base sur les références [255, 266, 269, 270, 290-294] pour expliquer le principe et le mécanisme du procédé Sol-Gel et ses conditions d'élaboration.

La solution de départ dans un procédé Sol-Gel est constituée principalement par :

- > Précurseur
- ≻ Eau
- Solvant
- > Catalyseur

La réaction se fait entre le précurseur et l'eau. La nature du matériau souhaité impose celle du précurseur qui dicte le choix du catalyseur et du solvant.

Un matériau est préparé par le procédé Sol-Gel suivant plusieurs étapes principales :

- 1. Hydrolyse et Polycondensation
- 2. Gélification
- 3. Mise en œuvre
- 4. Vieillissement
- 5. Séchage
- 6. Vitrification

Le principe chimique de base de la fabrication des matériaux à base de silice par voie Sol-Gel est la transformation des espèces contenant du Si - OR et du Si - OH en réseau siloxanes. D'un point de vue structural, cela correspond à la connexion des tétraèdres SiO_4 par le partage des sommets. Pour obtenir un gel stable, le nombre de liaisons siloxane (Si - O - Si) doit être maximisé et, par conséquent, le nombre de groupes silanol (Si - OH) et alcoxo (Si - OR) doit être minimisé.

Avant de continuer à présenter les étapes au-dessus, il est important de décrire quelques facteurs influençant ce procédé.

a. Précurseur

Les alcoxysilanes les plus couramment utilisés sont le tétraméthoxysilane $Si(OCH_3)_4$ ou le TMOS et le tétraéthoxysilane $Si(OCH_2CH_3)_4$ ou le TEOS. Les taux d'hydrolyse des alcoxysilanes sont également influencés par des facteurs stériques. En effet, toute ramification du groupe alcoxy (-OR) ou augmentation de la longueur de chaîne diminue le taux d'hydrolyse. Cela signifie que le TMOS montre une réaction d'hydrolyse plus rapide que le TEOS mais génère en même temps du méthanol qui n'est souvent pas l'alcool souhaité dans une réaction Sol-Gel en raison de sa toxicité. L'application de TMOS ou de TEOS en tant que précurseurs dans le procédé Sol-Gel conduit à un réseau tridimensionnel et finalement vers la silice.

Cependant, l'utilisation d'organosilanes tels que $(RO)_3SiR', (RO)_2SiR'R'', (RO)SiR'R''R'''$ ou $(RO)_3Si - R' - Si(RO)_3$ comme précurseurs conduisent à des matériaux hybrides dont leurs propriétés dépendent du groupement « R ». Le résultat après leur utilisation dans une réaction Sol-Gel est l'incorporation du groupe organique dans le matériau final.

b. Choix du catalyseur : le pH

Les réactions d'hydrolyse et de polycondensation dans le procédé Sol-Gel sont très lentes. C'est pourquoi il est nécessaire d'ajouter un catalyseur qui peut être acide, basique ou nucléophile, ce qui change le pH du milieu, qui à son tour, affecte la structure finale du matériau (Figure I.39).

La présence d'un catalyseur acide libère des cation H_3O^+ qui facilite la substitution des groupes après attraction par l'oxygène, ce qui accélère l'hydrolyse. Le pH acide favorise alors la croissance du réseau et conduit à une solution polymérique donnant après gélification une structure ouverte. En revanche, le pH basique favorise la nucléation. Le métal électropositif attire les anions HO^- et forme ensuite des liaisons M - O - M par condensation. Une solution colloïdale est obtenue en donnant après gélification une structure poreuse avec une taille contrôlable des pores.

Globalement, on peut dire qu'un milieu acide favorise l'hydrolyse ($v_{hydrolyse} \gg v_{condensation}$), alors qu'un milieu basique accélère la condensation ($v_{hydrolyse} = v_{condensation}$), où vcorrespond à la vitesse de la réaction.



Figure I.39. Diagramme montrant comment le pH affecte la croissance et la texture d'un gel

c. Température

Malgré qu'il soit un procédé cinétiquement contrôlable, la température intervient dans ces réactions chimiques. Plus la température est élevée, plus la vitesse de différentes étapes du procédé dès la préparation du sol (hydrolyse, condensation, gélification, vieillissement...) est rapide.

d. Rapport groupe alcoxo par rapport à l'eau ($R_w = OR/H_2O$)

La réaction globale pour le traitement Sol-Gel du tétraalcoxysilane implique que deux équivalents d'eau ($R_w = 2$) sont nécessaires pour convertir $Si(OR)_4$ en SiO_2 . L'augmentation de la quantité de l'eau (c-à-d l'abaissement de R_w) favorise généralement la formation de groupes silanols sur les groupes Si - O - Si.

Ainsi, des faibles concentrations en eau favorisent une structure de réseau linéaire, et les fortes concentrations conduisent plutôt à une structure ramifiée et réticulée. Le R_w, avec le type de catalyseur, influence donc fortement les propriétés des gels de silice.

e. Solvant

Le solvant est nécessaire pour homogénéiser le mélange réactionnel de systèmes à base d'alcoxyde, en particulier au début de la réaction.

La polarité, le moment dipolaire, la viscosité et le comportement protique ou aprotique du solvant influencent les vitesses de réaction et donc la structure du matériau final. En effet, les solvants sont classés en trois catégories :

- Protiques et polaires (H₂O, méthanol).
- Aprotiques et polaires (diméthylformamide, acétonitrile).
- Aprotiques et apolaires (hydrocarbures).

Les solvants polaires et particulièrement les protiques sont utilisés pour les espèces polaires telles que $[Si(OR)_x(OH)_y]_n$. Ce type de solvant joue généralement un rôle très important dans les systèmes Sol-Gel.

En catalyse acide, ces solvants stabilisent mieux les intermédiaires en formant avec eux des liaisons hydrogènes. Par contre, en catalyse basique, ils inhibent la réactivité des nucléophiles en les protonant. Dans ces conditions, les solvants les plus appropriés sont donc les aprotiques polaires. Ils stabilisent l'état de transition chargé et solvatent les réactifs.

Les plus mauvais solvants sont les aprotiques apolaires qui ne stabilisent pas les intermédiaires réactionnels et qui solvatent mal les catalyseurs. Les solvants apolaires sont parfois utilisés pour des organo-trialcoxysilanes $(RO)_3SiR'$ ou des systèmes d'alcoxyde complètement non hydrolysés.

D'autre part, le type du solvant joue un rôle sur la morphologie des réseaux créés. Les solvants polaires donnent des structures plus linéaires et les solvants apolaires des structures plus denses et sphériques ce qui s'explique par une réactivité plus grande dans le réseau qu'en périphérie, où le solvant diminue la réactivité, ce qui conduit aux différences de densité qui seraient dues à des porosités plus importantes après le séchage.

1. Hydrolyse et Polycondensation

L'hydrolyse et la polycondensation conduisent à des structures solides qui sont en suspension dans le liquide, ce qu'on appelle **Sol**. Ces deux réactions sont successives et généralement ne peuvent pas être séparées, sauf qu'une réaction peut être favorisée une par rapport à l'autre. La présence des catalyseurs (acides ou basiques) est nécessaire pour accélérer ces réactions ce qui affecte les mécanismes réactionnels.

Le processus d'**Hydrolyse** peut commencer avec un mélange d'alcoxysilane avec l'eau dans un solvant, généralement un alcool, à température ambiante ou légèrement élevée. C'est une réaction de substitution nucléophile qui peut se répéter sur chaque groupement (-OR) de la molécule conduisant à la formation de groupes silanols (Si - OH) et à la libération de molécules d'alcool (R - OH). La réaction générale de l'hydrolyse est la suivante :

$$Si(OR)_4 + H_2O \rightarrow HO - Si(OR)_3 + R - OH$$

En présence d'un catalyseur acide, l'atome d'oxygène d'un groupe Si - OR est protoné dans une première étape rapide en créant un bon groupe partant. De plus, la densité électronique est retirée de l'atome de silicium central, ce qui le rend plus électrophile et donc plus susceptible d'être attaqué par la molécule d'eau (Figure I.40).



Figure I.40. Hydrolyse d'alcoxysilane catalysée par un acide

Dans des conditions basiques, la réaction se déroule par attaque nucléophile d'un HO^- sur l'atome de silicium avec un mécanisme de substitution nucléophile de type S_N2 (Figure I.41). Le groupement HO^- entrant est formé par la déprotonation de l'eau. Dans des conditions fortement alcalines, les liaisons siloxanes Si - O - Si peuvent être attaquées à nouveau par HO^- .



Figure I.41. Hydrolyse d'alcoxysilane catalysée par une base

La **Polycondensation** implique des condensations consécutives de molécules adjacentes par des réactions entre des groupes silanols ou alcoxydes dans lesquelles l'eau ou l'alcool seront éliminés et des liaisons siloxanes sont formées. Les réseaux polymériques atteignent des dimensions colloïdales à l'état liquide (le Sol). Cette réaction a pour conséquence la formation de ponts siloxanes, qui constituent l'unité de base du polymère inorganique qui va ensuite donner le réseau silicique.

Dans un milieu acide, le même mécanisme d'hydrolyse se déroule sauf que l'attaque de l'alcoxysilane se fait par un silanol et pas par groupement HO^- en libérant de l'eau (Figure I.42). La première étape d'hydrolyse est typiquement la plus rapide en milieu acide, mais la condensation commence avant que l'hydrolyse ne soit complète. La condensation se produit souvent sur les silanols des extrémités, ce qui se traduit par des structures en forme de chaîne dans le sol et des gels de type réseau.



Figure I.42. Polycondensation d'alcoxysilane catalysée par un acide

En milieu basique, l'attaque se fait par l'oxygène avec un mécanisme proche de celui de l'hydrolyse en libérant un HO^- (Figure I.43). Dans les conditions basiques, l'hydrolyse se termine avant que la première étape de condensation se produise et les étapes d'hydrolyse deviennent progressivement plus rapides. Des étapes de condensation multiples conduisent à de petits agglomérats fortement ramifiés dans le Sol qui se réticulent finalement pour former un gel colloïdal.



Figure I.43. Polycondensation d'alcoxysilane catalysée par une base

Par conséquence, la répétition de ces deux réactions, quel que soit le catalyseur, conduit au matériau final.

Si on prend comme précurseur le tétraéthoxysilane $Si(OEt)_4$, le TEOS, la figure 1.44 peut donner une idée très simplifiée du mécanisme globale du départ jusqu'à l'obtention de son réseau 3D.



Figure I.44. Représentation simplifiée de l'obtention de la silice à partir du TEOS par le procédé Sol-Gel

2. Gélification

Cette étape, connue encore comme la transition Sol-Gel, correspond au passage de l'état liquide, le *Sol*, à l'état infiniment visqueux, le *Gel*.

La *Gélification* représente l'avancement des réactions d'hydrolyse et de condensation où les monomères s'agrègent entre eux pour former des particules puis des amas de particules dont la taille croît avec le temps. Ces amas continuent à grossir en agrégats et avec la poursuite de ces réactions, ces entités se lient en formant des chaînes ramifiées qui créent un réseau tridimensionnel (3D) à travers le liquide.

Selon les conditions expérimentales déjà discutées, les particules primaires initialement formées continuent leurs processus de gélification selon le pH. Dans un milieu acide, elles s'agrègent pour former un réseau tridimensionnel, on parle dans ce cas de l'obtention d'un *Gel* humide. Tandis

que dans un milieu basique, elles continuent à croître en particules plus grandes qui restent en suspension, ce qui conduit à ce qu'on appelle un *Sol* stable.

La Figure I.45 décrit les différents chemins de gélification. Parfois, l'agrégation des particules primaires peut conduire à des particules secondaires plus grandes. Toutefois, les processus chimiques de base (hydrolyse et condensation) sont toujours les mêmes.

La gélification s'accompagne d'une augmentation progressive de la viscosité du système qui tend brusquement vers l'infini à un instant précis nommé temps de gélification « Tg » formant le *Gel* avec une structure désordonnée. Avant que le point de *Gel* ne soit atteint, la dispersion colloïdale se comporte comme un liquide plus ou moins visqueux.

Le système devient un peu rigide, caractéristique d'un *Gel*, en éliminant le solvant du *Sol*. L'agrégation de plus petites unités au réseau principal continue progressivement pendant le vieillissement du *Gel*. Cependant, le solvant ainsi que les molécules d'eau et d'alcool restent à l'intérieur des pores du *Gel*, leur élimination se fait par évaporation.



Figure I.45. Développement structural des gels de silice

3. Mise en œuvre

Comme expliqué dans les paragraphes précédents, l'obtention du matériau final dépend de plusieurs paramètres : solvant, pH, précurseurs, température, etc... D'ailleurs, l'application ciblée par le matériau affecte le choix de la structure et la forme de ce matériau et exige un chemin de traitement entre la solution initiale et le produit final.

La Figure I.46 représente les différentes voies d'obtention des différents matériaux. Les couches minces peuvent être obtenues après traitement thermique du revêtement recouvert soit directement de la solution initiale où l'hydrolyse et la polycondensation se font sur le substrat ainsi

que la gélification, le vieillissement et le séchage, soit par revêtement du *Sol* qui a déjà été suivi par les autres étapes du procédé.

Par contre, le filage du *Sol* en le passant dans un four directement conduit à des fibres céramiques. Tandis que pour fabriquer des particules, il suffit de précipiter le *Sol* puis appliquer le vieillissement et le séchage. Nous avons appliqué cette précipitation d'un *Sol* préparé en milieu basique pour fabriquer nos nanoparticules de silice dopée europium.



Figure I.46. Représentation schématique des différentes étapes et voies de la technologie Sol-Gel

En outre, la gélification suivie par une extraction rapide du solvant transforme le *Gel* en aérogel léger, tandis que l'évaporation classique et un séchage nous donne un matériau massif dense. Nous avons utilisé cette dernière voie, en milieu acide, pour fabriquer nos massifs de silice dopée europium.

4. Vieillissement

L'augmentation brutale de la viscosité au point de gel fige le réseau dans une structure particulière. Cependant, cette structure peut être changée considérablement avec le temps, en fonction des conditions de température, de solvant ou de pH. Il est très important de réaliser que les réactions chimiques conduisant à la formation du réseau ne sont pas finies avec la gélification, et les réarrangements structuraux sont toujours en cours. Ce phénomène augmente la rigidité des gels et il s'appelle le *Vieillissement*.

Le vieillissement du gel se traduit par des modifications physico-chimiques qui ont lieu après la gélification. Il est dû à plusieurs processus :

• Le réseau d'un *Gel* humide contient toujours une phase liquide continue. Ce liquide est initialement un *Sol* qui contient des particules condensables ou même des monomères qui se condensent éventuellement dans le réseau existant. Cela provoque des changements graduels dans la structure et les propriétés des gels.

- Le réseau de Gel est à l'origine encore très flexible. Cela permet aux groupements voisins Si OH ou Si OR de se rapprocher et de subir des réactions de condensation, provoquant ainsi la contraction du réseau et l'expulsion du liquide interstitiel. Ce rétrécissement spontané de certains gels est appelé synérèse et continue tant que le réseau de gel présente une flexibilité suffisante. La force motrice est la réduction de la grande interface solide-liquide dans les gels.
- La masse est dissoute à partir de régions thermodynamiquement défavorables, principalement des régions à forte courbure positive ou de petites particules. Les solutés se condensent en régions thermodynamiquement plus favorables, en particulier dans les pores, les crevasses, les cols de particules, etc. Ce processus ("maturation" ou "grossissement") entraîne la réduction de la courbure nette, disparition de petites particules et remplissage de petits pores.

Le temps de vieillissement a un impact majeur sur les propriétés texturales du matériau final. Cette étape peut être accélérée par une augmentation maîtrisée de la température, ceci est principalement le rôle du séchage. Par conséquent, selon les matériaux souhaités et afin de les obtenir avec des propriétés reproductibles, la période entre le vieillissement et le séchage doit être bien contrôlée ainsi que le temps et la température de chacun.

5. Séchage

L'évaporation de l'eau et l'alcool du liquide à partir d'un gel humide par augmentation de la température ou diminution de la pression, s'appelle le *Séchage*. Cette étape, conduisant à un oxyde métallique hydroxylé avec une teneur organique résiduelle, se déroule en trois étapes :

- Le gel se rétracte dans le volume qui était précédemment occupé par le liquide. Le liquide s'écoule de l'intérieur du corps de gel jusqu'à sa surface. Lors du rétrécissement, les groupements OH à la surface interne s'approchent les uns des autres et peuvent réagir entre eux et de nouveaux ponts Si O Si seront formés. Au fur et à mesure que le séchage progresse, le réseau devient de plus en plus rigide et la tension superficielle dans le liquide augmente d'autant plus que les diamètres des pores deviennent plus petits.
- Lorsque la tension de surface n'est plus capable de déformer le réseau et que le corps de gel devient trop rigide pour un rétrécissement supplémentaire, la tension dans le gel devient si grande que la probabilité de fissuration est la plus élevée. Dans cette étape de séchage, l'interface liquide-gaz se retire dans le corps de gel. Néanmoins, la majeure partie du liquide s'évapore encore de la surface extérieure du corps de gel.
- Finalement, le liquide est seulement dans des poches isolées et ne peut quitter le réseau que par diffusion via la phase gazeuse.

Deux processus sont importants pour l'effondrement du réseau. Premièrement, le rétrécissement plus lent du réseau à l'intérieur du corps de gel entraîne un gradient de pression qui provoque des fissures. Deuxièmement, les pores les plus grands se vident plus rapidement que les plus petits pores pendant le séchage ; mais si des pores de rayons différents sont présents, le ménisque du liquide baisse plus rapidement dans les pores les plus grands et les parois entre les pores de différentes tailles seront donc soumises à des contraintes inégales et ils se fissurent.

Le temps, la température ainsi que la pression choisis pendant le séchage sont des facteurs primordiaux pour préparer le matériau souhaité : massifs, monolithes, couches minces ou poudres.

Les poudres et les couches minces sont habituellement obtenues lorsque les corps de gel humides sont séchés de manière classique et contrôlée. L'élaboration des monolithes 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.

Cependant, pour obtenir des matériaux avec une très grande porosité, les aérogels, il faut appliquer un séchage supercritique, c-à-d à des températures et pressions élevées où la formation des ponts Si - O - Si est empêchée par l'hydrophobisation des parois des pores.

6. Vitrification

La dernière étape de la synthèse de nombreux matériaux Sol-Gel est un traitement thermique post-synthèse après ou en concomitance avec le séchage, selon les propriétés ou utilisations prévues.

La *Vitrification* sert à chasser les résidus organiques et l'eau liée chimiquement pour donner un oxyde métallique vitreux et former un produit dense. Le défi est toujours d'éviter la fissuration du matériau obtenu pendant le chauffage. Par conséquent, la sélection du temps et de la température de ce traitement thermique n'est pas si évidente.

En ciblant des matériaux purement inorganiques, les gels sont chauffés sous air ou sous atmosphère inerte à des températures relativement peu élevées (quelques centaines de °C) pour éliminer les groupes organiques résiduels ou les composés organiques ajoutés délibérément lors de la synthèse.

Des températures plus élevées (> 1000 °C) sont nécessaires pour la cristallisation. Bien que les matériaux cristallins ne soient pas la cible principale du traitement Sol-Gel, les avantages du traitement (comme pour la production de films ou de fibres) pourraient néanmoins faire du procédé Sol-Gel la méthode de choix.

I.6.3. Sol-Gel Non-Hydrolytique

Il est important de noter qu'il existe une route de préparation des matériaux Sol-Gel en absence complète d'eau bien connue sous le nom de Sol-Gel Non-Hydrolytique (SGNH) ou comme Sol-Gel Non-Aqueuse. Nous n'avons pas utilisé cette méthode au cours de nos travaux, mais de nombreux scientifiques utilisent cette voie pour synthétiser des matériaux dans des conditions spécifiques.

W. GERRARD était le premier à rapporter une réaction par voie SGNH par la formation de SiO_2 [295] et du B_2O_3 [296] par réaction de chlorures de silicium et de bore respectivement avec des alcools. Au début des années 1990, les recherches sur les voies non hydrolytiques de préparation des oxydes métalliques ont commencé à être intensifiées par le groupe de A. VIOUX et P. H. MUTIN [297-299]. Depuis lors, plusieurs voies SGNH ont été proposées, basées sur la réaction de différents précurseurs avec des alcools, des éthers, des esters, des alcoxydes, etc... [300-308].

En l'absence d'eau, la spécificité du procédé SGNH vient de l'utilisation de donneurs d'oxygène organiques (typiquement des alcools et des éthers, mais aussi des acides carboxyliques, des alcoxydes, des cétones ou des β -dicétones). Cette voie a été utilisée dans la synthèse des xérogels mésoporeux

à oxyde mixte, des hybrides organiques-inorganiques et des nanoparticules d'oxydes métalliques avec contrôle de la taille, de la forme et de la structure cristalline.

Généralement, les scientifiques profitent du SGNH pour mieux contrôler la composition, l'homogénéité et la texture pendant la préparation des matériaux hybrides ou des oxydes mixtes. Pour plus des détails sur ce type de Sol-Gel, le lecteur peut se reporter aux revues suivantes [300, 302, 306, 308].

I.6.4. Nanoparticules de silice par voie Sol-Gel

Les nanoparticules de silice (NPSi) constituent une part importante de la recherche et du développement de matériaux. Les applications des NPSi vont des biocapteurs [309, 310] aux systèmes de délivrance de médicaments [311, 312] en passant par l'électronique [313, 314], le magnétisme [315, 316] et la photonique [12, 317-319].

Les NPSi sont généralement obtenues par hydrolyse et condensation d'alcoxydes de silicium dans une solution alcoolique en présence d'eau et dans un milieu basique. Les études structurales ainsi que le contrôle de la taille et de la monodispersité des NPSi ont été largement abordés pendant les dernières décennies [320-334].

1. Par Sol-Gel Classique

Le premier qui a observé la formation de particules de silice sphériques était G. Kolbe en 1956 [335] lorsque le tétraéthoxysilane (TEOS) était hydrolysé en présence d'ammoniac.

i. Méthode de Stöber

Classiquement, la méthode la plus utilisée pour synthétiser des NPSi est celle améliorée par W. STÖBER en 1968 [336]. Il a décrit qu'il suffit de mélanger le TEOS avec l'eau dans l'éthanol en ajoutant de l'ammoniac comme catalyseur basique pour obtenir des particules de silice exceptionnellement monodisperses ; ce qui est l'avantage de cette méthode par rapport aux systèmes catalysés par un acide qui donnent habituellement des gels avec une structure polymérique. La Figure 1.47 représente la réaction globale de la préparation de NPSi par la méthode de Stöber.



Figure I.47. Synthèse des NPSi par méthode de Stöber

Après la parution de ce processus, de nombreux scientifiques ont commencé à l'appliquer dans leurs travaux de recherche pour synthétiser des NPSi utilisées dans divers domaines. La taille finale des particules a pu être raisonnablement bien contrôlée allant de quelques dizaines de nanomètres jusqu'à 2 μ m. Des groupes hydroxyles sont toujours présents à la surface des NPSi après la synthèse, ces groupes sont soit utilisés pour fonctionnaliser la surface des NPSi pour certaines applications, soit éliminés par traitement thermique.

Plusieurs paramètres jouent sur le contrôle de la taille des NPSi préparées par méthode Stöber classique [333, 337-339]. La taille est inversement proportionnelle à la concentration en TEOS [266,

338], tandis qu'elle est proportionnelle à la concentration en eau et en ammoniac [266, 325, 336, 340], la longueur de la chaîne alcoolique du solvant utilisé [336, 341, 342] et la température de la réaction [338, 343].

2. Par Sol-Gel modifié

Une partie de nos travaux consiste à synthétiser des NPSi de très petite taille au-dessous de 10 nm, mais la méthode Stöber classique et peut donner des NPSi homogènes et monodisperses de taille minimale autour de 20 nm.

Aujourd'hui, il est possible de contrôler avec précision la taille des particules de silice, la porosité, la cristallinité et la forme pour ajuster la nanostructure pour diverses applications, pour cela il faut modifier la méthode de Stöber en changeant les conditions des réactions ainsi que le mécanisme de synthèse de ces nanoparticules [330, 344-346].

Une des modifications de la méthode de Stöber est de l'accompagner par la microémulsion (directe ou inverse). Dans notre cas, la microémulsion inverse aide à l'obtention des NPSi monodisperses avec des tailles parfaitement contrôlées [330, 345].

D'autre part, des nombreux scientifiques se servent de la microémulsion pour modifier leurs matériaux préparés par voie Sol-Gel. Elle peut servir à fabriquer des massifs et des nanoparticules de silice avec des porosités homogènes et contrôlées [347, 348]. De plus, elle est utilisée pour encapsuler les NPSi et préparer des particules de type cœur-coquille [349, 350] ainsi que pour fonctionnaliser les surfaces silylées [351, 352].

i. Microémulsion [345, 353-357]

Une simple émulsion est un système instable constitué d'un liquide dispersé sous forme de fines gouttelettes dans un autre liquide. Ces deux liquides, généralement aqueux et organiques (huileux), sont très peu miscibles.

La dispersion est obtenue par agitation du mélange eau / huile conduisant à la formation des gouttelettes qui peuvent atteindre une taille de l'ordre du millimètre. Lorsque l'agitation cesse, les gouttelettes coalescent entre elles très rapidement pour revenir au système initial séparé (Figure I.48).



Figure I.48. Schéma d'une émulsion simple

Cependant, il est possible de ralentir ce phénomène de coalescence par l'ajout d'un surfactant (tensioactif) possédant des groupements susceptibles d'avoir une affinité avec les deux phases. Le nouveau système obtenu s'appelle microémulsion et se forme spontanément à partir d'un mélange d'huile, d'eau et de surfactant. Ce système physico-chimique possède une haute stabilité à long terme grâce à une tension interfaciale très faible et proche du zéro. Ces systèmes n'ont été reconnus qu'à partir de 1943 grâce aux travaux de Hoar et Schulman en 1943 [358], qui ont rapporté une émulsion spontanée d'eau et d'huile avec l'addition d'un agent tensio-actif puissant. Le terme *Microémulsion* a été utilisé plus tard par Schulman et al. [359] en 1959 pour décrire le passage d'un système laiteux et visqueux à un système transparent et fluide stabilisé par un surfactant ionique après l'addition d'un alcool à courte chaîne hydrocarbonée.

Un surfactant est une molécule amphiphile (Figure I.49) présentant une double affinité : une tête polaire hydrophile (lipophobe) et une queue apolaire lipophile (hydrophobe).



Figure I.49. Structure générale d'une molécule amphiphile

Ces molécules prennent place à l'interface des deux phases et permettent d'émulsifier le système en s'arrangeant pour former de très petites gouttelettes, non seulement de l'ordre du micron, mais aujourd'hui nous sommes capables d'obtenir des émulsions nanométriques. Les gouttelettes formées s'appellent micelles. Elles contiennent un des deux liquides du système, tandis que l'autre reste à l'extérieur. Par conséquent, on distingue deux types principaux de microémulsion présentés dans la Figure I.50 : directe ou huile dans eau (H/E) et inverse ou eau dans huile (E/H).





Microémulsion Inverse



Figure I.50. Représentation schématique de l'Emulsion Directe (H/E) et de l'Emulsion Inverse (E/H)

L'auto-organisation des surfactants en micelles est assurée par les forces de van der Waals et liée à leurs concentrations dans le milieu. On distingue alors une concentration critique de micelles (Critical Micelle Concentration - CMC) qui est la concentration des surfactants au-dessus de laquelle les micelles se forment spontanément. La valeur de la CMC dépend du surfactant : la longueur de sa queue hydrophobe et le type de sa tête hydrophile.

En outre, les surfactants peuvent être ioniques ou non. Ils peuvent aussi dans certains cas être associés par un co-surfactant pour former les micelles (surfactant ionique avec une courte queue, présence d'un solvant inapproprié, etc...).

D'autre part, la phase dispersée est constituée des gouttelettes monodispersées dans la gamme de taille de 5 à 100 nm. La taille des nano-gouttelettes peut être modifiée en faisant varier les paramètres concernés, tel que le type du surfactant et du cosurfactant, le type du solvant, la concentration des réactifs, la présence des additifs ioniques et le rapport molaire eau / surfactant.

Plusieurs paramètres jouent sur l'influence du type du surfactant et du cosurfactant sur la taille des micelles dont son ionisation, la longueur de sa queue ainsi que sa polarité, son interaction avec le solvant et avec les autres tensioactifs, etc... La relation entre ces paramètres et la taille finale des micelles est plus complexe que simplement relier la taille moyenne d'une façon directe avec un ou plusieurs facteurs, d'où la formation des micelles avec un intérêt souhaité exige l'emploi d'un système approprié.

A titre d'exemple, la taille est inversement proportionnelle à l'échange intermicellaire qui est influencé par la longueur de la chaîne des molécules de solvant. Avec l'augmentation de la longueur de la chaîne, les molécules du solvant deviennent de plus en plus enroulées et l'interaction entre les tensioactifs et les molécules de solvant diminue, et par conséquence, le taux d'échange intermicellaire augmente, ce qui conduit à une décroissance de la taille des micelles. Une haute concentration en tensioactifs favorise les échanges intermicellaires. De plus, la présence de sels dans le milieu affecte la forme des micelles.

ii. Sol-Gel en Microémulsion Inverse [269, 330, 355, 357, 360-362]

La première tentative d'étendre le processus de Sol-Gel des alcoxydes aux systèmes de microémulsion inverse a été rapportée par M. Yanagi en 1986 [363]. Quelques années plus tard, H. Yamauchi a publié les premiers travaux qui décrivent l'évolution de ce processus [364]. Durant les trois dernières décennies, beaucoup de travaux ont porté sur la nouvelle méthode de synthèse des NPSi [361, 365-374].

En effet, les approches de microémulsion E/H fournissent une monodispersité élevée des nanoparticules par rapport à la méthode de Stöber classique en permettant une synthèse contrôlée des nanoparticules à l'intérieur des micelles inverses obtenues.

Ces dernières, qui agissent comme des poches d'eau nanométriques dispersés dans le solvant organique, correspondent à des nano-réacteurs aqueux qui servent comme des sites de nucléation et de croissance de nanoparticules tout en empêchant l'agrégation des nanoparticules entre elles. L'hydrolyse et la polycondensation prennent place à l'intérieur de la micelle formée, ainsi que la croissance des nanoparticules. En outre, le contrôle de la taille des micelles sert par conséquence à contrôler la taille des NPSi.

I.6.5. Sol-Gel pour les matériaux optiques

Comme présenté précédemment, le contrôle chimique des réactions d'hydrolyse et de condensation dans le procédé Sol-Gel ainsi que celui du traitement post-réactionnel permet la synthèse des matériaux sur mesure. Cette propriété offre de nombreux avantages pour la synthèse de matériaux pour l'optique. Les éléments luminescents peuvent être facilement incorporés dans des gels d'oxydes métalliques afin de réaliser des dispositifs optiques [255].

De nombreux matériaux optiques peuvent être préparés par voie Sol-Gel. On cite à titre d'exemple les oxydes métalliques [375-378], les matériaux hybrides organique-inorganique [379-381], les oxydes métalliques dopés terres rares [382-384]. Plusieurs mises en forme de ces matériaux sont actuellement possibles telles que les couches minces et le revêtements [385-387], les monolithes et fibres [388-391], les nanoparticules [392-395], etc...

Cependant, les matériaux optiques les plus utilisés sont les matériaux à base de la silice, soit des oxydes mixtes ou matériaux hybrides [396, 397], soit dopés terres rares [398, 399], soit les deux en même temps [400-402].

Les nanoparticules de silice dopées terres rares représentent une partie importante de recherche depuis plusieurs années compte tenu de la possibilité de les incorporer facilement dans différentes matrices [403, 404]. Comme nous avons discuté dans le paragraphe 4, l'europium présente un grand intérêt dans le domaine de la photonique. Les recherches sur la fabrication de nanoparticules de silice dopée europium sont au cœur des recherches pour les matériaux optiques [405-408]. Au cours de cette thèse, nous nous sommes intéressés à étudier l'effet de taille des NPSi sur les propriétés optiques de l'europium.

Chapitre II

Synthèse des matériaux et méthodes de caractérisations

Chapitre II. Synthèse des matériaux et méthodes de caractérisations			
II.1.	Mass	sifs de silice dopée et co-dopée europium	93
II.2.	Nand	oparticules de silice dopée europium	95
11.2.	1.	Synthèse des NPSi par Sol-Gel classique : méthode de Stöber	96
II.2.	2.	Synthèse des NPSi par Sol-Gel en microémulsion inverse	96
1	. Proto	ocole de synthèse des NPSi 50 nm	97
2	. Proto	ocole de synthèse de NPSi 10 nm	98
II.3.	Syste	ème ternaire SiO ₂ - GeO ₂ - LaF ₃	99
II.4.	Métl	hodes de caractérisation	100
11.4.	1.	Microscopie Électronique en Transmission (MET)	100
11.4.2	2.	Microscopie électronique à balayage couplé à l'analyse dispersive en énergie (EDX-SEM)	101
11.4.3	3.	Spectrométrie à émission optique couplée à plasma inductif (ICP-OES)	103
11.4.	5.	Analyse de sorption d'azote	104
11.4.0	6.	Diffraction des Rayons-X (DRX)	105
11.4.	7.	Spectroscopie d'absorption Infra Rouge (IR)	107
11.4.3	8.	Spectroscopie Raman	108
11.4.9	9.	Spectroscopie de Photoluminescence	109
11.4.3	10.	Analyse Thermogravimétrique (ATG)	110

Au cours de cette thèse, plusieurs méthodes et techniques ont été utilisées pour préparer et caractériser les différents matériaux étudiés.

La première partie de ce chapitre est consacrée à la description des protocoles de synthèse. En seconde partie, les techniques de caractérisation chimiques, structurale et optiques seront exposées. Pour chacune, nous décrirons les concepts théoriques qui sous-tendent leurs principes et nous présenterons les appareils utilisés durant la thèse. Les résultats obtenus seront présentés et discutés dans les chapitres suivants.

II.1. Massifs de silice dopée et co-dopée europium

Au cours de ce travail de thèse, des verres de silice dopée et co-dopée europium de différentes dimensions ont été préparés. Dans la suite du manuscrit, nous appellerons « massifs » tous les verres qui n'ont pas une dimension nanométrique. Ces massifs sont typiquement des poudres de taille micrométrique et non des échantillons de taille millimétrique ou centimétrique. Ils ont été élaborés afin d'être comparés aux nanoparticules.

Pour synthétiser ces massifs, nous avons appliqué le procédé Sol-Gel en milieu acide. Nous avons choisi d'utiliser deux précurseurs d'europium différents pour étudier l'effet de la modification de la source d'europium sur les propriétés de photoluminescence des matériaux :

- Chlorure d'europium (III) hexahydraté « $EuCl_3$. $6H_2O$ » (366,41 g.mol⁻¹).
- Nitrate d'europium (III) hexahydraté « $Eu(NO_3)_3$. $6H_2O$ » (446,06 g.mol⁻¹).

Les massifs de silice ont été dopés avec trois pourcentages molaires d'Eu : 0,2, 0,5 et 1 %.

Nous avons aussi étudié l'effet de l'addition d'un modificateur du réseau vitreux sur les différentes propriétés des massifs dopés en ajoutant 10 % molaire de :

• Nitrate de magnésium (II) hexahydraté « $Mg(NO_3)_2$. $6H_2O$ » (256,41 g.mol⁻¹).

Les trois sels ont été achetés chez Sigma-Aldrich. Le tableau II.1 présente les compositions et les nomenclatures des différents massifs préparés.

Échantillon	EuCl₃.6H₂0 (% molaire)	<i>Eu</i> (<i>NO</i> ₃) ₃ . <i>6H</i> ₂ <i>0</i> (% molaire)	$\begin{array}{c} Mg(NO_3)_2. 6H_2O\\ (\% \text{molaire}) \end{array}$
$SiEu^{0.2}_{Cl}$	0,2	-	-
$SiEu^{0.5}_{Cl}$	0,5	-	-
$SiEu_{Cl}^1$	1	-	-
$SiEu_N^{0.2}$	-	0,2	-
$SiEu_N^{0.5}$	-	0,5	-
$SiEu_N^1$	-	1	-
$SiMg_N^{10}Eu_N^{0.2}$	-	0,2	10
$SiMg_N^{10}Eu_N^{0.5}$	-	0,5	10
$SiMg_N^{10}Eu_N^1$	-	1	10

Tableau II.1. Compositions et nomenclatures des massifs de silice dopée et co-dopée europium

La nomenclature principale est $SiMg_z^x Eu_z^y$, tel que "x" et "y" sont les pourcentages molaires de Mg et Eu respectivement, tandis que "z" correspond à la source du sel d'europium (N pour nitrate et Cl pour chlorure).

Le protocole de la préparation des massifs est le suivant :

- Les quantités appropriées de sels d'europium et de magnésium sont dissous dans 5 ml d'eau acide (pH = 1,5).
- 2. Après la dissolution totale, 5 ml d'éthanol sont ajoutés.
- Addition lente de 24 mmol (3,65 g) de tétraméthylorthosilicate, TMOS, « Si(OCH₃)₄ » (152,22 g.mol⁻¹).
- 4. Agitation pendant 10 15 min.
- 5. Addition de 4 5 gouttelettes d'acide chlorhydrique « *HCl* » 37%.
- 6. Agitation pendant 6 heures.
- 7. Le mélange a été laissé plusieurs jours sous air à température ambiante jusqu'à l'obtention des morceaux de « verre » sec.
- 8. Les morceaux de verre obtenus sont broyés en fine poudre blanche.
- 9. Séchage à 80°C pendant 18 heures.

Les différentes masses ajoutées de chaque sel sont présentées dans le tableau II.2.

Échantillon	EuCl₃.6H₂0 (mg)	<i>Eu</i> (<i>NO</i> ₃) ₃ . <i>6H</i> ₂ <i>O</i> (mg)	Mg(NO ₃) ₂ .6H ₂ O (mg)
$SiEu^{0.2}_{Cl}$	17,62	-	-
$SiEu^{0.5}_{Cl}$	44,19	-	-
$SiEu_{Cl}^1$	88,82	-	-
$SiEu_N^{0.2}$	-	21,45	-
$SiEu_N^{0.5}$	-	53,79	-
$SiEu_N^1$	-	108,13	-
$SiMg_N^{10}Eu_N^{0.2}$	-	23,84	685,28
$SiMg_N^{10}Eu_N^{0.5}$	-	59,81	687,58
$SiMg_N^{10}Eu_N^1$	-	120,29	691,44

Tableau II.2. Masse ajoutée de chaque sel pendant la synthèse des massifs de silice dopée et co-dopée europium

Tous les matériaux obtenus ont été divisés en deux moitiés dont une a été traitée thermiquement pendant 5 heures à 900°C avec une vitesse d'échauffement de 10°C/min afin d'étudier l'effet de la température sur les différentes propriétés des matériaux.

Le protocole global de la préparation des massifs peut être résumé par la figure II.1.



Figure II.1. Protocole global de la préparation des massifs de silice dopée et co-dopée europium

II.2. Nanoparticules de silice dopée europium

Dans le paragraphe I.6, nous avons décrit les inconvénients de la présence des grosses particules (> 100 nm) dans la fibre optique, vis-à-vis des pertes optiques (diffusion de la lumière). Nous avons alors focalisé notre travail sur la synthèse de nanoparticules. Les nanoparticules de silice (NPSi) dopée europium ont aussi été synthétisées par voie Sol-Gel, en milieu basique contrairement au massifs.

L'objectif étant d'étudier l'effet de la taille des nanoparticules de silice sur la photoluminescence de l'europium, nous avons synthétisé trois gammes de taille de nanoparticules :

- Très petite autour de 10 nm.
- Moyenne autour de 50 nm.
- Grosse autour de 100 nm.

Le sel d'europium choisi est le chlorure d'europium (III) hexahydraté « $EuCl_3$. $6H_2O$ ». Afin d'étudier l'effet de la quantité d'europium sur la luminescence des nanoparticules, nous avons choisi trois pourcentages molaires d'europium à appliquer pour chaque taille de nanoparticules.

- 0,2 %
- 0,5 %
- 1%

Les compositions des différentes nanoparticules dopées europium ainsi que leurs nomenclatures sont présentées dans le tableau II.3.

La nomenclature principale est $NPSi(X)Eu_{Cl}^{\gamma}$, tel que "X" est la taille des nanoparticules de silice tandis que "y" est le pourcentage molaire de l'Eu.

Deux méthodes de procédé Sol-Gel ont été appliquées pour l'élaboration de ces nanoparticules. La méthode de Stöber est utilisée pour synthétiser les grosses NPSi (\approx 100 nm), tandis que pour préparer les petites nanoparticules, nous avons utilisé également la voie Sol-Gel mais en microémulsion inverse.

Échantillon	Taille (nm)	Taux de $EuCl_3.6H_2O$ (% molaire)	Masse de <i>EuCl</i> ₃ . 6H ₂ O ajoutée (mg)
$NPSi(10)Eu_{Cl}^{0.2}$		0,2	20,56
$NPSi(10)Eu_{Cl}^{0.5}$	10	0,5	51,55
$NPSi(10)Eu_{Cl}^1$		1	103,6
$NPSi(50)Eu_{Cl}^{0.2}$		0,2	15,94
$NPSi(50)Eu_{Cl}^{0.5}$ 50		0,5	39,98
$NPSi(50)Eu_{Cl}^1$		1	80,38
$NPSi(100)Eu_{Cl}^{0.2}$		0,2	16,48
$NPSi(100)Eu_{Cl}^{0.5}$ 100		0,5	41,09
$NPSi(100)Eu_{Cl}^1$		1	83,27

Tableau II.3. Compositions et nomenclatures des nanoparticules de silice dopée europium

Pareillement aux massifs et pour les mêmes raisons, toutes les nanoparticules synthétisées ont été divisées en deux lots dont un a été traité thermiquement pendant 5 heures à 900°C avec une vitesse de chauffage de 10°C/min.

II.2.1. Synthèse des NPSi par Sol-Gel classique : méthode de Stöber

La simplicité, la rapidité et l'homogénéité en taille des nanoparticules obtenues par la méthode de Stöber l'ont rendue la plus utilisée dans la fabrication des nanoparticules de silice [266, 336, 345].

Nous l'avons appliqué pour l'élaboration des NPSi de taille autour de 100 nm selon le protocole suivant :

- 1. Dissolution de la quantité appropriée du sel d'europium dans 36 ml d'eau ultra pure.
- 2. Ajout de 100 ml de méthanol « MeOH ».
- 3. Addition de 13,9 ml d'ammoniac 27 % « NH_4OH ».
- 4. Agitation pendant 5 10 min.
- 5. Addition lente de 28 mmol (5,84 g) de tétraéthylorthosilicate, TEOS, « $Si(OCH_2CH_3)_4$ » (208,33 g.mol⁻¹).
- 6. Agitation pendant 1 heure.
- 7. Centrifugation pendant 30 min à une vitesse de 20000 tours/min.
- 8. 4 lavages successifs : deux fois par un mélange d'eau et éthanol (rapport 1/2) et deux fois par l'éthanol pur.
- 9. Séchage à 80°C pendant 24 h.

II.2.2. Synthèse des NPSi par Sol-Gel en microémulsion inverse

La méthode de Stöber est limitée à cause de la taille des NPSi obtenues. Il était nécessaire de chercher une autre méthode pour élaborer les moyennes et les petites NPSi. Notre choix s'est porté sur le procédé Sol-Gel en microémulsion inverse.

La taille des NPSi est liée à celle des micelles inverses dans le milieu selon plusieurs facteurs (cf. paragraphe I.6.3). Par conséquent, un protocole spécifique pour l'obtention de chaque taille a été appliqué. Cependant, même si les deux protocoles sont différents, les réactifs sont les mêmes :

1. Le Triton X-100 « $C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_{9-10}$ » est le surfactant diblock choisi pour créer le nano réacteur aqueux dans huile. Il possède une chaîne lipophile relativement courte (Figure II.2).



Figure II.2. Structure chimique du Triton X-100

- 2. Hexan-1-ol « $CH_3(CH_2)_5OH$ » joue le rôle du co-surfactant. Il sert à inverser l'émulsion et orienter le milieu hydrophile vers l'intérieur de la micelle.
- 3. Cyclohexane « C_6H_{12} » correspond à la phase huileuse «lipophile» du milieu réactionnel.
- 4. Le TMOS est utilisé comme précurseur des NPSi parce qu'il s'hydrolyse plus rapidement que le TEOS, ce qui est souvent exigé pour la synthèse des petites nanoparticules.

1. Protocole de synthèse des NPSi 50 nm

Ce protocole est basé sur les travaux du W. Yang *et al.* [372]. Les micelles sont préparées premièrement en mélangeant à température ambiante :

- 1. Triton X-100 : 42,4 ml.
- 2. Hexan-1-ol : 43,2 ml.
- 3. Cyclohexane : 100 ml.
- 4. H_2O ultra-pure : 4,5 ml.

Le mélange est laissé sous agitation pendant 15 min pour que les micelles inverses se forment. Une solution transparente est finalement obtenue.

- 5. Dissolution de la quantité appropriée du sel d'europium dans 4,5 ml d'eau ultra pure.
- 6. Addition de la solution d'europium au mélange initial.
- 7. Agitation pendant 5 10 min.
- 8. 21,72 mmol (3,31 g) du TMOS sont ajoutés goutte à goutte sur la microémulsion inverse.
- 9. Le mélange est agité vigoureusement pendant 15 min afin d'assurer un bon contact entre le TMOS et la phase aqueuse dans le cœur de gouttelettes micellaires inverses.
- 10. Addition de 3,2 ml du « NH_4OH » 27%.
- 11. Maintien de réaction pendant 24 heures.

Les NPSi sont formées à l'intérieur de la micelle, et leur croissance est arrêtée lorsqu'elles atteignent le volume de la micelle. La solution devient translucide pendant l'agitation (Figure II.3).



Figure II.3. Solution translucide de la préparation des NPSi par Sol-Gel en microémulsion inverse

- 12. Centrifugation pendant 30 min à une vitesse de 20000 tours/min.
- 13. 2 lavages successifs : une fois par un mélange d'eau et éthanol (rapport 1/2) et une fois par l'éthanol pur.
- 14. Deuxième centrifugation pendant 30 min à une vitesse de 20000 tours/min.
- 15. 2 lavages par l'éthanol pur.
- 16. Séchage à 80°C pendant 24 h.

2. Protocole de synthèse de NPSi 10 nm

Un autre protocole a été utilisé pour synthétiser les très petites NPSi en se basant sur les travaux de N. Touisni *et al.* [374].

- 1. Dissolution de la quantité appropriée du sel d'europium dans 2,7 ml d'eau ultra pure.
- 2. Addition de 0,9 ml « NH_4OH » 27%.
- 3. Ajout de 46,5 ml de cyclohexane.
- 4. Addition goutte à goutte de 22,5 mmol du TMOS.
- 5. Agitation pendant 5 10 min.

Puis ajout au mélange de :

- 6. 50,45 ml de Triton X-100.
- 7. 18,8 ml d'Hexan-1-ol.
- 8. 12 ml d'eau ultra pure.
- 9. Maintien de la réaction pendant 24 heures.

Les micelles sont formées autour des nanoparticules pour empêcher leur croissance vers des tailles non visées.

- 10. Centrifugation pendant 30 min à une vitesse de 20000 tours/min.
- 11. 2 lavages : une fois par un mélange d'eau et éthanol (rapport 1/2) et une fois par l'éthanol pur.
- 12. Deuxième centrifugation pendant 30 min à une vitesse de 20000 tours/min.
- 13. 2 lavage par l'éthanol pur.
- 14. Séchage à 80°C pendant 24 h.
- 15. Des poudres blanches fines sont obtenues et collectées (Figure II.4).



Figure II.4. Produit final sous forme de poudre blanche

II.3. Système ternaire SiO₂ - GeO₂ - LaF₃

Dans le même contexte d'étude de l'effet de l'étirage, les chercheurs de l'INPHYNI ont utilisé des nanoparticules de LaF_3 dopées thulium lors du dopage en solution de la couche poreuse de la préforme (procédé MCVD). Après l'étirage de la préforme qui se fait à très haute température (environ 2200°C), ils ont observé la présence de nanoparticules dans le cœur de la fibre optique (Figure II.5) mais aussi une évaporation du fluor a été remarquée par XPS où il y avait une absence du signal à 685,30 eV correspondant à l'énergie du photoélectron du F1s.



Figure II.5. Image MEB du cœur de la fibre optique

Afin d'étudier ce mécanisme d'évaporation, et sachant que les fibres optiques fabriquées à l'INPHYNI contiennent du dioxyde de germanium « GeO_2 » dans le cœur, nous avons étudié les réactions possibles entre les trois composés : SiO_2 , GeO_2 et LaF_3 .

Deux réactions sont possibles entre chaque oxyde et le LaF_3 :

$$3,5 MO_2 + 2 LaF_3 \rightarrow 1,5 MF_4 \uparrow + La_2M_2O_7$$
$$1,5 MO_2 + 2 LaF_3 \rightarrow 1,5 MF_4 \uparrow + La_2O_3$$
$$M = Si ou Ge$$

Comme les éléments sont présents dans le même milieu, une compétition entre les deux oxydes pour réagir avec LaF_3 peut prendre place.

L'étude consiste à mélanger physiquement et séparément chaque oxyde avec le LaF_3 ainsi que mélanger les trois composés ensemble, selon les quantités stœchiométriques présentes dans les deux équations au-dessus.

Décation	Masse (mg)			
Reaction	<i>SiO</i> ₂ (60 g.mol ⁻¹)	<i>GeO</i> 2 (104,5 g.mol ⁻¹)	<i>LaF</i> ₃ (196 g.mol ⁻¹)	
$3,5 SiO_2 + 2 LaF_3$	840		1568	
$3,5 GeO_2 + 2 LaF_3$		1463	1568	
$3,5 SiO_2 + 3,5 GeO_2 + 2 LaF_3$	840	1463	1568	
$1,5 SiO_2 + 2 LaF_3$	360		1568	
$1,5 GeO_2 + 2 LaF_3$		627	1568	
$1,5 SiO_2 + 1,5 GeO_2 + 2 LaF_3$	360	627	1568	

Les trois composés ont été achetés chez Sigma-Aldrich. Les quantités mélangées des composés selon les réactions de départ sont indiquées dans le tableau II.4 :

Le mélange des poudres a été fait en les broyant ensemble en présence d'éthanol pendant 15 min afin d'assurer l'homogénéisation et la répartition des grains, ce qui permet une granulométrie submicrométrique (inférieure à 0,5 µm). La présence d'un liquide permet généralement de diminuer les contraintes importantes appliquées sur les grains, qui peuvent provoquer des changements de phases, de redox et de stœchiométrie [13].

Après broyage, les mélanges ont été calcinés en augmentant la température à une vitesse de 5°C/min jusqu'au maximum possible avec le four à notre disposition, 1500°C. On applique ensuite un palier de 5 heures à cette température, suivi d'un retour lent à la température ambiante. Enfin, les poudres sont sorties et mises directement dans un dessiccateur afin d'éviter toute contamination de l'environnement, en particulier l'hydratation.

II.4. Méthodes de caractérisation

Plusieurs méthodes de caractérisation ont été utilisées pendant cette thèse afin d'analyser les matériaux synthétisés. Des techniques de caractérisation aussi bien structurelles et chimiques que spectroscopiques seront décrites dans ce paragraphe. Une brève description du principe de chaque technique est donnée, ainsi que la méthode de préparation des échantillons et les paramètres d'acquisition utilisés au cours des expérimentations. Les résultats obtenus par ces appareils seront présentés et discutés dans les chapitres qui suivent.

II.4.1. Microscopie Électronique en Transmission (MET) [409-411]

La MET est une des techniques principales utilisées au cours de cette thèse. Elle est généralement employée pour étudier la morphologie des matériaux. Elle donne une visualisation directe de l'échantillon avec une résolution de quelques Angströms et la possibilité d'enregistrement

Tableau II.4. Les masses des composés mélangés selon les réactions de départ

des clichés. Ceci permet de visualiser la morphologie adoptée par les grains étudiés, leur taille et forme ainsi que leur distribution.

La MET est basée sur la diffusion élastique des électrons dans la matière. La figure II.6-a montre le schéma typique de cet appareil. Un faisceau d'électrons, obtenu par un canon d'électrons qui correspond au chauffage d'un filament de tungstène ou à partir d'un cristal d'hexaborure de lanthane, accéléré par une forte tension et condensé par une lentille magnétique, traverse l'échantillon et permet de former une image de l'objet avec les électrons qui ont interagi avec la matière traversée, qui, suivant son épaisseur, sa densité ou sa nature chimique, absorbe plus ou moins les électrons. Ces derniers sont récupérés par un jeu de lentilles qui projette l'image de l'échantillon sur un écran fluorescent qui transforme l'image électronique en image optique.



Figure II.6. (a) Schéma du principe du MET (b) appareil JEOL 1200 EXII (c) grille en cuivre contenant les NPSi

L'appareil utilisé dans cette thèse est de marque JEOL modèle 1200 EXII (Figure II.6-b) fonctionnant à une tension d'accélération de 100 kV. Les images ont été capturées avec une caméra de marque EMSIS Olympus modèle Quemesa et possède un capteur CCD de 11 Mpixels. La résolution point à point de ce MET est de 0,4 nm et sa résolution sur réseaux est de 0,2 nm.

Nous avons utilisé la MET pour vérifier les tailles des NPSi ainsi que pour visualiser la morphologie des massifs de silice. Les poudres sont dispersées dans l'éthanol (2,5 mg/ml), mises dans un bain à ultra-son pendant 10 - 15 min, puis déposées sur une grille en cuivre (Figure II.6-c). La grille est laissée exposée jusqu'à l'évaporation du solvant, puis transférée grâce à porte échantillon dans l'appareil.

II.4.2. Microscopie électronique à balayage couplé à l'analyse dispersive en énergie (EDX-SEM) [411, 412]

L'acronyme EDX-SEM vient du nom anglais "Energy Dispersive X-ray Spectroscopy coupled Scanning Electron Microscope". Ce couplage permet d'obtenir des informations sur la topographie de l'échantillon ainsi que sur sa composition chimique.

Lorsqu'un faisceau d'électron, appelé rayonnement primaire, est envoyé sur la cible, des interactions électrons-matière se créent et différents rayonnements sont ensuite émis par les atomes : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons Auger ou rayons X (Figure II.7).

- Les électrons secondaires : créés par le passage d'un électron incident près d'un atome. L'électron incident peut transmettre (diffusion inélastique) une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction provoquant ainsi une ionisation par éjection de ce dernier électron. On appelle électron secondaire cet électron éjecté, qui possède généralement une faible énergie. Ces électrons proviennent essentiellement de la surface et sont très sensibles à la topographe de l'échantillon.
- 2. Les électrons rétrodiffusés : résultent des collisions élastiques entre un électron incident et un atome de l'échantillon. Ils sont alors dispersés dans toutes les directions avec une faible perte d'énergie. Les électrons rétrodiffusés ont une énergie relativement élevée, beaucoup plus importante que celle des électrons secondaires. Ces électrons donnent des informations sur les différences de composition chimique du matériau.
- 3. Les photons X (ou rayons X) : émis lorsqu'un atome ionisé sous l'impact du faisceau d'électrons, revient à son état fondamental. Quand un électron d'une couche interne d'un atome est éjecté, un électron d'une couche plus externe comble la lacune : c'est la différence d'énergie entre ces deux couches qui provoque l'émission d'un photon X. Ces photons X sont à la base de la détermination de la composition chimique du matériau car chaque atome possède un spectre propre de rayonnement X.
- 4. Les électrons Auger : Un atome ionisé par un faisceau d'électrons peut également revenir à son état fondamental grâce à l'émission d'électrons Auger. Lors de la désexcitation, un électron d'une couche supérieure vient combler la lacune créée par l'électron initialement éjecté. Durant cette transition, l'électron périphérique perd une certaine quantité d'énergie qui peut être émise sous forme de photon X ou peut alors être transmise à un électron d'une orbite plus externe et donc moins énergétique.



Figure II.7. Rayonnements émis par les atomes sous un faisceau d'électrons

La microscopie électronique à balayage est une technique capable de produire des images à haute résolution de la surface d'un échantillon, par la collecte des électrons secondaires (contraste topographique) ou rétrodiffusés (contraste chimique), émis par la surface du matériau.

Le couplage avec l'analyse dispersive en énergie (appelé encore microanalyse), permet l'analyse des rayons X émis lors de la désexcitation des atomes irradiés par le faisceau sonde. Elle conduit à obtenir des informations semi-quantitatives sur la composition chimique ainsi que déterminer la distribution des éléments dans l'échantillon analysé. Dans l'étude des réactions dans le système ternaire $SiO_2 - GeO_2 - LaF_3$, nous avons utilisé l'EDX-SEM pour comparer la surface et la composition chimique avant et après traitement thermique de différents échantillons étudiés.

L'EDS utilisé durant l'étude est un X-max 50 mm² de marque OXFORD INSTRUMENT. Les mesures ont été prises à une tension d'accélération de 15 KeV avec une distance de travail (WD) de 10 mm.

II.4.3. Spectrométrie à émission optique couplée à plasma inductif (ICP-OES) [411, 413]

L'ICP-OES (Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry) est une technique analytique utilisée pour les déterminations élémentaires. Elle est basée sur le couplage d'une torche à plasma générant des ions excités thermiquement et d'un spectromètre à émission optique qui sépare, identifie et quantifie ces ions en fonction de la longueur d'onde de la lumière émise après excitation. L'atout de cette technique est sa capacité à détecter la majorité des éléments du tableau périodique et même en très faibles quantités (jusqu'à 10¹⁴ atomes/cm³ ou 10 ppb).

L'échantillon est premièrement mis en solution. Un passeur automatique d'échantillons couplé à une pompe péristaltique introduit la solution dans une chambre de vaporisation où le nébuliseur la transforme en un aérosol liquide composé de microgouttelettes de quelques μ m³ à l'aide d'argon gazeux. L'aérosol ainsi formé est envoyé dans une torche à plasma d'argon à très haute température (entre 6000 et 10000°C), suffisante pour vaporiser, dissocier, atomiser et ioniser complètement les éléments.

Cette haute température sert aussi à exciter les ions dans le plasma à un niveau énergétique supérieur. Le retour à l'état stable est accompagné de l'émission d'une série d'ondes électromagnétiques dans la gamme du spectre visible/UV caractéristique de chaque élément. Les longueurs d'onde sont alors séparées, identifiées et leurs intensités mesurées par un spectromètre à émission optique. L'intensité de la radiation est proportionnelle à la concentration de l'élément qui est déterminée par confrontation à une calibration externe.

Pendant nos études, nous avons utilisé l'ICP-OES afin de vérifier si les quantités expérimentales de l'europium dans les nanoparticules et les massifs de silice sont équivalentes aux quantités théoriques.



Figure II.8. Appareil Perkin-Elmer Optima 7000 DV

Nos analyses ont été effectuées par un Perkin-Elmer Optima 7000 DV (Figure II.8). La minéralisation des échantillons a été réalisée par voie humide acide dans des béchers en polytétrafluoroéthylène (PTFE) à une température entre 250 et 280°C.

II.4.5. Analyse de sorption d'azote [414, 415]

La sorption décrit le phénomène d'interaction entre la surface d'un solide et un gaz ou liquide. Ces derniers peuvent se fixer sur la surface du solide par un processus appelé l'adsorption (différent de l'absorption où un fluide ou le composant d'une solution solide est absorbé ou pénétré dans le volume du solide). Inversement, les molécules adsorbées se détachent de la surface selon un autre processus appelé désorption.

Concernant l'adsorption, il faut distinguer l'adsorption physique (physisorption) où l'attraction entre le solide et la molécule adsorbée est due aux forces intermoléculaires, et l'adsorption chimique (chimisorption) où se forme une liaison chimique.

L'adsorption physique est souvent étudiée pour déterminer la quantité de gaz adsorbé (adsorbat) à la surface d'un solide (adsorbant) dans le but de caractériser la porosité (la présence de cavités dans leur structure) de n'importe quelle matière en plus de sa surface spécifique (la surface interne accessible par masse de solide), de la distribution de la taille et du volume des pores.

La principale approche expérimentale des propriétés d'adsorption des matériaux poreux est la mesure à température constante du volume de gaz adsorbé sur le matériau en fonction de la pression relative, et est donc appelée isotherme d'adsorption et de désorption. L'analyse de sorption d'azote est probablement la technique de caractérisation des matériaux poreux par adsorption de gaz la plus courante et la plus décisive.

Les interactions créées et les types de porosité des matériaux sont caractérisés selon le type de l'isotherme obtenu. Les isothermes d'adsorption ont été classés à l'origine en cinq types principaux après développement des équations d'adsorption par S. Brunauer *et al* [416-418], et surtout par Brunauer, Emmett et Teller (BET), un sixième a été ajouté par l'IUPAC [419] après une quarantaine d'années (Figure II.9), en distinguant 3 classes de matériaux poreux :

- Microporeux, dont la taille des pores est inférieure à 2 nm.
- Mésoporeux, dont la taille des pores est comprise entre 2 et 50 nm.
- Macroporeux, dont la taille des pores est comprise entre 50 et 1000 nm.

Le terme de "nanoporeux" regroupe les deux premières catégories.

- 1. Type I: un matériau contenant uniquement des micropores ou pour lequel seuls les micropores se remplissent lors de l'adsorption.
- 2. Type II : un milieu non poreux ou macroporeux. Une couche adsorbée se forme et s'épaissit progressivement.
- 3. Type III : un système proche de celui de type II, mais pour lequel les interactions entre le matériau poreux et l'adsorbat sont faibles.
- Type IV : un matériau mésoporeux pour lequel une première couche d'adsorbat se forme sur la surface interne du matériau, puis l'adsorbat condense à l'intérieur des pores. Contrairement au cas d'une isotherme de type II (pour lequel le phénomène est très similaire)

on observe un palier de saturation. De plus, le phénomène de condensation n'est en général pas réversible.

- 5. Type V est très similaire à l'isotherme de type IV, mis à part que les interactions entre l'adsorbat et le matériau poreux sont faibles. La monocouche qui se forme n'est pas complète lorsque la condensation a lieu à l'intérieur des pores.
- 6. Type VI caractérise un système dans lequel les couches adsorbées se forment les unes après les autres.



Figure II.9. Différents types d'isothermes tels que définis par l'IUPAC [419]

Ces isothermes décrivent très bien la plupart des isothermes d'adsorption dans les matériaux poreux rigides. La flexibilité des structures peut conduire à des types d'isothermes inédites, qui peuvent souvent être vues comme une combinaison des différentes isothermes d'adsorption.

D'autre part, les équations BET sont les plus utilisées pour déterminer la surface spécifique qui est un paramètre essentiel dans la caractérisation de la porosité des matériaux. Ainsi, les isothermes donnent une idée satisfaisante sur le volume, la taille et la distribution des pores.

Aujourd'hui, les appareils modernes indiquent automatiquement toutes les données présentées au-dessus. Nous avons utilisé l'appareil Micromeritics Tristar 3000 qui fait les analyses par sorption d'azote à -196°C. Les échantillons sont dégazés sous vide à 150°C pendant 12 heures. La surface spécifique BET est déterminée à une pression relative P/P₀ entre 0,01 et 0,3 en utilisant 74 points. Le volume total des pores est mesuré à P/P₀ > 0,985.

L'intérêt de l'analyse de sorption d'azote pour nos travaux est d'étudier l'évolution des surfaces spécifiques des nanoparticules et des massifs de silice par traitement thermique.

II.4.6. Diffraction des Rayons-X (DRX) [411, 420, 421]

Cette méthode non destructive basée sur l'interaction des rayons X avec la matière permet d'accéder à des informations sur l'arrangement atomique des matériaux étudiés. Elle permet de suivre l'évolution de leurs phases selon certaines conditions expérimentales telles que la température de recuit, la pression, la composition etc. L'échantillon étudié par la DRX peut-être sous forme d'un massif, d'une couche ou de poudre.

L'identification des phases entre cristalline et amorphe, ainsi que l'évaluation des paramètres de maille, voire la détermination de la structure, sont autant d'informations accessibles par cette méthode. Cette identification est rendue possible grâce aux périodicités de l'arrangement atomique (structure) au sein du matériau qui est unique d'une phase à l'autre. Ces périodicités sont dues à un empilement de plans identiques dans un cristal et sont décrites par des longueurs correspondant aux distances entre les plans d'empilement, appelés plans réticulaires. Les distances entre les plans réticulaires sont nommées distances inter-réticulaires et sont notée d_{hkl} , où les indices de Miller hkl désignent la direction considérée dans le matériau.

Un plan hkl d'un matériau peut diffracter des rayons X en formant des interférences entre les rayons diffusés suivant des angles de déviation spécifiques (Figure II.10). Ces angles de déviation sont caractéristiques de l'organisation des atomes dans la maille cristalline.



Figure II.10. Principe de la Diffraction des Rayons-X

Cette diffraction se fait en respectant la loi de Bragg suivante :

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

$$avec: d_{hkl} = \frac{\alpha_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

- d_{hkl} : distance inter-réticulaire entre deux plans successifs d'une famille de plans hkl.
- α_0 : paramètre de maille du cristal.
- 2θ : angle de diffraction ou angle de Bragg.
- *n* : ordre de plan de réflexion (nombre entier).
- λ : longueur d'onde du rayonnement utilisé.

Le balayage de l'échantillon dans une plage d'angle permet d'identifier plusieurs d_{hkl} et d'obtenir un diffractogramme qui est utilisé pour identifier les différentes phases selon les positions et les intensités des raies en se référant à une base de données de DRX connue.

Dans cette thèse, la DRX est utilisée pour vérifier la phase amorphe dans les massifs et les nanoparticules synthétisés par voie Sol-Gel. Ainsi, les phases cristallines des matériaux obtenus en étudiant le système ternaire $SiO_2 - GeO_2 - LaF_3$ ont été identifiées par DRX. Les échantillons sont déposés sur un porte-échantillon spécifique avec une surface suffisamment plane afin d'assurer la meilleure diffraction possible (Figure II.11).



Figure II.11. Échantillon déposé dans son porte-échantillon pour effectuer une mesure par DRX

Quant à l'équipement, nous avons utilisé un diffractomètre Philips X'Pert pro MPD θ - θ équipé d'un détecteur X'Celerator avec radiation Cu K α (λ = 1,5418 Å) et un filtre en nickel pour éliminer les radiations Cu K β . Les diffractogrammes obtenus sont traités avec le logiciel X'Pert Highscore (PANalytical) pour l'identification des phases.

II.4.7. Spectroscopie d'absorption Infra Rouge (IR) [422, 423]

C'est l'un des outils spectroscopiques le plus utilisé pour la caractérisation des liaisons moléculaires car la plupart des fréquences de vibrations moléculaires correspondent au domaine infrarouge du rayonnement électromagnétique situé entre 4000 cm⁻¹ et 400 cm⁻¹.

Lorsque l'énergie apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule ou de la liaison, cette dernière absorbe le rayonnement et on enregistre une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. On observe alors un pic d'absorption à la longueur d'onde correspondante à l'énergie de liaison. En effet, la position du pic d'absorption, son intensité et sa largeur à mi-hauteur sont les facteurs permettant de déterminer les modes de vibrations mis en jeu dans le matériau.

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 permet de remonter aux groupements structuraux existants dans la matrice vitreuse et d'obtenir des informations précises sur l'organisation structurale du matériau. Cependant, il est important de préciser que c'est une méthode non quantitative.



Figure II.12. Spectromètre Perkin Elmer Spectrum Two™

Un spectromètre Perkin Elmer Spectrum Two[™] en mode de réflectance totale atténuée (Attenuated Total Reflectance - ATR) a été utilisé (Figure II.12). L'avantage de cet appareil est l'absence
de l'exigence des autres appareils correspondant à la préparation des pastilles de l'échantillon en le mélangeant avec le KBr; il suffit de mettre les poudres directement sur une lentille qui joue le rôle d'émetteur des rayonnements IR et du détecteur de la réponse en même temps. Les spectres sont obtenus par l'accumulation de 10 balayages entre 4000-400 cm⁻¹ avec une résolution de 2 cm⁻¹.

Nous avons appliqué la spectroscopie d'absorption IR sur les nanoparticules et les massifs de silice dopée europium dans le but de vérifier les modes vibrationnels présents dans les matériaux, en particulier ceux de l'oxygène. En outre, l'évolution structurale en fonction du traitement thermique est également étudiée.

II.4.8. Spectroscopie Raman [411, 423, 424]

C'est un outil d'analyse physico-chimique de milieux très divers (solides ou liquides, organiques ou minéraux, semi-conducteurs ou isolants, cristaux ou verres, polymères, etc.) qui nous renseigne sur la structure : liaisons chimiques, arrangement cristallin, symétrie, phase...

L'effet Raman provient de la diffusion inélastique d'un faisceau lumineux par un matériau. La différence d'énergie entre le photon incident et le photon diffusé est exactement égale à l'énergie de vibration (ou de rotation) de la molécule diffusante. Cet échange d'énergie permet sous certaines conditions d'accéder aux différents états d'énergie vibrationnelle (ou rotationnelle) d'une molécule ou d'un réseau cristallin : l'enregistrement de l'intensité de cette lumière diffusée en fonction de la différence d'énergie constitue le spectre Raman. Cet écart ou décalage Raman (Raman shift) s'exprime, non pas en énergie, mais en nombre d'onde (en cm⁻¹).

Lorsqu'un atome, à l'état fondamental, absorbe un photon, il entre dans un état excité avec une énergie virtuelle. C'est un état instable et l'atome finit par retourner à son état initial. La Figure II.13 présente différents cas de désexcitation possibles. Dans la plupart des cas, l'atome retourne au même état vibrationnel et on parle dans ce cas de diffusion Rayleigh où l'énergie des photons émise est égale à celle absorbée. Cependant, il est possible que d'autres transitions se produisent. Lorsque la longueur d'onde de la lumière diffusée par le milieu est décalée vers les grandes valeurs, on parle de diffusion Stokes. Lorsqu'elle est décalée symétriquement vers les courtes longueurs d'ondes, on parle de diffusion anti-Stokes. Ce décalage en longueur d'onde ne dépend pas de la longueur d'onde d'excitation, mais uniquement du milieu analysé. Le spectre Raman fournit alors une empreinte caractéristique du milieu.



Figure II.13. Transitions énergétiques lors des processus de diffusion Rayleigh et Raman

Un spectromètre Raman est composé d'un laser focalisant un faisceau monochromatique sur le milieu à analyser par un microscope. La lumière rétro-diffusée est filtrée de façon à éliminer le signal élastique (diffusion Rayleigh) et le signal inélastique est récupéré et analysée par un détecteur.

Au cours de cette thèse, la spectroscopie Raman a servi dans la compréhension de l'évolution structurale des matériaux traités thermiquement dans l'étude des réactions dans le système ternaire $SiO_2 - GeO_2 - LaF_3$. Les mesures ont été réalisées en collaboration avec Daniel R. NEUVILLE au sein de l'Institut de Physique du Globe de Paris (IPGP) où trois séjours d'une semaine chacun ont été effectués à Paris.

Les spectres Raman ont été enregistrés par un spectromètre Raman T64000 Jobin-Yvon[®] équipé d'un détecteur CCD. La source de la lumière était un laser Ar^+ fonctionnant à 488 nm avec une sortie typique de 100 mW sur l'échantillon. Le temps d'intégration était de 300 s et tous les spectres ont été enregistrés entre 50 et 1000 cm⁻¹.

II.4.9. Spectroscopie de Photoluminescence [411, 425, 426]

Le phénomène de photoluminescence est l'émission de photons d'un matériau après excitation par une radiation. Cette spectroscopie est largement utilisée pour étudier les propriétés optiques (spectre d'émission et durée de vie de désexcitation) des matériaux contenant des centres luminescents : l'europium dans notre cas.

La spectroscopie d'émission est basée sur le principe de l'émission spontanée. On excite un matériau avec un laser émettant une radiation dont l'énergie est égale à celle d'une transition d'absorption d'un ion de terres rares. Les électrons situés dans les niveaux excités se désexcitent en émettant de la lumière dont l'énergie correspond à la transition optique relative aux niveaux électroniques impliqués.

D'autre part, l'utilisation d'un laser impulsionnel et de détecteurs rapides permet d'envisager les mesures du déclin de luminescence. Cette mesure consiste à exciter le matériau par une brève impulsion laser à une longueur d'onde choisie, puis à observer la décroissance de l'intensité de sa luminescence en fonction du temps.

Pendant cette thèse, nous avons étudié les spectres d'émission et les temps de vie de désexcitation de l'europium dans les nanoparticules et les massifs de silice. Pour faire ces mesures, les échantillons ont été pressées sous forme de pastilles (Figure II.14).



Figure II.14. Pastille d'un échantillon pour les mesures optiques

Les expériences ont été réalisées en collaboration avec le Prof. Stéphane CHAUSSEDENT et Dr Nathalie GAUMER au sein du Laboratoire de Photonique d'Angers (LPhiA). Pendant cette thèse, trois séjours de deux semaines chacun ont été effectués à Angers afin de réaliser ces mesures. Le dispositif utilisé est schématisé dans la figure II.15.



Figure II.15. Schéma du dispositif expérimental de la photoluminescence utilisée au LPhiA

Les éléments essentiels de ce montage et le rôle de chacun sont les suivants :

- Laser Nd:YAG : photo-excitation.
- Miroir et lentilles : collection et orientation du faisceau laser.
- Monochromateur : dispersion du signal monochromatique.
- Photomultiplicateur : transformation du signal lumineux en signal électrique.
- Amplificateur : amplification du signal électrique.
- Compteur et ordinateur : acquisition, traitement et affichage des résultats.

Le laser utilisé comme source d'excitation pour les mesures de spectres d'émission et de durée de vie d'europium est un laser Nd:YAG pulsé (Indy Quanta Ray de Spectra Physics) doublé émettant à 532 nm à une fréquence de 10 Hz. Les déclins ont été effectués aux alentours du maximum de la raie d'émission de l'europium avec des largeurs de fenêtres temporelles de 10,24 µs. Toutes les mesures ont été effectuées à température ambiante avec un dispositif de comptage de photon (Stanford 430).

II.4.10. Analyse Thermogravimétrique (ATG) [411, 427]

L'ATG est adaptée pour l'étude des phénomènes thermiques qui se produisent avec une variation de la masse d'un échantillon. Cette méthode est couramment appliquée aux études de décomposition thermique des matériaux. Son principe repose sur la mesure de la variation de la masse du matériau en fonction de la température, laquelle, le plus souvent, varie linéairement avec le temps (vitesse de balayage constante), ou en fonction du temps à température constante, et dans certains cas, les deux protocoles sont intégrés.

Nous avons utilisé l'ATG pour étudier les pertes massiques pendant les traitements thermiques lors de l'étude des réactions dans le système ternaire $SiO_2 - GeO_2 - LaF_3$.

L'échantillon est mis dans une nacelle posée sur un support vertical qui est introduit dans une enceinte où l'atmosphère peut être contrôlée selon les besoins (soit un gaz inerte comme le N_2 ou *Ge*, soit un gaz pouvant réagir avec l'échantillon comme l'air ou le CO_2). Un four entoure tout ce système afin d'assurer son échauffement. Le support est placé par sa deuxième extrémité sur une balance électromagnétique. Un schéma typique est présenté sur la figure II.16-a.



Figure II.16. (a) Schéma typique de l'ATG (b) Netzsch STA 409 PC Luxx

Le Netzsch STA 409 PC Luxx était l'appareil utilisé (Figure II.16-b). Il possède une résolution massique de 2 µg et atteint une température maximale de 1450°C. Les nacelles utilisées sont en aluminium.

Chapitre III

Silice dopée et co-dopée europium

Chapi	itre II	I. Silice dopée et co-dopée europium	
III.1.	Intro	oduction	. 117
Д	A. Mas	sifs de silice dopée europium et co-dopée magnésium-europium	. 117
111.2.	Cara	ctérisations structurales des massifs de silice dopée et co-dopée Eu	. 117
111.2	.1.	ICP-OES	. 118
111.2	.2.	TEM	. 119
111.2	.3.	Analyse de sorption d'azote	.119
111.2	.4.	DRX	121
111.2	.5.	FT-IR	. 122
111.2	.6.	Conclusion	124
III.3.	Prop	priétés photoluminescentes des massifs de silice dopée Eu	. 125
III.3	.1.	Spectres d'émission	125
i.	Influe	ence de la quantité et de la source de l'europium	126
ii	. Influ	ence du traitement thermique	. 127
III.3	.2.	Déclins de luminescence et durées de vie	. 127
i.	Influe	ence de la quantité et la source de l'europium	129
ii	. Influ	ence du traitement thermique	129
111.4.	Prop	priétés photoluminescentes des massifs de silice co-dopée Mg-Eu	129
111.4	.1.	Spectres d'émission	.129
i.	Influe	ence du co-dopage en magnésium	131
ii	. Influ	ence du traitement thermique	131
111.4	.2.	Déclins de luminescence et durées de vie	131
i.	Influe	ence du codopage en magnésium	132
ii	. Influ	ence du traitement thermique	133
III.5.	Con	clusion	133
В	8. Nan	oparticules de silice dopée europium	.133
III.6.	Cara	ctérisations structurales des nanoparticules de silice dopée Eu	134
III.6	.1.	ICP-OES	134
III.6	.2.	MET	135
III.6	.3.	Analyse de sorption d'azote	136
III.6	.4.	DRX	137
III.6	.5.	FT-IR	138
III.6	.6.	Conclusion	.140
III.7.	Prop	priétés photoluminescentes des nanoparticules de silice dopée Eu	140

III.7.1	. Spectres d'émission	140
i. Ir	nfluence de la quantité d'europium	142
ii. I	nfluence de la taille des nanoparticules de silice	142
iii.	Influence du traitement thermique	143
III.7.2	. Déclins de luminescence et durées de vie	143
i. Ir	nfluence de la quantité de l'europium	145
ii. I	nfluence de la taille des nanoparticules de silice	145
iii.	Influence du traitement thermique	145
III.8. (Conclusion	146

L'objectif principal du projet ANR Nice-DREAM est de fabriquer des nanoparticules dopées terres rares puis de les incorporer dans les préformes pour étudier leur comportement pendant la fabrication des fibres. Un des buts de cette thèse est d'étudier les nanoparticules de silice (NPSi) dopée europium, mais il nous faut un matériau de référence pour comparer ses propriétés avec celles obtenues à partir des nanoparticules. C'est pourquoi nous avons élaboré et étudié des massifs de silice dopés europium.

III.1. Introduction

Depuis des décennies, les verres de silice préparés par Sol-Gel dopés et co-dopés europium présentent un intérêt particulier en raison des propriétés optiques de l'Eu (III), notamment en tant que sondes structurales pour analyser les structures matricielles des matériaux [14-17, 181-184].

De plus, l'oxyde de magnésium, MgO, est miscible dans les verres de silice et considéré comme l'un des principaux modificateurs de réseau de ces verres qui augmentent la résistance mécanique et la stabilité chimique du verre [428, 429]. Lorsque sa quantité dépasse les 20 % molaires par rapport à la silice, il commence à agir en tant que formateur de réseau ou intermédiaire [429-431]. De plus, l'incorporation de MgO permet de densifier le réseau de verre et de réduire la dimension du réseau sans séparation de phase lorsque le matériau est préparé par Sol-Gel à basse température ; elle diminue également la température de transition vitreuse (T_g) et augmente la température de cristallisation du verre ($T_c - T_g$), conduit à l'inhibition de la cristallisation du verre et permet le frittage du verre sans formation de phases cristallines. Ces effets sont dus aux liaisons Si - O - Mg nouvellement formées plus faibles que les liaisons Si - O - Si [429, 432-435].

De même, le traitement thermique des matériaux induit des effets significatifs sur la structure de la silice, tel que favoriser la condensation de SiO_2 en un réseau tridimensionnel conduisant à une structure plus organisée après diminution de la concentration en groupement silanols (Si - OH) [18-21].

<u>A. Massifs de silice dopée europium et co-dopée</u> magnésium-europium

Dans cette partie, nous allons nous intéresser à l'élaboration des massifs de silice préparés par Sol-Gel dopée europium et aux différents résultats structuraux et de photoluminescences obtenus. En outre, afin d'étudier l'effet d'un modificateur de réseau sur la structure des matériaux ainsi que sur les propriétés optiques, des massifs de silice co-dopée magnésium-europium ont été élaborés et étudiés. Finalement, l'étude de l'influence de traitement thermique à 900°C de ces matériaux sur leurs différentes propriétés sera présentée et discutée.

III.2. Caractérisations structurales des massifs de silice dopée et codopée Eu

Ce paragraphe présente les différents résultats des études structurales effectuées sur tous les massifs de silice dopée et co-dopée, avec et sans traitement thermique.

Nous rappelons que deux sources d'europium ont été étudiées : $EuCl_3$. $6H_2O$ et $Eu(NO_3)_3$. $6H_2O$, avec trois pourcentages molaires : 0,2, 0,5 et 1%. Pour le co-dopage, la source de magnésium est le $Mg(NO_3)_2$. $6H_2O$ et a été incorporé avec un pourcentage molaire de 10% en gardant le nitrate d'europium. La synthèse des massifs a été détaillée dans le chapitre II. Le traitement thermique a été effectué à 900°C pendant 5 heures.

Le tableau III.1.1 présente les compositions et les nomenclatures des différents massifs préparés.

Echantillon	<i>EuCl</i> ₃ . 6 <i>H</i> ₂ 0 (% molaire)	<i>Eu</i> (<i>NO</i> ₃) ₃ . <i>6H</i> ₂ <i>O</i> (% molaire)	$Mg(NO_3)_2.6H_2O$ (% molaire)
SiEu ^{0,2}	0,2	-	-
SiEu ^{0,5}	0,5	-	-
$SiEu_{Cl}^1$	1	-	-
$SiEu_N^{0,2}$	-	0,2	-
$SiEu_N^{0,5}$	-	0,5	-
$SiEu_N^1$	-	1	-
$SiMg_N^{10}Eu_N^{0,2}$	-	0,2	10
$SiMg_N^{10}Eu_N^{0,5}$	-	0,5	10
$SiMg_N^{10}Eu_N^1$	-	1	10

Tableau III.1. Compositions et nomenclatures des massifs de silice dopés europium et co-dopés magnésium-europium

III.2.1. ICP-OES

Grâce à l'ICP-OES nous avons mesuré la quantité d'europium introduite dans les matériaux. Les valeurs trouvées sont très proches de celles théoriquement attendues (Tableau III.2).

Échantillon	% molaire théorique d'Eu	% molaire par ICP-OES d'Eu
SiEu ^{0,2}	0,2	0,22
SiEu ^{0,5}	0,5	0,54
$SiEu_{Cl}^1$	1	1,07
$SiEu_N^{0,2}$	0,2	0,21
$SiEu_N^{0,5}$	0,5	0,53
$SiEu_N^1$	1	1,08
$SiMg_N^{10}Eu_N^{0,2}$	0,2	0,20
$SiMg_N^{10}Eu_N^{0,5}$	0,5	0,51
$SiMg_N^{10}Eu_N^1$	1	0,98

Tableau III.2. Pourcentages molaires en Eu dans $SiMg_N^{\chi}Eu_z^1$

III.2.2. TEM

Tous les échantillons ont été caractérisés par TEM avant et après traitement thermique. Nous présentons à titre d'exemple l'échantillon $SiEu_{Cl}^{0.2}$ comme représentant des massifs de silice dopée Eu, et $SiMg_N^{10}Eu_N^{0.2}$ comme celui des massifs co-dopés Mg-Eu (Figure III.1).



Figure III.1. Images MET de (a) $SiEu_{Cl}^{0.2}$ (b) $SiEu_{Cl}^{0.2}$ 900 (c) $SiMg_N^{10}Eu_N^{0.2}$ (d) $SiMg_N^{10}Eu_N^{0.2}$ 900

Avant le traitement thermique, la texture de la poudre de silice préparée par Sol-Gel, soit dopée Eu ou co-dopée Mg-Eu, montre une porosité (Figure III.1-a et -c). Après calcination à 900°C, la structure semble plus homogène (Figure III.1-b et -d). Le matériau poreux est transformé en un xérogel de silice semi-densifié.

III.2.3. Analyse de sorption d'azote

Les isothermes d'adsorption de N_2 sur les matériaux dopés europium avant et après calcination ainsi que sur celui co-dopé Mg - Eu avant calcination (Figure III.2-a, -b, -c, -d, -e) sont de type IV, caractéristiques d'un matériau mésoporeux (taille des pores entre 2 et 50 nm).

Tandis que celui du massif de silice co-dopé Mg - Eu calciné (Figure III.2-f), semblerait combiner les deux isothermes : type III qui correspond à un matériau non poreux (surfaces planes) ou macroporeux (taille des pores entre 50 et 1000 nm) et type VI qui caractérise un système dans lequel les couches adsorbées se forment les unes après les autres.

Nous remarquons que le traitement thermique réduit, presque de moitié, la quantité adsorbée du N_2 pour tous les échantillons. Ceci confirme la diminution de la porosité observée en microscopie des massifs après traitement thermique.



Figure III.2. Isothermes d'adsorption-désorption de N_2 sur $SiMg_N^x Eu_z^1$ et de $SiMg_N^x Eu_z^1$ 900

En outre, les surfaces spécifiques par la méthode BET et les volumes des pores de ces échantillons sont présentés dans le Tableau III.3.

Pour tous les échantillons, le traitement thermique entraîne une diminution de la surface spécifique ainsi que des volumes des pores, ce qui va dans le sens de la densification observée par TEM. Par contre, il est remarqué que l'effet du traitement thermique sur les échantillons contenant du magnésium est beaucoup plus marqué.

Échantillon	Surface spécifique BET (m²/g)	Volume des pores (cm³/g)	
SiEu ¹ _{Cl}	334,06	0,32	
$SiEu_{Cl}^1900$	212,93	0,09	
$SiEu_N^1$	306,93	0,21	
$SiEu_N^1900$	142,86	0,08	
$SiMg_N^{10}Eu_N^1$	289,67	0,51	
$SiMg_N^{10}Eu_N^1900$	52,48	0,16	

Tableau III.3. Surfaces spécifiques et volumes des pores dans $SiMg_N^x Eu_z^1$ et $SiMg_N^x Eu_z^1$ 900

En effet, dans le cas de silice sans Mg, la calcination réduit la surface spécifique de 36,2% et de 53,4% respectivement pour $SiEu_{Cl}^1$ et $SiEu_N^1$. Cette réduction atteint les 82% pour $SiMg_N^{10}Eu_N^1$. Les mêmes tendances sont observées pour toutes les autres concentrations en europium. L'incorporation de magnésium dans la silice tend à modifier la structure du réseau vitreux conduisant à des tétraèdres SiO_4 moins connectés, diminuant la viscosité du massif [436]. Ceci pourrait expliquer la diminution des surfaces spécifiques dans les échantillons co-dopés Mg [437].

D'autre part, le volume des pores augmente par dopage en magnésium. Il est environ deux fois plus élevé que dans les massifs sans Mg. Mais, il diminue fortement avec le traitement thermique pour tous les échantillons : 72%, 63% and 68% respectivement pour $SiEu_{Cl}^{1}$, $SiEu_{N}^{1}$ and $SiMg_{N}^{10}Eu_{N}^{1}$, prouvant la densification des échantillons par traitement thermique.

III.2.4. DRX

Pour étudier l'évolution structurale des massifs en fonction de l'incorporation de magnésium et du traitement thermique, les échantillons ont été caractérisés par diffraction des rayons X (DRX). La Figure III.3 présente les diffractogrammes DRX de chaque massif de silice dopée 1% Eu avant et après traitement thermique.



Figure III.3. Diffractogrammes DRX de (a) $SiMg_N^x Eu_z^1$ et (b) $SiMg_N^x Eu_z^1$ 900

Pour tous les échantillons, les diffractogrammes présentent les mêmes caractéristiques : (i) une bande large à $2\theta \approx 23^{\circ}$ et (ii) des pics à environ 44°.

La bande large à $2\theta \approx 23^\circ$ est la signature de la structure amorphe du réseau [20, 438]. Après traitement thermique, la position de ce pic se déplace vers les petits angles, de 23° à 21,5°. Un tel déplacement est généralement attribué à un changement structural du réseau de silice, faisant preuve d'un ordre de la structure amorphe [20]. Notons que les pics à $2\theta \approx 44^\circ$ correspondent à un artefact dû au porte-échantillon utilisé. Ceci a été vérifié en passant un porte-échantillon vide.

Le traitement thermique n'engendre pas de cristallisation. Nous n'observons pas la présence de phase cristalline α -quartz comme il a été rapporté par N. P. Bansal après un traitement thermique à 1000°C, ni des pics correspondant au $Mg(NO_3)_2$. $6H_2O$ qui devraient être présents seulement pour une concentration nominale supérieure à 15% molaire [439].

Autrement dit, il n'y a pas de présence de pics correspondant au MgO cristallin. Normalement, les cristaux de MgO montrent trois pics de diffraction de faible intensité autour de 20 = 36,9°, 74,6° et 78,6° et deux autres autour de 20 = 42,8° et 62,2° plus intenses par rapport au pic de corrélation de la silice amorphe [440-442]. Cette observation va dans le sens d'une bonne dilution de MgO dans la silice.

III.2.5. FT-IR

Nous avons enregistré les spectres FT-IR des échantillons étudiés (Figure III.5). Tous les pics observés peuvent être associés au réseau SiO_2 et à la présence de groupes hydroxyles (-OH).

Dans un oxyde de silicium, l'atome d'oxygène est lié à deux atomes de silicium et cette configuration lui permet de se mouvoir de trois façons indépendantes (Figure III.4) responsables de trois pics principaux présents dans la région entre 400 et 1300 cm⁻¹.



Figure III.4. Les trois modes de vibrations de l'oxygène dans le groupement Si - O - Si

Un pic intense à environ 450 cm⁻¹ (marqué "1" sur la Figure III.5) est attribué à un mode appelé balancement qui prouve la présence du réseau tridimensionnel du silicate dans le verre ; l'atome d'oxygène, pontant deux atomes de silicium adjacents formant des liaisons siloxanes (Si - O - Si), vibre dans une direction perpendiculaire au plan formé par le groupement Si - O - Si [443-448]. Le suivant, un pic plus faible autour de 800 cm⁻¹ (marqué "2") est associée à un mode d'élongation symétrique ; un mouvement dans la direction de la bissectrice de l'angle Si - O - Si [443-447]. Enfin, un pic intense autour de 1100 cm⁻¹ (marqué "4") est assigné au mode d'élongation asymétrique où les atomes d'oxygène pontant se déplacent dans une direction parallèle à la droite reliant les deux atomes de silicium [443-447]. De plus, l'épaulement à environ 1200 cm⁻¹ est généralement interprété comme signature supplémentaire du réseau amorphe de SiO_2 [18].



Figure III.5. Spectres FT-IR à température ambiante de tous les échantillons

Le traitement thermique provoque un déplacement du pic principal à environ 1100 cm⁻¹ (numéro "4") vers un nombre d'onde plus élevé : 1063 à 1071 cm⁻¹, 1063 à 1079 cm⁻¹ et 1059 à 1068 cm⁻¹ respectivement pour $SiEu_{Cl}^{x}$, $SiEu_{N}^{x}$ et $SiMg_{N}^{10}Eu_{N}^{x}$. Ce décalage est expliqué par une amélioration de l'ordre de la structure de la silice amorphe avec une variation de l'angle moyen de liaison pontant Si - O - Si [19-21]. Cette amélioration de l'ordre va dans le sens de ce qui a été observé par DRX.

Les pics IR marqués 3, 5 et 6 sur la Figure III.5 sont associés à la présence des groupes OH. Dans les spectres de matériaux non calcinés, le pic de basse fréquence autour de 950 cm⁻¹ ("3") est attribué aux élongations symétriques de Si - OH [445, 446, 449, 450]. L'autre bande de basse fréquence autour de 1650 cm⁻¹ ("5") est attribuée à la déformation des liaisons OH de l'eau (H_2O) adsorbée [445, 446, 449]. Ceci est confirmé par la large bande entre 3000 et 3650 cm⁻¹ ("6") qui se crée après un chevauchement des bandes des vibrations d'élongation de l'hydrogène lié de l'OH dans les molécules d'eau adsorbées par les échantillons (3300-3500 cm⁻¹) et l'élongation de l'hydrogène des groupes silanols (Si - OH) à l'intérieur du verre (environ 3650 cm⁻¹) [445, 446, 449, 451].

Avant le traitement thermique, tous les échantillons présentent des pics IR associés à la présence de groupes hydroxyles (bandes 3, 5 et 6). En comparant les spectres des massifs de silice dopés europium, il n'y a pas de différence dans les positions et les formes des pics pour tous les échantillons et ceci quels que soient les complexes et la quantité d'europium utilisés (avant et après calcination à 900°C). Les échantillons contenant du magnésium présentent une teneur plus élevée en groupes *OH*. Cela pourrait être dû au nitrate de magnésium qui est hexahydraté. Après calcination à 900°C, les pics attribués à l'*OH* décroissent fortement, voire disparaissent.

Ces résultats sont confirmés par les analyses élémentaires de l'hydrogène. Ces analyses montrent des pourcentages de 1,76, 1,82 et 2,96 % dans $SiEu_{Cl}^1$, $SiEu_N^1$ et $SiMg_N^{10}Eu_N^1$ respectivement, et 1,22, 1,19 et 0,41 % après le traitement thermique des matériaux respectifs. Ainsi, par analyses chimiques, nous notons une diminution de 31, 34 et 86 % massique d'hydrogène après calcination respectivement pour $SiEu_{Cl}^1$, $SiEu_N^1$ et $SiMg_N^{10}Eu_N^1$. L'origine de ces traces résiduelles d'eau dans les échantillons calcinés n'est pas claire et pourrait fortement être due à de l'eau adsorbée de l'atmosphère ambiante lors de la préparation des différentes analyses [439].

Enfin, un pic entre 1350 et 1400 cm⁻¹ (marqué "7") est présent uniquement pour la silice contenant du magnésium avant calcination. Il est attribué à la présence d'ions NO_3^- dans le réseau vitreux [439, 452]. Ce pic IR disparaît après le traitement thermique à 900°C ce qui indique la décomposition (comme attendue) de ces ions à haute température. Tandis que le pic "1" devient plus fin après calcination du massif co-dopé Mg, cette finesse apparaît après élimination de l'eau et des groupes OH. Elle est attribuée au chevauchement du pic correspondant au balancement de l'oxygène dans la liaison Si - O - Si et celui de la vibration Mg - O - Si autour de 450 cm⁻¹ [453, 454].

III.2.6. Conclusion

La présence de l'europium dans la silice préparée par sol-gel ne modifie pas sa structure amorphe. La calcination conduit principalement à la déshydratation et la déshydroxylation de la silice, ainsi qu'à une densification accompagnée d'une structure faiblement plus ordonnée et une décroissance de la porosité.

La structure amorphe a été conservée même après addition du magnésium. Nous avons pu remarquer une densification élevée de la silice dopée magnésium après le traitement thermique qui conduit à une macroporosité. De plus, le magnésium s'intègre dans la structure du massif en formant des liaisons Mg - O - Si.

III.3. Propriétés photoluminescentes des massifs de silice dopée Eu

Les spectres d'émission et les durées de vie du niveau ${}^{5}D_{0}$ de l'europium dans les massifs de silice ont été mesurés. Les différents résultats en fonction de la quantité et la source d'Eu ainsi qu'en fonction de la température sont présentés et discutés ci-après.

III.3.1. Spectres d'émission

La figure III.6 représente les spectres d'émission des massifs dopés à différents pourcentages en chlorure d'europium et en nitrate d'europium (0.2, 0.5 et 1% molaire), avant et après traitement thermique à 900°C. Les spectres présentent les trois bandes caractéristiques des transitions ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0.1.2}$ de l'europium.



Figure III.6. Spectres d'émission à température ambiante des massifs de silice dopée Eu (a) avant et (b) après traitement thermique à 900°C (les intensités sont normalisées au maximum de la bande d'émission ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$).

Pour rappel, la transition de plus haute énergie, ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$, est interdite par le spin et uniquement autorisée par les effets de couplage-J [184, 223]. La forme et la position de la bande spectrale associée sont fortement influencées par le champ électrostatique local du site luminescent. La deuxième transition, ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$, est principalement dipolaire magnétique et son intensité est très peu sensible au champ local, mais sa forme dépend de la levée de dégénérescence du multiplet ${}^{7}F_{1}$, laquelle dépend directement du champ cristallin rencontré par le site luminescent [184, 224]. C'est pourquoi, l'analyse de la forme de la bande ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ peut fournir des informations pertinentes sur la structure locale autour de l'ion de terres rares [225]. L'intensité de cette bande est également utilisée comme référence pour normaliser et comparer les différents spectres d'émission. Enfin, l'intensité et l'élargissement inhomogène de la troisième transition ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ dépendent fortement de la force du champ cristallin [184, 226]. La forme de sa bande est donc plus délicate à analyser et à relier avec la structure du site luminescent.

De plus, on peut comparer la symétrie structurale des sites luminescents en comparant les intensités de la transition dipolaire électrique ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ et de la transition dipolaire magnétique ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$. En effet, l'abaissement du degré de symétrie conduit à un mélange de différents états de parité, permettant ainsi des transitions dipolaires électriques plus intenses. Par conséquent, une faible valeur du rapport des intensités $R = I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2)/I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$ indique des sites de symétrie élevée, alors qu'une valeur élevée de R indique une distribution de différents sites déformés [181]. Les valeurs de R obtenues sont présentées dans le tableau III.4.

Échantillon avant calcination	$R = \frac{I({}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2})}{I({}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1})}$	Échantillon après calcination	$R = \frac{I({}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2})}{I({}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1})}$
$SiEu_{Cl}^{0.2}$	2,25	$SiEu_{Cl}^{0.2}$ 900	5,31
$SiEu^{0.5}_{Cl}$	3,34	$SiEu_{Cl}^{0.5}$ 900	5,09
$SiEu_{Cl}^1$	3,66	SiEu ¹ _{Cl} 900	5,76
$SiEu_N^{0.2}$	2,65	$SiEu_N^{0.2}$ 900	5,21
$SiEu_N^{0.5}$	3,15	$SiEu_N^{0.5}$ 900	4,94
$SiEu_N^1$	3,39	$SiEu_N^1$ 900	4,51

Tableau III.4. Rapport R dans les massifs de silice dopée Eu avant et après traitement thermique à 900°C

i. Influence de la quantité et de la source de l'europium

Quelle que soit la concentration en Eu^{3+} et pour les deux sels d'europium, les spectres d'émission des massifs sans Mg non calcinés sont très similaires : l'élargissement inhomogène est faible pour les bandes d'émission ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ et ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$, ce qui est typiquement caractéristique de l'ion luminescent dans un milieu aqueux où les sites occupés sont similaires et sont composés de groupes OH [181].

De plus, les valeurs R varient entre 2,25 et 3,66 pour les échantillons dopés chlorure d'europium, et entre 2,43 et 3,06 pour le nitrate d'europium. Ces résultats indiquent la présence de groupes OH autour de l'ion Eu^{3+} : l'environnement aqueux permet des sites avec une symétrie élevée pour les ions luminescents [455].

Quant au taux de dopage, aucune tendance claire ne peut être observée sur les spectres d'émission en faisant varier la concentration en Eu^{3+} de 0,2 à 1% molaire. Seule une légère augmentation de l'élargissement inhomogène, accompagnée également d'une faible augmentation du rapport R, peut être observée pour la concentration la plus élevée d' Eu^{3+} . Cela signifie qu'il n'y a pas de modifications structurelles importantes et qu'une augmentation du niveau de dopage ne conduit pas à un regroupement des ions de terres rares (jusqu'à la concentration la plus élevée utilisée dans cette étude) mais seulement à une légère augmentation de la diversité structurale des sites luminescents.

D'autre part, l'utilisation d'un nitrate ou d'un chlorure d'europium comme source de l'ion luminescent n'impacte que faiblement les spectres d'émission : tous les échantillons présentent globalement des spectres similaires. La seule différence vient du fait que le sel de nitrate est connu pour former facilement des complexes d'europium et il peut affecter l'environnement proche des ions europium, en particulier en rendant plus difficile l'élimination du solvant pendant l'étape de séchage du procédé sol-gel. Ceci peut donc expliquer le fait que les échantillons $SiEu_N^{\gamma}$ donnent des spectres d'émission plus proches de ceux obtenus à partir de Eu^{3+} dans un milieu aqueux.

ii. Influence du traitement thermique

L'effet du traitement thermique est important sur les spectres d'émission de tous les échantillons sans Mg. Nous pouvons observer un élargissement inhomogène accompagné d'une augmentation du rapport R. Ce comportement est spécifique à l'élimination des solvants et est généralement interprété comme un passage d'un environnement aqueux à un environnement à dominance cationique autour de l'ion de terres rares : les sites luminescents deviennent plus divers et déformés avec une faible symétrie [456].

On peut supposer que le traitement thermique agit pleinement sur la structure et/ou sur la diversité structurale des sites luminescents. D'autant que les spectres IR montrent l'élimination de l'eau par calcination, et qu'en même temps la teneur en hydrogène mesurée par analyse élémentaire a diminuée de 31 et 34 % massique après calcination respectivement pour $SiEu_{Cl}^1$ et $SiEu_N^1$.

Après calcination des échantillons, la variation de la concentration d'europium n'a aucune influence autre que celles reportées pour les échantillons non calcinés. De plus, le traitement thermique à 900°C supprime clairement tout effet du sel d'europium sur les spectres d'émission et donc sur l'environnement local des ions de terres rares.

III.3.2. Déclins de luminescence et durées de vie

Les déclins de luminescence du niveau ${}^{5}D_{0}$ de l'ion Eu^{3+} ont été enregistrées pour les massifs dopés à différents pourcentages de chlorure d'europium et de nitrate d'europium (0,2, 0,5 et 1% molaire) au maximum d'intensité de la bande d'émission ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$. La figure III.7 montre ces déclins avant et après traitement thermique à 900°C.

Tous ces échantillons montrent des déclins qui ne sont pas exponentiel simple. Ces déclins pourraient être ajustés par des courbes multi-exponentielles, mais la justification de durées de vie multiples n'est pas triviale et peut prêter à confusion. Pour cette raison, les durées de vie « τ » ont été estimées en calculant une valeur moyenne selon l'équation :

$$\tau = \frac{\int I(t)t \, dt}{\int I(t) \, dt} \qquad \qquad Equation III.1$$

Où I(t) est le profil de l'intensité du déclin. Les valeurs obtenues sont reportées dans le tableau III.5.



Figure III.7. Déclins de luminescence du niveau ${}^{5}D_{0}$ de l' Eu^{3+} mesurés au maximum d'intensité de la bande d'émission ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ des massifs de silice dopée Eu (a) avant et (b) après le traitement thermique à 900°C.

Échantillon avant calcination	τ (ms)	Échantillon après calcination	τ (ms)
$SiEu_{Cl}^{0.2}$	0,11	<i>SiEu</i> ^{0.2} _{Cl} 900	1,03
$SiEu_{Cl}^{0.5}$	0,12	<i>SiEu</i> ^{0.5} _{Cl} 900	1,42
$SiEu_{Cl}^1$	0,13	SiEu ¹ _{Cl} 900	1,22
$SiEu_N^{0.2}$	0,16	$SiEu_N^{0.2}$ 900	0,87
$SiEu_N^{0.5}$	0,16	$SiEu_N^{0.5}$ 900	0,98
$SiEu_N^1$	0,15	$SiEu_N^1$ 900	0,96

Tableau III.5. Durées de vie des massifs de silice dopée Eu avant et après traitement thermique à 900°C

Il est connu que l'effet le plus important d'un environnement aqueux est l'extinction de la luminescence des ions Eu^{3+} [456]. En général, les résidus organiques ont des fréquences de vibration élevées et peuvent efficacement neutraliser la luminescence des ions optiquement actifs. Il est reporté que la fréquence de vibration OH peut être aussi élevée et atteint 3340 cm⁻¹ [457] de sorte que seulement cinq phonons sont nécessaires pour relier l'état excité ${}^{5}D_{0}$ et les niveaux d'état fondamental ${}^{7}F_{J}$ de Eu^{3+} . En conséquence, la présence des groupes OH à proximité des ions Eu^{3+} fournit un chemin de relaxation non-radiative et provoque une extinction de la luminescence.

D'autre part, le traitement thermique peut réduire ou éliminer les groupes hydroxyle résiduels et autres groupes organiques dans les matériaux, en réduisant l'extinction de luminescence par effet de vibration des groupes *OH*, et par conséquent augmenter le temps de déclin. Alors, la durée de vie augmente avec le traitement thermique à 900°C pour tous les échantillons en raison de la réduction des centres d'extinction.

i. Influence de la quantité et la source de l'europium

En comparant les profils des déclins et les durées de vie moyennes, il semblerait que la concentration de dopage Eu^{3+} n'a pas d'effet significatif. Ceci est en accord avec les observations faites à partir des spectres d'émission et confirme que, jusqu'à 1% molaire, il n'y a pas d'extinction de la luminescence par effet de la concentration, qui est généralement attribuée à la conjonction d'un groupement de terres rares avec des transferts d'énergie entre les ions groupés par un mécanisme de relaxation croisée ou un transfert d'énergie assisté par des phonons [458].

En outre, l'effet du sel d'europium est également très faible pour les échantillons sans Mg non traités.

ii. Influence du traitement thermique

L'influence de la calcination est évidente sur les profils des déclins (Figure III.7-b), avec une prolongation remarquable des durées de vie. En outre, en comparant les échantillons $SiEu_{Cl}^{y}$ et $SiEu_{N}^{y}$, le traitement thermique est légèrement plus efficace sur l'allongement de la durée de vie en utilisant un sel de chlorure d'europium : en moyenne, la durée de vie est multipliée par 10 et par 6 respectivement pour les échantillons $SiEu_{Cl}^{y}$ et $SiEu_{N}^{y}$. Ceci confirme que l'élimination du solvant autour des ions des terres rares est plus difficile en utilisant un sel de nitrate.

III.4. Propriétés photoluminescentes des massifs de silice co-dopée Mg-Eu

Les massifs de silice co-dopée Mg-Eu ont été étudiés. Leurs spectres d'émission et durées de vie de luminescence en fonction du co-dopage et de la température sont présentés et discutés ciaprès.

III.4.1. Spectres d'émission

La figure III.8 représente les spectres d'émission de la silice dopée à différents pourcentages de nitrate d'europium (0,2, 0,5 et 1% molaire) et co-dopée à 10 % molaire de nitrate de magnésium et différents pourcentages de nitrate d'europium (0,2, 0,5 et 1% molaire) avant et après traitement thermique à 900°C. Les spectres présentent les trois bandes attribuées aux transitions ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0,1,2}$ de l'europium.



Figure III.8. Spectres d'émission à température ambiante des massifs de silice dopée Eu et co-dopée Mg-Eu (a) avant et (b) après traitement thermique à 900°C (les intensités sont normalisées au maximum de la bande d'émission ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$)

Échantillon avant calcination	$R = \frac{I({}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2})}{I({}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1})}$	Échantillon après calcination	$R = \frac{I(\ {}^{5}D_{0} \rightarrow \ {}^{7}F_{2})}{I(\ {}^{5}D_{0} \rightarrow \ {}^{7}F_{1})}$
$SiEu_N^{0.2}$	2,64	$SiEu_N^{0.2}$ 900	5,21
$SiEu_N^{0.5}$	3,15	$SiEu_N^{0.5}$ 900	4,94
$SiEu_N^1$	3,39	$SiEu_N^1$ 900	4,51
$SiMg_N^{10}Eu_N^{0.2}$	5,01	$SiMg_N^{10}Eu_N^{0.2}$ 900	4,41
$SiMg_N^{10}Eu_N^{0.5}$	5,54	$SiMg_{N}^{10}Eu_{N}^{0.5}$ 900	5,19
$SiMg_N^{10}Eu_N^1$	6,94	$SiMg_N^{10}Eu_N^1$ 900	5,79

Tableau III.6. Rapports R des massifs de silice dopés Eu et co-dopés Mg-Eu avant et après traitement thermique à 900°C

De plus, les valeurs du rapport R entre les intensités de la transition dipolaire électrique ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ et de la transition dipolaire magnétique ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ sont présentées dans le tableau III.6.

i. Influence du co-dopage en magnésium

Nous observons clairement à partir des spectres d'émission des massifs co-dopés que le Mg permet un élargissement inhomogène avant traitement thermique, même pour la plus faible concentration de dopage Eu^{3+} . Ce résultat est surprenant car il a été mesuré par analyse élémentaire une teneur en hydrogène avant traitement thermique plus élevée dans le massif co-dopé Mg (2,96% dans $SiMg_N^{10}Eu_N^1$) que dans le massif sans Mg (1,82% dans $SiEu_N^1$). Cela signifie qu'une organisation structurelle dans le massif co-dopé Mg empêche les groupes OH d'affecter les propriétés d'émission de l' Eu^{3+} .

Les valeurs élevées des rapports R qui varient entre 5,01 et 6,94 dans les échantillons codopés Mg confirment une grande diversité de sites à faible symétrie dans les massifs co-dopés Mg, ainsi que l'élargissement inhomogène observé dans les spectres d'émission.

ii. Influence du traitement thermique

Pour les massifs co-dopés Mg, le traitement thermique améliore l'élargissement inhomogène déjà observé à partir des échantillons non traités. Le changement structural dû au traitement thermique peut être observé d'après la teneur en hydrogène mesurée par analyse élémentaire qui a fortement diminué après calcination (de 2,96 % à 0,41 %). Une diminution de 84 % est beaucoup plus importante par rapport à celle observée auparavant sur le massif sans Mg (34 % pour $SiEu_N^1$). Ainsi, nous pouvons supposer que les groupes OH ne sont pas initialement situés dans l'environnement proche des ions de terres rares dans les échantillons co-dopés Mg.

En outre, comme dans la silice sans Mg, nous n'observons aucune influence notable due au changement de la concentration d'europium sur les spectres d'émission des massifs co-dopés Mg même après traitement thermique.

III.4.2. Déclins de luminescence et durées de vie

Les déclins de luminescence du niveau ${}^{5}D_{0}$ de l'Eu³⁺ ont été enregistrés pour les massifs dopés à différents pourcentages de nitrate d'europium (0,2, 0,5 et 1% molaire) et co-dopés à 10 % molaire de nitrate de magnésium et différents pourcentages de nitrate d'europium (0,2, 0,5 et 1% molaire) au maximum d'intensité de la bande d'émission ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$. La figure III.9 montre ces déclins avant et après le traitement thermique à 900°C.

Les durées de vie moyennes « τ » des échantillons sont toujours calculés selon l'équation III.1. Le tableau III.7 présente les valeurs des « τ » des différents massifs dopés Eu et co-dopés Mg-Eu.

Même en présence de magnésium, on peut remarquer que la quantité d'europium dans le massif n'affecte pas de manière significative ni les profils des déclins ni les durées de vie.



Figure III.9. Déclins de luminescence du niveau ${}^{5}D_{0}$ de l'Eu³⁺ mesurés au maximum d'intensité de la bande d'émission ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ des massifs de silice dopée Eu et co-dopée Mg-Eu (a) avant et (b) après le traitement thermique à 900°C

Échantillon avant calcination	τ (<i>ms</i>)	Échantillon après calcination	τ (<i>ms</i>)
$SiEu_N^{0.2}$	0,16	$SiEu_N^{0.2}$ 900	0,87
$SiEu_N^{0.5}$	0,16	$SiEu_N^{0.5}$ 900	0,98
$SiEu_N^1$	0,15	$SiEu_N^1$ 900	0,96
$SiMg_N^{10}Eu_N^{0.2}$	0,40	$SiMg_{N}^{10}Eu_{N}^{0.2}$ 900	1,80
$SiMg_N^{10}Eu_N^{0.5}$	0,42	$SiMg_{N}^{10}Eu_{N}^{0.5}$ 900	1,80
$SiMg_N^{10}Eu_N^1$	0,34	$SiMg_N^{10}Eu_N^1$ 900	1,78

Tableau III.7. Durées de vie des massifs de silice dopée Eu et co-dopée Mg-Eu avant et après traitement thermique à 900°C

i. Influence du codopage en magnésium

Comme observé à partir des spectres d'émission, l'effet de Mg sur les déclins et les durées de vie est assez frappant. Avant le traitement thermique, les échantillons $SiMg_N^{10}Eu_N^{y}$ produisent des

déclins fortement non-exponentiels, avec des durées de vie correspondantes environ trois fois plus longues que celles obtenues à partir d'échantillons sans Mg.

Dans une étude précédente [456], il a été montré qu'une augmentation progressive de la température de traitement thermique conduit à une évolution progressive d'un déclin rapide quasi exponentielle (0,15 ms) à une décroissance plus lente et exponentielle (1,5 ms) dans un gel de silice dopé Eu^{3+} . Dans la même étude [456], un co-dopage Al associé à un traitement thermique progressif a permis d'atteindre des durées de vie plus longues (jusqu'à 2,2 ms à 800°C) associées à des déclins non-exponentiels.

Dans notre étude, sans aucun traitement thermique, le co-dopage Mg permet également un allongement de la durée de vie (de 0,15 ms à 0,38 ms comme valeurs moyennes entre les valeurs obtenues pour les trois pourcentages d'Eu) et conduit également à des déclins non-exponentiels. Cela peut être considéré comme une preuve supplémentaire que les groupes OH sont initialement rarement situés dans l'environnement proche des ions des terres rares dans les échantillons co-dopés Mg.

ii. Influence du traitement thermique

Le traitement thermique à 900°C des massifs co-dopés Mg complète l'élimination du solvant et fournit aux sites luminescents des chemins de relaxation non-radiative réduits puisque les durées de vie sont environ 80% plus longues que dans les échantillons sans Mg.

III.5. Conclusion

Nous avons étudié dans cette partie le rôle du traitement thermique et de l'addition de Mg, et nous avons pu constaster l'amélioration des propriétés de photoluminescence de l'europium dans des massifs de silice préparés par voie Sol-Gel. En outre, il n'a pas été observé d'effets significatifs dus à la quantité et au sel d'Eu³⁺ dans les massifs de silice sur les spectres d'émission ni sur les déclins, exceptée une élimination par traitement thermique plus efficace des solvants autour des ions europium en utilisant le sel de chlorure. Par contre, nous avons montré que le traitement thermique réduit généralement le nombre de sites en environnement aqueux, lesquels sont responsables de l'extinction de luminescence des ions d'Eu³⁺. Ainsi, les durées de vie de luminescence sont considérablement augmentées.

Généralement, l'addition de magnésium est bénéfique pour les propriétés luminescentes, tant dans le massif non calciné que dans celui calciné. La durée de vie est améliorée en ajoutant du magnésium même en présence d'une teneur élevée en groupes *OH* qui sont maintenus à distance des sites luminescents. La calcination du massif co-dopé Mg conduit à un matériau présentant une longue durée de vie.

B. Nanoparticules de silice dopée europium

Dans cette partie, nous allons nous intéresser à l'élaboration des nanoparticules de silice (NPSi) préparées par voie Sol-Gel, dopées europium, ainsi qu'aux différents résultats structuraux et de photoluminescence obtenus. En outre, afin d'étudier l'effet de la taille des NPSi sur les propriétés optiques, différentes tailles ont été élaborées et étudiées. Finalement, l'étude de l'influence du traitement thermique à 900°C sur leurs différentes propriétés sera présentée et discutée.

III.6. Caractérisations structurales des nanoparticules de silice dopée Eu

Les différents résultats des études structurales effectuées sur toutes les nanoparticules de silice dopée europium, avec et sans traitement thermique, seront présentés dans ce paragraphe.

Nous rappelons que trois tailles de NPSi ont été synthétisées : 10, 50 et 100 nm. Par ailleurs, la source d'europium utilisée pour le dopage est le : $EuCl_3$. $6H_2O$ avec trois pourcentages molaires suivants : 0,2, 0,5 et 1%. La synthèse des NPSi a été détaillée dans le chapitre II. Le traitement thermique a été effectué à 900°C pendant 5 heures.

Échantillon	Taille moyenne (nm)	<i>EuCl</i> ₃ . 6 <i>H</i> ₂ <i>O</i> (% molaire)
$NPSi(10)Eu_{Cl}^{0,2}$		0,2
$NPSi(10)Eu_{Cl}^{0,5}$	≈ 10	0,5
$NPSi(10)Eu_{Cl}^1$		1
$NPSi(50)Eu_{Cl}^{0,2}$		0,2
$NPSi(50)Eu_{Cl}^{0,5}$	≈ 50	0,5
$NPSi(50)Eu_{Cl}^1$		1
$NPSi(100)Eu_{Cl}^{0,2}$		0,2
$NPSi(100)Eu_{Cl}^{0,5}$	≈ 100	0,5
$NPSi(100)Eu_{Cl}^1$		1

Le tableau III.8 présente les compositions et la nomenclature des différents NPSi préparées.

Tableau III.8. Compositions et nomenclature des nanoparticules de silice dopée europium

La nomenclature principale est $NPSi(X)Eu_{Cl}^{y}$, où "X" est la taille des nanoparticules de silice tandis que "y" est le pourcentage molaire en $EuCl_3$. $6H_2O$.

Le procédé Sol-Gel par la méthode de Stöber est utilisé pour synthétiser les grosses NPSi (≈ 100 nm), tandis que nous avons appliqué la voie Sol-Gel en microémulsion inverse pour élaborer les autres NPSi (≈10 et ≈ 50 nm).

III.6.1. ICP-OES

Grâce à l'ICP-OES, nous avons mesuré la quantité d'europium introduite dans les NPSi, et les valeurs trouvées sont très proches de celles théoriquement attendues (Tableau III.9).

Échantillon	Taille (nm)	% molaire théorique d'Eu	% molaire d'Eu par ICP-OES
$NPSi(10)Eu_{Cl}^{0,2}$		0,2	0,19
$NPSi(10)Eu_{Cl}^{0,5}$	≈ 10	0,5	0,52
$NPSi(10)Eu_{Cl}^1$		1	1,01
$NPSi(50)Eu_{Cl}^{0,2}$		0,2	0,21
$NPSi(50)Eu_{Cl}^{0,5}$	≈ 50	0,5	0,51
$NPSi(50)Eu_{Cl}^1$		1	1,02

$NPSi(100)Eu_{Cl}^{0,2}$		0,2	0,21
$NPSi(100)Eu_{Cl}^{0,5}$	≈ 100	0,5	0,51
$NPSi(100)Eu_{Cl}^1$		1	1,12

Tableau III.9. Pourcentages molaires théoriques et obtenus en Eu dans $NPSi(X)Eu_{Cl}^{y}$

III.6.2. MET

Tous les échantillons ont été caractérisés par MET avant et après traitement thermique. Nous présentons à titre d'exemple les NPSi dopées 1 % europium comme représentatives de chaque taille de nanoparticules (Figure III.10).



Figure III.10. Images MET de (a) $NPSi(10)Eu_{Cl}^{1}$ (b) $NPSi(10)Eu_{Cl}^{1}$ 900 (c) $NPSi(50)Eu_{Cl}^{1}$ (d) $NPSi(50)Eu_{Cl}^{1}$ 900 (e) $NPSi(100)Eu_{Cl}^{1}$ (f) $NPSi(100)Eu_{Cl}^{1}$ 900

Les images des nanoparticules obtenues par MET montrent des NPSi dispersées pour tous les échantillons avant traitement thermique (a, c et e). Ce dernier affecte les NPSi de taille inférieure à 50 nm préparées par Sol-Gel en microémulsion inverse où les nanoparticules perdent leur forme

sphérique et coalescent (b et d), tandis que les NPSi de taille supérieure à 100 nm préparées par Sol-Gel classique gardent leur forme sphérique ainsi que leur taille sans coalescence.

III.6.3. Analyse de sorption d'azote

Les isothermes d'adsorption de N_2 sur les NPSi dopées europium avant calcination (Figure III.11-a, -c, -e) sont de type II, caractéristiques d'un matériau non poreux ou macroporeux (taille des pores entre 50 et 1000 nm), tandis que les isothermes des matériaux calcinés sont de type III qui caractérise le même type de matériaux (non poreux ou macroporeux) sauf que la différence entre ces deux types d'isothermes se trouve au niveau des interactions entre le matériau et le N_2 qui est plus faible lorsque l'isotherme de type III est obtenue.



Figure III.11. Isothermes d'adsorption-désorption de $NPSi(X)Eu_{Cl}^{1}$ et de $NPSi(X)Eu_{Cl}^{1}$ 900

Nous remarquons que le traitement thermique augmente la quantité adsorbée du N_2 pour les NPSi de taille 10 nm, tandis qu'elle se réduit pour les NPSi de taille proche de 50 nm et supérieure à 100 nm.

En outre, le Tableau IV.3 présente les surfaces spécifiques mesurées par la méthode BET et les volumes des pores pour les NPSi et, pour comparaison, ceux obtenus pour le massif de silice dopés 1% europium.

Échantillon	Surface spécifique BET (m²/g)	Volume des pores (cm³/g)	
$NPSi(10)Eu_{Cl}^1$	58,42	0,16	
$NPSi(10)Eu_{Cl}^1$ 900	40,84	0,22	
$NPSi(50)Eu_{Cl}^1$	55,19	0,27	
$NPSi(50)Eu_{Cl}^1$ 900	41,05	0,23	
$NPSi(100)Eu_{Cl}^1$	232,39	0,18	
$NPSi(100)Eu_{Cl}^1$ 900	26,21	0,16	
$SiEu_{Cl}^1$	334,06 0,32		
SiEu ¹ _{Cl} 900	212,93	0,09	

Tableau III.10. Surfaces spécifiques et volume des pores pour les $NPSi(X)Eu_{Cl}^1$ et pour le massif $SiEu_{Cl}^1$ avant et après traitement thermique à 900°C

Avant calcination, les surfaces spécifiques des NPSi de taille 10 nm et 50 nm sont plus faibles que celle des NPSi de taille 100 nm. En comparaison avec les massifs de silice dopée europium, le traitement thermique induit le même effet sur les surfaces spécifiques des nanoparticules. Pour toutes les nanoparticules de silice, le traitement thermique entraîne une réduction de la surface spécifique de 30, 25 et 89 % respectivement pour $NPSi(10)Eu_{Cl}^1$, $NPSi(50)Eu_{Cl}^1$ et $NPSi(100)Eu_{Cl}^1$, ce qui va dans le sens de la densification observée par MET pour $NPSi(10)Eu_{Cl}^2$ et $NPSi(50)Eu_{Cl}^2$.

D'autre part, le volume des pores diminue après traitement thermique pour tous les échantillons sauf pour $NPSi(10)Eu_{Cl}^1$ où il augmente, ce qui explique la différence de quantité de N_2 adsorbée observée dans les isothermes : augmente pour $NPSi(10)Eu_{Cl}^1$ et diminue pour les autres.

III.6.4. DRX

Pour vérifier s'il y a une différence structurale des nanoparticules en fonction de leur taille après traitement thermique, les échantillons ont été caractérisés par DRX. La Figure III.12 présente le diffractogramme DRX des nanoparticules de silice dopée 1% Eu avant et après traitement thermique.

Pour tous les échantillons de NPSi, les diffractogrammes présentent le même comportement que ceux obtenus pour les massifs de silice dopée europium. Ils présentent toujours le pic à $2\theta \approx 44^{\circ}$ correspondant à l'artefact dû au porte-échantillon utilisé ainsi que la large bande à $2\theta \approx 23^{\circ}$ correspondant à la signature de la structure amorphe du réseau [20, 438].

Même pour les nanoparticules, le traitement thermique n'engendre aucune cristallisation. On note toujours le décalage de la position de la bande large vers 2θ inférieur (de 23° à $21,5^{\circ}$) correspondant à la diminution du désordre de la structure amorphe [20].



Figure III.12. Diffractogrammes DRX de $NPSi(X)Eu_{cl}^{1}$ (a) avant et (b) après traitement thermique

Cependant, il n'y a pas de présence de pics correspondants à Eu_2O_3 . Normalement, les cristaux de Eu_2O_3 montrent un pic intense de diffraction autour de $2\theta = 29^\circ$ et deux autres moins intenses autour de $2\theta = 33$ et 47° [459, 460].Cette observation va dans le sens d'une bonne dilution de l'europium dans les NPSi.

III.6.5. FT-IR

Nous avons enregistré les spectres FT-IR des échantillons de NPSi étudiées (Figure III.13). Toutes les bandes observées peuvent être associées au réseau SiO_2 et à la présence de groupes hydroxyles (-OH). Une première comparaison des spectres des nanoparticules de silice dopée europium montre quelques légères différences d'intensité de certains spectres, ceci étant dû à la variation de la quantité de matériau utilisé du matériau pendant les mesures IR.

Avant et après traitement thermique, toutes les NPSi montrent les bandes associées au mouvement de l'oxygène dans le réseau SiO_2 : le balancement « pic 1 » [443-448], l'élongation symétrique « pic 2 » [443-447] et l'élongation asymétrique « pic 4 » [443-447], ainsi que l'épaulement à environ 1200 cm⁻¹ qui est généralement interprété comme signature supplémentaire du réseau amorphe de SiO_2 [18].

Le traitement thermique provoque un déplacement du pic principal à environ 1100 cm⁻¹ « pic 4 » vers un nombre d'onde plus élevé : 1059 à 1081 cm⁻¹, 1047 à 1078 cm⁻¹ et 1068 à 1079 cm⁻¹ respectivement pour $NPSi(10)Eu_{Cl}^{y}$, $NPSi(50)Eu_{Cl}^{y}$ et $NPSi(100)Eu_{Cl}^{y}$. Comme pour les massifs, ce décalage est expliqué par une amélioration de l'ordre de la structure de la silice amorphe avec une variation de l'angle moyen de liaison pontant Si - O - Si et une diminution des défauts [19-21]. Cette amélioration de l'ordre a été observée aussi par DRX.

En outre, nous observons dans tous les échantillons non calcinés les bandes associées à la présence des groupes OH. Etiquetés 3, 5 et 7, elles correspondent à l'élongation symétrique de la liaison Si - OH « pic 3 » [445, 446, 449, 450], à la déformation des liaisons OH de l'eau adsorbée « pic 5 » [445, 446, 449] et au chevauchement de pic d'élongation de l'hydrogène lié de l'OH dans les molécules d'eau adsorbées par les échantillons et de pic d'élongation de l'hydrogène des groupes silanols (Si - OH) à l'intérieur du verre « pic 7 » [445, 446, 449, 451].



Figure III.13. Spectres FT-IR à température ambiante de toutes les NPSi, avant et après traitement thermique

Cependant, les échantillons préparés par Sol-Gel en microémulsion inverse $(NPSi(10)Eu_{Cl}^{y})$ et $NPSi(50)Eu_{Cl}^{y}$) montrent un pic supplémentaire, « pic 6 », entre 2870 et 2950 cm⁻¹. Ce pic est attribué à l'élongation symétrique et asymétrique de CH_2 et CH_3 [461-463].

Par ailleurs, le « pic 5 » prend une nouvelle forme associée à la flexion du CH_3 [461-463]. Ces groupes hydrocarbonés proviennent essentiellement du surfactant (Triton X-100), co-surfactant (1-Hexanol) et solvant (cyclohexane) utilisés pendant la préparation de la microémulsion inverse.

Après calcination à 900°C, les pics attribués à l'*OH* et aux groupes hydrocarbonés décroissent fortement voire disparaissent, faisant preuve de la forte réduction de ces groupes dans les NPSi par traitement thermique. Ces résultats sont confirmés par les analyses élémentaires de l'hydrogène. Ces analyses montrent des pourcentages de 1,65, 4,63 et 1,81 % massique respectivement pour $NPSi(10)Eu_{Cl}^1$, $NPSi(50)Eu_{Cl}^1$ et $NPSi(100)Eu_{Cl}^2$, et 0,14, 0,17 et 0,18 % massique après le traitement thermique pour les NPSi respectives. Ainsi, nous notons une diminution de 91, 96 et 89 % massique d'hydrogène après calcination respectivement pour $NPSi(10)Eu_{Cl}^1$, $NPSi(50)Eu_{Cl}^1$ et $NPSi(100)Eu_{Cl}^2$. La grande quantité d'hydrogène détectée dans $NPSi(50)Eu_{Cl}^1$ est due à l'utilisation d'une quantité plus importante de surfactant, co-surfactant et solvant pendant la synthèse par rapport à celle utilisée pour la préparation de $NPSi(10)Eu_{Cl}^1$. L'origine de traces résiduelles d'hydrogène dans les échantillons calcinés pourrait fortement être due à de l'eau adsorbée de l'atmosphère ambiante lors de la préparation des différentes analyses [439].

III.6.6. Conclusion

La présence de l'europium dans les nanoparticules de silice préparée par sol-gel ne modifie pas sa structure amorphe. Les nanoparticules de silice dopée europium préparées par sol-gel en microémulsion inverse s'agglomèrent après traitement thermique, tandis que celles préparées par sol-gel classique gardent leurs formes sphériques et reste dispersées.

Le traitement thermique des NPSi conduit principalement à leur déshydratation et déshydroxylation, ainsi que leur densification qui est accompagnée d'une augmentation d'ordre structural mineur et une décroissance de porosité.

III.7. Propriétés photoluminescentes des nanoparticules de silice dopée Eu

Les spectres d'émission et les durées de vie du niveau ${}^{5}D_{0}$ de l'europium dans les nanoparticules de silice ont été mesurés. Les différents résultats en fonction de la quantité d'Eu, de la taille des NPSi, avant et après traitement thermique, sont présentés et discutés ci-après.

III.7.1. Spectres d'émission

La figure III.14 représente les spectres d'émission des nanoparticules dopées à différents pourcentages en chlorure d'europium (0,2, 0,5 et 1% molaire) ainsi que ceux des massifs de silice dopée par le même sel d'europium avec les mêmes pourcentages, avant et après traitement thermique à 900°C.

Les spectres présentent les trois bandes caractéristiques des transitions ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,1,2}$ de l'europium.



 $-NPSi(10)Eu_{Cl}^{y} - NPSi(50)Eu_{Cl}^{y} - NPSi(100)Eu_{Cl}^{y} - SiEu_{Cl}^{y}$ y = % molaire en Eu

Figure III.14. Spectres d'émission à température ambiante des nanoparticules et des massifs de silice dopée Eu (a) avant et (b) après traitement thermique à 900°C (les intensités sont normalisées au maximum de la bande d'émission ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$)

Échantillons avant calcination	$R = \frac{I({}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2})}{I({}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1})}$	Échantillons après calcination	$R = \frac{I({}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2})}{I({}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1})}$
$NPSi(10)Eu_{Cl}^{0,2}$	2,72	$NPSi(10)Eu_{Cl}^{0,2}$ 900	4,81
$NPSi(10)Eu_{Cl}^{0,5}$	3,51	NPSi(10)Eu ^{0,5} 900	6,26
$NPSi(10)Eu_{Cl}^1$	4,35	$NPSi(10)Eu_{Cl}^1$ 900	6,21
$NPSi(50)Eu_{Cl}^{0,2}$	1,73	$NPSi(50)Eu_{Cl}^{0,2}$ 900	2,38
$NPSi(50)Eu_{Cl}^{0,5}$	3,12	NPSi(50)Eu ^{0,5} 900	4,62
$NPSi(50)Eu_{Cl}^1$	3,82	<i>NPSi</i> (50) <i>Eu</i> ¹ _{<i>Cl</i>} 900	6,35
$NPSi(100)Eu_{Cl}^{0,2}$	3,03	NPSi(100)Eu ^{0,2} 900	3,84
$NPSi(100)Eu_{Cl}^{0,5}$	3,02	NPSi(100)Eu ^{0,5} 900	4,47
$NPSi(100)Eu_{Cl}^1$	3,31	$NPSi(100)Eu_{Cl}^1$ 900	5,01
$SiEu_{Cl}^{0,2}$	2,25	<i>SiEu</i> ^{0,2} _{Cl} 900	5,31
SiEu ^{0,5}	3,34	<i>SiEu</i> ^{0,5} _{Cl} 900	5,09
SiEu ¹ _{Cl}	3,66	SiEu ¹ _{Cl} 900	5,76

Les valeurs de R (le rapport des intensités des transitions ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ et ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$), obtenues sont présentées dans le tableau III.11.

Tableau III.11. Rapport d'intensités R des nanoparticules et des massifs de silice dopée Eu avant et après traitement thermique à 900°C

i. Influence de la quantité d'europium

Quelle que soit la concentration en Eu^{3+} , les spectres d'émission des NPSi non calcinés sont très similaires, et ils ressemblent à ceux du massifs de silice dopée Eu où l'élargissement inhomogène est faible pour les bandes d'émission ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ et ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$, ce qui est typiquement caractéristique de l'ion luminescent dans un milieu aqueux où les sites occupés sont similaires et composés de groupes OH [181].

De plus, les valeurs R augmentent d'une manière significative avec la quantité d'Eu pour $NPSi(10)Eu_{Cl}^{y}$ et $NPSi(50)Eu_{Cl}^{y}$, ceci s'explique par une diminution de la symétrie des sites occupés par les ions luminescents lorsque leur quantité augmente [181, 456]. Pour les $NPSi(100)Eu_{Cl}^{y}$ on remarque une absence de variation de R, hormis une faible augmentation pour les NPSi dopées à 1%, ce qui indique la présence de groupes OH autour de l'ion Eu^{3+} . Ces groupes OH génèrent des environnements aqueux symétriques pour l'europium [455]. Ces environnements aqueux diminuent en nombre quand le taux de dopage augmente, sauf pour les plus grosses NPSi.

ii. Influence de la taille des nanoparticules de silice

La taille des nanoparticules de silice n'impacte que faiblement les spectres d'émission : tous les échantillons présentent globalement des spectres similaires. La seule différence apparaît sur la bande d'émission ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ où l'élargissement inhomogène devient plus important avec l'augmentation de la taille des NPSi.

Quant aux valeurs de R, elles diminuent globalement avec l'augmentation de la taille des NPSi, à taux de dopage égal. Ce comportement traduit une augmentation de la symétrie des sites luminescents [181, 456]. En comparaison avec les massifs de silice dopée Eu, les valeurs R de ces derniers sont plus importantes que pour les NPSi, excepté pour celle de taille 10 nm. Ceci indique que les environnements luminescents deviennent plus aqueux quand la taille des NPSi augmente, et ces environnements aqueux sont plus nombreux dans les NPSi que dans les massifs.

iii. Influence du traitement thermique

L'effet du traitement thermique est important sur les spectres d'émission de tous les échantillons. Nous pouvons observer un élargissement inhomogène accompagné d'une augmentation du rapport R. Ce comportement est caractéristique de l'élimination des solvants et est généralement interprété comme un passage d'un environnement aqueux à un environnement à dominance cationique autour de l'ion de terres rares : les sites luminescents deviennent plus divers et déformés avec une faible symétrie [181, 456].

On peut supposer que le traitement thermique agit fortement sur la structure et/ou sur la diversité structurale des sites luminescents. D'autant que les spectres IR montrent l'élimination de l'eau par calcination, et qu'en même temps la teneur en hydrogène mesurée par analyse élémentaire a diminuée de 91, 96 et 89 % massique après calcination respectivement pour $NPSi(10)Eu_{Cl}^{1}$ (de 1,647 à 0,140 %m), $NPSi(50)Eu_{Cl}^{1}$ (de 4,631 à 0,171 %m) et $NPSi(100)Eu_{Cl}^{1}$ (de 1,811 à 0,184 %m).

Après calcination des NPSi, la variation de la concentration de l'europium n'a aucune influence autre que celle reportée pour les échantillons non calcinés.

III.7.2. Déclins de luminescence et durées de vie

Les déclins de luminescence du niveau ${}^{5}D_{0}$ de l'ion Eu^{3+} ont été enregistrés pour les nanoparticules de silice dopée à différents pourcentages de chlorure d'europium (0,2, 0,5 et 1% molaire) au maximum d'intensité de la bande d'émission ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$. La figure III.15 montre ces déclins ainsi que ceux des massifs de silice dopés avec les mêmes pourcentages de chlorure d'europium, avant et après traitement thermique à 900°C.


Figure III.15. Déclins de luminescence du niveau ${}^{5}D_{0}$ de l' Eu^{3+} mesurés au maximum d'intensité de la bande d'émission ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ dans les nanoparticules et les massifs de silice dopée Eu (a) avant et (b) après traitement thermique à 900°C

Comme dans le cas des massifs de silice dopée Eu, tous ces échantillons montrent des déclins qui ne sont pas de simples exponentielles. Ces déclins pourraient être ajustés par une courbe doubleexponentielle mais avec des durées de vie difficiles à interpréter ou à justifier. Les durées de vie « τ » ont donc été estimées en calculant une valeur moyenne selon la même équation III.1 utilisée en cas des massifs de silice. Les valeurs obtenues sont reportées dans le tableau III.12.

Comme expliqué dans la partie A de ce chapitre, les environnements aqueux et les résidus organiques provoque une extinction de la luminescence des ions Eu^{3+} ce qui fournit un chemin de relaxation non-radiative [456]. De plus, le traitement thermique peut réduire ou éliminer les groupes hydroxyle résiduels et autres groupes organiques dans les matériaux, réduisant l'extinction de luminescence et par conséquent augmenter le temps de déclin. Alors, la durée de vie augmente avec

Échantillons avant calcination	τ (<i>ms</i>)	Échantillons après calcination	τ (<i>ms</i>)
$NPSi(10)Eu_{Cl}^{0,2}$	0,26	$NPSi(10)Eu_{Cl}^{0,2}$ 900	1,76
$NPSi(10)Eu_{Cl}^{0,5}$	0,15	NPSi(10)Eu ^{0,5} 900	1,54
$NPSi(10)Eu_{Cl}^1$	0,32	<i>NPSi</i> (10) <i>Eu</i> ¹ _{<i>Cl</i>} 900	1,39
$NPSi(50)Eu_{Cl}^{0,2}$	0,45	$NPSi(50)Eu_{Cl}^{0,2}$ 900	1,65
$NPSi(50)Eu_{Cl}^{0,5}$	0,39	NPSi(50)Eu ^{0,5} 900	1,59
$NPSi(50)Eu_{Cl}^1$	0,37	<i>NPSi</i> (50) <i>Eu</i> ¹ _{<i>Cl</i>} 900	1,49
$NPSi(100)Eu_{Cl}^{0,2}$	0,11	NPSi(100)Eu ^{0,2} 900	1,19
$NPSi(100)Eu_{Cl}^{0,5}$	0,11	NPSi(100)Eu ^{0,5} 900	0,91
$NPSi(100)Eu_{Cl}^1$	0,16	$NPSi(100)Eu_{Cl}^1$ 900	1,22
$SiEu_{Cl}^{0,2}$	0,11	<i>SiEu</i> ^{0,2} _{Cl} 900	1,03
SiEu ^{0,5}	0,12	<i>SiEu</i> ^{0,5} _{Cl} 900	1,42
SiEu ¹ _{Cl}	0,13	SiEu ¹ _{Cl} 900	1,22

le traitement thermique à 900°C pour tous les échantillons en raison de la réduction des centres d'extinction.

Tableau III.12. Durées de vie des NPSi et des massifs de silice dopée Eu avant et après traitement thermique à 900°C

i. Influence de la quantité de l'europium

En comparant les profils des déclins et les durées de vie moyennes, il semblerait que la concentration en Eu^{3+} n'ait pas d'effet significatif. Ceci est en accord avec les observations faites à partir des spectres d'émission et confirme que, jusqu'à 1% molaire, il n'y a pas d'extinction de la luminescence par effet de la concentration, qui est généralement attribuée à la conjonction d'un groupement de terres rares avec des transferts d'énergie entre les ions groupés par un mécanisme de relaxation croisée ou un transfert d'énergie assisté par des phonons [458].

ii. Influence de la taille des nanoparticules de silice

Nous remarquons des durées de vie moyennes plus importantes dans le cas des $NPSi(50)Eu_{Cl}^{y}$ que les autres tailles. Les grosses NPSi (100 nm) possèdent les τ les plus faibles, qui sont très proches de celles de massifs de silice dopé Eu. Aucune tendance n'est marquée entre τ et la quantité d'Eu dans les $NPSi(10)Eu_{Cl}^{y}$, tandis que τ décroit en augmentant la quantité d'europium dans les $NPSi(50)Eu_{Cl}^{y}$.

iii. Influence du traitement thermique

L'influence de la calcination est évidente sur les profils des déclins (Figure III.15-b), accompagnée d'une prolongation remarquable des durées de vie dans tous les échantillons. En outre, pour $NPSi(10)Eu_{Cl}^{\gamma}$ et $NPSi(50)Eu_{Cl}^{\gamma}$, le traitement thermique conduit à des valeurs proches des durées de vie, ce qui peut être expliqué par les structures agglomérées et densifiées obtenues par calcination. En revanche, les $NPSi(100)Eu_{Cl}^{\gamma}$ calcinées possèdent encore des τ proches de celles de massifs de silice, qui sont plus faibles que celles des NPSi de taille 10 nm et 50nm.

III.8. Conclusion

Nous avons étudié dans cette partie l'effet du traitement thermique et de la taille des nanoparticules sur les propriétés de photoluminescence de l'europium dans des nanoparticules de silice préparées par voie Sol-Gel. Il n'a pas été observé d'effets significatifs de la quantité d' Eu^{3+} dans les nanoparticules de silice sur les spectres d'émission ni sur les déclins.

Généralement, la réduction de la taille des NPSi est bénéfique pour les propriétés luminescentes, tant dans les NPSi non calcinées que dans celles calcinées. La calcination des NPSi de taille 10 nm et 50 nm conduit à l'agglomération et la densification des nanoparticules, ce qui produit deux matériaux finaux de propriétés photoluminescentes très proches.

Comme dans le cas des massifs de silice, le traitement thermique réduit généralement les sites aqueux responsables de l'extinction de la fluorescence des ions Eu^{3+} , ce qui modifie le champ cristallin de l'europium et prolonge les durées de vie de luminescence.

Chapitre IV

Réactivité chimiquedanslesystèmeternaire $SiO_2 - GeO_2 - LaF_3$ à hautetempérature

Chapitre IV. Réactivité chimique dans le système ternai	re SiO2-GeO2-LaF3 à haute température

Chapitre	e IV. Réactivité chimique dans le système ternaire SiO2-GeO2-LaF3 à haut	e température
IV.1. C	Contexte	151
IV.2. P	résentation des matériaux	
IV.3. R	éactions possibles entre les différents composés	
IV.3.1.	Composés seuls	
IV.3.2.	Systèmes binaires	
IV.3.3.	Systèmes ternaires	
IV.4. 3	,5 MO ₂ (M = Si ou Ge)	
IV.4.1.	ATG	159
IV.4.2.	M1-T	
i. ED	DS-MEB	
ii. D	RX	
iii. R	aman	
iv. D	Discussion	
IV.4.3.	M2-T	
i. EC	DS-MEB	
ii. D	RX	
iii. R	aman	
iv. C	Discussion	
IV.4.4.	M3-T	
i. EC	DS-MEB	
ii. D	RX	
iii. R	aman	
iv. C	Discussion	
IV.4.5.	Discussion sur la composition en cas de 3,5 MO ₂	
IV.5. 1	,5 MO ₂ (M = Si ou Ge)	
IV.5.1.	ATG	
IV.5.2.	M4-T	
i. EC	DS-MEB	
ii. D	RX	
iii. R	aman	
iv. C	Discussion	
IV.5.3.	M5-T	
i. EC	DS-MEB	
ii. D	RX	173

iii. Rar	nan	174
iv. Dis	cussion	175
IV.5.4.	M6-T	175
i. EDS-	MEB	175
ii. DRX	(176
iii. Rar	nan	176
iv. Dis	cussion	176
IV.5.5.	Discussion sur la composition en cas de 1,5 MO ₂	177
IV.6. Cor	nclusion du chapitre	177

IV.1. Contexte

Dans le cadre du projet ANR Nice-Dream, M. Manuel VERMILLAC, doctorant à l'Institut de Physique de Nice (INPHYNI), a soutenu en décembre 2017 sa thèse intitulée "Nanoparticules dans les fibres optiques en silice dopées aux ions luminescents et leur évolution au cours de l'étirage" [464]. Une partie de ses travaux était axée sur l'imprégnation par dopage en solution de la couche poreuse par des nanoparticules de LaF_3 dopées thulium (Tm^{3+}).

Le thulium trivalent est un ion luminescent faisant partie des terres rares. Il est utilisé pour l'amplification des signaux, par exemple à 1,47 µm pour la bande S des télécommunications [465], et pour des émissions lasers émettant par exemple à 2 µm [150]. Certaines transitions électroniques du thulium ont des écarts énergétiques « faibles » (4000 cm⁻¹) et souffrent alors d'une forte probabilité de désexcitations non-radiatives dans la silice compte tenu de l'énergie de phonon élevée de ce verre (≈ 1100 cm⁻¹). Afin de s'affranchir de cette limitation, les nanoparticules de LaF_3 ont été étudiées car ce matériau possède une énergie de phonon beaucoup plus faible (≈ 300 cm⁻¹) ce qui permettrait d'augmenter l'efficacité quantique de certaines transitions électroniques [237].

Des nanoparticules de LaF_3 de taille de 10 nm dopées thulium avec deux pourcentages atomiques (0.1 et 1 %) ont été élaborées en collaboration avec l'équipe de John BALLATO de l'Université de Clemson par une méthode de précipitation [466]. Ces nanoparticules ont été insérées dans le cœur d'une préforme MCVD via une méthode de dopage en solution.

La préforme et la fibre ont été analysées par différentes méthodes structurales et spectroscopiques. Les images MEB ont montré la présence de nanoparticules de taille inférieure à 50 nm dans le cœur de la fibre (Figure IV.1). En outre, les analyses XPS n'ont pas permis de détecter la présence des ions fluorures. En effet, le spectre XPS ne présente aucun signal à 685,3 eV (raie caractéristique due aux photoélectrons F1s des ions F^-). Ce résultat indique une évaporation de ces ions ou de leur présence mais en très faible concentration, inférieure à la limite de détection de l'XPS.



Figure IV.1. Image MEB du cœur de la fibre optique

Ces résultats démontrent bien que les ions fluorures réagissent avec la matrice pendant la fabrication, qui s'opère à des températures très élevées (typiquement 2000 – 2200°C), avec la formation de nouvelles nanoparticules. Malgré cette transformation, M. VERMILLAC a rapporté que

les propriétés spectroscopiques des ions Tm^{3+} insérés par dopage en nanoparticules LaF_3 sont améliorées par rapport au dopage ionique (La^{3+} , Tm^{3+}) [467, 468].

Dans ce contexte, il était important de comprendre la réactivité du LaF_3 à haute température avec la matrice hôte, notamment pour identifier les nouvelles phases formées. La fibre de silice (SiO_2) étudiée est dopée en dioxyde de germanium (GeO_2) afin d'augmenter l'indice de réfraction du cœur par rapport à la gaine optique. Par conséquence, il fallait étudier les réactions possibles à haute température entre ces trois composés présents dans le cœur de la fibre.

Dans cette thèse, le but est d'étudier la réactivité chimique dans le système ternaire $SiO_2 - GeO_2 - LaF_3$ à haute température. Dans ce système ternaire proche de celui étudié dans les travaux du M. VERMILLAC, des grains de LaF_3 sans dopage ont été étudié et pas des nanoparticules de LaF_3 , ni du LaF_3 dopé thulium.

Ce chapitre présente et discute les résultats obtenus par ATG, EDS-MEB, DRX et spectroscopie Raman de chaque composé ainsi que des différents mélanges binaires et ternaires entre les composés avant et après traitement thermique. Les mesures ont été répétées plusieurs fois. L'ATG, la DRX et le Raman donnent les mêmes résultats à chaque mesure, tandis que des valeurs moyennes seront présentées pour l'EDS.

IV.2. Présentation des matériaux

 SiO_2 , GeO_2 et LaF_3 purs ont été utilisés pour élaborer les mélanges à étudier. Les principales propriétés physico-chimiques de ces trois composés sont présentées dans le tableau IV.1 suivant [193] :

Composé	Symbole	Structure	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Masse volumique (g.cm ⁻³)	T ^o fusion (°C)
Dioxyde de silicium - Silice -	SiO ₂	Amorphe	60,085	2,196	1713
Dioxyde de germanium	GeO ₂	Cristalline	104,640	4,250	1116
Trifluorure de lanthane	LaF ₃	Cristalline	195,900	5,900	1493

Tableau IV.1. Principales propriétés physico-chimiques des trois composés étudiés [193]

IV.3. Réactions possibles entre les différents composés

Les résultats obtenus par XPS nous ont conduit à conclure que les ions fluorures subissaient des transformations pendant les différentes étapes du traitement thermiques durant la fabrication de la fibre. Avec la présence de SiO_2 et de GeO_2 dans le milieu, la première hypothèse est que les nanoparticules de LaF_3 aient réagi, soit avec un des oxydes, soit avec les deux en même temps, pour former un fluorure métallique gazeux.

Les différentes réactions des oxydes avec le LaF_3 ont été étudiées en chauffant les mélanges à 1500°C pendant 5 heures. Le protocole détaillé de la calcination est déjà présenté dans le chapitre II. Le produit final obtenu est analysé par DRX, EDS-MEB et spectroscopie Raman. D'autre part, l'évaporation du composé fluoré est accompagnée par une perte de masse. Afin d'analyser cette perte dans les réactions, nous avons étudié le comportement des différents mélanges par l'ATG.

IV.3.1. Composés seuls

Avant d'étudier les mélanges, il est nécessaire de comprendre le comportement de chaque réactif et d'étudier l'évolution de la structure chimique en fonction de la température de tous les composés de départ. C'est pourquoi, nous avons réalisé les mêmes études thermiques pour chaque réactif pris séparément. Un traitement thermique à 1500°C a été appliqué avec une étude ATG qui sera détaillée par la suite.

Les images de la microscopie électronique à balayage (MEB) d'un mélange de trois composés avant traitement thermique montrent trois zones différentes (Figure IV.2), chacune correspondant majoritairement à un des composés.

Une image d'un mélange est présentée pour montrer la différence des couleurs au niveau des images MEB entre les composés. Cette différence de couleur est due au contraste de composition (ou de numéro atomique) causée par la variation de la section efficace d'émission avec le numéro atomique. La section efficace d'émission des électrons rétrodiffusés augmente fortement avec le numéro atomique. Les zones riches en éléments lourds apparaissent donc plus claires que les zones riches en éléments légers. On peut donc avoir une estimation relative de la différence de numéro atomique d'une zone à l'autre. Ainsi le lanthane qui est un élément lourd (Z = 57) apparaît blanc alors que le silicium qui est un élément léger (Z = 14) apparaît noir.



Figure IV.2. Images MEB par électrons rétrodiffusés d'un mélange à trois composés avant traitement thermique : SiO_2 (noire), GeO_2 (gris foncé) et LaF_3 (blanc)

En s'appuyant sur des mesures EDX présentées dans le tableau IV.2 et en comparant aux valeurs théoriques attendues pour chaque composé pur, la zone noire dans l'image prise par électrons rétrodiffusés (Figure IV.2) correspond principalement à la silice, la grise foncée principalement au dioxyde de germanium et la blanche principalement au trifluorure de lanthane. Aucune de ces trois zones ne correspond à un composé pur et chacune montre la présence en plus faible quantité des phases autres que celles majoritaires.

	% atomique						
Élément	SiO ₂ (Théorique)	Zone noire	GeO ₂ (Théorique)	Zone gris foncé	LaF ₃ (Théorique)	Zone blanche	
Si	33,34	30,81		6,12		4,48	
Ge		1,38	33,34	30,96		2,63	
0	66,66	62,62	66,66	56,50		5,77	
La		0,81		1,13	25	23,20	
F		4,37		5,29	75	63,93	

Tableau IV.2. Pourcentages atomiques théoriques et moyens obtenus par EDS des différents éléments constituant les trois composés étudiés **avant traitement thermique**

Nous avons commencé par étudier les pertes massiques de chaque composé (SiO_2 , GeO_2 , LaF_3) par analyse thermogravimétrique. Une augmentation très lente de la température avec une vitesse de 2°C/min, a été appliquée de la température ambiante jusqu'à 1450°C. Ceci, nous permet de contrôler toutes les pertes ou évolutions en fonction de la température de l'échantillon. Arrivée à 1450°C, une isotherme d'une heure est appliquée suivi d'un retour lent à température ambiante. La figure IV.3 montre les pertes mesurées en fonction de la température.



Figure IV.3. Courbes ATG des différents composés étudiés

Les deux oxydes montrent des très faibles pertes jusqu'à environ 1200°C qui sont expliquées par la déshydratation et la déshydroxylation des matériaux. Ces résultats montrent que les oxydes ne subissent pas des modifications majeures (décomposition, dismutation, ...) sous air à cette température. Cependant, le dioxyde de germanium commence à perdre de la masse à partir d'environ 1400°C à cause du rapprochement avec sa température d'évaporation (à partir de 1500°C).

Tandis que la masse de LaF_3 reste quasiment stable avec l'augmentation de la température jusqu'à environ 1300°C, des pertes massiques notables sont observées à plus haute température. Ces pertes continuent même après l'arrivée à 1450°C. Il est important de noter qu'après une heure d'isotherme, l'échantillon a perdu environ 18% de sa masse initiale.

Ce type de protocole peut endommager l'appareil à long terme, particulièrement lorsqu'on travaille à sa limite d'échauffement. C'est pourquoi nous avons limité à une heure la mesure à haute température. Il est très probable que le LaF_3 continue de perdre de sa masse si une isotherme d'une durée plus longue est appliquée.

B. Zhu *et al.* [469] ont reporté la formation de LaOF à partir d'un traitement thermique de LaF_3 à 800°C pendant 2 heures avec une perte massique de 10%. En outre, W. H. Zachariasen a reporté que le traitement thermique du LaF_3 à 920°C pendant environ 5 heures conduit à la formation du LaOF avec une perte de masse proche de 15% [470]. Il a également remarqué, qu'une phase de La_2O_3 commence à apparaitre après 31 heures à cette température. Une augmentation de la température jusqu'à 1130°C avec un palier de 19 heures, conduit à une oxydation totale de LaF_3 en en La_2O_3 avec une perte de 18,5% par rapport à la masse initiale de l'échantillon.

Les réactions IV.1 et IV.2 montrent les deux produits possibles lorsque le LaF_3 réagit avec l'oxygène de l'air, ainsi que les pertes massiques théoriques qui accompagnent ces deux réactions.

$$LaF_3 + O_2 \xrightarrow[T^\circ]{} LaOF + OF_2 \uparrow$$
(IV.1)
24%

$$2 LaF_3 + 3 O_2 \xrightarrow[T^\circ]{} La_2 O_3 + 3 OF_2 \uparrow$$
(IV.2)
33%

Après calcination du LaF_3 à 1500°C, les diffractogrammes de rayons-X donnent des informations importantes en nous renseignant sur le produit final obtenu. Afin de suivre l'évolution de la structure en fonction de la température, un traitement thermique à 1000°C a été appliqué.

Une formation du *LaOF* autour de 1000°C est confirmée en comparant le diffractogramme de notre échantillon calciné avec celui de la littérature [469, 471], avec une correspondance presque parfaite (Figure IV.4). Les résultats d'EDS approuvent l'obtention de ce produit avec des pourcentages atomiques moyens respectifs de 34,1, 33,2 et 32,7% de lanthane, oxygène et fluor. Théoriquement, ces valeurs sont égales à 33,33% pour chaque élément.



Figure IV.4. Diffractogrammes DRX du LaF_3 avant (bleu) et après (rose) traitement thermique à 1000°C

D'autre part, les pics présents dans le diffractogramme de l'échantillon calciné à 1500°C correspondent majoritairement aux pics connus du La_2O_3 [472] (Figure IV.5 - rouge). Toutefois, d'autres pics n'appartiennent pas à la structure La_2O_3 .



Figure IV.5. Diffractogrammes DRX du LaF₃ traité thermiquement à 1500°C après 1 (rouge) et 4 (vert) semaines

Afin d'élucider ce problème et de mieux comprendre l'origine de ces pics, notre échantillon a été étudié par DRX une semaine après sa calcination. Nous avons réalisé alors la DRX du même échantillon après 4 semaines. Le diffractogramme obtenu montre une structure très proche de celle de $La(OH)_3$ [473] (Figure IV.5 - vert). L'obtention de l'hydroxyde de lanthane est due à une réaction, à température ambiante, entre le La_2O_3 et l'eau provenant de l'atmosphère [474, 475].

Par conséquence, la calcination du LaF_3 à très haute température conduit à la formation de La_2O_3 , un composé confirmé par les mesures EDS avec des pourcentages atomiques moyens très proches de ceux théoriquement calculés (Tableau IV.3). La présence de fluor en très faible quantité (0,9%) est toujours observée, provenant probablement du fluor non évaporé à cause de la forme du creuset empêchant une oxydation de la totalité de l'échantillon. Cependant, l'exposition du produit à l'humidité de l'air conduit à son hydrolyse pour donner du $La(OH)_3$. Afin d'éviter cette hydrolyse, le produit sera conservé sous atmosphère inerte.

	% atomic	que		% atomique		% atomique			% atomi	que
	La ₂ O ₃ (Théorique)	LaF ₃ 1500°C		GeO ₂ (Théorique)	GeO ₂ 1000°C		SiO ₂ (Théorique)	SiO ₂ 1500°C		
La	60	63,69	Ge	33,34	34,70	Si	33,34	32,76		
0	40	35,41	0	66,66	65,30	0	66,66	67,24		
F	0	0,90								

Tableau IV.3. Pourcentages atomiques théoriques et moyens obtenus par EDS des différents éléments constituant les trois composés étudiés **après traitement thermique**

Concernant les deux oxydes, les résultats obtenus par l'EDS montrent que le changement de leur composition par traitement thermique reste très limité. En effet, les pourcentages atomiques moyens obtenus des éléments sont très proches des valeurs théoriques.

Le dioxyde de germanium s'évapore totalement à 1500°C, mais il garde sa structure sans aucune réaction avec l'humidité de l'air à 1000°C comme le montre le diffractogramme DRX (Figure IV.6).



Figure IV.6. Diffractogrammes DRX du GeO₂ avant (bleu) et après (vert) traitement thermique à 1000°C

D'autre part, la structure amorphe de la silice commence à se cristalliser en quartz [476] à 1100°C, et elle donne la phase cristalline la cristobalite [477] à 1500°C (Figure IV.7).



Figure IV.7. Diffractogrammes DRX du SiO₂ avant et après traitements thermiques à 1100°C et 1500°C

Après cette présentation du comportement de chaque élément séparé sous traitement thermique à haute température, nous allons présenter les différentes réactions possibles entre les oxydes métalliques et le LaF_3 en fonction de la température.

L'étude qui a été menée sur chacun des trois produits (SiO_2 , GeO_2 , LaF_3) a été appliquée pour chaque mélange présenté ultérieurement. Nous nous sommes basés sur les hypothèses que chacun des oxydes réagit avec le LaF_3 selon deux réactions principales.

IV.3.2. Systèmes binaires

Après avoir identifié le comportement propre de chaque composé, nous avons étudié la réaction possible pour chaque binaire (trifluorure de lanthane et l'oxyde) avant d'étudier le mélange ternaire (trifluorure de lanthane avec les deux oxydes simultanément). Nous avons montré que les deux oxydes réagissent avec le LaF_3 de même manière selon deux rapports molaires de départ. La réaction générale entre un oxyde métallique et LaF_3 est la suivante :

$$x MO_2 + 2 LaF_3 \xrightarrow[T^\circ]{} 1,5 MF_4 \uparrow + A \tag{IV.3}$$

M: Si ou Ge

x : 3,5 ou 1,5

Le produit final « *A* » dépend du rapport de départ (ou *x* de l'oxyde métallique).

IV.3.3. Systèmes ternaires

Comme les deux oxydes sont présents dans le cœur de la fibre, il est important d'étudier les réactions qui prennent place entre les trois composés dans le même milieu.

Les mélanges sont préparés à partir des quantités identiques de deux oxydes en se basant sur les réactions obtenues pour les systèmes binaires, avec une quantité de LaF_3 équivalente pour l'un d'entre eux.

$$3,5 SiO_2 + 3,5 GeO_2 + 2 LaF_3 \xrightarrow[]{}{\rightarrow}{} 1,5 MF_4 \uparrow +X$$
 (IV.4)

$$1,5 SiO_2 + 1,5 GeO_2 + 2 LaF_3 \xrightarrow{\rightarrow} 1,5 MF_4 \uparrow +Y$$
(IV.5)

L'étude du mélange ternaire a été réalisé dans le but de mieux comprendre les réactions mises en jeu entre les oxydes et les nanoparticules de LaF_3 afin d'élucider la composition des nouvelles nanoparticules formées pendant l'étirage.

IV.4. $3,5 MO_2$ (M = Si ou Ge)

La fibre optique étudiée est constituée de silice dans laquelle le dioxyde de germanium et le trifluorure de lanthane sont des dopants, nous avons commencé alors nos études en considérant que la silice est en grand excès dans la fibre optique par rapport aux autres composés. La composition en silice typique d'une fibre est de 95 mol %.

La réaction prévue entre le LaF_3 et la silice ainsi que la perte massique théorique après un traitement thermique à haute température sont les suivantes :

$$3,5 SiO_2 + 2 LaF_3 \xrightarrow[T^\circ]{} 1,5 SiF_4 \uparrow + La_2Si_2O_7$$
(IV.6)
26 %

Ensuite, nous avons reconduit la même expérience en remplaçant SiO₂ par GeO₂ pour étudier la réaction de LaF_3 avec le GeO_2 . La réaction et la perte massique théoriques sont :

$$3,5 \ GeO_2 + 2 \ LaF_3 \xrightarrow[T]{} 1,5 \ GeF_4 \uparrow + La_2Ge_2O_7 \tag{IV.7}$$

$$29 \ \%$$

Enfin, nous avons mélangé les trois composés selon la réaction IV.4. En supposant qu'un oxyde réagira totalement avec le LaF_3 avant que l'autre n'intervienne, les pertes massiques prennent les valeurs suivantes :

$$3,5 SiO_2 + 3,5 GeO_2 + 2 LaF_3 \xrightarrow{T^{\circ}} 1,5 SiF_4 ou 1,5 GeF_4 + X$$
 (IV.8)
16 % 23 %

La nomenclature (elle prend la lettre T après traitement thermique) de ces trois mélanges est présentée dans le tableau IV.4 :

Nom	Nom après traitement thermique à 1500°C	Mélange
M1	M1-T	$3,5 SiO_2 + 2 LaF_3$
M2	M2-T	$3,5 \ GeO_2 + 2 \ LaF_3$
M3	M3-T	$3,5 SiO_2 + 3,5 GeO_2 + 2 LaF_3$

Tableau IV.4. Nomenclature des mélanges étudiées lorsque x = 3,5

IV.4.1.ATG

Tout d'abord, les différents mélanges physiques ont été étudiés par ATG avant d'être traitées thermiquement à 1500°C. Le protocole d'étude par ATG est le même que celui appliqué dans le cas des composés seuls.

L'évolution de la masse pendant le traitement thermique des différents mélanges est présentée dans la Figure IV.8.

Les pertes massiques totales de M1, M2 et M3 atteignent 22, 28 et 20 % respectivement. Les deux premières valeurs sont proches de celles théoriques observées par les réactions V.6 et V.7. Nous pouvons également remarquer que ces pertes sont faibles pour M1 lors de l'isotherme à 1450°C, alors qu'elles sont importantes pour M2 et M3. Cette perte pour M2 et M3 peut être expliquée par une évaporation du dioxyde de germanium non-réagissant avec le LaF_3 .

Il est bien clair que M1 commence à perdre de la masse à une température inférieure à celle de M2. En effet, pour M1, la perte commence à environ 1000°C et cette chute est très rapide jusqu'à 1235°C après avoir perdu environ 19% de sa masse puis elle continue d'une manière moins marquée. Cette température (1235°C) est proche de celle du début de perte pour le LaF_3 seul (1300°C) (Figure V.3.1). La courbe du M2 montre que la masse diminue presque 1,5 % entre 885 et 1145°C puis diminue rapidement avec une petite diminution de la vitesse de la perte à partir de 1235°C.



Figure IV.8. Courbes ATG de deux mélanges binaires et du mélange ternaire lorsque x = 3,5

Ce point d'inflexion commun entre **M1** et **M2** peut être dû à l'existence de deux réactions simultanées à cette température élevée : une première entre l'oxyde et le LaF_3 déjà en cours, et une deuxième qui aurait lieu avec le LaF_3 n'ayant pas encore réagi et le dioxygène.

En regardant la courbe d'ATG du **M3**, on peut remarquer une perte massique d'environ 1 % au début de l'étude avant 100°C. Ceci est dû à la déshydratation du mélange qui pourrait adsorber de l'eau de l'atmosphère pendant la préparation. Ensuite, la forte diminution de la masse commence à 1000°C. Elle est plus lente au même point d'inflexion de **M1** et **M2** (1235°C) mais à une valeur intermédiaire de perte massique (15%). Nous pouvons remarquer que les courbes de **M3** et **M1** sont semblables mais avec une perte inférieure pour **M3**.

Afin de mieux comprendre les réactions précédentes, des analyses EDS-MEB, DRX et spectroscopie Raman ont été appliquées après calcination des mélanges à 1500°C.

IV.4.2.M1-T

i. EDS-MEB

Après calcination, le mélange binaire entre la silice et le LaF_3 (**M1-T**) montre par imagerie MEB deux zones différentes : grise claire et noire (Figure IV.9). Cette observation va dans le sens que les réactions sont incomplètes ou bien produisent plusieurs composés.

Les résultats obtenus par l'EDS après l'analyse de chaque zone sont présentés dans le tableau IV.5.

Ces valeurs indiquent qu'il y a une petite quantité du fluor qui peut être attribuée à du *LaOF* résiduel, et que la zone noire correspond essentiellement à de la silice qui n'a pas réagi. Tandis que l'autre zone peut correspondre à un produit résultant de la réaction entre les deux composés en présence ou non de traces de fluor ou de la silice.



Figure IV.9. Images MEB du M1-T

Élément	Zone grise claire	Zone noire
La	11,08 %	2,85 %
Si	23,51 %	35,49 %
F	0,75 %	0,42 %
0	64,66 %	61,24 %

Tableau IV.5. Résultats EDS du M1-T

ii. DRX

Le diffractogramme DRX (Figure V.4.3) du **M1-T** correspond parfaitement à celui du $La_2Si_2O_7$ monoclinique [478, 479]. Le pic intense vers $2\theta = 22^{\circ}C$ est attribué à la silice cristallisée de structure de cristobalite (Figure IV.10). Le traitement thermique a cristallisé la silice n'ayant pas réagie avec le LaF_3 ou qui n'a pas eu le temps nécessaire pour réagir.



Figure IV.10. Diffractogramme DRX du **M1-T** avec la carte ICSD du $La_2Si_2O_7$ monoclinique [478, 479]

iii. Raman

La figure IV.11 montre que le spectre Raman du **M1-T** correspond fortement à celui du $La_2Si_2O_7$ [480]. Ceci vient en bon accord avec les résultats obtenus précédemment.



Figure IV.11. Spectres Raman du **M1-T** et du $La_2Si_2O_7$ [480]

Nous pouvons remarquer la présence de deux pics principaux différents dans le spectre du **M1-T** par rapport à celui du $La_2Si_2O_7$: à 400 et 850 cm⁻¹. Cette apparition est expliquée par la formation d'autres matériaux. La figure IV.12 présente les différents spectres Raman pour différents matériaux à base de silicate de lanthane [481].



Figure IV.12. Spectres Raman de différents silicates de lanthane [481]

Les quatre spectres du bas (e, f, g et h) peuvent être éliminés de la discussion parce qu'ils correspondent aux matériaux dopés baryum, magnésium ou aluminium. De même, le spectre du haut (a) possède un pic à 850 cm⁻¹ très intense par rapport à celui du **M1-T**.

Le spectre « b » est celui du $La_2Si_2O_7$ pur. Les deux spectres restants « c » et « d » correspondent aux deux apatites type La - Si - O, $La_{9.33}Si_6O_{26}$ et $La_{9.67}Si_6O_{26.5}$ respectivement, dont on identifie clairement les deux pics présents dans le spectre du **M1-T**, mais avec des intensités plus importantes parce que ces spectres ont été mesurés pour des apatites pures.

iv. Discussion

Les résultats DRX ont été confirmés par les analyses EDS. Le tableau IV.6 présentent les pourcentages atomiques théoriques des éléments chimiques dans le cas d'obtention d'un mélange du $La_2Si_2O_7$ et de la silice ou chacun pris séparément.

Élément	9	Zono ariso slairo			
Element	$La_2Si_2O_7$	SiO ₂	$La_2Si_2O_7 + SiO_2$	zone grise claire	
La	18,2 %		14,2 %	11,08 %	
Si	18,2 %	33,33 %	21,6 %	23,51 %	
0	63,6 %	66,67 %	64,2 %	64,66 %	
F				0,75 %	

Tableau IV.6. Pourcentages atomiques théoriques de différents éléments des produits possibles dans **M1-T** et ceux de la zone grise claire

De la comparaison de ces valeurs avec les résultats obtenus par EDS dans la zone gris clair, en notant en particulier que le pourcentage expérimental de silicium est supérieur à celui du lanthane, il ressort que le traitement thermique de **M1** à 1500°C conduit à l'obtention d'un mélange de deux produits ($La_2Si_2O_7$ et SiO_2).

Le spectre Raman du **M1-T** est en accord avec les résultats obtenus par DRX et EDS. Cependant, ces derniers ne montrent pas l'existence d'une apatite dans le mélange. La présence de deux pics à 400 et 850 cm⁻¹ dans le spectre Raman du **M1-T** peut signifier qu'un de ces deux apatites se forment en faibles quantités dans notre produit final. Comme elles sont obtenues à partir d'un mélange de La_2O_3 (lui-même provenant de la réaction entre le LaF_3 et l'oxygène de l'air) et SiO_2 à une température supérieur à 1250°C [482], leur formation est difficile dans nos conditions, ce qui pourrait en expliquer la faible concentration dans le produit final.

IV.4.3.M2-T

i. EDS-MEB

L'image MEB de **M2-T** montre deux zones, grise claire et grise foncée (Figure IV.13). Ce qui signifie également la présence de deux produits dans le milieu après traitement thermique.

Le tableau IV.7 présente les résultats obtenus par EDS après l'analyse de chaque zone. On peut remarquer que le dioxyde de germanium est toujours présent dans le milieu et ce quelle que soit la zone étudiée malgré son évaporation à 1500°C lorsqu'il a été étudié seul.



Figure IV.13. Image MEB du M2-T

Elément	Zone grise claire	Zone grise foncée
La	21,21 %	3,50 %
Ge	20,29 %	34,30 %
F	0,86 %	0,26 %
0	57,73 %	61,94 %

Tableau IV.7. Résultats EDS du M2-T

ii. DRX

Le diffractogramme DRX du **M2-T** (Figure IV.14) montre que la structure du produit obtenu correspond à celle du $La_2Ge_2O_7$ [483].



Figure IV.14. Diffractogramme DRX du **M2-T** avec la carte ICSD du $La_2Ge_2O_7$ [483]

iii. Raman

Nous n'avons pas trouvé de spectre Raman de $La_2Ge_2O_7$ dans la littérature pour le comparer avec celui du **M2-T**. Mais pour se faire une idée sur l'allure attendue, nous avons comparé notre spectre avec celui du $LaBGeO_5$ [484] (Figure IV.15).



Figure IV.15. Spectres Raman du M2-T et du LaBGeO₅ [484]

iv. Discussion

La comparaison de ces deux spectres Raman tend à montrer que le produit obtenu pourrait être un oxydo-germano-lanthane. Selon les analyses en DRX, le diffractogramme indique qu'il s'agirait de $La_2Ge_2O_7$. De plus, la composition mesurée par EDS dans la zone grise claire est en accord avec cette composition dont les pourcentages théoriques des éléments dans le $La_2Ge_2O_7$ sont 63,6 % d'oxygène et 18,2 % de germanium et lanthane chacun. La zone grise foncée pourrait être associée à la présence majoritaire de GeO_2 .

IV.4.4.M3-T

i. EDS-MEB

Après avoir présenté les résultats des deux mélanges binaires, il est temps de présenter ceux du mélange ternaire, **M3-T**. Pour ce mélange calciné, l'image MEB montre encore une fois une hétérogénéité des zones (Figure IV.16). Après analyse par EDS des zones foncées, il était montré que c'est de la silice : 33,20 % de silicium et 62,60 % d'oxygène avec des traces de germanium et de fluor.

Concernant la partie claire, les pourcentages obtenus des éléments chimiques pour plusieurs zones sont indiqués dans le tableau IV.8.

Les résultats EDS montrent que, pour toutes les zones, les quantités de germanium sont relativement faibles avec la présence de traces de fluor. Tandis que celles du silicium et du lanthane sont très proches l'une de l'autre, en présence d'une grande quantité d'oxygène.



Figure IV.16. Images MEB du M3-T

Élément	Zone claire 1	Zone claire 2	Zone claire 3
La	15,13 %	19,68 %	17,46 %
Si	16,14 %	17,29 %	15,66 %
Ge	5,80 %	5,13 %	4,99 %
F	0,98 %	0,64 %	0,71 %
0	61,95 %	57,26 %	61,18 %

Tableau IV.8. Résultats EDS des zones claires du M3-T

ii. DRX

La DRX donne un diffractogramme proche de celui de $La_2Si_2O_7$ (Figure IV.17), mais la structure cristalline obtenue de ce dernier est tétragonale [485], différente de celle obtenue pour **M1-T** (monoclinique).



Figure IV.17. Diffractogramme DRX du **M3-T** avec la carte ICSD du La₂Si₂O₇ tétragonale [485]

Comme dans **M1-T**, le pic intense à $2\theta = 22^{\circ}$ provient de la présence de la cristobalite dans le milieu. En outre, on ne trouve pas de pics correspondants à un composé cristallisé qui contient du germanium.

iii. Raman

La figure IV.18 présente les spectres Raman du mélange ternaire M3-T.



Figure IV.18. Spectre Raman du M3-T

Ce spectre Raman présente de très nombreuses bandes et se distinguent nettement de ceux mesurés pour **M1-T** et **M2-T**. En particulier, nous ne retrouvons pas le pic intense vers 750 cm⁻¹ caractéristique de $La_2Si_2O_7$ ni celui vers 780 cm⁻¹ observé pour **M2-T**.

iv. Discussion

D'après les courbes ATG déjà présentées, la perte de masse pour **M1** commence 150°C avant celle du **M2**. De plus, les pertes massiques pour **M1** et **M3** commencent à la même température (1000°C). Cela peut signifier que dans le mélange ternaire, la réaction commence ente la silice et le trifluorure de lanthane pour former $La_2Si_2O_7$. Cette réaction consomme la totalité du LaF_3 avant d'atteindre la température de réaction entre ce dernier avec le GeO_2 , qui à son tour, s'évapore en majorité en absence d'un autre réactif.

Les pourcentages atomiques obtenus par EDS des éléments La, Si et O peuvent être attribués à la présence du $La_2Si_2O_7$. L'EDS montre aussi qu'une petite quantité du GeO_2 réussit à réagir dans le milieu pour donner un composé de type La - Ge - O en faible quantité.

IV.4.5. Discussion sur la composition en cas de 3,5 MO₂

Les résultats présentés ci-dessus vont dans le sens d'une réaction entre les ions fluorures et l'oxyde avec libération du SiF_4 . Cette libération a été observée dans les deux mélanges binaires mais également dans le ternaire. Le fluorure est considéré comme un ion très nucléophile avec une forte densité électronique lui permettant d'attaquer le centre métallique, considéré comme électrophile. La grande stabilité de la liaison M - F engendre une rupture de la liaison M - O dont les énergies des liaisons sont plus faibles (cas du Si). La répétition de ces attaques sur M conduit à la formation de MF_4 . A titre d'exemple, le mécanisme de formation de SiF_4 est présenté dans la figure IV.19. La libération de ce gaz conduit à la formation du $La_2Si_2O_7$ et $La_2Ge_2O_7$ après le traitement thermique de **M1** et **M2** respectivement.



Figure IV.19. Mécanisme de libération du SiF_4 après une réaction entre la silice et les ions fluorures provenant de LaF_3

L'ATG a montré que la réaction dans les mélanges **M1** et **M3** commence à une température inférieure d'environ 150°C par rapport à celle dans **M2**. L'énergie plus faible de la liaison Si - O que celle de la liaison Ge - O (Tableau IV.9) favorise une réaction dans **M1** à une température plus basse.

Liaison	E (kJ.mol ⁻¹)	Référence
Si - O	452	[486]
F-Ge	485	[487]
F-Si	552	[488]
Ge – 0	659	[489]

Tableau IV.9.	Les	principales	énergies	des	liaisons
---------------	-----	-------------	----------	-----	----------

La ressemblance des allures de l'ATG entre **M1** et **M3**, ainsi que celle des résultats EDS et DRX montre bien que la réaction entre le fluorure et le silicium dans le système ternaire est favorisée par rapport à celle avec le germanium. La différence des énergies des liaisons des métaux avec l'oxygène rend la rupture de la liaison Ge - O moins favorisée dans le mélange ternaire.

Avec la quantité molaire x = 3,5, la quantité de silice est assez suffisante pour réagir avec la totalité du LaF_3 en donnant l'oxyde mixte $La_2Si_2O_7$. La température plus faible de cette réaction, conduit à la consommation de la majorité du LaF_3 par la silice, ce qui ne laisse qu'une quantité faible pour réagir avec le dioxyde de germanium qui a déjà commencé à s'évaporer du mélange.

La forte énergie du liaison Ge - O par rapport à celle du F - Ge explique la persistance de l'oxyde de germanium remarquée par EDS-MEB dans **M2-T**, qui peut être expliqué par une réaction entre le GeF_4 avec l'oxygène de l'air à la température élevée qui conduit à la formation du GeO_2 .

IV.5. 1,5 MO_2 (M = Si ou Ge)

D'autres réactions peuvent se produire entre le trifluorure de lanthane et des quantités stœchiométriques des oxydes pour former l'oxyde de lanthane comme produit final.

Après un traitement thermique à haute température, la réaction théorique entre LaF_3 et la silice (en plus faible concentration que LaF_3) ainsi que la perte massique théorique sont les suivantes :

$$1,5 SiO_2 + 2 LaF_3 \xrightarrow[T^\circ]{} 1,5 SiF_4 \uparrow + La_2O_3$$
(IV.9)
32.5 %

D'autre part, la réaction et la perte massique théoriques après calcination de LaF_3 avec la même quantité molaire de GeO_2 sont :

$$1,5 \ GeO_2 + 2 \ LaF_3 \xrightarrow[T^\circ]{} 1,5 \ GeF_4 \uparrow + La_2O_3 \tag{IV.10}$$

$$40.5 \%$$

Enfin, la réaction dans le mélange ternaire ainsi que les pertes massiques possibles, en cas d'une réaction totale entre LaF_3 et un seul oxyde avant que l'autre ait la possibilité de réagir, sont :

$$\begin{array}{rrrr} 1,5\ SiO_2 \ + \ 1,5\ GeO_2 \ + \ 2\ LaF_3 \ \xrightarrow[T]{} 1,5\ SiF_4 \ ou \ 1,5\ GeF_4 \ + \ Y & (IV.11) \\ 24.5\ \% & 35\ \% \end{array}$$

La nomenclature de ces trois mélanges est présentée dans le tableau IV.10.

Nom	Nom après traitement thermique à 1500°C	Mélange
M4	M4-T	$1,5 SiO_2 + 2 LaF_3$
M5	M5-T	$1,5 \ GeO_2 + 2 \ LaF_3$
M6	M6-T	$1,5 SiO_2 + 1,5 GeO_2 + 2 LaF_3$

Tableau IV.10. Nomenclature des mélanges étudiés lorsque x = 1,5

IV.5.1.ATG

L'ATG montre que les pertes massiques pendant le traitement thermique de **M4** et **M5** sont identiques (30 %), tandis que celle du **M6** est égale à 23 % (Figure IV.20). On remarque aussi que ces pertes peuvent continuer si le temps d'échauffement est plus long.

La valeur expérimentale de la perte pour **M4** (30 %) est très proche de celle estimée dans la réaction IV.9 (32.5 %), ainsi que la valeur pour **M6** (23%) dans le cas où LaF_3 réagit avec la silice dans le mélange ternaire (réaction IV.11) (24,5%). En revanche, la valeur mesurée pour **M5** (30%) est très différente de celle attendue selon la réaction IV.10 (40,5%).

Les courbes montrent encore que la réaction pour **M4** commence à 1000°C, soit la même température du début de réaction pour **M1**, ce qui va dans le sens d'une attaque des ions fluorures

sur la silice à cette température. Mais le point d'inflexion où la vitesse de la perte diminue est située à 1170°C, tandis qu'il était à 1235°C pour **M1**.

Les résultats montrent que la température du début de la réaction pour **M5** est proche de celle pour **M2**, qui est toujours supérieure de 150°C environ par rapport à celle observée entre la silice et LaF_3 . De plus, la diminution de la masse est rapide et linéaire sans aucun point d'inflexion.



Figure IV.20. Courbes ATG de deux mélanges binaires et du mélange ternaire lorsque x = 1,5

D'autre part, l'allure de la courbe pour **M6** est semblable à celle de **M4**. La perte massique commence à 1000°C, le point d'inflexion est toujours à 1170°C mais la perte à ce point est supérieure à celle obtenue pour **M4**. La déshydratation du mélange est présentée comme une perte massique d'environ 1 % au début de la courbe avant 100°C.

IV.5.2.M4-T

i. EDS-MEB

L'image MEB montre trois zones dans le mélange calciné **M4-T** : noire, grise et blanche (Figure IV.21), tel que, selon l'EDS, la zone noire présente toujours de la silice n'ayant pas réagi.



Figure IV.21. Image MEB du M4-T

En détails, les résultats EDS montrent que les deux autres zones correspondent à deux produits finaux différents (Tableau IV.11). Un composé de type La - Si - O dans la zone grise et tandis que la zone blanche correspond essentiellement à un oxyde de lanthane ou un mixte avec un composé à base de silicium. Par rapport au précédent mélange (x = 3,5), on peut noter une concentration en fluor plus importante, en particulier dans la zone blanche.

Élément	Zone grise	Zone blanche
La	23,95 %	31,73 %
Si	14,94 %	9,29 %
F	1,04 %	1,69 %
0	60,07 %	57,28 %

Tableau IV.11. Résultats EDS du M4-T

ii. DRX

Le diffractogramme DRX de **M4-T** est en bon accord avec celui du $La_{9.33}Si_6O_{26}$ [482] (Figure IV.22). Cette structure n'était pas celle retenue pour écrire la réaction IV.9.



Figure IV.22. Diffractogramme DRX de **M4-T** avec la carte ICSD du $La_{9.33}Si_6O_{26}$ [482]

iii. Raman

Une première correspondance peut être réalisée entre le spectre Raman de **M4-T** (Figure IV.23) et ceux des apatites type La - Si - O [481] de la figure IV.12 (reportés dans la figure IV.23), mais il y a une absence du pic à 850 cm⁻¹. La comparaison avec le spectre Raman du La_2O_3 [490] est aussi possible, mais à nouveau on note l'absence du pic vers 450 cm⁻¹.



Figure IV.23. Spectre Raman de **M4-T** et ceux des apatites de type La - Si - 0 [481] et de La_2O_3 [490]

iv. Discussion

Le tableau IV.12 présente les pourcentages théoriques des éléments formant les composés possibles après le traitement thermique de **M4**.

	% atomique théorique					
Élément L		610	La _{9.33} Si ₆ O ₂₆	La_2O_3	$La_{9.33}Si_6O_{26}$	Zone grise
	La_2O_3	La_2O_3 SiO_2		+ SiO ₂	+ <i>La</i> ₂ <i>O</i> ₃	
La	40,00 %		22,50 %	25,00 %	24,50 %	31,73 %
Si		33,33 %	14,50 %	12,50 %	13,00 %	9,29 %
0	60,00 %	66,67 %	63,00 %	62,50 %	62,50 %	57,28 %
F						1,69 %

Tableau IV.12. Pourcentages atomiques théoriques des différents éléments des produits possibles dans **M4-T** et ceux de la zone grise

En comparant ces valeurs avec celles mesurées (Tableau IV.11), il ressort que la zone blanche pourrait être associée à la présence de La_2O_3 . La zone grise peut être associée au $La_{9.33}Si_6O_{26}$. La formation de cette apatite type La - Si - O peut-être expliquée par la présence de deux réactions simultanées : une entre LaF_3 et la silice pour donner le La_2O_3 et l'autre par la formation de ce dernier par oxydation de LaF_3 sous l'effet thermique, ce qui provoque un excès de la silice qui sous haute température réagit avec La_2O_3 qui sera à son tour en excès pour donner de l'apatite [482].

D'après les spectres Raman déjà présentés des composés de type La - Si - O, on peut attribuer le pic entre 800 et 850 cm⁻¹ au métal dans les apatites : le silicium dans le cas du

172

 $La_{9.33}Si_6O_{26}$. Ce qui conduit à dire que le spectre du **M4-T** correspond à un composé de type La - Si - O. Les résultats EDS, sont en accord avec la présence du La_2O_3 dans la zone blanche, ce qui est en même direction avec le spectre Raman du **M4-T** probablement obtenu par sondage de cette zone du matériau.

Il est très probable d'avoir un mélange de $La_{9.33}Si_6O_{26}$ et de La_2O_3 en faible quantité dans **M4-T**, surtout que les pourcentages théoriques des éléments en cas de ce mélange sont proches de ceux obtenus par EDS en sondant la zone grise.

IV.5.3.M5-T

i. EDS-MEB

En ce qui concerne la réaction entre le dioxyde de germanium et le trifluorure de lanthane à haute température (**M5-T**), l'image MEB représente une bonne homogénéité (une seule couleur) dont on peut prévoir la présence d'un seul composé (Figure IV.24).



Figure IV.24. Images MEB du M5-T

L'EDS à son tour donne des valeurs similaires et ceci quelle que soit la zone étudiée du matériau. Les pourcentages moyens reportés dans le tableau IV.13 :

Elément	Zone blanche
La	23,45 %
Ge	17,16 %
F	0,94 %
0	58,45 %

Tableau IV.13. Résultats EDS du M5-T

ii. DRX

Le diffractogramme DRX le plus proche de celui de **M5-T** est celui d'une apatite type La - Ge - O, le $La_{9,6}Ge_6O_{26,68}$ [491] (Figure IV.25).



Figure IV.25. Diffractogramme DRX de M5-T avec la carte ICSD du $La_{9.6}Ge_6O_{26.68}$ [491]

iii. Raman

Le spectre Raman du **M5-T** obtenu présente une grande similarité avec celui d'une apatite type La - Ge - O, mais nous n'avons pas pu trouver dans la littérature un spectre Raman de cette apatite pure. La figure IV.26 compare le spectre Raman du **M5-T** avec celui de l'apatite dopée tungstène [492].



Figure IV.26. Spectres Raman de **M5-T** et ceux des apatites type La - Si - O dopées W

En outre, le petit pic vers 650 cm⁻¹ a été attribué à l'existence d'ions oxyde dans des sites interstitiels, ce qui conduit à la formation de l'atome de germanium en coordinence 5 [493], ce qui confirme l'obtention d'une apatite type La - Ge - O.

iv. Discussion

La formation de cette apatite est semblable à celle de l'apatite type La - Si - O, une réaction entre le La_2O_3 avec l'oxyde métallique à haute température, mais la différence est que celle avec GeO_2 prend place à environ 1150°C [494]. La formation du La_2O_3 peut être expliquée par le même mécanisme présenté dans le cas du **M4-T**, une réaction entre le LaF_3 et l'oxygène provenant de l'air.

IV.5.4. M6-T

i. EDS-MEB

Finalement, le mélange ternaire **M6** montre un aspect bi-phasique après traitement thermique, l'image MEB du **M6-T** montrant deux zones bien définies : grise et blanche avec une prédominance de cette dernière (Figure IV.27).



Figure IV.27. Images MEB du M6-T

Les résultats obtenus par EDS sont présentés dans le tableau IV.14. La zone blanche présente une concentration identique en Si et Ge et une concentration plus élevée en La. Pour la zone grise, la concentration en Si est similaire à celle mesurée dans la zone blanche alors que les concentrations en La et Ge sont plus élevées, au détriment de la concentration en oxygène.

Elément	Zone blanche	Zone grise
La	17,82	23,69
Si	10,72	9,65
Ge	10,55	16,57
F	1,38	0,47
0	59,53	49,62

Tableau IV.14. Résultats EDS du M6-T

ii. DRX

Grâce à une analyse DRX, nous pouvons identifier la présence de $La_2Si_2O_7$ tétragonale [485] pour le **M6-T** (Figure IV.28).



Figure IV.28. Diffractogramme DRX de **M6-T** avec la carte ICSD du $La_2Si_2O_7$ tétragonale [485]

iii. Raman

La figure IV.29 présente les spectres Raman de deux mélanges ternaires M3-T et M6-T.



Figure IV.29. Spectres Raman du M3-T (violet) et du M6-T (rose)

Il est clair que les deux mélanges possèdent des spectres Raman assez proches. Comme dans **M3-T**, on peut attribuer le spectre du **M6-T** à un mélange de deux matériaux de type La - Si - O et La - Ge - O.

iv. Discussion

La phase tétragonale du $La_2Si_2O_7$ est la même que celle obtenue dans le cas du **M3-T**. Le diffractogramme ne fait pas apparaitre des pics appartenant à la cristobalite, ni des pics pouvant être attribués à un composé qui contient de germanium. On peut remarquer que les pics entre 150 et 450 cm⁻¹ sont moins intense en cas du **M6-T**, tandis que son pic autour de 800 cm⁻¹ est plus intense, ce qui peut conduire à conclure que la quantité du composé de type La - Ge - O est plus importante dans

M6-T. Les différents résultats montrent que **M6-T** correspond au mélange d'une apatite et d'un $La_2Si_2O_7$ dont la quantité du dernier est prédominante.

Comme dans **M3-T**, la DRX met en évidence la même phase tétragonale de $La_2Si_2O_7$ et aucun pic lié à un composé à base de germanium n'est révélé. En revanche, le diffractogramme de **M6-T** ne fait pas apparaître de pics appartenant à la cristobalite. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'il y a moins de silice dans **M6-T** donc il est effectivement moins probable d'avoir de la cristobalite. On peut remarquer que les pics Raman entre 150 et 450 cm⁻¹ sont moins intense en cas du **M6-T**, tandis que son pic autour de 800 cm⁻¹ est plus intense, ce qui peut conduire à conclure qu'une quantité du composé de type La - Ge - O peut-être plus importante dans **M6-T**. Les différents résultats montrent que La - Ge - O correspond au mélange d'une apatite et un $La_2Si_2O_7$ dont la quantité du dernier est prédominante.

IV.5.5. Discussion sur la composition en cas de 1,5 MO₂

Le mécanisme de libération de MF_4 dans ces trois mélanges est le même que dans le cas de x = 3,5. De même, l'ATG montre que la température de début de la réaction en **M4** et **M6** est la même mais inférieure à celle de **M5**.

La formation des apatites dans les mélanges binaires a été favorisée par la double réaction du LaF_3 dans le milieu : avec les oxydes métalliques et avec l'oxygène de l'air. Les deux réactions se déroulent simultanément et conduisent à la formation de La_2O_3 et par conséquence à des excès des MO_2 qui vont réagir à leur tour avec le La_2O_3 formé pour donner les apatites.

D'autre part, la quantité initiale de la silice dans le mélange ternaire n'est pas suffisante pour donner le $La_2Si_2O_7$, mais l'ATG de **M6** (comme de celui de **M3**) montre que la silice réagit avec le LaF_3 avant le dioxyde de germanium puis on voit un point d'inflexion dans la perte de **M6** à 1170°C, ce qui peut être expliqué par une réaction entre GeO_2 et LaF_3 qui consomme une quantité de ce dernier du milieu et met la silice en excès avec la quantité de LaF_3 restante pour donner $La_2Si_2O_7$. Tandis que la réaction entre le dioxyde de germanium et le trifluorure du lanthane est traduite par la présence d'une quantité importante de germanium par EDS, d'où le produit le plus favorable de cette réaction est une apatite de type La - Ge - O, d'autant plus que la réaction du LaF_3 avec l'oxygène conduit au La_2O_3 qui est un réactif essentiel dans la formation des apatites [482, 491, 495, 496].

IV.6. Conclusion du chapitre

Nous avons étudié dans ce chapitre les différentes réactions selon différents rapports molaires des réactifs dans les systèmes binaires $SiO_2 - LaF_3$ et $GeO_2 - LaF_3$ ainsi que dans le système ternaire $SiO_2 - GeO_2 - LaF_3$ afin de comprendre la réactivité des ions fluorures dans la fibre optiques co-dopée LaF_3 : Tm^{3+} qui a montré après étirage une disparition du fluor ainsi qu'une apparition de nouvelles nanoparticules dans la fibre.

Les résultats ont montré que la silice réagit à plus basse température que le dioxyde de germanium avec le trifluorure de lanthane. En outre, pour les deux rapports molaires étudiés (c-à-d quantité de SiO_2 et GeO_2 plus importante ou moins importante que celle de LaF_3), le produit prédominant après une réaction dans un mélange ternaire est le $La_2Si_2O_7$, avec toujours la même structure cristalline (tétragonale). Cependant, lorsque la quantité de la silice est faible, une apatite type La - Ge - O se présente dans le matériau final.

Dans cette étude, nous avons proposé des réactions mises en jeu dans le cas où les quantités de SiO_2 et de GeO_2 sont égales. La quantité de LaF_3 utilisée était la stœchiométrie molaire de l'oxyde métallique. Dans l'étude effectuée à l'INPHYNI à Nice, les quantités de GeO_2 et de LaF_3 ne dépassent pas 2% chacun dans la fibre optique. La silice est la matière première qui est en très grand excès par rapport aux deux autres composés. Ceci signifie que la réaction prédominante, et peut être la seule réaction, pendant la fabrication de la fibre optique est celle entre le LaF_3 avec un excès du SiO_2 qui libère du SiF_4 et produit des nanoparticules de $La_2Si_2O_7$. Compte tenu des températures nécessaires à cette réaction, un tel mécanisme peut commencer dès la phase de densification de la couche poreuse lors du procédé MCVD.

Chapitre V

Conclusion générale et perspectives
Ce travail de thèse consistait à étudier de matériaux luminescents à base de silice dopés par des ions de terres rares pour des applications dans le domaine de la photonique.

Nous avons montré tout d'abord comment la présence du magnésium change la structure des massifs de silice dopée europium préparés par voie Sol-Gel. Cette modification de structure a amélioré les propriétés de photoluminescence de l'europium tel que son émission et sa durée de vie de fluorescence. Le traitement thermique a joué un rôle primordiale en augmentant l'ordre de la structure amorphe de la silice. En particulier, la montée en température a pour effet d'éliminer les impuretés telles que les molécules d'eau et les groupements hydroxyles qui induisent une extinction de la fluorescence des ions Eu^{3+} .

Suite à cette élimination, les ions europium se trouvent localiser dans des sites présentant une amélioration des propriétés de luminescence, remarquable par l'allongement de la durée de vie. La quantité d'europium n'implique aucun effet significatif sur les spectres d'émission ni sur les déclins, et ce malgré une concentration aussi élevée que 1 mol %. De même, le type de sel d'europium n'affecte pas la luminescence des matériaux. En revanche, l'élimination des impuretés autour du chlorure d'europium est plus efficace en comparaison avec le nitrate d'europium.

Ensuite, des nanoparticules de silice (NPSi) dopée europium ont été élaborées. Nous avons mis à profit l'existence de différentes méthodes d'application du procédé Sol-Gel pour synthétiser des NPSi dopées europium avec différentes tailles moyennes : 100 nm par Sol-Gel classique, ainsi que 10 nm et 50 nm par Sol-Gel en microémulsion inverse. Comme dans le cas des massifs de silice dopée europium, il n'a pas été observé d'effets significatifs de la quantité d' Eu^{3+} dans les nanoparticules de silice sur les spectres d'émission ni sur les déclins. Quant à la taille, la réduction de la taille des NPSi est bénéfique pour les propriétés luminescentes, tant pour les NPSi non calcinées que dans celles calcinées. Les propriétés photoluminescentes des grosses NPSi (100 nm) dopées europium sont proches de celles de massifs de silice dopée europium. Les durées de vie et les spectres d'émission après l'élimination des impuretés, en particulier des sites aqueux. Nous avons observé des durées de vie proches pour les NPSi de taille 10 nm et 50 nm après traitement thermique, cette observation n'est pas surprenantes vu que ces NPSi s'agglomèrent et se densifient en conduisant à des matériaux finaux de structures très proches.

Ce travail de synthèse des NPSi était motivé dans le cadre du projet ANR Nice-Dream. Le but était (i) de préparer des NPSi à incorporer via le dopage en solution dans la couche poreuse d'une préforme MCVD, (ii) d'améliorer nos connaissances sur l'effet de la taille des NPSi sur les propriétés de luminescence des ions de terres rares tels que l'europium. Ce travail trouve son extension dans le cadre du nouveau projet ANR Nano-Slim (ANR-17-CE08-0002), pour lequel nous avons commencé à la fin de cette thèse la fabrication de monolithes de silice contenant des nanoparticules de silice dopées europium. Les résultats préliminaires sont présentés dans l'Annexe A. Nous avons pu fabriquer des monolithes homogènes avec le minimum de porosité possible, sans avoir de fissures dans la structure. Ce sujet a continué avec un stagiaire de Master 2 qui a introduit aussi des nanoparticules de magnésium afin de modifier la structure du verre. L'étirage et l'étude optique de ces monolithes sera le prochain travail à effectuer. Pour ce projet, une nouvelle thèse va commencer en janvier 2019 à l'INPHYNI. Le sujet concernera l'étude de la mise en forme de ces nanoparticules et autres nanoparticules pendant l'étirage des fibres optiques. L'étude de la réactivité de fluor dans un système ternaire $SiO_2 - GeO_2 - LaF_3$ dans la troisième partie de ce travail de thèse a montré comment le fluor est libéré après imprégnation des nanoparticules de LaF_3 dopées Tm^{3+} dans une fibre optique à base de silice contenant du GeO_2 . Après l'étude des différents systèmes binaires et ternaires à haute température et après les différentes caractérisation des matériaux obtenus, nous avons confirmé que le fluor réagit à haute température avec le silicium en formant du SiF_4 qui est un gaz qui se libère pendant la fabrication. En outre, puisque nous travaillons dans la fibre optique avec un grand excès de silice par rapport au GeO_2 et LaF_3 , nous avons conclu que la composition des nanoparticules observées dans la fibre optique après étirage est du type $La_2Si_2O_7$.

Les résultats obtenus par cette étude nous ont permis d'appréhender la réaction des nanoparticules de LaF_3 suite à leur imprégnation par le dopage en solution. Ces résultats nous permettent d'améliorer notre connaissance par rapport aux résultats obtenus dans la fibre.

Enfin, le projet ANR Nano-Slim (2018-2021) permettra de prolonger cette étude. Ce projet concerne l'étude de la mise en forme des nanoparticules (allongement et rupture) au cours de l'étirage. Il représente une collaboration entre différents laboratoires dont les travaux sont distribués de la manière suivante : l'ICGM de Montpellier préparera des préformes par voie Sol-Gel qui seront étirées à l'INPHYNI de Nice; le CEMES de Toulouse, le GPM de Rouen et le CP2M de Marseille effectueront des caractérisations des matériaux ; tandis que le LPhiA d'Angers et l'ICI-ECN de Nantes prendront en charge la modélisation.

Annexe A

Monolithe de silice contenant des nanoparticules de silice dopée europium

Cette thèse fait partie d'un projet ANR qui s'intéresse à l'étude des nanoparticules dans les fibres optiques. Donc, il est nécessaire d'étudier l'effet de l'étirage de ces dernières sur les nanoparticules insérées dans les fibres. C'est pourquoi nous avons préparé des monolithes de silice contenant des NPSi afin de les étirer et initier les études sur les effets provoqués par ce processus sur les NPSi.

Le procédé Sol-Gel est encore utilisé pour élaborer ces monolithes. Pour cette mise en forme, les températures et les temps de gélification et ceux de séchage sont primordiaux. C'est pourquoi il est important de les optimiser. Comme les nanoparticules seront ajoutées dans les monolithes, il faut chercher à diminuer le temps de gélification afin d'éviter la précipitation des nanoparticules et assurer qu'elles seront bien dispersées dans le monolithe obtenu finalement.

En se basant sur les travaux du H. EL HAMZAOUI *et al.* [497], nous avons maîtrisé les températures et les temps de fabrication des monolithes purs et transparents. Les résultats seront présentés dans ce paragraphe vue que notre mission était d'élaborer ces monolithes et de les envoyer au laboratoire INPHYNI à Nice pour les étudier. En plus, dans le même cadre de recherche, un stagiaire à l'ICGM a été recruté pour continuer ce travail.

Le TMOS est utilisé comme précurseur de la silice parce qu'il assure une meilleure transparence du matériau final le TEOS.

Le protocole est très simple, il suffit de mélanger et d'agiter pendant 30 min :

- 1. 0,04 mol de TMOS (5,85 ml)
- 2. 0,16 mol de méthanol (6,47 ml)
- 3. 0,4 mol d'eau ultra pure (7,2 ml)
- 4. 0,04 mol de N, N-diméthylformamide, DMF, « *HCON*(*CH*₃)₂ » (3,08 ml)
- 5. Agitation pendant 30 min
- 6. Ajouter rapidement 2.10⁻⁵ mol d'ammoniac (soit 2,615 μ l de NH_4OH 30%)

La quantité d'ammoniac ajoutée est relativement élevée, elle conduit à un temps de gélification rapide de l'ordre de 10 à 20 secondes.

7. La solution est versée dans des tubes à hémolyse immédiatement après l'ajout de l'ammoniac.

Ensuite, les tubes contenant les matériaux subissent un traitement thermique spécifique afin d'éliminer les solvants et densifier les monolithes. Les différentes étapes de ce protocole ainsi que l'évolution des monolithes au fur et à mesure du traitement sont présentées dans le tableau A.

	 t₀ Le mélange est une solution liquide transparente. t = 20 secondes Un Gel transparent est obtenu dans le tube. Le tube est chauffé à 50°C pour évaporer le méthanol.
	 t = 3 jours Gel transparent, 50-60 % de son volume initial. Le monolithe est très fragile et contient encore du solvant. Il est maintenu à 50°C.
	 t = 8 jours Le monolithe est blanc et reste fragile, 45-55 % de son volume initial après 8 jours à 50°C. Le maximum de réduction du volume à cette température est atteint. Le monolithe est déplacé dans un four sous vide On augmente la température lentement jusqu'à 180°C (2-3°C/min) avec une application lente du vide pour éviter toutes fissures possibles. Cette température sert à évaporer l'excès d'eau ainsi que le DMF.
	 t = 11 jours Après 3 jours à 180°C sous vide, on obtient un monolithe quasi-transparent, d'une taille égale à environ 40-50 % de son volume initial. Ce monolithe est rigide mais fragile sous contrainte.
(a)	 t = 12 jours Le monolithe est mis dans un four à moufle en augmentant la température avec une vitesse de 1°C / min jusqu'à 1000°C, suivi d'un palier d'une heure à cette température avant de retourner lentement à T°_{amb}. La figure (a) montre un monolithe rigide et transparent, à presque 30-40 % de son volume initial, mais lorsqu'on le met devant un fond foncé, figure (b), on peut remarquer un aspect translucide à l'intérieur.

Tableau A.1. Les différentes étapes du traitement thermique appliqué pendant la préparation des monolithes de silice

L'aspect translucide final du monolithe obtenu est lié à une porosité résiduelle, ce qui nous a conduit à essayer de prolonger le temps de traitement thermique à 180°C sous vide jusqu'à 10 jours. Cette prolongation a amélioré la transparence et réduit la taille du monolithe (Figure A.1).



Figure A.1. Les monolithes obtenus suivant les deux temps d'échauffement à 180°C sous vide. A) 3 jours et B) 10 jours

Les deux monolithes obtenus ont la même masse de 0,53 g, mais la surface spécifique mesurée par BET a subi une réduction de 94,34% en passant de 3 jours sous vide (403,25 m²/g) à 10 jours (22,83 m²/g).

Le protocole utilisé pour préparer le monolithe B a été appliqué pour élaborer un autre contenant des NPSi dopée europium. Nous avons choisi d'insérer 1 % de NPSi de taille moyenne 50 nm dopées à 0,2% d'Eu. Le monolithe obtenu est présenté sur la figure A.2.



Figure A.2. Monolithe de silice contenant 1 % de NPSi de taille moyenne 50 nm dopées 0,2% d'Eu

Ce monolithe fait partie d'une étude en cours au sein de l'INPHYNI à Nice sur l'effet de l'étirage des fibres optiques dans lesquelles des nanoparticules sont incorporées.

Productions scientifiques

Récompense

Prix troisième place pour une présentation orale type « Ma thèse en 180 secondes » dans une journée scientifique. **H. Fneich**, W. Blanc and A. Mehdi. Journées Verre 2017, 23 - 24 Novembre 2017, Lille, FRANCE.

Publications

<u>H. Fneich</u>, N. Gaumer, S. Chaussedent, W. Blanc and A. Mehdi. Europium-Doped Sol-Gel SiO₂-Based Glasses: Effect of the Europium Source and Content, Magnesium Addition and Thermal Treatment on Their Photoluminescence Properties. Molecules. 23(7): p. 1768, <u>2018</u>. DOI:10.3390/molecules23071768.

M. Vermillac, <u>H. Fneich</u>, J. Turlier, M. Cabié, C. Kucera, D. Borschneck, F. Peters, P. Vennéguès, T. Neisius, S. Chaussedent, D.R. Neuville, A. Mehdi, J. Ballato and W. Blanc. On the morphologies of oxides nanoparticles in optical fibers: Effect of the drawing tension and composition. Optical Materials. In press, <u>2018</u>. DOI: 10.1016/j.optmat.2018.05.067.

J. Turlier, S. Chaussedent, X. Bidault, N. Balu Gaumer, D. Guichaoua, P. Raso, <u>H. Fneich</u>, A. Mehdi, D.R. Neuville, M. Vermillac, and W. Blanc. Molecular Dynamics study of rare earth doped Mgsilicate nanoparticles in vitreous silica: from the preform to the fiber. Proceedings SPIE 10683, Fiber Lasers and Glass Photonics: Materials through Applications, 106832W, <u>2018</u>. DOI:10.1117/12.2306777.

M. Vermillac, J-F. Lupi, <u>H. Fneich</u>, J. Turlier, M. Cabié, C. Kucera, D. Borschneck, F. Peters, S. Chaussedent, P. Vennéguès, D.R. Neuville, A. Mehdi, J. Ballato and W. Blanc. Thulium-doped nanoparticles and their properties in silica-based optical fibers. Proceedings SPIE 10683, Fiber Lasers and Glass Photonics: Materials through Applications, 106831F, <u>2018</u>. DOI:10.1117/12.2310011.

M. Vermillac, <u>H. Fneich</u>, J-F. Lupi, J-B. Tissot, C. Kucera, P. Vennéguès, A. Mehdi, D.R. Neuville, J. Ballato and W. Blanc. Use of thulium-doped LaF₃ nanoparticles to lower the phonon energy of the thulium's environment in silica-based optical fibers. Optical Materials. 68: <u>2017</u>, p. 24-28. DOI:10.1016/j.optmat.2016.11.042.

Communications internationales

Orales :

<u>H. Fneich</u>, N. Gaumer, M. Vermillac, S. Chaussedent, W. Blanc and A. Mehdi. Size and temperature effect on the photoluminescent properties of Europium doped silica nanoparticles. 15th International Conference on the Physics of Non-Crystalline Solids & 14th European Society of Glass Conference, 9 - 13 July <u>2018</u>, Saint-Malo, FRANCE.

H. Fneich, N. Gaumer, M. Vermillac, S. Chaussedent, W. Blanc and A. Mehdi. Size and temperature effect on the photoluminescent properties of Europium doped silica nanoparticles.

Applied Nanotechnology and Nanoscience International Conference, 18 - 20 October **2017**, Rome, ITALY.

<u>H. Fneich</u>, N. Gaumer, M. Vermillac, St. Chaussedent, W. Blanc and A. Mehdi. Well defined rare-earth doped silica nanoparticles for a new opportunity in photoluminescent uses: Synthesis and characterization. 2017 European Materials Research Society Spring Meeting, 22 - 26 May <u>2017</u>, Strasbourg, FRANCE.

Posters :

<u>H. Fneich</u>, M. Vermillac, D. Neuville, A. Mehdi and W. Blanc. Fluoride reactivity in silica-based optical fibers context. 2017 European Materials Research Society Spring Meeting, 22 - 26 May <u>2017</u>, Strasbourg, FRANCE.

<u>H. Fneich</u>, N. Gaumer, S. Chaussedent, W. Blanc and A. Mehdi. Synthesis and characterization of well-defined rare earth doped silica nanoparticles. New opportunity for photoluminescent uses. 5th International Sol-Gel Society Summer School, Sol-Gel characterization techniques and energy related sol-gel materials, 24 - 27 July <u>2016</u>, Berlin, GERMANY.

Communications nationales

Posters :

<u>H. Fneich</u>, N. Gaumer, M. Vermillac, S. Chaussedent, W. Blanc and A. Mehdi. Size and temperature effect on the photoluminescent properties of Europium doped silica nanoparticles. Journées Verre 2017, 23 - 24 November <u>2017</u>, Lille, FRANCE.

<u>H. Fneich</u>, M. Vermillac, D. Neuville, A. Mehdi and W. Blanc. Fluoride reactivity in silica-based optical fibers context. Ecole thématique GDR Verre, Structural Role of Elements in Glasses from Classical Concept to a Reflexion over Broad Composition Range, 27 - 31 March <u>2017</u>, Cargèse, FRANCE.

<u>**H. Fneich</u>**, M. Vermillac, A. Mehdi and W. Blanc. Fluoride reactivity in silica-based optical fibers context. Journées Verre 2016, 17 - 18 November <u>2016</u>, Bordeaux, FRANCE.</u>

<u>H. Fneich</u>, N. Gaumer, S. Chaussedent, W. Blanc, A. Mehdi. Synthesis and characterization of well-defined rare earth doped silica nanoparticles: New opportunity for photoluminescent uses. 8ème Journées Scientifiques du C'Nano-PACA, 25 - 27 May <u>2016</u>, Porquerolles, FRANCE.

Communications orales en collaboration dans le cadre du projet ANR

W. Blanc, M. Vermillac, <u>H. Fneich</u>, J. Turlier, M. Cabié, C. Kucera, D. Borschneck, F. Peters, P. Vennéguès, T. Neisius, S. Chaussedent, D. R. Neuville, A. Mehdi and J. M. Ballato. Tm-doped nanoparticles in optical fibers. SPIE Photonics Europe 2018. 22 - 26 April <u>2018</u>, Strasbourg, FRANCE.

M. Vermillac, <u>H. Fneich</u>, J.-F. Lupi, M. Cabié, D. Borschneck, A. Mehdi, F. Peters, P. Vennéguès, T. Neisius, C. Kucera, J. Ballato and W. Blanc. Improving Tm³⁺ luminescence and tailoring nanoparticles

size in silica-based optical fibers. 18th International Conference on Luminescence, 27 August - 01 September 2017, João Pessoa, BRAZIL.

J. Ballato, C. Kucera, M. Vermillac, W. Blanc, <u>H. Fneich</u>, A. Mehdi, M. Cabié, T. Neisius, C. Baker and J. Friebele. Nanoparticle Doping of Optical Fibers - Can Silica Behave like a Fluoride? 12th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology, including Glass & Optical Materials Division Meeting. 21 - 26 May <u>2017</u>, Hawaii, USA.

M. Vermillac, J-F. Lupi, C. Kucera, J. Ballato, P. Vennéguès, D. R. Neuville, J-B. Tissot, <u>H. Fneich</u>, A. Mehdi and W. Blanc. Use of thulium-doped LaF₃ nanoparticles to enhance thulium 3H4 lifetime in silica-based optical fibers. 13th International Conference on the Structure of Non-Crystalline Materials, 24 - 29 July <u>2016</u>, Halifax, Nova Scotia, CANADA.

M. Vermillac, J-F. Lupi, C. Kucera, J. Ballato, P. Vennéguès, D. R. Neuville, J-B. Tissot, <u>H. Fneich</u>, A. Mehdi and W. Blanc. Use of thulium-doped LaF₃ nanoparticles to enhance thulium 3H4 lifetime in silica-based optical fibers. SiO₂, Advanced Dielectrics and related Devices symposium, 13 - 15 June <u>2016</u>, Nice, FRANCE.

M. Vermillac, J-F. Lupi, C. Kucera, J. Ballato, P. Vennéguès, D. R. Neuville, J-B. Tissot, <u>H. Fneich</u>, A. Mehdi and W. Blanc. Use of thulium-doped LaF₃ nanoparticles to enhance thulium 3H4 lifetime in silica-based optical fibers. 6th International workshop on the photoluminescence in Rare Earths: Photonic Materials and Devices, 8 - 10 June <u>2016</u>, Greenville, USA.

M. Vermillac, J-F. Lupi, S. Trzesien, M. Ude, J-B. Tissot, <u>H. Fneich</u>, A. Mehdi, O. Totterau, P. Vennéguès, C. Kucera, J. Furtick, J. Ballato and W. Blanc. Vie et mort d'une nanoparticule de LaF3 dans la silice à haute température. Journées Verre, 18 - 20 Novembre <u>2015</u>, Nice, FRANCE.

Références bibliographiques

- 1. C. Yeh, *Applied Photonics*. 1 ed. Academic Press, 341, 1994.
- 2. J. Zarzycki, *Glasses and Amorphous Materials*. Materials science and technology. Vol. 9, Wiley-VCH. Weinheim, New York, 798, 1991.
- 3. M. Yamane and Y. Asahara, *Glasses for Photonics*. Cambridge University Press. UK, 283, 2000.
- 4. F. Gan and L. Xu, *Photonic Glasses*. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. Singapore, 460, 2006.
- 5. A. Jha, *Inorganic Glasses for Photonics Fundamentals, Engineering and Applications*. John Wiley & Sons. UK, 338, 2016.
- 6. A. Ghatak and K. Thyagarajan, *Optical Fibers*, in *Springer Handbook of Lasers and Optics*, F. Träger, Editor, Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, p. 1171-1208, 2012.
- F. Auzel, D. Pecile, and D. Morin, *Rare Earth Doped Vitroceramics: New, Efficient, Blue and Green Emitting Materials for Infrared Up Conversion.* Journal of The Electrochemical Society. 122(1): p. 101-107, 1975. DOI:10.1149/1.2134132.
- Y. Wang and J. Ohwaki, New transparent vitroceramics codoped with Er³⁺ and Yb³⁺ for efficient frequency upconversion. Applied Physics Letters. 63(24): p. 3268-3270, 1993. DOI:10.1063/1.110170.
- 9. K. Binnemans, *Lanthanide-based luminescent hybrid materials*. Chemical Reviews. **109**(9): p. 4283-4374, 2009. DOI:10.1021/cr8003983.
- 10. W. Blanc, B. Dussardier, E. Burov, and A. Pastouret, *Formation et applications des nanoparticules dans les fibres optiques à base de silice*, in *Du verre au cristal : Nucléation, croissance et démixtion*, D. R. Neuville, L. Cormier, D. Caurant, and L. Montagne, Editors, EDP Sciences: France, p. 393-405, 2013.
- 11. W. Blanc, Luminescence properties of rare earth ions doped in insulating nanoparticles embedded in glassy hosts, in From glass to crystal : Nucleation, growth and phase separation: from research to applications, D. R. Neuville, L. Cormier, D. Caurant, and L. Montagne, Editors, EDP Sciences: France, p. 433-449, 2017.
- 12. C. F. Bohren and D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. Wiley-VCH Verlag GmbH. Weinheim, Germany, 545, 1998.
- 13. D. R. Neuville, L. Cormier, D. Caurant, and L. Montagne, *From glass to crystal: Nucleation, growth and phase separation, from research to applications* EDP Sciences. France, 665, 2017.
- 14. M. Ferrari, R. Campostrini, G. Carturan, and M. Montagna, *Spectroscopy of trivalent europium in gel-derived silica glasses.* Philosophical Magazine B **65**(2): p. 251-260 1992. DOI:10.1080/13642819208217900.
- 15. M. Elbanowski and B. Mąkowska, *The lanthanides as luminescent probes in investigations of biochemical systems.* Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. **99**(2): p. 85-92, 1996. DOI:10.1016/S1010-6030(96)04417-6.
- 16. W. Strek, J. Sokolnicki, J. Legendziewicz, K. Maruszewski, R. Reisfeld, and T. Pavich, *Optical properties of Eu(III) chelates trapped in silica gel glasses.* Optical Materials. **13**(1): p. 41-48, 1999. DOI:10.1016/S0925-3467(99)00009-9.
- G. Alombert-Goget, N. Gaumer, J. Obriot, A. Rammal, S. Chaussedent, A. Monteil, H. Portales, A. Chiasera, and M. Ferrari, *Aluminum effect on photoluminescence properties of sol-gelderived Eu³⁺-activated silicate glasses.* Journal of Non-Crystalline Solids. **351**(21-23): p. 1754-1758, 2005. DOI:10.1016/j.jnoncrysol.2005.04.009.
- 18. V. G. Lifshits, I. G. Kaverina, V. V. Korobtsov, A. A. Saranin, and A. V. Zotov, *Thermal annealing behaviour of Si/SiO₂ structures*. Thin Solid Films. **135**(1): p. 99-105, 1986. DOI:10.1016/0040-6090(86)90092-1.
- 19. B. E. Deal, *The Physics and Chemistry of SiO*₂ *and the Si-SiO*₂ *Interface*. 1 ed, ed. B. E. Deal and C. R. Helms. Springer. USA, 570, 1988.

- 20. M. G. Garnica-Romo, J. M. Yañez-Limón, M. Villicaña, J. F. Pérez-Robles, R. Zamorano-Ulloa, and J. González-Hernandez, *Structural evolution of sol-gel SiO*₂ *heated glasses containing silver particles.* Journal of Physics and Chemistry of Solids. **65**(6): p. 1045-1052, 2004. DOI:10.1016/j.jpcs.2003.09.031.
- 21. N. Tahiri, L. Khouchaf, M. Elaatmani, G. Louarn, A. Zegzouti, and M. Daoud, *Study of the thermal treatment of SiO₂ aggregate.* IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. **62**: p. 012002, 2014. DOI:10.1088/1757-899X/62/1/012002.
- 22. B. E. A. Saleh and M. C. Teich, *Fundamentals of Photonics*. Wiley series in pure and applied optics, ed. J. W. Goodman. John Wiley & Sons. USA, 983, 1991.
- 23. K. K. Sharma, *Optics: Principles and Applications*. Elsevier, 657, 2006.
- 24. C. Kubota, *Light*, in *Plant Factory*, T. Kozai, G. Niu, and M. Takagaki, Editors, Academic Press: San Diego, p. 115-128, 2016.
- 25. A.R. Hanson, *What is colour?*, in *Colour Design: Theories and Applications*, J. Best, Editor, Elsevier, p. 3-21, 2017.
- 26. F. L. Pedrotti, L. M. Pedrotti, and L. S. Pedrotti, *Introduction to Optics*. 3 ed. Pearson. USA, 672, 2013.
- 27. R. S. Quimby, *Photonics and Lasers: An Introduction*. John Wiley & Sons. New Jersey, 533, 2006.
- 28. Euclid, *Optics*. circa 300 B. C. .
- 29. D. C. Lindberg, *Theories of Vision from Al-kindi to Kepler*. Chicago History of Science and Medicine, 331, 1976.
- 30. D. Park, *The Fire Within the Eye: A Historical Essay on the Nature and Meaning of Light*. Princeton University Press, 377, 1999.
- 31. M. Beech, A Very Brief History of Light, in The Physics of Invisibility : A Story of Light and Deception, M. Beech, Editor, Springer-Verlag: New York, p. 29-56, 2012.
- 32. V. Ronchi, *The Nature of Light: An Historical Survey*. Harvard University Press, 300, 1970.
- A. M. Smith, Ptolemy's Theory of Visual Perception: An English Translation of the "Optics" with Introduction and Commentary. Transactions of the American Philosophical Society. 86(2): p. 303, 1996. DOI:10.2307/3231951.
- 34. R. Rashed, *A Pioneer in Anaclastics: Ibn Sahl on Burning Mirrors and Lenses.* Isis: A Journal of the History of Science Society. **81**(3): p. 464-491, 1990. DOI:10.1086/355456.
- 35. Abu Ali al-Hasan ibn al-Hasan ibn al-Haytham, *Kitab al-Manazir : Book of Optics*. 1011–1021.
- 36. J. Kepler, *Dioptrice*. 1611.
- 37. C. Huygens, Dioptrica. 1703.
- 38. A. I. Sabra, *Theories of Light: From Descartes to Newton*. Cambridge University Press, 368, 1981.
- 39. I. Newton, *A new theory about light and colors.* American Journal of Physics. **61**(2): p. 108-112, 1993. DOI:10.1119/1.17323.
- 40. R. Descartes, *Discours de la méthode*. 1637.
- 41. R. Hooke, *Micrographia*. 1665.
- 42. C. Huygens, *Traité de la lumiere*. 1678.
- 43. J. Z. Buchwald, *The Rise of the Wave Theory of Light: Optical Theory and Experiment in the Early Nineteenth Century*. University of Chicago Press. Chicago, 498, 1989.
- 44. I. Newton, *Opticks*. 1704.
- 45. H. W. Meyer, *A History of Electricity and Magnetism* Burndy Library, 352, 1971.
- 46. M. Guarnieri, *Switching the Light: From Chemical to Electrical.* IEEE Industrial Electronics Magazine. **9**(3): p. 44-47, 2015. DOI:10.1109/MIE.2015.2454038.
- 47. R. Baierlein, *Newton to Einstein : the trail of light : an excursion to the wave-particle duality and the special theory of relativity.* Cambridge University Press. New York, 345, 1992.
- 48. R. F. Haglund, *The Properties of Light*, in *Springer Handbook of Lasers and Optics*, F. Träger, Editor, Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, p. 3-33, 2012.

- 49. A. K. Datta and S. Munshi, *Information Photonics: Fundamentals, Technologies, and Applications*. CRC Press 534, 2017.
- 50. T. H. Maiman, *Stimulated Optical Radiation in Ruby.* Nature. **187**: p. 493-494, 1960. DOI:10.1038/187493a0.
- 51. K. C. Kao and G. A. Hockham, *Dielectric-fibre surface waveguides for optical frequencies.* Proceedings of the Institution of Electrical Engineers. **133**(7): p. 1151-1158, 1966. DOI:10.1049/piee.1966.0189.
- Q-Y. Liang, A. V. Venkatramani, S. H. Cantu, T. L. Nicholson, M. J. Gullans, A. V. Gorshkov, J. D. Thompson, C. Chin, M. D. Lukin, and V. Vuletić, *Observation of three-photon bound states in a quantum nonlinear medium*. Science. **359**(6377): p. 783-786, 2018. DOI:10.1126/science.aao7293.
- 53. D. R. Vij, *Luminescence of Solids*. Springer Science. New York, 434, 1998.
- 54. J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. 3 ed. Springer. USA, 980, 2006.
- 55. D. M. Jameson, *Introduction to Fluorescence*. CRC Press 329, 2014.
- 56. B. Valeur and M. N. Berberan-Santos, *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*. 2 ed. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Weinheim, Germany, 569, 2012.
- 57. B. Valeur, *Lumière et luminescence : Ces phénomènes lumineux qui nous entourent*. 2 ed. Belin. Paris, 240, 2017.
- 58. A. Jablonski, *Efficiency of Anti-Stokes Fluorescence in Dyes.* Nature. **131**: p. 839-840, 1933. DOI:10.1038/131839b0.
- 59. C. Mayhoff, *Pliny the Elder : Naturalis historiae libri XXXVI*. Lipsiae, Teubner 1906.
- 60. C. J. Phillips, *Glass: The Miracle Maker: Its History, Technology and Application*. Pitman Publishing Corporation. New York, 436, 1941.
- 61. J. Barton and C. Guillemet, *Le Verre : science et technologie*. Science des matériaux, ed. J. Philibert. EDP Sciences. France, 461, 2005.
- C. Wang, F. Grillot, F. Y. Lin, I. Aldaya, T. Batte, C. Gosset, E. Decerle, and J. Even, Nondegenerate Four-Wave Mixing in a Dual-Mode Injection-Locked InAs/InP(100) Nanostructure Laser. IEEE Photonics Journal. 6(1): p. 1-8, 2014. DOI:10.1109/JPHOT.2013.2295473.
- 63. W. Diyatmika, J. P. Chu, B. T. Kacha, C-C. Yu, and C-M. Lee, *Thin film metallic glasses in optoelectronic, magnetic, and electronic applications: A recent update.* Current Opinion in Solid State and Materials Science. **19**(2): p. 95-106, 2015. DOI:10.1016/j.cossms.2015.01.001.
- G. Pookat, H. Thomas, S. Thomas, S. H. Al-Harthi, L. Raghavan, I. A. Al-Omari, D. Sakthikumar, R. V. Ramanujan, and M. R. Anantharaman, *Evolution of structural and magnetic properties of Co-Fe based metallic glass thin films with thermal annealing*. Surface and Coatings Technology. **236**: p. 246-251, 2013. DOI:10.1016/j.surfcoat.2013.09.055.
- 65. E. El-Meliegy and R. van Noort, *Glasses and Glass Ceramics for Medical Applications*. Springer-Verlag. New York, 268, 2012.
- 66. M. I. Ojovan and W. E. Lee, *Immobilisation of Radioactive Wastes in Glass*, in *An Introduction to Nuclear Waste Immobilisation*, M. I. Ojovan and W. E. Lee, Editors, Elsevier: Oxford, p. 213-249, 2005.
- 67. K. Cummings, A History of Glassforming. A&C Black Visual Arts, 192, 2002.
- 68. E. Axinte, *Glasses as engineering materials: A review.* Materials & Design. **32**(4): p. 1717-1732, 2011. DOI:10.1016/j.matdes.2010.11.057.
- 69. S. C. Rasmussen, *How Glass Changed the World: The History and Chemistry of Glass from Antiquity to the 13th Century*. Springer Briefs in History of Chemistry, ed. S. C. Rasmussen. Springer-Verlag. Berlin Heidelberg, 95, 2012.
- 70. M. Cable, *A Century of Developments in Glassmelting Research*. Journal of the American Ceramic Society. **81**(5): p. 1083-1094, 1998. DOI:10.1111/j.1151-2916.1998.tb02455.x.
- 71. G. Tammann, *Der glaszustand (The glassy state)*. L. Voss. Leipzig, 123, 1933.
- 72. J. Zarzycki, *Les verres et l'état vitreux*. Masson, 391, 1982.

- 73. E. D. Zanotto and J. C. Mauro, *The glassy state of matter: Its definition and ultimate fate.* Journal of Non-Crystalline Solids. **471**: p. 490-495, 2017. DOI:10.1016/j.jnoncrysol.2017.05.019.
- 74. D. R. Neuville, L. Cormier, and D. Caurant, *Du verre au cristal : Nucléation, croissance et démixtion, de la recherche aux applications*. Science des Matériaux. EDP sciences. France, 597, 2013.
- 75. W. H. Zachariasen, *The Atomic Arrangement in Glass.* Journal of the American Chemical Society. **54**(10): p. 3841-3851, 1932. DOI:10.1021/ja01349a006.
- 76. S. V. Nemilov, *Entropie et structure de valence du verre (en russe)*. Fiz. Khim. Stekla Zhurnal Fizicheskoi Khimii. **2**: p. 97-109, 1976.
- 77. C. A. Angell and K. J. Rao, *Configurational Excitations in Condensed Matter, and the ``Bond Lattice'' Model for the Liquid Glass Transition.* The Journal of Chemical Physics. **57**(1): p. 470-481, 1972. DOI:10.1063/1.1677987.
- 78. A. R. Cooper, W. H. Zachariasen the melody lingers on. Journal of Non-Crystalline Solids. 49(1-3): p. 1-17, 1982. DOI:10.1016/0022-3093(82)90105-3.
- 79. H. Scholze, *Glass: nature, structure and properties*. Springer-Verlag New York, 468, 1991.
- 80. C. Yeh, *Handbook of fiber optics: Theory and Applications*. Academic Press. San Diego, 385, 1990.
- 81. J. D. Colladon, *On the reflections of a ray of light inside a parabolic liquid stream.* Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences. **15**: p. 800, 1842.
- 82. J. Babinet, *Note on the Transmission of Light by Sinuous Canals.* Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences. **15**: p. 802, 1842.
- 83. W. Wheeler, *Apparatus for Lighting Dwellings or Other Structures*, 1881. US Patent 247,229.
- 84. A. G. Bell, *Apparatus for Signalling and Communicating, called Photophone,* 1880. US Patent 235,199.
- 85. J. L. Baird, An improved method and means of producing Optical images, 1928. GB Patent 285,738
- 86. C. W. Hansell, *Picture transmission*, 1930. US Patent 1,751,584.
- 87. H. Lamm, *Biegsame Optische Geräte* Z. Instrumentenk. **50**: p. 579-582, 1930.
- A. C. S. Van Heel, A new method of transporting optical images without aberrations. Nature.
 173: p. 39, 1954. DOI:10.1038/173039a0.
- 89. H. H. Hopkins and N. S. Kapany, *A flexible fiberscope, using static scanning* Nature. **173**: p. 39-41, 1954. DOI:10.1038/173039b0.
- 90. A. Einstein, *Strahlungs-emission und -absorption nach der Quantentheorie.* Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft. **18**: p. 318-323, 1916.
- 91. S. B. Poole, D. N. Payne, and M. E. Fermann, *Fabrication of low-loss optical fibres containing rare-earth ions*. Electronics Letters. **21**(17): p. 737-738, 1985. DOI:10.1049/el:19850520.
- 92. R. J. Mears, L. Reekie, I. M. Jauncey, and D. N. Payne, *Low-noise erbium-doped fibre amplifier operating at 1.54μm*. Electronics Letters. **23**(19): p. 1026-1028, 1987. DOI:10.1049/el:19870719.
- 93. E. Desurvire, J. R. Simpson, and P. C. Becker, *High-gain erbium-doped traveling-wave fiber amplifier*. Optics Letters. **12**(11): p. 888-890, 1987. DOI:10.1364/OL.12.000888.
- 94. J. Hecht, *City of Light: The Story of Fiber Optics*. Oxford University Press. New York, 368, 2004.
- 95. G. M. W. Kao, on behalf of Prof. C. K. Kao, Nobel Laureat Lecture: Transmission of Light in Fiber for Optical Communication, in Nobel Prize Ceremony, Aula Magna, Stockholm University. 8 December 2009.
- 96. A. Ghatak and K. Thyagarajan, *An Introduction to Fiber Optics*. Cambridge University Press. Cambridge, 1998.
- 97. L. E. Curtiss, *Glass fiber optical devices*, 1971. US Patent 3,589,793.
- 98. E. Snitzer, *Proposed Fiber Cavities for Optical Masers*. Journal of Applied Physics. **32**(1): p. 36-39, 1961. DOI:10.1063/1.1735955.

- 99. L. G. Van Uitert, D. A. Pinnow, J. C. Williams, T. C. Rich, R. E. Jaeger, and W. H. Grodkiewicz, Borosilicate glasses for fiber optical waveguides. Materials Research Bulletin. **8**(4): p. 469-476, 1973. DOI:10.1016/0025-5408(73)90051-2.
- 100. J. Ballato and E. Snitzer, *Fabrication of fibers with high rare-earth concentrations for Faraday isolator applications.* Applied Optics. **34**(30): p. 6848-6854, 1995. DOI:10.1364/AO.34.006848.
- 101. J. E. Midwinter and C. R. Day, *Drawing dielectric optical waveguides*, 1978. US Patent 4,040,807.
- 102. F. Hyde, *Method of making transparent article of silica*, 1942. US patent 2,272,342.
- 103. T. Li, Optical Fiber Communications: Fiber Fabrication. 1 ed. Academic Press, 376, 1985.
- 104. T. Izawa and S. Sudo, *Optical Fibers: Materials and Fabrication*. Advances in Opto-Electronics. Springer Science. Netherlands, 196, 1986.
- 105. D. B. Keck, P. C. Schultz, and F. Zimar, *Method of forming optical waveguide fibers*, 1973. US Patent 3,737,292.
- 106. T. Izawa, S. Kobayashi, S. Sudo, and F. Hanawa. *Continuous fabrication of high silica fibre preform*. in *International conference on integrated optics and optical fiber communication*. Tokyo, 1977.
- 107. T. Izawa, T. Miyashita, and F. Hanawa, *Continuous optical fiber preform fabrication method*, 1977. US Patent 4,062,665.
- J. B. MacChesney, P. B. O'Connor, and H. M. Presby, A new technique for the preparation of low-loss and graded-index optical fibers. Proceedings of the IEEE. 62(9): p. 1280-1281, 1974. DOI:10.1109/PROC.1974.9608.
- 109. F. Träger, *Springer Handbook of Lasers and Optics*. Springer Handbooks. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1726, 2012.
- 110. G. Keiser, *Optical Fiber Communications*. 2 ed. Electrical and Electronic Engineering ed. S. W. Director. McGraw-Hill Book. New York, 1991.
- J. E. Townsend, S. B. Poole, and D. N. Payne, Solution-doping technique for fabrication of rareearth-doped optical fibres. Electronics Letters. 23(7): p. 329-331, 1987. DOI:10.1049/el:19870244.
- 112. J. A. Lewis, *The collapse of a viscous tube*. Journal of Fluid Mechanics. **81**(1): p. 129-135, 1977. DOI:10.1017/S0022112077001943.
- 113. J. Kirchhof, A hydrodynamic theory of the collapsing process for the preparation of optical waveguide preforms. Physica Status Solidi (a). **60**(2): p. K127-K131, 1980. DOI:10.1002/pssa.2210600245.
- 114. J. Kirchhof and S. Unger, *Viscous behavior of synthetic silica glass tubes during collapsing.* Optical Materials Express. **7**(2): p. 386-400, 2017. DOI:10.1364/OME.7.000386.
- 115. C. Roychoudhuri, *Fundamentals of Photonics*. SPIE Press Book. USA, 427, 2008.
- 116. F. G. Smith, T. A. King, and D. Wilkins, *Optics and Photonics: An Introduction*. 2 ed. John Wiley & Sons. UK, 527, 2007.
- 117. F. P. Kapron, D. B. Keck, and R. D. Maurer, *Radiation losses in glass optical waveguides*. Applied Physics Letters. **17**(10): p. 423-425, 1970. DOI:10.1063/1.1653255.
- 118. T. Miya, Y. Terunuma, T. Hosaka, and T. Miyashita, *Ultimate low-loss single-mode fibre at 1.55* μ*m* Electronics Letters. **15**(4): p. 106-108, 1979. DOI:10.1049/el:19790077.
- 119. S. Pachnicke, Fiber Optical Transmission Systems, in Fiber-Optic Transmission Networks: Efficient Design and Dynamic Operation, S. Pachnicke, Editor, Springer-Verlag: Berlin Heidelberg, p. 11-29, 2012.
- 120. Y. Tamura, H. Sakuma, K. Morita, M. Suzuki, Y. Yamamoto, K. Shimada, Y. Honma, K. Sohma, T. Fujii, and T. Hasegawa, *The First 0.14-dB/km Loss Optical Fiber and its Impact on Submarine Transmission.* J. Lightwave Technol. **36**(1): p. 44-49, 2018. DOI:10.1109/JLT.2018.2796647.
- 121. J. H. Van Vleck, *The Puzzle of Rare-earth Spectra in Solids*. Journal of Physical Chemistry. **41**(1): p. 67-80, 1937. DOI:10.1021/j150379a006

- 122. B. G. Wybourne, *Spectroscopic Properties of Rare Earths*, ed. B. G. Wybourne. Interscience Publishers. New York, 236, 1965.
- 123. S. Hüfner, *Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds*, ed. S. Hüfner. Academic Press. New York, 240, 1978.
- 124. B. Henderson and G. F. Imbush, *Optical spectroscopy of inorganic solids*, ed. B. Henderson and G. F. Imbush. Oxford University Press. Oxford, 658, 1989.
- 125. G. Blasse and B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, ed. G. Blasse and B. C. Grabmaier. Springer. Verlag, 242, 1994.
- 126. J. Gadolin, *Undersokning av en svart tung stenart ifrim Ytterby stenbrott i Roslagen.* Kungl. Svenska Vetenskapsak. Handl. **15**: p. 137-155, 1794.
- 127. J. Gadolin, Von einer schwarzen, schweren Steinart aus Ytterby Steinbruch in Roslagen in Schweden. Crells. Ann.: p. 313-329, 1796.
- 128. P. Pyykko and O. Orama, *Episodes from the History of the Rare Earth Elements*, ed. C. H. Evans. Vol. 15, Kluwer. Dordrecht, 254, 1996.
- 129. B. R. Geijer, *letter to editor, without title*. Crells. Ann.: p. 229-230, 1788.
- 130. A. G. Ekeberg, *Ytterligare undersokningar av den svarta stenarten frim Ytterby och den dari fundna egnajord.* Kungl. Svenska Vetenskapsak. Handl. **18**: p. 156-164 1797.
- N. V. Skorodumova, S. I. Simak, B. I. Lundqvist, I. A. Abrikosov, and B. Johansson, *Quantum origin of the oxygen storage capability of ceria*. Physical Review Letters. **89**(16): p. 166601, 2002. DOI:10.1103/PhysRevLett.89.166601.
- 132. W. C. Chueh, C. Falter, M. Abbott, D. Scipio, P. Furler, S. M. Haile, and A. Steinfeld, *High-flux* solar-driven thermochemical dissociation of CO₂ and H₂O using nonstoichiometric ceria. Science. **330**(6012): p. 1797-1801, 2010. DOI:10.1126/science.1197834.
- 133. E. Bruzo, *Permanent magnets based on R-Fe-B and R-Fe-C alloys.* Reports on Progress in Physics. **61**(9): p. 1099, 1997.
- 134. T. Jensen, V. G. Ostroumov, J. -P. Meyn, G. Huber, A. I. Zagumennyi, and I. A. Shcherbakov, *Spectroscopic characterization and laser performance of diode-laser-pumped Nd: GdVO*₄. Applied Physics B. **58**(5): p. 373-379, 1994.
- 135. D. J. Wisniewski, L. A. Boatner, J. S. Neal, G. E. Jellison, J. O. Ramey, A. North, M. Wisniewska, A. E. Payzant, J. Y. Howe, A. Lempicki, C. Brecher, and J. Glodo, *Development of Novel Polycrystalline Ceramic Scintillators*. IEEE Transactions on Nuclear Science. 55(3): p. 1501-1508, 2008.
- 136. K. Kitaoka, K. Takahara, H. Kozuka, and T. Yoko, *Sol-Gel Processing of Transparent PLZT((Pb,La)(Zr,Ti)O₃) Fibers.* Journal of Sol-Gel Science and Technology. **16**(1-2): p. 183-193, 1999.
- S. Fujihara, T. Kato, and T. Kimura, Sol-Gel Processing and Luminescent Properties of Rare-Earth Oxyfluoride Materials. Journal of Sol-Gel Science and Technology. 26(1-3): p. 953–956, 2003.
- 138. N. J. Cherepy, J. D. Kuntz, T. M. Tillotson, D. T. Speaks, S. A. Payne, B. H. T. Chai, Y. Porter-Chapman, and S. E. Derenzo, *Cerium-doped single crystal and transparent ceramic lutetium aluminum garnet scintillators.* Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. 579(1): p. 38 - 41, 2007. DOI:10.1016/j.nima.2007.04.009.
- 139. E. I. Gorokhova, V. A. Demidenko, O. A. Khristich, S. B. Mikhrin, and P. A. Rodnyi, *Luminescence* properties of ceramics based on terbium-doped gadolinium oxysulfide. Journal of Optical Technology. **70**(10): p. 693-698, 2003.
- 140. F. Wang and X. Liu, *Recent advances in the chemistry of lanthanide-doped upconversion nanocrystals.* Chemical Society Reviews. **38**(4): p. 976-989 2009.
- 141. U. Rambabu, N. R. Munirathnam, T. L. Prakash, and S. Buddhudu, *Emission spectra of* LnPO₄:RE³⁺ (Ln=La, Gd; RE=Eu, Tb and Ce) powder phosphors. Materials Chemistry and Physics. 78(1): p. 160-169, 2003.

- 142. M. Nishimura, Y. Nanai, T. Bohda, and T. Okuno, *Yellow Photoluminescence of Europium Thiosilicate on Silicon Substrate.* Japanese Journal of Applied Physics. **48**(7R): p. 072301, 2009.
- 143. T. Balaji and S. Buddhudu, *Fluorescence spectra of Ce³⁺-doped alkaline earth and lanthanide oxyhalide powder phosphors.* Materials Chemistry and Physics. **34**(3-4): p. 310-312, 1993.
- K. S. Shah, J. Glodo, W. Higgins, E. V. D. van Loef, W. W. Moses, S. E. Derenzo, and M. J. Weber, *CeBr/sub 3/ scintillators for gamma-ray spectroscopy*. IEEE Transactions on Nuclear Science.
 52(6): p. 3157 3159, 2005.
- 145. S. Ra, S. Kim, H. J. Kim, H. Park, S. Lee, H. Kang, and S-H. Doh, *Luminescence and Scintillation Properties of a CeBr₃ Single Crystal.* IEEE Transactions on Nuclear Science. **555**(3): p. 1221-1224, 2008.
- 146. M. M. Lage, R. L. Moreira, F. M. Matinaga, and J-Y. Gesland, *Raman and Infrared Reflectivity* Determination of Phonon Modes and Crystal Structure of Czochralski-Grown NaLnF₄ (Ln = La, Ce, Pr, Sm, Eu, and Gd) Single Crystals. Chemistry of Materials. **17**(17): p. 4523-4529, 2005.
- 147. Y. Q. Wang and A. J. Steckl, *Three-color integration on rare-earth-doped GaN electroluminescent thin films.* Applied Physics Letters. **82**(4): p. 502, 2003.
- 148. A. Schmehl, V. Vaithyanathan, A. Herrnberger, S. Thiel, C. Richter, M. Liberati, T. Heeg, M. Röckerath, L. F. Kourkoutis, S. Mühlbauer, P. Böni, D. A. Muller, Y. Barash, J. Schubert, Y. Idzerda, J. Mannhart, and D. G. Schlom, *Epitaxial integration of the highly spin-polarized ferromagnetic semiconductor EuO with silicon and GaN.* Nature Materials. **6**: p. 882–887 2007.
- 149. S. Tsunashima, *Magneto-optical recording*. Journal of Physics D: Applied Physics. **34**: p. 87-102, 2001.
- 150. M. J. F. Digonnet, *Rare-Earth-Doped Fiber Lasers and Amplifiers*. 2 ed, ed. M. J. F. Digonnet. Marcel Dekker. New York, 795, 2001.
- 151. G. Liu and B. Jacquier, *Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials*, ed. R. Hull, Jr. R. M. Osgood, J. Paris, and H. Warlimont. Springer. Berlin, 567, 2005.
- 152. Y. Dwivedi and S. C. Zilio, *Advances in rare earth spectroscopy and applications*. Journal of Nanoscience and Nanotechnology. **14**(2): p. 1578-1596, 2014. DOI:10.1166/jnn.2014.9104.
- 153. E. Rogers, P. Dorenbos, and E. Van der Kolk, *Systematics in the optical and electronic properties of the binary lanthanide halide, chalcogenide and pnictide compounds: an overview.* New Journal of Physics. **13**: p. 093038, 2011. DOI:10.1088/1367-2630/13/9/093038.
- 154. B. G. Wybourne and L. Smentek, *Optical Spectroscopy of Lanthanides: Magnetic and Hyperfine Interactions*, ed. B. G. Wybourne and L. Smentek. CRC Press 356, 2007.
- 155. J-C. G. Bünzli and C. Piguet, *Taking advantage of luminescent lanthanide ions*. Chemical Society Reviews. **34**(12): p. 1048-1077 2005. DOI:10.1039/B406082M.
- 156. G. H. Dieke, *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*, ed. H. M. Crosswhite and H. Crosswhite. John Wiley & Sons. New York, 414, 1968.
- 157. H. A. Bethe, *Splitting of Terms in Crystals*. Annalen der Physik. **3**: p. 133-206, 1929.
- 158. J. H. Van Vleck, *Theory of the Variations in Paramagnetic Anisotropy Among Different Salts of the Iron Group.* Physical Review. **41**: p. 208-215, 1932. DOI:10.1103/PhysRev.41.208.
- 159. J. Stark, Beobachtungen über den Effekt des elektrischen Feldes auf Spektrallinien I. Quereffekt (Observations of the effect of the electric field on spectral lines I. Transverse effect). Sitzungsberichte der Königlich Preußischen Akademie der Wissenschaften. 47: p. 932-950, 1913.
- 160. R. C. Powell, *Physics of Solid-State Laser Materials*. Atomic, Molecular and Optical Physics Series. Springer-Verlag New York, 437, 1998.
- 161. J. G. Solé, L. E. Bausa, and D. Jaque, *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*. John Wiley & Sons. UK, 306, 2005.
- 162. S. Petoud, S. M. Cohen, J-C. G. Bünzli, and K. N. Raymond, *Stable Lanthanide Luminescence Agents Highly Emissive in Aqueous Solution: Multidentate 2-Hydroxyisophthalamide Complexes of Sm*³⁺, *Eu*³⁺, *Tb*³⁺, *Dy*³⁺. Journal of the American Chemical Society. **125**(44): p. 13324-13325, 2003. DOI:10.1021/ja0379363.

- 163. J. Zhang, P. D. Badger, S. J. Geib, and S. Petoud, *Sensitization of Near-Infrared-Emitting Lanthanide Cations in Solution by Tropolonate Ligands*. Angewandte Chemie. **44**(17): p. 2508-2512, 2005. DOI:10.1002/anie.200463081.
- 164. O. Laporte, *Die Struktur des Eisenspektrums*. Zeitschrift für Physik. **23**(1): p. 135-175, 1924. DOI:10.1007/BF01327582.
- 165. A. A. Kaminskii, *Laser Crystals Their Physics and Properties*. Springer Series in Optical Sciences. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 470, 1981.
- 166. B. R. Judd, *Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions*. Physical Review. **127**(3): p. 750-761, 1962. DOI:10.1103/PhysRev.127.750.
- 167. G. S. Ofelt, *Intensities of Crystal Spectra of Rare Earth Ions*. The Journal of Chemical Physics.
 37(3): p. 511-560, 1962. DOI:10.1063/1.1701366.
- 168. L. Smentek, *Theoretical description of the spectroscopic properties of rare earth ions in crystals*. Physics Reports. **297**(4): p. 155-237, 1998. DOI:10.1016/S0370-1573(97)00077-X.
- 169. L. Smentek, *Judd-Ofelt theory: past, present and future.* Molecular Physics. **101**(7): p. 893-897, 2003. DOI:10.1080/0026897021000046717.
- 170. B. G. Wybourne, *The fascination of the rare earths-then, now and in the future.* Journal of Alloys and Compounds. **380**(1-2): p. 96-100, 2004. DOI:10.1016/j.jallcom.2004.03.034.
- 171. B. M. Walsh, *Judd-Ofelt theory: principles and practices*, in *Advances in Spectroscopy for Lasers and Sensing*, B. Di Bartolo and O. Ottavio, Editors, Springer: Netherlands, p. 403-433, 2006.
- 172. M. P. Hehlen, M. G. Brik, and K. W. Krämer, *50th anniversary of the Judd–Ofelt theory: An experimentalist's view of the formalism and its application.* Journal of Luminescence. **136**: p. 221-239, 2013. DOI:10.1016/j.jlumin.2012.10.035.
- 173. L. Smentek, Judd-Ofelt Theory The Golden (and the Only One) Theoretical Tool of f-Electron Spectroscopy, in Computational Methods in Lanthanide and Actinide Chemistry, M. Dolg, Editor, John Wiley & Sons: UK, p. 241-268, 2015.
- 174. C. B. Layne, W. H. Lowdermilk, and M. J. Weber, *Multiphonon relaxation of rare-earth ions in oxide glasses*. Physical Review B. **16**(1): p. 10-20, 1977. DOI:10.1103/PhysRevB.16.10.
- 175. M. C. Gonçalves, L. F Santos, and R. M. Almeida, *Rare-earth-doped transparent glass ceramics*. Comptes Rendus Chimie. **5**(12): p. 845-854, 2002. DOI:10.1016/S1631-0748(02)01457-1.
- K. Oh, T. F. Morse, A. Kilian, L. Reinhart, and P. M. Weber, *Continuous-wave oscillation of thulium-sensitized holmium-doped silica fiber laser*. Optics Letters. **19**(4): p. 278-280, 1994. DOI:10.1364/OL.19.000278.
- 177. D. L. Dexter, *A Theory of Sensitized Luminescence in Solids*. The Journal of Chemical Physics. **21**(5): p. 836-850, 1953. DOI:10.1063/1.1699044.
- 178. D. L. Dexter, *Possibility of Luminescent Quantum Yields Greater than Unity* Physical Review. **108**(3): p. 630-633, 1957. DOI:10.1103/PhysRev.108.630.
- 179. J. T. Kringlebotn, J-L. Archambault, L. Reekie, and D. N. Payne, Er³⁺:Yb³⁺-codoped fiber distributed-feedback laser. Optics Letters. 19(24): p. 2101-2103, 1994. DOI:10.1364/OL.19.002101.
- 180. Y. Ohishi, A. Mori, M. Yamada, H. Ono, Y. Nishida, and K. Oikawa, *Gain characteristics of tellurite-based erbium-doped fiber amplifiers for 1.5-μm broadband amplification*. Optics Letters. **23**(4): p. 274-276, 1998. DOI:10.1364/OL.23.000274.
- 181. R. Campostrini, G. Carturan, M. Ferrari, M. Montagna, and O. Pilla, Luminescence of Eu³⁺ ions during thermal densification of SiO₂ gel. Journal of Materials Research. 7(3): p. 745-753, 1992. DOI:10.1557/JMR.1992.0745.
- 182. 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)*. Journal of Non-Crystalline Solids. **170**(2): p. 143-154, 1994. DOI:10.1016/0022-3093(94)90040-X.
- 183. J-C. G. Bünzli, *Lanthanide Luminescence for Biomedical Analyses and Imaging*. Chemical Reviews. **110**(5): p. 2729-2755, 2010. DOI:10.1021/cr900362e.

- 184. K. Binnemans, *Interpretation of Europium(III) spectra*. Coordination Chemistry Reviews. **295**: p. 1-45, 2015. DOI:10.1016/j.ccr.2015.02.015.
- 185. P. T. Cleve, *Contributions to the Knowledge of Samariurn*: Royal Society of Sciences of Upsala, Sweden. 1885.
- 186. P. E. Lecoq de Boisbaudran, Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences **114**: p. 575, 1892.
- 187. P. E. Lecoq de Boisbaudran, Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences **116**: p. 611, 674, 1893.
- E-A. Demarçay, Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences.
 117: p. 163, 1893.
- 189. E-A. Demarçay, Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences.
 122: p. 728, 1896.
- 190. E-A. Demarçay, Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences **132**: p. 1484-1486, 1901.
- 191. G. Urbain and H. Lacombe, Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences **137**: p. 792, 1903.
- 192. G. Urbain and H. Lacombe, Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences **138**: p. 627, 1904.
- 193. W. M. Haynes, CRC Handbook of Chemistry and Physics. Vol. 97, CRC Press, 2643, 2016-2017.
- 194. S. Lis, *Luminescence spectroscopy of lanthanide(III) ions in solution.* Journal of Alloys and Compounds. **341**(1-2): p. 45-50, 2002. DOI:10.1016/S0925-8388(02)00055-5.
- 195. P. Lenaerts, K. Driesen, R. Van Deun, and K. Binnemans, *Covalent Coupling of Luminescent Tris(2-thenoyltrifluoroacetonato)lanthanide(III) Complexes on a Merrifield Resin.* Chemistry of Materials. **17**(8): p. 2148-2154, 2005. DOI:10.1021/cm0486868.
- K. Lunstroot, K. Driesen, P. Nockemann, L. Viau, P.H. Mutin, A. Vioux, and K. Binnemans, *Ionic liquid as plasticizer for europium(III)-doped luminescent poly(methyl methacrylate) films.* Physical Chemistry Chemical Physics. **12**(8): p. 1879-1885, 2010. DOI:10.1039/B920145A.
- 197. L. Matthews and E. T. Knobbe, *Luminescence behavior of europium complexes in sol-gel derived host materials.* Chemistry of Materials. **5**(12): p. 1697-1700, 1993. DOI:10.1021/cm00036a005.
- 198. A-C. Franville, D. Zambon, R. Mahiou, and Y. Troin, *Luminescence Behavior of Sol–Gel-Derived Hybrid Materials Resulting from Covalent Grafting of a Chromophore Unit to Different Organically Modified Alkoxysilanes.* Chemistry of Materials. **12**(2): p. 428-435, 2000. DOI:10.1021/cm9904739.
- 199. H. R. Li, J. Lin, H. J. Zhang, L. S. Fu, Q. G. Meng, and S. B. Wang, *Preparation and Luminescence Properties of Hybrid Materials Containing Europium(III) Complexes Covalently Bonded to a Silica Matrix.* Chemistry of Materials. **14**(9): p. 3651-3655, 2002. DOI:10.1021/cm0116830.
- 200. Kyra K. Lunstroot, Kris K. Driesen, Peter P. Nockemann, Kristof K. Van Hecke, Luc L. Van Meervelt, Christiane C. Gorller-Walrand, Koen K. Binnemans, Severine S. Bellayer, Lydie L. Viau, Jean J. Le Bideau, and Andre A. Vioux, *Lanthanide-doped luminescent ionogels*. Dalton Transactions. (2): p. 298-306, 2009. DOI:10.1039/B812292J.
- 201. K. Binnemans and C. Görller-Walrand, *Lanthanide-containing liquid crystals and surfactants*. Chemical Reviews. **102**(6): p. 2303-2345, 2002. DOI:10.1021/cr010287y.
- K. Driesen, C. Vaes, T. Cardinaels, K. Goossens, C. Görller-Walrand, and K. Binnemans, *Polarized Luminescence of Non-mesogenic Europium(III) Complexes Doped into a Nematic Liquid Crystal.* The Journal of Physical Chemistry B. **113**(31): p. 10575-10579, 2009. DOI:10.1021/jp901145z.
- 203. D. Sendor, P. Junk, and U. H. Kynast, *Luminescent Hybrid Materials from Zeolites and Rare Earth Complexes.* Solid State Phenomena. **90-91**: p. 521-526, 2003. DOI:10.4028/www.scientific.net/SSP.90-91.521.

- J. Rocha, L. D. Carlos, F. A. A. Paz, and D. Ananias, *Luminescent multifunctional lanthanides-based metal-organic frameworks*. Chemical Society Reviews. **40**(2): p. 926-940, 2011. DOI:10.1039/C0CS00130A.
- 205. Y. Cui, Y. Yue, G. Qian, and B. Chen, *Luminescent Functional Metal–Organic Frameworks*. Chemical Reviews. **112**(2): p. 1126-1162, 2012. DOI:10.1021/cr200101d.
- L. D. Carlos, R. A. S. Ferreira, V. d. Z. Bermudez, and S. J. L. Ribeiro, *Lanthanide-Containing Light-Emitting Organic–Inorganic Hybrids: A Bet on the Future.* Advanced Materials. **21**(5): p. 509-534, 2009. DOI:10.1002/adma.200801635.
- 207. B. Yan, *Recent progress in photofunctional lanthanide hybrid materials*. RSC Advances. **2**(25): p. 9304-9324, 2012. DOI:10.1039/C2RA20976D.
- 208. N. C. Chang, *Fluorescence and Stimulated Emission from Trivalent Europium in Yttrium Oxide*. Journal of Applied Physics. **34**(12): p. 3500-3504, 1963. DOI:10.1063/1.1729247.
- 209. C. R. Ronda, T. Jüstel, and H. Nikol, *Rare earth phosphors: fundamentals and applications.* Journal of Alloys and Compounds. **275-277**: p. 669-676, 1998. DOI:10.1016/S0925-8388(98)00416-2.
- 210. O. J. Sovers and T. Yoshioka, *Fluorescence of Trivalent Europium Doped Yttrium Oxysulfide*. The Journal of Chemical Physics. **49**(11): p. 4945-4954, 1968. DOI:10.1063/1.1669982.
- 211. A. Abdel-Kader and M. M. Elkholy, *Cathodoluminescence emission spectra of trivalent europium-doped yttrium oxysulphide.* Journal of Materials Science. **27**(11): p. 2887-2895, 1992. DOI:10.1007/BF01154096.
- 212. L. Ozawa and M. Itoh, *Cathode Ray Tube Phosphors*. Chemical Reviews. **103**(10): p. 3835-3856, 2003. DOI:10.1021/cr0203490.
- 213. A. K. Levine and F. C. Palilla, *A New, Highly Efficient Red-Emitting Cathodoluminescent Phosphor (YVO*₄:*Eu) for Color Television.* Applied Physics Letters. **5**(6): p. 118-120, 1964. DOI:10.1063/1.1723611.
- A. K. Levine and F. C. Palilla, YVO₄:Eu A New Red-Emitting Phosphor for Color Television. Transactions of the New York Academy of Sciences. 27(5): p. 517-529, 1965. DOI:10.1111/j.2164-0947.1965.tb02210.x.
- 215. J. F. Suyver and A. Meijerink, *Europium beveiligt de Euro (Europium safeguards the Euro)*. Chemisch2Weekblad. **98**(4): p. 12-13, 2002.
- 216. F. Chen, Z. Bian, and C. Huang, *Progresses in electroluminescence based on europium(III) complexes.* Journal of Rare Earths. **27**(3): p. 345-355, 2009. DOI:10.1016/S1002-0721(09)00003-9.
- E. A. Seregina, A. A. Seregin, and G. V. Tikhonov, *Radioluminescence of Europium(III) in POCl₃-SnCl₄-²³⁵UO²⁺ 2-Eu³⁺ and D₂O-²³⁵UO²⁺ 2-Eu³⁺ Solutions.* High Energy Chemistry. **36**(4): p. 223-228, 2002. DOI:10.1023/A:1016213004343.
- 218. E. Zych, M. Wójtowicz, A. Dobrowolska, and L. Kępiński, *Radioluminescence and photoluminescence of hafnia-based Eu-doped phosphors*. Optical Materials. **31**(12): p. 1764-1767, 2009. DOI:10.1016/j.optmat.2008.12.029.
- C. R. Hurt, N. McAvoy, S. Bjorklund, and N. Filipescu, *High Intensity Triboluminescence in Europium Tetrakis (Dibenzoylmethide)-triethylammonium.* Nature. **212**: p. 179, 1966. DOI:10.1038/212179b0.
- 220. X-F. Chen, C-Y. Duan, X-H. Zhu, X-Z. You, S. S. S. Raj, H-K. Fun, and J. Wu, *Triboluminescence* and crystal structures of europium(*III*) complexes. Materials Chemistry and Physics. **72**(1): p. 11-15, 2001. DOI:10.1016/S0254-0584(01)00299-1.
- M. Elbanowski, B. Mkowska, K. Staninski, and M. Kaczmarek, *Chemiluminescence of systems containing lanthanide ions*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. **130**(2): p. 75-81, 2000. DOI:10.1016/S1010-6030(99)00222-1.
- 222. A. J. Freeman and R. E. Watson, *Theoretical Investigation of Some Magnetic and Spectroscopic Properties of Rare-Earth Ions.* Physical Review. **127**(6): p. 2058-2075, 1962. DOI:10.1103/PhysRev.127.2058.

- 223. K. Binnemans and C. Görller-Walrand, Application of the Eu^{3+} ion for site symmetry determination. Journal of Rare Earths. **14**(3): p. 173-180, 1996.
- 224. C. Görller Walrand, L. Fluyt, and A. Ceulemans, *Magnetic dipole transitions as standards for Judd–Ofelt parametrization in lanthanide spectra.* The Journal of Chemical Physics. **95**(5): p. 3099-3106, 1991. DOI:10.1063/1.460867.
- 225. A. Monteil, M. El-Jouad, G. Alombert-Goget, S. Chaussedent, N. Gaumer, A. Mahot, A. Chiasera, Y. Jestin, and M. Ferrari, *Relationship between structure and optical properties in rare earth-doped hafnium and silicon oxides: Modeling and spectroscopic measurements.* Journal of Non-Crystalline Solids. **354**(42): p. 4719-4722, 2008. DOI:10.1016/j.jnoncrysol.2008.04.047.
- 226. C. K. Jørgensen and B. R. Judd, *Hypersensitive pseudoquadrupole transitions in lanthanides.* Molecular Physics. **8**(3): p. 281-290, 1964. DOI:10.1080/00268976400100321.
- 227. J. S. Wang, E. M. Vogel, and E. Snitzer, *Tellurite glass: a new candidate for fiber devices*. Optical Materials. **3**(3): p. 187-203, 1994. DOI:10.1016/0925-3467(94)90004-3.
- 228. A. Zakery and S. R. Elliott, *Optical properties and applications of chalcogenide glasses: a review.* Journal of Non-Crystalline Solids. **330**(1): p. 1-12, 2003. DOI:10.1016/j.jnoncrysol.2003.08.064.
- 229. E. I. Moses and C. R. Wuest, *The National Ignition Facility: Laser Performance and First Experiments.* Fusion Science and Technology. **47**(3): p. 314-322, 2005. DOI:10.13182/FST47-314.
- 230. X. Zhu and N. Peyghambarian, *High-Power ZBLAN Glass Fiber Lasers: Review and Prospect.* Advances in OptoElectronics. **2010**, 2010. DOI:10.1155/2010/501956.
- 231. X. Zhu and R. Jain, *10-W-level diode-pumped compact 2.78 μm ZBLAN fiber laser*. Optics Letters. **32**(1): p. 26-28, 2007. DOI:10.1364/OL.32.000026.
- 232. B. J. Eggleton, B. Luther-Davies, and K. Richardson, *Chalcogenide photonics*. Nature Photonics.5: p. 141, 2011. DOI:10.1038/nphoton.2011.309.
- B. Faure, W. Blanc, B. Dussardier, and G. Monnom, *Improvement of the Tm^{3+,3}H₄ level lifetime in silica optical fibers by lowering the local phonon energy.* Journal of Non-Crystalline Solids.
 353(29): p. 2767-2773, 2007. DOI:10.1016/j.jnoncrysol.2007.05.025.
- 234. J-F. Lupi, *Photo-noircissement dans les fibres optiques dopées au thulium pompées à 1,07 μm,* in *Laboratoire de Physique de la Matière Condensée*, University of Côte d'Azur: Nice, FR. 2016.
- 235. M. Benabdesselam, F. Mady, S. Girard, Y. Mebrouk, J. B. Duchez, M. Gaillardin, and P. Paillet, *Performance of Ge-Doped Optical Fiber as a Thermoluminescent Dosimeter*. IEEE Transactions on Nuclear Science. **60**(6): p. 4251-4256, 2013. DOI:10.1109/TNS.2013.2284289.
- L. J. Tian, Y. J. Sun, Y. Yu, X. G. Kong, and H. Zhang, Surface effect of nano-phosphors studied by time-resolved spectroscopy of Ce³⁺. Chemical Physics Letters. 452(1): p. 188-192, 2008. DOI:10.1016/j.cplett.2007.12.058.
- 237. P. R. Diamente, M. Raudsepp, and F. C. J. M. van Veggel, Dispersible Tm³⁺ Doped Nanoparticles that Exhibit Strong 1.47 μm Photoluminescence. Advanced Functional Materials. 17(3): p. 363-368, 2007. DOI:10.1002/adfm.200600142.
- 238. M. Fukushima, N. Managaki, M. Fujii, H. Yanagi, and S. Hayashi, *Enhancement of 1.54-μm emission from Er-doped sol-gel SiO*₂ *films by Au nanoparticles doping.* Journal of Applied Physics. **98**(2): p. 024316, 2005. DOI:10.1063/1.1990257.
- A. Pillonnet, A. Berthelot, A. Pereira, O. Benamara, S. Derom, G. Colas des Francs, and A.-M. Jurdyc, *Coupling distance between Eu³⁺ emitters and Ag nanoparticles*. Applied Physics Letters. 100(15): p. 153115, 2012. DOI:10.1063/1.3703120.
- 240. A. Lin, X. Liu, P.R. Watekar, Y. Chung, and W-T. Han, *Ag nanocrystal-incorporated germanosilicate optical fiber with high resonant nonlinearity*. Applied Physics Letters. **93**(2): p. 021901, 2008. DOI:10.1063/1.2957029.
- 241. S. Yoo, M. P. Kalita, A. J. Boyland, A.S. Webb, R. J. Standish, J. K. Sahu, M. C. Paul, S. Das, S. K. Bhadra, and M. Pal, *Ytterbium-doped Y*₂O₃ nanoparticle silica optical fibers for high power fiber

lasers with suppressed photodarkening. Optics Communications. **283**(18): p. 3423-3427, 2010. DOI:10.1016/j.optcom.2010.04.093.

- 242. M. C. Paul, S. Bysakh, S. Das, A. Dhar, M. Pal, S. K. Bhadra, J. K. Sahu, A. V. Kir'yanov, and F. d'Acapito, *Recent Developments in Rare-Earths Doped Nano-Engineered Glass Based Optical Fibers for High Power Fiber Lasers*. Transactions of the Indian Ceramic Society. **75**(4): p. 195-208, 2016. DOI:10.1080/0371750X.2016.1251852.
- 243. S. D. Stookey, *Chemical Machining of Photosensitive Glass.* Industrial & Engineering Chemistry Research. **45**(1): p. 115-118, 1953. DOI:10.1021/ie50517a039.
- 244. B. N. Samson, P. A. Tick, and N. F. Borrelli, *Efficient neodymium-doped glass-ceramic fiber laser and amplifier.* Optics Letters. **26**(3): p. 145-147, 2001. DOI:10.1364/OL.26.000145.
- 245. B. N. Samson, L. R. Pinckney, J. Wang, G. H. Beall, and N. F. Borrelli, *Nickel-doped nanocrystalline glass-ceramic fiber*. Optics Letters. **27**(15): p. 1309-1311, 2002. DOI:10.1364/OL.27.001309.
- 246. A. Ishiniaru and Y. Kuga, Attenuation constant of a coherent field in a dense distribution of particles. J. Opt. Soc. Am. **72**(10): p. 1317-1320, 1982. DOI:10.1364/JOSA.72.001317.
- 247. M. P. Shepilov, *Light scattering in optical material containing polydisperse spherical nanoparticles.* Optical Materials. **31**(2): p. 385-390, 2008. DOI:10.1016/j.optmat.2008.05.012.
- 248. J. Kirchhof, S. Unger, A. Schwuchow, S. Grimm, and V. Reichel, *Materials for high-power fiber lasers.* Journal of Non-Crystalline Solids. **352**(23): p. 2399-2403, 2006. DOI:10.1016/j.jnoncrysol.2006.02.061.
- 249. Z. Fang, X. Xiao, X. Wang, Z. Ma, E. Lewis, G. Farrell, P. Wang, J. Ren, H. Guo, and J. Qiu, *Glass-ceramic optical fiber containing Ba*₂*TiSi*₂*O*₈ *nanocrystals for frequency conversion of lasers*. Scientific Reports. **7**: p. 44456, 2017. DOI:10.1038/srep44456.
- 250. W. Blanc, V. Mauroy, L. Nguyen, B. N. Shivakiran Bhaktha, P. Sebbah, B. P. Pal, and B. Dussardier, Fabrication of Rare Earth Doped Transparent Glass Ceramic Optical Fibers by Modified Chemical Vapor Deposition. Journal of the American Ceramic Society. 94(8): p. 2315-2318, 2011. DOI:10.1111/j.1551-2916.2011.04672.x.
- 251. E. M. Levin, C. R. Robbins, and H. F. McMurdie, *Phase Diagrams for Ceramists*. American Ceramic Society. Columbus, Ohio, 626, 1964.
- 252. F. d'Acapito, W. Blanc, and B. Dussardier, *Different Er³⁺ environments in Mg-based nanoparticle-doped optical fibre preforms.* Journal of Non-Crystalline Solids. **401**: p. 50-53, 2014. DOI:10.1016/j.jnoncrysol.2013.12.040.
- 253. D. Gebauer, M. Kellermeier, J. D. Gale, L. Bergström, and H. Cölfen, *Pre-nucleation clusters as solute precursors in crystallisation*. Chemical Society Reviews. **43**(7): p. 2348-2371, 2014. DOI:10.1039/C3CS60451A.
- 254. J. Livage, F. Beteille, C. Roux, M. Chatry, and P. Davidson, *Sol-Gel synthesis of oxide materials*. Acta Materialia. **46**(3): p. 743-750, 1998. DOI:10.1016/S1359-6454(97)00255-3.
- 255. L. C. Klein, *Sol-Gel Optics: Processing and Applications*. Kluwer Academic. Boston, 598, 1994.
- 256. M. A. Blesa and R. J. Candal, *Powder Production from Aqueous Solutions for Ceramics Application.* Key Engineering Materials. **58**: p. 107-128, 1991. DOI:10.4028/www.scientific.net/KEM.58.107.
- 257. S. Hirano, *Hydrothermal processing of ceramics*. American Ceramic Society Bulletin. **66**(9): p. 1342-1344, 1987.
- 258. S. Sōmiya and R. Roy, *Hydrothermal synthesis of fine oxide powders*. Bulletin of Materials Science. **23**(6): p. 453-460, 2000. DOI:10.1007/BF02903883.
- 259. C. D. E. Lakeman and D. A. Payne, *Sol-Gel processing of electrical and magnetic ceramics*. Materials Chemistry and Physics. **38**(4): p. 305-324, 1994. DOI:<u>https://doi.org/10.1016/0254-0584(94)90207-0</u>.
- 260. L. C. Klein, *Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Specialty Shapes*, ed. L. C. Klein. Noyes Publications. Park Ridge, NJ, 428, 1988.

- 207
- 261. G. R. Lee and J. A. Crayston, *Sol-Gel processing of transition-metal alkoxides for electronics.* Advanced Materials. **5**(6): p. 434-442, 1993. DOI:10.1002/adma.19930050604.
- S. Komarneni, I. R. Abothu, and A. V. Prasada Rao, Sol-Gel Processing of Some Electroceramic Powders. Journal of Sol-Gel Science and Technology. 15(3): p. 263-270, 1999. DOI:10.1023/A:1008793126735.
- 263. B. Dunn and J. I. Zink, *Optical properties of sol-gel glasses doped with organic molecules.* Journal of Materials Chemistry. **1**(6): p. 903-913, 1991. DOI:10.1039/JM9910100903.
- 264. E. J. Nassar, K. J. Ciuffi, P. S. Calefi, L. A. Rocha, E. H. De Faria, M. L. A. e Silva, P. P. Luz, L. C. Bandeira, A. Cestari, and C. N. Fernandes, *Biomaterials and Sol–Gel Process: A Methodology for the Preparation of Functional Materials*, in *Biomaterials Science and Engineering*, R. Pignatello, Editor, InTech, p. 3-30, 2011.
- 265. G. J. Owens, R. K. Singh, F. Foroutan, M. Alqaysi, C-M. Han, C. Mahapatra, H-W. Kim, and J. C. Knowles, *Sol-Gel based materials for biomedical applications*. Progress in Materials Science.
 77: p. 1-79, 2016. DOI:10.1016/j.pmatsci.2015.12.001.
- 266. C. J. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press. San Diego, 912, 1990.
- 267. J. Livage, M. Henry, and C. Sanchez, *Sol-gel chemistry of transition metal oxides*. Progress in Solid State Chemistry. **18**(4): p. 259-341, 1988. DOI:10.1016/0079-6786(88)90005-2.
- R. Sui and P. Charpentier, Synthesis of Metal Oxide Nanostructures by Direct Sol-Gel Chemistry in Supercritical Fluids. Chemical Reviews. **112**(6): p. 3057-3082, 2012. DOI:10.1021/cr2000465.
- 269. M. Guglielmi, G. Kickelbick, and A. Martucci, *Sol-Gel Nanocomposites*. Advances in Sol-Gel Derived Materials and Technologies, ed. M. A. Aegerter and M. Prassas. Vol. 3, Springer-Verlag. New York, 236, 2014.
- 270. C. N. R. Rao and K. Biswas, *Soft Chemistry Routes*, in *Essentials of Inorganic Materials Synthesis*, C. N. R. Rao and K. Biswas, Editors, John Wiley & Sons: USA, p. 57-95, 2015.
- 271. J-J. Ebelmen, *Sur une production artificielle de silice diaphane.* Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences. **21**: p. 502, 1845.
- 272. T. Graham, *On the properties of silicic acid and other analogous colloidal substances.* Journal of the Chemical Society. **17**: p. 318-327, 1864. DOI:10.1039/JS8641700318.
- 273. S. S. Kistler, *Coherent Expanded-Aerogels.* The Journal of Physical Chemistry. **36**(1): p. 52-64, 1931. DOI:10.1021/j150331a003.
- 274. C. B. Hurd, *Theories for the Mechanism of the Setting of Silicic Acid Gels*. Chemical Reviews. **22**(3): p. 403-422, 1938. DOI:10.1021/cr60073a001.
- 275. W. Geffcken and E. Berger, 1939. German Patent.
- 276. R. H. Ewell and H. Insley, *Hydrothermal synthesis of kaolinite, dickite, beidellite, and nontronite.* Journal of Research of the National Bureau of Standards. **15**(2): p. 173-186, 1935. DOI:10.6028/jres.015.006.
- 277. R. M. Barrer and L. Hinds, *Hydrothermal Synthesis of Potash Feldspar in the Range 195–200° C.* Nature. **166**: p. 562, 1950. DOI:10.1038/166562a0.
- 278. R. Roy, Aids in Hydrothermal Experimentation: II, Methods of Making Mixtures for Both "Dry" and "Wet" Phase Equilibrium Studies. Journal of the American Ceramic Society. **39**(4): p. 145-146, 1956. DOI:10.1111/j.1151-2916.1956.tb14180.x.
- 279. R. Roy, *Gel Route to Homogeneous Glass Preparation.* Journal of the American Ceramic Society. **52**(6): p. 344-344, 1969. DOI:10.1111/j.1151-2916.1969.tb11945.x.
- 280. L. Levene and I. M. Thomas, 1969. U.S. Patent.
- 281. L. Levene and I. M. Thomas, 1972. U.S. Patent.
- 282. H. Dislicti, P. Hinz, and R. Kaufmann, 1969. FRG Patent.
- 283. H. Dislich, *New Routes to Multicomponent Oxide Glasses*. Angewandte Chemie. **10**(6): p. 363-370, 1971. DOI:10.1002/anie.197103631.
- 284. E. Wainer, 1968. German Patent.

- 285. S. Horikuri, K. Tsuji, Y. Abe, A. Fukui, and E. Ichiki, 1974. Japanese Patent.
- 286. H. G. Sowman, 1974. U.S. Patent.
- 287. B. E. Yoldas, *Alumina gels that form porous transparent Al₂O₃*. Journal of Materials Science.
 10(11): p. 1856-1860, 1975. DOI:10.1007/BF00754473.
- 288. B. E. Yoldas, *Preparation of glasses and ceramics from metal-organic compounds*. Journal of Materials Science. **12**(6): p. 1203-1208, 1977. DOI:10.1007/BF02426858.
- 289. M. Yamane, Shinji S. Aso, and T. Sakaino, *Preparation of a gel from metal alkoxide and its properties as a precursor of oxide glass*. Journal of Materials Science. **13**(4): p. 865-870, 1978. DOI:10.1007/BF00570525.
- 290. H. Dislich and P. Hinz, *History and principles of the sol-gel process, and some new multicomponent oxide coatings.* Journal of Non-Crystalline Solids. **48**(1): p. 11-16, 1982. DOI:10.1016/0022-3093(82)90242-3.
- 291. C. J. Brinker, *Hydrolysis and condensation of silicates: Effects on structure.* Journal of Non-Crystalline Solids. **100**(1): p. 31-50, 1988. DOI:10.1016/0022-3093(88)90005-1.
- 292. L. L. Hench and J. K. West, *The Sol-Gel Process.* Chemical Reviews. **90**(1): p. 33-72, 1990. DOI:10.1021/cr00099a003.
- 293. J. Livage and C. Sanchez, *Sol-Gel chemistry*. Journal of Non-Crystalline Solids. **145**: p. 11-19, 1992. DOI:10.1016/S0022-3093(05)80422-3.
- 294. A. E. Danks, S. R. Hall, and Z. Schnepp, *The evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis.* Materials Horizons. **3**(2): p. 91-112, 2016. DOI:10.1039/C5MH00260E.
- 295. W. Gerrard and A. H. Woodhead, *Interaction of alcohols with silicon tetrachloride*. Journal of the Chemical Society. (0): p. 519-522, 1951. DOI:10.1039/JR9510000519.
- 296. W. Gerrard and M. F. Lappert, *Interaction of alcohols and boron trichloride*. Journal of the Chemical Society. (0): p. 2545-2550, 1951. DOI:10.1039/JR9510002545.
- 297. R. J. P. Corriu, D. Leclercq, P. Lefevre, P. H. Mutin, and A. Vioux, *Preparation of monolithic binary oxide gels by a Non-Hydrolytic Sol-Gel process.* Chemistry of Materials. **4**(5): p. 961-963, 1992. DOI:10.1021/cm00023a001.
- R. J. P. Corriu, D. Leclercq, P. Lefevre, P. H. Mutin, and A. Vioux, *Preparation of monolithic metal oxide gels by a Non-Hydrolytic Sol-Gel process.* Journal of Materials Chemistry. 2(6): p. 673-674, 1992. DOI:10.1039/JM9920200673.
- R. J. P. Corriu, D. Leclercq, P. Lefevre, P. H. Mutin, and A. Vioux, *Preparation of monolithic gels from silicon halides by a Non-Hydrolytic Sol-Gel process*. Journal of Non-Crystalline Solids. 146: p. 301-303, 1992. DOI:10.1016/S0022-3093(05)80505-8.
- 300. A. Vioux, *Nonhydrolytic Sol–Gel Routes to Oxides*. Chemistry of Materials. **9**(11): p. 2292-2299, 1997. DOI:10.1021/cm970322a.
- O. H. Mutin and A. Vioux, Non-hydrolytic Routes to Nanocomposites, in Encyclopedia of Materials: Science and Technology, R. W. Cahn, M. C. Fleming, B. Ilschner, E. J. Kramer, S. Mahajan, and P. Veyssière, Editors, Elsevier: Oxford, p. 1-5, 2001.
- 302. M. Niederberger and G. Garnweitner, *Organic Reaction Pathways in the Nonaqueous Synthesis of Metal Oxide Nanoparticles.* Chemistry - A European Journal. **12**(28): p. 7282-7302, 2006. DOI:10.1002/chem.200600313.
- 303. M. Niederberger, *Nonaqueous Sol–Gel Routes to Metal Oxide Nanoparticles*. Accounts of Chemical Research. **40**(9): p. 793-800, 2007. DOI:10.1021/ar600035e.
- 304. N. Pinna and M. Niederberger, *Surfactant-Free Nonaqueous Synthesis of Metal Oxide Nanostructures.* Angewandte Chemie International Edition. **47**(29): p. 5292-5304, 2008. DOI:10.1002/anie.200704541.
- Idalia I. Bilecka and Markus M. Niederberger, New developments in the nonaqueous and/or Non-Hydrolytic Sol-Gel synthesis of inorganic nanoparticles. Electrochimica Acta. 55(26): p. 7717-7725, 2010. DOI:10.1016/j.electacta.2009.12.066.

- 306. D. P. Debecker, V. Hulea, and P. H. Mutin, *Mesoporous mixed oxide catalysts via non-hydrolytic Sol-Gel: A review.* Applied Catalysis A: General. **451**: p. 192-206, 2013. DOI:10.1016/j.apcata.2012.11.002.
- P. H. Mutin and A. Vioux, *Recent advances in the synthesis of inorganic materials via non-hydrolytic condensation and related low-temperature routes.* Journal of Materials Chemistry A. 1(38): p. 11504-11512, 2013. DOI:10.1039/C3TA12058A.
- 308. P. H. Mutin and A. Vioux, *Non-Hydrolytic Sol-Gel Routes*, in *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*, Elsevier, 2016.
- S. Santra, P. Zhang, K. Wang, R. Tapec, and W. Tan, Conjugation of Biomolecules with Luminophore-Doped Silica Nanoparticles for Photostable Biomarkers. Analytical Chemistry. 73(20): p. 4988-4993, 2001. DOI:10.1021/ac010406+.
- 310. M. Montalti, L. Prodi, E. Rampazzo, and N. Zaccheroni, *Dye-doped silica nanoparticles as luminescent organized systems for nanomedicine.* Chemical Society Reviews. **43**(12): p. 4243-4268, 2014. DOI:10.1039/C3CS60433K.
- 311. Y. Hoshikawa, H. Yabe, A. Nomura, T. Yamaki, A. Shimojima, and T. Okubo, *Mesoporous Silica Nanoparticles with Remarkable Stability and Dispersibility for Antireflective Coatings.* Chemistry of Materials. **22**(1): p. 12-14, 2010. DOI:10.1021/cm902239a.
- X. Li, Q. He, and J. Shi, Global Gene Expression Analysis of Cellular Death Mechanisms Induced by Mesoporous Silica Nanoparticle-Based Drug Delivery System. ACS Nano. 8(2): p. 1309-1320, 2014. DOI:10.1021/nn4046985.
- 313. A. V. Tunc, A. N. Giordano, B. Ecker, E. Da Como, B. J. Lear, and E. von Hauff, *Silica Nanoparticles for Enhanced Carrier Transport in Polymer-Based Short Channel Transistors*. The Journal of Physical Chemistry C. **117**(44): p. 22613-22618, 2013. DOI:10.1021/jp4088173.
- 314. C. Chen, H. Wang, Y. Xue, Z. Xue, H. Liu, X. Xie, and Y-W. Mai, *Structure, rheological, thermal conductive and electrical insulating properties of high-performance hybrid epoxy/nanosilica/AgNWs nanocomposites.* Composites Science and Technology. **128**: p. 207-214, 2016. DOI:10.1016/j.compscitech.2016.04.005.
- 315. J. Lee, Y. Lee, J. K. Youn, H. B. Na, T. Yu, H. Kim, S-M. Lee, Y-M. Koo, J. H. Kwak, H. G. Park, H. N. Chang, M. Hwang, J-G. Park, J. Kim, and T. Hyeon, Simple Synthesis of Functionalized Superparamagnetic Magnetite/Silica Core/Shell Nanoparticles and their Application as Magnetically Separable High-Performance Biocatalysts. Small. 4(1): p. 143-152, 2008. DOI:10.1002/smll.200700456.
- Y. Wang and H. Gu, Core–Shell-Type Magnetic Mesoporous Silica Nanocomposites for Bioimaging and Therapeutic Agent Delivery. Advanced Materials. 27(3): p. 576-585, 2015. DOI:10.1002/adma.201401124.
- R. Roy, R. Woolley, B. D. MacCraith, and C. McDonagh, *Fluorescence Lifetime Analysis and Fluorescence Correlation Spectroscopy Elucidate the Internal Architecture of Fluorescent Silica Nanoparticles.* Langmuir. 26(17): p. 13741-13746, 2010. DOI:10.1021/la101929t.
- 318. M. Garín, R. Fenollosa, R. Alcubilla, L. Shi, L. F. Marsal, and F. Meseguer, *All-silicon spherical-Mie-resonator photodiode with spectral response in the infrared region.* Nature Communications. **5**: p. 3440, 2014. DOI:10.1038/ncomms4440.
- 319. W. Gao, M. Rigout, and H. Owens, *Facile control of silica nanoparticles using a novel solvent varying method for the fabrication of artificial opal photonic crystals.* Journal of Nanoparticle Research. **18**(12): p. 387, 2016. DOI:10.1007/s11051-016-3691-8.
- 320. A. K. Van Helden and A. Vrij, *Contrast variation in light scattering: Silica spheres dispersed in apolar solvent mixtures.* Journal of Colloid and Interface Science. **76**(2): p. 418-433, 1980. DOI:10.1016/0021-9797(80)90383-5.
- 321. M. D. Sacks and T-Y. Tseng, *Preparation of SiO*₂ *Glass from Model Powder Compacts: I, Formation and Characterization of Powders, Suspensions, and Green Compacts.* Journal of the American Ceramic Society. **67**(8): p. 526-532, 1984. DOI:10.1111/j.1151-2916.1984.tb19164.x.

- 322. M. D. Sacks and T-Y. Tseng, *Preparation of SiO*₂ *Glass from Model Powder Compacts: II, Sintering.* Journal of the American Ceramic Society. **67**(8): p. 532-537, 1984. DOI:10.1111/j.1151-2916.1984.tb19165.x.
- 323. T. Sugimoto, *Preparation of monodispersed colloidal particles*. Advances in Colloid and Interface Science. **28**: p. 65-108, 1987. DOI:10.1016/0001-8686(87)80009-X.
- 324. M. D. Sacks and S. D. Vora, *Preparation of SiO*₂ *Glass from Model Powder Compacts: III, Enhanced Densification by Sol Infiltration.* Journal of the American Ceramic Society. **71**(4): p. 245-249, 1988. DOI:10.1111/j.1151-2916.1988.tb05854.x.
- 325. A. Van Blaaderen, J. Van Geest, and A. Vrij, *Monodisperse colloidal silica spheres from tetraalkoxysilanes: Particle formation and growth mechanism.* Journal of Colloid and Interface Science. **154**(2): p. 481-501, 1992. DOI:10.1016/0021-9797(92)90163-G.
- 326. E. Matijevic, *Preparation and properties of uniform size colloids.* Chemistry of Materials. **5**(4): p. 412-426, 1993. DOI:10.1021/cm00028a004.
- 327. H. Giesche, *Synthesis of monodispersed silica powders I. Particle properties and reaction kinetics.* Journal of the European Ceramic Society. **14**(3): p. 189-204, 1994. DOI:10.1016/0955-2219(94)90087-6.
- 328. H. Giesche, Synthesis of monodispersed silica powders II. Controlled growth reaction and continuous production process. Journal of the European Ceramic Society. **14**(3): p. 205-214, 1994. DOI:10.1016/0955-2219(94)90088-4.
- 329. F. J. Arriagada and K. Osseo-Asare, Synthesis of Nanosize Silica in a Nonionic Water-in-Oil Microemulsion: Effects of the Water/Surfactant Molar Ratio and Ammonia Concentration. Journal of Colloid and Interface Science. **211**(2): p. 210-220, 1999. DOI:10.1006/jcis.1998.5985.
- 330. T. Sugimoto, *Fine Particles: Synthesis, Characterization, and Mechanisms of Growth*. CRC Press. Boca Raton, 824, 2000.
- T. Yokoi, Y. Sakamoto, O. Terasaki, Y. Kubota, T. Okubo, and T. Tatsumi, *Periodic Arrangement of Silica Nanospheres Assisted by Amino Acids.* Journal of the American Chemical Society. 128(42): p. 13664-13665, 2006. DOI:10.1021/ja065071y.
- 332. K. D. Hartlen, A. P. T. Athanasopoulos, and V. Kitaev, *Facile Preparation of Highly Monodisperse Small Silica Spheres (15 to >200 nm) Suitable for Colloidal Templating and Formation of Ordered Arrays.* Langmuir. **24**(5): p. 1714-1720, 2008. DOI:10.1021/la7025285.
- 333. I. A. Rahman and V. Padavettan, *Synthesis of Silica Nanoparticles by Sol-Gel: Size-Dependent Properties, Surface Modification, and Applications in Silica-Polymer Nanocomposites - A Review.* Journal of Nanomaterials. **2012**: p. 15, 2012. DOI:10.1155/2012/132424.
- J. Chen, X. Zhou, Y. Sheng, X. Xie, M. M. A. Abualrejal, M. Chang, Z. Shi, and H. Zou, *Size controllable synthesis and multicolor fluorescence of SiO₂:Ln³⁺(Ln=Eu, Tb) spherical nanoparticles.* Ceramics International. **43**(5): p. 4440-4449, 2017. DOI:10.1016/j.ceramint.2016.12.093.
- 335. G. Kolbe, *Das komplexchemische Verhalten der Kieselsäure (The complex chemical behavior of silica)*, University of Jena: Germany. 1956.
- 336. W. Stöber, A. Fink, and E. Bohn, *Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range.* Journal of Colloid and Interface Science. **26**(1): p. 62-69, 1968. DOI:10.1016/0021-9797(68)90272-5.
- 337. R. Lindberg, G. Sundholm, B. Pettersen, J. Sjöblom, and S. E. Friberg, Multivariate analysis of the size dependence of monodisperse silica particles prepared according to the sol-gel technique. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 123-124: p. 549-560, 1997. DOI:10.1016/S0927-7757(96)03832-0.
- 338. S. Sadasivan, D. H. Rasmussen, F. P. Chen, and R. K. Kannabiran, *Preparation and characterization of ultrafine silica*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. **132**(1): p. 45-52, 1998. DOI:10.1016/S0927-7757(97)00148-9.

- 339. S. K. Park, K. D. Kim, and H. T. Kim, *Preparation of silica nanoparticles: determination of the optimal synthesis conditions for small and uniform particles.* Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. **197**(1): p. 7-17, 2002. DOI:10.1016/S0927-7757(01)00683-5.
- 340. G. H. Bogush, M. A. Tracy, and C. F. Zukoski, *Preparation of monodisperse silica particles: Control of size and mass fraction.* Journal of Non-Crystalline Solids. **104**(1): p. 95-106, 1988. DOI:10.1016/0022-3093(88)90187-1.
- 341. I. Artaki, T. W. Zerda, and J. Jonas, *Solvent effects on the condensation stage of the sol-gel process*. Journal of Non-Crystalline Solids. **81**(3): p. 381-395, 1986. DOI:10.1016/0022-3093(86)90504-1.
- 342. M.T. Harris, C.H. Byers, and D.F. Williams, Industrial & Engineering Chemistry Research. **26**(9): p. 1916, 1987.
- 343. C. G. Tan, B. D. Bowen, and N. Epstein, *Production of monodisperse colloidal silica spheres: Effect of temperature.* Journal of Colloid and Interface Science. **118**(1): p. 290-293, 1987. DOI:10.1016/0021-9797(87)90458-9.
- 344. D. L. Green, J. S. Lin, Y-F. Lam, M. Z. C. Hu, D. W. Schaefer, and M. T. Harris, *Size, volume fraction, and nucleation of Stober silica nanoparticles.* Journal of Colloid and Interface Science.
 266(2): p. 346-358, 2003. DOI:10.1016/S0021-9797(03)00610-6.
- 345. J. Vivero-Escoto, *Silica Nanoparticles: Preparation, Properties and Uses*. Nanotechnology Science and Technology, Chemical Engineering Methods and Technology. Nova Science Pub Inc. New York, 2011.
- 346. L. P. Singh, S. K. Bhattacharyya, R. Kumar, G. Mishra, U. Sharma, G. Singh, and S. Ahalawat, *Sol-Gel processing of silica nanoparticles and their applications*. Advances in Colloid and Interface Science. **214**: p. 17-37, 2014. DOI:10.1016/j.cis.2014.10.007.
- 347. S. Schacht, Q. Huo, I. G. Voigt-Martin, G. D. Stucky, and F. Schüth, *Oil-Water Interface Templating of Mesoporous Macroscale Structures.* Science. **273**(5276): p. 768, 1996. DOI:10.1126/science.273.5276.768.
- 348. Z. Teng, Y. Han, J. Li, F. Yan, and W. Yang, *Preparation of hollow mesoporous silica spheres by a sol–gel/emulsion approach*. Microporous and Mesoporous Materials. **127**(1): p. 67-72, 2010. DOI:10.1016/j.micromeso.2009.06.028.
- 349. Y. Han, J. Jiang, S. S. Lee, and J. Y. Ying, *Reverse Microemulsion-Mediated Synthesis of Silica-Coated Gold and Silver Nanoparticles*. Langmuir. 24(11): p. 5842-5848, 2008. DOI:10.1021/la703440p.
- 350. S. Liu and M-Y. Han, *Silica-Coated Metal Nanoparticles*. Chemistry An Asian Journal **5**(1): p. 36-45, 2010. DOI:10.1002/asia.200900228.
- R. Banga, J. Yarwood, A. M. Morgan, B. Evans, and J. Kells, *In-situ FTIR studies of the kinetics and self assembly of alkyl and perfluoroalkyl trichlorosilanes on silicon*. Thin Solid Films. 284-285: p. 261-266, 1996. DOI:10.1016/S0040-6090(95)08319-7.
- 352. C. Oh, C. Do Ki, J. Young Chang, and S-G. Oh, *Preparation of PEG-grafted silica particles using emulsion method*. Materials Letters. 59(8): p. 929-933, 2005. DOI:10.1016/j.matlet.2004.09.048.
- 353. P. Kumar and K. L. Mittal, *Handbook of Microemulsion Science and Technology*. CRC Press. New York, 864, 1999.
- 354. K. Holmberg, B. Jönsson, B. Kronberg, and B. Lindman, *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*. 2 ed. John Wiley & Sons. UK, 547, 2003.
- 355. C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, and M. A. El-Sayed, *Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes.* Chemical Reviews. **105**(4): p. 1025-1102, 2005. DOI:10.1021/cr030063a.
- 356. J. Sjoblom, *Emulsions and Emulsion Stability*. 2 ed. Surfactant Science ed. A. T. Hubbard. Vol. 132, CRC Press USA, 688, 2005.

- 357. A. Zielińska-Jurek, J. Reszczyńska, E. Grabowska, and A. Zaleska, *Nanoparticles Preparation Using Microemulsion Systems*, in *Microemulsions An Introduction to Properties and Applications*, R. Najjar, Editor, InTech: Croatia, p. 229-250, 2012.
- 358. T. P. Hoar and J. H. Schulman, *Transparent Water-in-Oil Dispersions: the Oleopathic Hydro-Micelle.* Nature. **152**: p. 102, 1943. DOI:10.1038/152102a0.
- J. H. Schulman, W. Stoeckenius, and L. M. Prince, *Mechanism of Formation and Structure of Micro Emulsions by Electron Microscopy*. The Journal of Physical Chemistry. **63**(10): p. 1677-1680, 1959. DOI:10.1021/j150580a027.
- 360. R. Naß, D. Burgard, and H. Schmidt, *Progress in Powder Synthesis by w/o Microemulsions*, in *Eurogel '91 Progress in Research and Development of Processes and Products from Sols and Gels*, S. Vilminot, R. Nass, and H. Schmidt, Editors, Elsevier: Oxford, p. 243-254, 1992.
- 361. K.S. Finnie, J. R. Bartlett, C. J. Barbe, and L. Kong, *Formation of silica nanoparticles in microemulsions*. Langmuir. **23**(6): p. 3017-3024, 2007. DOI:10.1021/la0624283.
- 362. C. N. R. Rao and K. Biswas, *Nanomaterials*, in *Essentials of Inorganic Materials Synthesis*, C. N. R. Rao and K. Biswas, Editors, John Wiley & Sons: USA, p. 107-149, 2015.
- 363. M. Yanagi, Y. Asano, K. Knadori, and K. Kon-No. *Abstract*. in *39th Symposium of Division of Colloid and Interface Chemistry* Chemical Society of Japan, 1986 of Conference.
- 364. H. Yamauchi, Y. Ishikawa, and S. Kondo, *Surface characterization of ultramicro spherical particles of silica prepared by w/o microemulsion method.* Colloids and Surfaces. **37**: p. 71-80, 1989. DOI:10.1016/0166-6622(89)80107-6.
- 365. P. Espiard, J. E. Mark, and A. Guyot, A novel technique for preparing organophilic silica by water-in-oil microemulsions. Polymer Bulletin. 24(2): p. 173-179, 1990. DOI:10.1007/BF00297314.
- 366. K. Osseo-Asare and F. J. Arriagada, Preparation of SiO₂ nanoparticles in a non-ionic reverse micellar system. Colloids and Surfaces. 50: p. 321-339, 1990. DOI:10.1016/0166-6622(90)80273-7.
- F. J. Arriagada and K. Osseo-Asare, *Phase and dispersion stability effects in the synthesis of silica nanoparticles in a non-ionic reverse microemulsion*. Colloids and Surfaces. 69(2): p. 105-115, 1992. DOI:10.1016/0166-6622(92)80221-M.
- 368. M. L. Gan, K. Zhang, and C. H. Chew, *Preparation of silica nanoparticles from sodium orthosilicate in inverse microemulsions*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. **110**(2): p. 199-206, 1996. DOI:10.1016/0927-7757(95)03437-4.
- 369. C-L Chang and H. S. Fogler, *Controlled Formation of Silica Particles from Tetraethyl Orthosilicate in Nonionic Water-in-Oil Microemulsions.* Langmuir. **13**(13): p. 3295-3307, 1997. DOI:10.1021/la961062z.
- 370. K. Osseo-Asare, *Microemulsion-Mediated Synthesis of Nanosize Oxide Materials*, in *Handbook of Microemulsion Science and Technology*, P. Kumar and K. L. Mittal, Editors, CRC Press New York, p. 549-603, 1999.
- 371. S. Santra, R. Tapec, N. Theodoropoulou, J. Dobson, A. Hebard, and W. Tan, *Synthesis and Characterization of Silica-Coated Iron Oxide Nanoparticles in Microemulsion: The Effect of Nonionic Surfactants.* Langmuir. **17**(10): p. 2900-2906, 2001. DOI:10.1021/la0008636.
- 372. W. Yang, C. G. Zhang, H. Y. Qu, H. H. Yang, and J. G. Xu, *Novel fluorescent silica nanoparticle* probe for ultrasensitive immunoassays. Analytica Chimica Acta. **503**(2): p. 163-169, 2004. DOI:10.1016/j.aca.2003.10.045.
- 373. T. Aubert, F. Grasset, S. Mornet, E. Duguet, O. Cador, S. Cordier, Y. Molard, V. Demange, M. Mortier, and H. Haneda, *Functional silica nanoparticles synthesized by water-in-oil microemulsion processes*. Journal of Colloid and Interface Science. **341**(2): p. 201-208, 2010. DOI:10.1016/j.jcis.2009.09.064.
- 374. N. Touisni, N. Kanfar, S. Ulrich, P. Dumy, C. T. Supuran, A. Mehdi, and J-Y. Winum, *Fluorescent Silica Nanoparticles with Multivalent Inhibitory Effects towards Carbonic Anhydrases.*

Chemistry - A European Journal. **21**(29): p. 10306-10309, 2015. DOI:10.1002/chem.201501037.

- 375. E. E. Khawaja, S. M. A. Durrani, and M. A. Daous, *Optical properties of thin films of WO₃, MoO₃ and mixed oxides WO₃/MoO₃*. Journal of Physics: Condensed Matter. **9**(43): p. 9381, 1997. DOI:10.1088/0953-8984/9/43/021.
- F. Gu, S. F. Wang, M. K. Lü, G. J. Zhou, D. Xu, and D. R. Yuan, *Photoluminescence Properties of SnO₂ Nanoparticles Synthesized by Sol-Gel Method*. The Journal of Physical Chemistry B. 108(24): p. 8119-8123, 2004. DOI:10.1021/jp036741e.
- 377. O. Stenzel, S. Wilbrandt, M. Schürmann, N. Kaiser, H. Ehlers, M. Mende, D. Ristau, S. Bruns, M. Vergöhl, M. Stolze, M. Held, H. Niederwald, T. Koch, W. Riggers, P. Burdack, G. Mark, R. Schäfer, S. Mewes, M. Bischoff, M. Arntzen, F. Eisenkrämer, M. Lappschies, S. Jakobs, S. Koch, B. Baumgarten, and A. Tünnermann, *Mixed oxide coatings for optics*. Applied Optics. 50(9): p. C69-C74, 2011. DOI:10.1364/AO.50.000C69.
- 378. R. Bekkari, L. Iaânab, D. Boyer, R. Mahiou, and B. Jaber, *Influence of the Sol-Gel synthesis parameters on the photoluminescence properties of ZnO nanoparticles*. Materials Science in Semiconductor Processing. **71**: p. 181-187, 2017. DOI:10.1016/j.mssp.2017.07.027.
- 379. C. Sanchez and B. Lebeau, *Hybrid organic inorganic materials with second-order optical nonlinearities synthesized via sol gel chemistry.* Pure and Applied Optics: Journal of the European Optical Society Part A. **5**(5): p. 689, 1996. DOI:10.1088/0963-9659/5/5/022.
- 380. B. Lebeau and P. Innocenzi, *Hybrid materials for optics and photonics*. Chemical Society Reviews. **40**(2): p. 886-906, 2011. DOI:10.1039/C0CS00106F.
- P. Stephane, B. Julián-López, L. D. Carlos, and S. Clément, *Optical Properties of Hybrid Organic-Inorganic Materials and their Applications*. Advanced Functional Materials. 26(36): p. 6506-6544, 2016. DOI:10.1002/adfm.201602730.
- 382. M. Yu, J. Lin, J. Fu, H. J. Zhang, and Y. C. Han, *Sol-gel synthesis and photoluminescent properties* of $LaPO_4$: A ($A = Eu^{3+}$, Ce^{3+} , Tb^{3+}) nanocrystalline thin films. Journal of Materials Chemistry. **13**(6): p. 1413-1419, 2003. DOI:10.1039/B302600K.
- 383. M. S. P. Sarah, M. Z. Musa, M. N. Asiah, and M. Rusop. *Optical properties of TiO*₂ thin films prepared by sol-gel method. in 2010 International Conference on Electronic Devices, Systems and Applications. 2010.
- S. Singh, P. Srivastava, I. P. S. Kapoor, and G. Singh, *Preparation, characterization, and catalytic activity of rare earth metal oxide nanoparticles*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 111(2): p. 1073-1082, 2013. DOI:10.1007/s10973-012-2538-5.
- 385. H. G. Floch and P. F. Belleville. *Optical thin films from the sol-gel process*. in 1994 International Symposium on Optical Interference Coatings. SPIE, 1994.
- 386. A-L. Pénard, T. Gacoin, and J-P. Boilot, Functionalized Sol–Gel Coatings for Optical Applications. Accounts of Chemical Research. 40(9): p. 895-902, 2007. DOI:10.1021/ar600025j.
- 387. P. K. Biswas, *Sol–gel thin films for optics and photonics*. Journal of Sol-Gel Science and Technology. **59**(3): p. 456-474, 2011. DOI:10.1007/s10971-010-2368-5.
- L. L. Hench and M. J. R. Wilson, Processing of gel-silica monoliths for optics: Drying behavior of small pore gels. Journal of Non-Crystalline Solids. **121**(1): p. 234-243, 1990. DOI:10.1016/0022-3093(90)90138-C.
- 389. H. El-Hamzaoui, L. Bigot, G. Bouwmans, I. Razdobreev, M. Bouazaoui, and B. Capoen, From molecular precursors in solution to microstructured optical fiber: a Sol-gel polymeric route. Optical Materials Express. 1(2): p. 234-242, 2011. DOI:10.1364/OME.1.000234.
- 390. K. Kajihara, *Recent advances in sol-gel synthesis of monolithic silica and silica-based glasses.* Journal of Asian Ceramic Societies. **1**(2): p. 121-133, 2013. DOI:10.1016/j.jascer.2013.04.002.
- 391. S. Wang, W. Xu, F. Wang, F. Lou, L. Zhang, Q. Zhou, D. Chen, S. Feng, M. Wang, C. Yu, and L. Hu, Yb³⁺-doped silica glass rod with high optical quality and low optical attenuation prepared

by modified sol-gel technology for large mode area fiber. Optical Materials Express. **7**(6): p. 2012-2022, 2017. DOI:10.1364/OME.7.002012.

- 392. V. S. Gurin, V. B. Prokopenko, A. A. Alexeenko, S. Wang, K. V. Yumashev, and P. V. Prokoshin, *Sol-gel silica glasses with nanoparticles of copper selenide: synthesis, optics and structure.* International Journal of Inorganic Materials. **3**(6): p. 493-496, 2001. DOI:10.1016/S1466-6049(01)00061-7.
- S. Singh, S-D. Han, S. P. Khatkar, M. Kumar, and V. B. Taxak, Sol–gel synthesis, characterization and luminescent properties of Tb³⁺ doped MLa₂O₄ (M = Sr or Ba) nanophosphors. Materials Science & Engineering B. **178**(20): p. 1436-1442, 2013. DOI:10.1016/j.mseb.2013.09.004.
- H. Lundén, A. Liotta, D. Chateau, F. Lerouge, F. Chaput, S. Parola, C. Brännlund, Z. Ghadyani, M. Kildemo, M. Lindgren, and C. Lopes, *Dispersion and self-orientation of gold nanoparticles in sol-gel hybrid silica - optical transmission properties*. Journal of Materials Chemistry C. **3**(5): p. 1026-1034, 2015. DOI:10.1039/C4TC02353F.
- 395. L. E. Mathevula, L. L. Noto, B. M. Mothudi, M. Chithambo, and M. S. Dhlamini, *Structural and optical properties of sol-gel derived α-Fe₂O₃ nanoparticles.* Journal of Luminescence. **192**: p. 879-887, 2017. DOI:10.1016/j.jlumin.2017.07.055.
- 396. G. Li, L. W. Burggraf, J. R. Shoemaker, D. Eastwood, and A. E. Stiegman, *High-temperature photoluminescence in sol-gel silica containing SiC/C nanostructures.* Applied Physics Letters. **76**(23): p. 3373-3375, 2000. DOI:10.1063/1.126685.
- 397. E. F. Nordstrand, A. N. Dibbs, A. J. Eraker, and U. J. Gibson, *Alkaline oxide interface modifiers for silicon fiber production*. Optical Materials Express. **3**(5): p. 651-657, 2013. DOI:10.1364/OME.3.000651.
- S. Buddhudu, M. Morita, S. Murakami, and D. Rau, *Temperature-dependent luminescence and energy transfer in europium and rare earth codoped nanostructured xerogel and sol-gel silica glasses*. Journal of Luminescence. 83-84: p. 199-203, 1999. DOI:10.1016/S0022-2313(99)00098-8.
- 399. G. C. Righini, S. Pelli, M. Ferrari, C. Armellini, L. Zampedri, C. Tosello, S. Ronchin, R. Rolli, E. Moser, M. Montagna, A. Chiasera, and S. J. L. Ribeiro, *Er-doped silica-based waveguides prepared by different techniques: RF-sputtering, sol-gel and ion-exchange.* Optical and Quantum Electronics. **34**(12): p. 1151-1166, 2002. DOI:10.1023/a:1021338906917.
- R. R. Gonçalves, G. Carturan, M. Montagna, M. Ferrari, L. Zampedri, S. Pelli, G. C. Righini, S. J. L. Ribeiro, and Y. Messaddeq, *Erbium-activated HfO₂-based waveguides for photonics*. Optical Materials. 25(2): p. 131-139, 2004. DOI:10.1016/S0925-3467(03)00261-1.
- 401. M. Yu, H. Wang, C. K. Lin, G. Z. Li, and J. Lin, *Sol–gel synthesis and photoluminescence* properties of spherical *SiO*₂@*LaPO*₄:*Ce*³⁺/*Tb*³⁺ particles with a core–shell structure. Nanotechnology. **17**(13): p. 3245, 2006. DOI:10.1088/0957-4484/17/13/028.
- 402. I. Razdobreev, H. El Hamzaoui, G. Bouwmans, M. Bouazaoui, and V. B. Arion, *Photoluminescence of sol-gel silica fiber preform doped with Bismuth-containing heterotrinuclear complex.* Optical Materials Express. **2**(2): p. 205-213, 2012. DOI:10.1364/OME.2.000205.
- 403. M. J. A. de Dood, B. Berkhout, C. M. van Kats, A. Polman, and A. van Blaaderen, *Acid-Based Synthesis of Monodisperse Rare-Earth-Doped Colloidal SiO₂ Spheres.* Chemistry of Materials.
 14(7): p. 2849-2853, 2002. DOI:10.1021/cm0211599.
- 404. S. D. Topel, E. P. Legaria, C. Tiseanu, J. Rocha, J-M. Nedelec, V. G. Kessler, and G. A. Seisenbaeva, *Hybrid silica nanoparticles for sequestration and luminescence detection of trivalent rare-earth ions (Dy³⁺ and Nd³⁺) in solution.* Journal of Nanoparticle Research. 16(12): p. 2783, 2014. DOI:10.1007/s11051-014-2783-6.
- 405. Y. Wang, W. Qin, J. Zhang, C. Cao, J. Zhang, Y. Jin, X. Ren, Z. Zheng, and S. Lü, *Synthesis, photoluminescence and bioconjugation of rare-earth (Eu) complexes-embedded silica nanoparticles.* Solid State Communications. **142**(12): p. 689-693, 2007. DOI:10.1016/j.ssc.2007.04.038.

- 406. S. Cousinié, M. Gressier, C. Reber, J. Dexpert-Ghys, and M-J. Menu, *Europium(III) Complexes Containing Organosilyldipyridine Ligands Grafted on Silica Nanoparticles.* Langmuir. **24**(12): p. 6208-6214, 2008. DOI:10.1021/la7035983.
- 407. X. Zheng, J. Pan, L. Gao, X. Wei, J. D. Dai, W. D. Shi, and Y. Yan, *Silica nanoparticles doped with a europium(III) complex and coated with an ion imprinted polymer for rapid determination of copper(II).* Microchimica Acta. **182**(3): p. 753-761, 2015. DOI:10.1007/s00604-014-1382-7.
- 408. G-L. Davies, J. O'Brien, and Y. K. Gun'ko, *Rare Earth Doped Silica Nanoparticles via Thermolysis* of a Single Source Metallasilsesquioxane Precursor. Scientific Reports. **7**: p. 45862, 2017. DOI:10.1038/srep45862.
- 409. C. Willaime, *Initiation à la microscopie électronique par transmission : minéralogie, sciences des matériaux*. Société française de Minéralogie et de Cristallographie. Paris, 1987.
- 410. D. B. Williams and C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy*. 2 ed. Springer. US, 837, 2009.
- 411. E. N. Kaufmann, *Characterization of Materials* 2ed. Vol. 1-3, John Wiley & Sons. New Jersey, 2438, 2012.
- 412. J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. M. Ritchie, J. H. J. Scott, and D. C. Joy, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. 4 ed. Springer-Verlag. New York, 573, 2018.
- 413. J. Nölte, ICP Emission Spectrometry. Wiley-VCH. Germany, 281, 2003.
- 414. S. J. Gregg and K. S. W. Sing, *Adsorption, surface area, and porosity*. 2 ed. Academic Press. London, 1982.
- 415. S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas, and M. Thommes, *Characterization of Porous Solids and Powders: Surface Area, Pore Size and Density*. Particle Technology Series, ed. B. Scarlett. Springer. Netherlands, 364, 2004.
- 416. S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*. Journal of the American Chemical Society. **60**(2): p. 309-319, 1938. DOI:10.1021/ja01269a023.
- 417. S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming, and E. Teller, *On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases.* Journal of the American Chemical Society. **62**(7): p. 1723-1732, 1940. DOI:10.1021/ja01864a025.
- 418. S. Brunauer, *The Adsorption or Gases and Vapours*. Oxrord University Press. London, 518, 1944.
- 419. K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, and T. Siemieniewska, *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984).* Pure and Applied Chemistry. **57**(4): p. 603-619, 1985. DOI:10.1351/pac198557040603.
- 420. H. P. Klug and L. E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials*. 2 ed. Wiley and Sons. New York, 992, 1974.
- 421. R. Jenkins and R. Snyder, *Introduction to X-Ray Powder Diffractometry*. Wiley and Sons. New York, 432, 1996.
- 422. B. H. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons, Ltd. UK, 242, 2004.
- 423. P. Larkin, *Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation*. Elsevier. USA, 230, 2011.
- 424. D. A. Long, *The Raman Effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules.* John Wiley & Sons. UK, 624, 2002.
- 425. W. Demtröder, *Laser Spectroscopy 1: Basic Principles*. 5 ed. Springer-Verlag. Berlin Heidelberg, 514, 2014.
- 426. W. Demtröder, *Laser Spectroscopy 2: Experimental Techniques*. Springer-Verlag. Berlin Heidelberg, 781, 2015.
- 427. P. Gabbott, *Principles and Applications of Thermal Analysis*. Wiley-Blackwell. UK, 484, 2007.
- 428. A. Pedone, G. Malavasi, M. C. Menziani, U. Segre, and A. N. Cormack, *Role of Magnesium in Soda-Lime Glasses: Insight into Structural, Transport, and Mechanical Properties through Computer Simulations.* Journal of Physical Chemistry C. **112**(29): p. 11034-11041, 2008. DOI:10.1021/jp8016776.
- 429. S. J. Watts, R. G. Hill, M. D. O'Donnell, and R. V. Law, *Influence of magnesia on the structure and properties of bioactive glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids. **356**(9-10): p. 517-524, 2010. DOI:10.1016/j.jnoncrysol.2009.04.074.
- 430. R. G. Kuryaeva, *The state of magnesium in silicate glasses and melts.* Glass Physics and Chemistry. **35**(4): p. 378–383, 2009. DOI:10.1134/S1087659609040051.
- 431. R. G. Kuryaeva, *Compressibility of magnesium silicate glasses in comparison with those of aluminosilicate glasses.* Solid State Sciences. **24**, 2013. DOI:10.1016/j.solidstatesciences.2013.07.018.
- 432. E. Verné, O. Bretcanu, C. Balagna, C. L. Bianchi, M. Cannas, S. Gatti, and C. Vitale-Brovarone, *Early stage reactivity and in vitro behavior of silica-based bioactive glasses and glass-ceramics.* Journal of Materials Science: Materials in Medicine. **20**(1): p. 75-87, 2009. DOI:10.1007/s10856-008-3537-8.
- J. Ma, C. Z. Chen, D. G. Wang, Y. Jiao, and J. Z. Shi, *Effect of magnesia on the degradability and bioactivity of sol-gel derived SiO₂-CaO-MgO-P₂O₅ system glasses. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 81(1): p. 87-95, 2010. DOI:10.1016/j.colsurfb.2010.06.022.*
- 434. M. Diba, F. Tapia, A. R. Boccaccini, and L. A. Strobel, *Magnesium-Containing Bioactive Glasses* for Biomedical Applications. International Journal of Applied Glass Science. **3**(3): p. 221-253, 2012. DOI:10.1111/j.2041-1294.2012.00095.x.
- 435. N. Karpukhina, R. G. Hill, and R. V. Law, *Crystallisation in oxide glasses a tutorial review*. Chemical Society Reviews. **43**(7): p. 2174-2186, 2014. DOI:10.1039/c3cs60305a.
- 436. J. Zarzycki, *Glasses and the Vitreous State*. Cambridge University Press, 533, 1991.
- 437. E. M. Rabinovich, *Preparation of glass by sintering*. Journal of Materials Science. **20**(12): p. 4259-4297, 1985. DOI:10.1007/bf00559317.
- 438. T. Tański, W. Matysiak, Ł. Krzemiński, P. Jarka, and K. Gołombek, *Optical properties of thin fibrous PVP/SiO*₂ composite mats prepared via the sol-gel and electrospinning methods. Applied Surface Science. **424**(2): p. 184-189, 2017. DOI:10.1016/j.apsusc.2017.02.258.
- 439. N. P. Bansal, *Sol-Gel Synthesis of Magnesium Oxide-Silicon Dioxide Glass Compositions*. Journal of American Ceramic Society **71**(8): p. 666-672, 1988. DOI:10.1111/j.1151-2916.1988.tb06386.x.
- W. Janssens, E. V. Makshina, P. Vanelderen, F. De Clippel, K. Houthoofd, S. Kerkhofs, J. A. Martens, P. A. Jacobs, and B. F. Sels, *Ternary Ag/MgO SiO₂ Catalysts for the Conversion of Ethanol into Butadiene.* ChemSusChem. 8(6): p. 994-1008, 2015. DOI:10.1002/cssc.201402894.
- 441. M. Zhang, M. Gao, J. Chenab, and Y. Yu, *Study on key step of 1,3-butadiene formation from ethanol on MgO/SiO*₂. RSC Advances. **5**(33): p. 25959-25966, 2015. DOI:10.1039/C4RA17070A.
- 442. Y. Jia, B. Wang, Z. Wu, and T. Zhang, *Effect of CaO on the reaction process of MgO-SiO*₂-H2O *cement pastes.* Materials Letters. **192**: p. 48-51, 2017. DOI:10.1016/j.matlet.2017.01.072.
- 443. E. R. Lippincott, A. Van Valkenburg, C. E. Weir, and E. N. Bunting, *Infrared studies on polymorphs of silicon dioxide and germanium dioxide.* Journal of Research of the National Bureau of Standards **61**(1): p. 61-70, 1958. DOI:10.6028/jres.061.009.
- 444. A. Lehmann, L. Schumann, and K. Hübner, *Optical Phonons in Amorphous Silicon Oxides. II. Calculation of Phonon Spectra and Interpretation of the IR Transmission of SiOx.* Physica Status Solidi (b). **121**: p. 505-511, 1984. DOI:10.1002/pssb.2221210209.
- 445. P. Innocenzi, Infrared spectroscopy of sol-gel derived silica-based films: a spectramicrostructure overview. Journal of Non-Crystalline Solids. **316**(2-3): p. 309-319, 2003. DOI:10.1016/S0022-3093(02)01637-X.

- 446. H. Aguiar, J. Serra, P. Gonzalez, and B. León, *Structural study of sol-gel silicate glasses by IR and Raman spectroscopies.* Journal of Non-Crystalline Solids. **355**(8): p. 475-480, 2009. DOI:10.1016/j.jnoncrysol.2009.01.010.
- 447. M. Klevenz, S. Wetzel, M. Möller, and A. Pucci, *Evaporation and condensation of SiO and SiO2 studied by infrared spectroscopy*. Applied Spectroscopy. **64**(3): p. 298-303, 2010. DOI:10.1366/000370210790918346.
- 448. F. Ben Slimen, Z. Zaaboub, M. Haouari, N. Bel Haj Mohamed, H. Ben Ouada, S. Chaussedent, and N. Gaumer, *Effect of CdS nanocrystals on the photoluminescence of Eu³⁺-doped silicophosphate sol gel glass.* RSC Advances. **7**(24): p. 14552-14561, 2017. DOI:10.1039/c7ra01313b.
- 449. C. F. Brinker and G. W. Scherer, *Sol-Gel Science The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press. San Diego, 912, 1990.
- 450. B. A. Morrow and A. J. McFarlan, *Surface vibrational modes of silanol groups on silica*. Journal of Physical Chemistry C. **96**(3): p. 1395-1400, 1992. DOI:10.1021/j100182a068.
- 451. K. M. Davis and M. Tomozawa, *An infrared spectroscopic study of water-related species in silica glasses.* Journal of Non-Crystalline Solids. **201**(3): p. 177-198, 1996. DOI:10.1016/0022-3093(95)00631-1.
- 452. I. Nakagawa and J. L. Walter, *Optically Active Crystal Vibrations of the AlkaliMetal Nitrates.* The Journal of Chemical Physics. **51**(4): p. 1389-1397, 1969. DOI:10.1063/1.1672186.
- M-A. Vicente-Rodríguez, M. Suarez, M-A. Bañares-Muñoz, and J. de Dios Lopez-Gonzalez, *Comparative FT-IR study of the removal of octahedral cations and structural modifications during acid treatment of several silicates.* Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 52(13): p. 1685-1694, 1996. DOI:10.1016/S0584-8539(96)01771-0.
- 454. Y. Niu, W. Dong, H. Guo, Y. Deng, L. Guo, X. An, D. He, J. Wei, and M. Li, *Mesoporous magnesium silicate-incorporated poly(ε-caprolactone)-poly(ethylene glycol)-poly(ε-caprolactone) bioactive composite beneficial to osteoblast behaviors.* International Journal of Nanomedicine. **9**: p. 2665-2675, 2014. DOI:10.2147/IJN.S59040.
- 455. S. Chaussedent and A. Monteil, *Molecular dynamics simulation of trivalent europium in aqueous solution: A study on the hydration shell structure.* The Journal of Chemical Physics. **105**(15): p. 6532-6537, 1996. DOI:10.1063/1.472499.
- 456. A. Monteil, S. Chaussedent, G. Alombert-Goget, N. Gaumer, J. Obriot, S. J. L. Ribeiro, Y. Messaddeq, A. Chiasera, and M. Ferrari, *Clustering of rare earth in glasses, aluminum effect: experiments and modeling.* Journal of Non-Crystalline Solids. **348**: p. 44-50, 2004. DOI:10.1016/j.jnoncrysol.2004.08.124.
- 457. W. Y. Jia, H. M. Liu, S. P. Felofilov, R. Meltzer, and J. Jiao, *Spectroscopic Study of Eu³⁺-Doped* and Eu³⁺, Y³⁺ Codoped SiO₂ Sol–Gel Glasses. Journal of Alloys and Compounds. **311**(1): p. 11-15, 2000. DOI:10.1016/S0925-8388(00)00850-1.
- 458. M. J. Lochhead and K. L. Bray, *Rare-earth clustering and aluminum codoping in Sol-Gel silica: investigation using europium(III) fluorescence spectroscopy.* Chemistry of Materials. **7**(3): p. 572-577, 1995. DOI:10.1021/cm00051a019.
- 459. Y. Zhu, X. Zhai, and L. Wang, *Hydrothermal Synthesis of Ln(OH)*₃ *Nanorods and the Conversion to Ln*₂O₃ (*Ln = Eu, Nd, Dy*) *Nanorods via Annealing Process*. Journal of Nanomaterials. **2013**: p. 7, 2013. DOI:10.1155/2013/130514.
- 460. R. da Silva Viana, E. H. Lago Falcão, J. D. Lisboa Dutra, N. B. da Costa, R. O. Freire, and S. Alves, *New experimental and theoretical approach in Eu*₂O₃ *microspheres: From synthesis to a study of the energy transfer.* Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. **281**: p. 1-7, 2014. DOI:10.1016/j.jphotochem.2013.11.001.
- 461. G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts.* 3 ed. John Wiley & Sons Ltd. New York, 366, 2004.

- 462. P. Larkin, *Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation*. 2 ed. Elsevier. US, 286, 2017.
- 463. B. C. Smith, *Infrared Spectral Interpretation: A Systematic Approach*. CRC Press. US, 288, 1999.
- 464. M. Vermillac, Nanoparticules dans les fibres optiques en silice dopées aux ions luminescents et leur évolution au cours de l'étirage, in Institut de Physique de Nice, Univerity of Nice: Nice, FR. 2017.
- 465. P. Peterka, B. Faure, W. Blanc, M. Karásek, and B. Dussardier, *Theoretical modelling of S-band thulium-doped silica fibre amplifiers*. Optical and Quantum Electronics. **36**(1): p. 201-212, 2004. DOI:10.1023/B:OQEL.0000015640.82309.7d.
- V. Sudarsan, F. C. J. M. van Veggel, R. A. Herring, and M. Raudsepp, Surface Eu³⁺ ions are different than "bulk" Eu³⁺ ions in crystalline doped LaF₃ nanoparticles. Journal of Materials Chemistry. **15**(13): p. 1332-1342, 2005. DOI:10.1039/B413436B.
- 467. M. Vermillac, H. Fneich, J-F. Lupi, J-B. Tissot, C. Kucera, P. Vennéguès, A. Mehdi, D. R. Neuville, J. Ballato, and W. Blanc, Use of thulium-doped LaF₃ nanoparticles to lower the phonon energy of the thulium's environment in silica-based optical fibres. Optical Materials. 68: p. 24-28, 2017. DOI:10.1016/j.optmat.2016.11.042.
- 468. M. Vermillac, J-F. Lupi, H. Fneich, J. Turlier, M. Cabié, C. Kucera, D. Borschneck, F. Peters, S. Chaussedent, P. Vennéguès, D. R. Neuville, A. Mehdi, J. Ballato, and W. Blanc, *Thulium-doped nanoparticles and their properties in silica-based optical fibers*. Proceedings SPIE 10683, Fiber Lasers and Glass Photonics: Materials through Applications, 106831F. 2018. DOI:10.1117/12.2310011.
- 469. B. Zhu, N. Chen, D. Zhu, Y. Li, W. Sun, G. Liu, and G. Du, *Thermal annealing of LaF₃:Eu³⁺ nanocrystals synthesized by a solvothermal method and their luminescence properties.* Journal of Sol-Gel Science and Technology. **66**(1): p. 126-132, 2013. DOI:10.1007/s10971-013-2975-z.
- 470. W. H. Zachariasen, *Crystal chemical studies of the 5f-series of elements. XIV. Oxyfluorides, XOF.* Acta Crystallographica. **4**: p. 231-236, 1951. DOI:10.1107/S0365110X51000787.
- 471. R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*. Vol. 1, Interscience Publishers. New York, 467, 1963.
- 472. Hk. Müller Buschbaum and H. G. V. Schnering, *Zur Struktur der A Form der Sesquioxide der Seltenen Erden. Strukturuntersuchungen an La₂O₃. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. 340(5 6): p. 232-245, 1965. DOI:10.1002/zaac.19653400503.*
- 473. G. W. Beall, W. O. Milligan, and H. A. Wolcott, *Structural trends in the lanthanide trihydroxides.* Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. **39**(1): p. 65-70, 1977. DOI:10.1016/0022-1902(77)80434-X.
- 474. B. P. Gangwar, V. Palakollu, A. Singh, S. Kanvah, and S. Sharma, *Combustion synthesized La₂O₃* and La(OH)₃: recyclable catalytic activity towards Knoevenagel and Hantzsch reactions. RSC Advances. 4(98): p. 55407-55416, 2014. DOI:10.1039/C4RA08353A.
- 475. A. Singh, V. Palakollu, A. Pandey, S. Kanvah, and S. Sharma, *Green synthesis of 1,4*benzodiazepines over La_2O_3 and $La(OH)_3$ catalysts: possibility of Langmuir-Hinshelwood adsorption. RSC Advances. **6**(105): p. 103455-103462, 2016. DOI:10.1039/C6RA22719H.
- 476. A. F. Gualtieri, *Accuracy of XRPD QPA using the combined Rietveld–RIR method.* Journal of Applied Crystallography. **33**(2): p. 267-278, 2000. DOI:10.1107/S002188989901643X.
- 477. J. J. Pluth, J. V. Smith, and J. Faber Jr., *Crystal structure of low cristobalite at 10, 293, and 473 K: Variation of framework geometry with temperature.* Journal of Applied Physics. **57**(4): p. 1045-1049, 1985. DOI:10.1063/1.334545.
- 478. A. N. Christensen, Investigation by the use of profile refinement of neutron powder diffraction data of the geometry of the [Si₂O₇]6– ions in the high temperature phases of rare earth disilicates prepared from the melt in crucible-free synthesis. Zeitschrift für Kristallographie Crystalline Materials. **209**(1): p. 7-13, 1994. DOI:10.1524/zkri.1994.209.1.7.
- 479. J. Wan, Q. Liu, G. Liu, Z. Zhou, J. Ni, and R-J. Xie, *A novel Eu*²⁺ activated *G*-La₂Si₂O₇ phosphor for white LEDs: SiC-reduction synthesis, tunable luminescence and good thermal stability. Journal of Materials Chemistry C. **5**(7): p. 1614-1623, 2017. DOI:10.1039/C6TC04835H.

- 480. L. Fukuda, T. Asaka, R. Hamaguchi, T. Suzuki, H. Oka, A. Berghout, E. Béchade, O. Masson, I.Julien, E. Champion, and P. Thomas, *Oxide-Ion Conductivity of Highly c-Axis-Oriented Apatite-Type Lanthanum Silicate Polycrystal Formed by Reactive Diffusion between* La₂SiO₅ and La₂Si₂O₇. Chemistry of Materials. **23**(24): p. 5474-5483, 2011. DOI:10.1021/cm2029905.
- 481. S. Guillot, S. Beaudet Savignat, S. Lambert, P. Roussel, G. Tricot, R-N. Vannier, and A. Rubbens, *Local relaxation in lanthanum silicate oxyapatites by Raman scattering and MAS NMR.* Journal of Raman Spectroscopy. 42(6): p. 1455-1461, 2011. DOI:10.1002/jrs.2878.
- 482. L. Leon-Reina, E. R. Losilla, M. Martinez-Lara, S. Bruque, A. Llobet, D. V. Sheptyakov, and M. A. G. Aranda, *Interstitial oxygen in oxygen-stoichiometric apatites*. Journal of Materials Chemistry. 15(25): p. 2489-2498, 2005. DOI:10.1039/B503374H.
- 483. G. Vetter and F. Queyroux, Détermination structurale de la forme de haute température du composé La₄[Ge₃O₁₀][GeO₄]: Analyse comparative des structures tricliniques des germanates de terres rares de formule globale Ln₂Ge₂O₇. Journal of Solid State Chemistry. **73**(2): p. 287-297, 1988. DOI:10.1016/0022-4596(88)90112-0.
- F. Assi, M. Ferriol, M. Cochez, and M. Aillerie, Growth of LaBGeO₅ crystal fibers by the micro pulling down technique. Crystal Research and Technology. **51**(1): p. 87-93, 2015. DOI:10.1002/crat.201500161.
- 485. H. Müller Bunz and T. Schleid, *Über den H und A Typ von La₂[Si₂O₇]*. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. **626**(12): p. 2549-2556, 2000. DOI:10.1002/1521-3749(200012)626:12<2549::AID-ZAAC2549>3.0.CO;2-4.
- 486. R. A. Scott, *Bond Energies*, in *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, R. A. Scott, Editor, John Wiley & Sons, Ltd: USA, 2006.
- 487. T. C. Ehlert and J. L. Margrave, *Mass Spectrometric Studies at High Temperatures. II. The Dissociation Energies of the Monofluorides and Difluorides of Silicon and Germanium.* The Journal of Chemical Physics. **41**(4): p. 1066-1072, 1964. DOI:10.1063/1.1726007.
- 488. M. Farber and R. D. Srivastava, *Mass spectrometric determination of the heats of formation of the silicon fluorides* SiF(g), $SiF_2(g)$ and $SiF_3(g)$. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases. **74**(0): p. 1089-1095, 1978. DOI:10.1039/F19787401089.
- 489. J. B. Pedley and E. M. Marshall, *Thermochemical Data for Gaseous Monoxides*. Journal of Physical and Chemical Reference Data. **12**(4): p. 967-1031, 1983. DOI:10.1063/1.555698.
- 490. J. Cui and G. A. Hope, *Raman and Fluorescence Spectroscopy of CeO₂, Er₂O₃, Nd₂O₃, Tm₂O₃, Yb₂O₃, La₂O₃, and Tb₄O₇. Journal of Spectroscopy. 2015: p. 8, 2015. DOI:10.1155/2015/940172.*
- 491. L. Leon-Reina, E. R. Losilla, M. Martinez-Lara, S. Bruque, and M. A. G. Aranda, *Interstitial oxygen conduction in lanthanum oxy-apatite electrolytes.* Journal of Materials Chemistry. 14(7): p. 1142-1149, 2004. DOI:10.1039/B315257J.
- 492. A. Orera, T. Baikie, E. Kendrick, J. F. Shin, S. Pramana, R. Smith, T. J. White, M. L. Sanjuan, and P. R. Slater, *Apatite germanates doped with tungsten: synthesis, structure, and conductivity.* Dalton Transactions. **40**(15): p. 3903-3908, 2011. DOI:10.1039/C0DT00690D.
- 493. A. Orera, M. L. Sanjuan, E. Kendrick, V. M. Orera, and P. R. Slater, *Raman spectroscopy studies* of apatite-type germanate oxide ion conductors: correlation with interstitial oxide ion location and conduction. Journal of Materials Chemistry. **20**(11): p. 2170-2175, 2010. DOI:10.1039/B922834A.
- 494. J. E. H. Sansom, L. Hildebrandt, and P. R. Slater, *An investigation of the synthesis and conductivities of La-Ge-O based systems.* Ionics. **8**(1): p. 155-160, 2002. DOI:10.1007/BF02377767.

- 495. L. Brixner, J. Calabrese, and H. Y. Chen, Structure and luminescence of Gd_2GeO_5 and Dy_2GeO_5 . Journal of the Less Common Metals. **110**(1): p. 397-410, 1985. DOI:10.1016/0022-5088(85)90349-2.
- 496. L. León-Reina, M. C. Martín-Sedeño, E. R. Losilla, A. Cabeza, M. Martínez-Lara, S. Bruque, F. M.
 B. Marques, D. V. Sheptyakov, and M. A. G. Aranda, *Crystalchemistry and Oxide Ion Conductivity in the Lanthanum Oxygermanate Apatite Series.* Chemistry of Materials. 15(10): p. 2099-2108, 2003. DOI:10.1021/cm031017u.
- 497. H. El Hamzaoui, L. Courthéoux, V. N. Nguyen, E. Berrier, A. Favre, L. Bigot, M. Bouazaoui, and B. Capoen, *From porous silica xerogels to bulk optical glasses: The control of densification*. Materials Chemistry and Physics. **121**(1): p. 83-88, 2010. DOI:10.1016/j.matchemphys.2009.12.043.

Matériaux luminescents à base de silice dopés d'ions de terres rares

Les matériaux dopés avec des ions de terres rares continuent de faire l'objet de nombreuses recherches grâce à leur efficacité dans les domaines de la photonique et leurs applications dans les amplificateurs ou laser à fibre optique. Dans ce contexte, dans un premier temps, des massifs de silice (SiO_2) dopée par des ions europium (Eu^{3+}) ont été préparés par le processus Sol-Gel. Les propriétés de luminescence des ions de terres rares ont été étudiées dans ces massifs, ainsi que dans des massifs co-dopés avec du magnésium et traités thermiquement à 900°C. Les propriétés optiques des ions Eu^{3+} ont été étudiées aussi dans un environnement totalement différent : des nanoparticules de silice (NPSi). Ces différents matériaux ont été caractérisés par ICP-OES, MET, DRX, analyse de sorption et FT-IR. La première partie de ce manuscrit décrit comment la taille des NPSi, la quantité d'europium, le traitement thermique et la présence de magnésium modifient les propriétés de photoluminescence des ions Eu^{3+} .

Le second axe de ce travail de thèse concerne l'étude de la réactivité des ions fluorures dans le système ternaire $SiO_2 - GeO_2 - LaF_3$. Plusieurs mélanges binaires et ternaires ont été élaborés et calciné à 1500°C puis étudiés par ATG, EDS-MEB, DRX et spectroscopie Raman. L'évaporation des ions F^- a été mise en évidence via une réaction préférentielle avec le silicium (pour former SiF_4) plutôt qu'avec le germanium. Dans le système ternaire, nous avons observé la formation de la phase $La_2Si_2O_7$.

Mots clés : Matériaux luminescents, Nanoparticules, Sol-Gel, Silice, Terres rares, Photoluminescence

Silica based luminescent materials doped with rare earth ions

Rare earth ions doped materials continue to be of high interest for several researches thanks to their efficiency in the fields of photonics and their applications as amplifiers or optical fiber lasers. In this context, firstly, silica bulks (SiO_2) doped with europium ions (Eu^{3+}) were prepared by Sol-Gel process. The luminescence properties of rare earth ions were studied in these bulks, as well as in bulks co-doped with magnesium and heat-treated at 900°C. The optical properties of Eu^{3+} ions have also been studied in a very different environment: silica nanoparticles (NPSi). These different materials were characterized by ICP-OES, TEM, XRD, sorption analysis and FT-IR. The first part of this manuscript describes how the size of the NPSi, the amount of europium, the heat treatment and the presence of magnesium modify the photoluminescence properties of Eu^{3+} ions.

The second axis of this work concerns the study of the reactivity of fluoride ions in the ternary system $SiO_2 - GeO_2 - LaF_3$. Several binary and ternary mixtures were prepared and heat-treated at 1500°C and then studied by TGA, EDS-SEM, XRD and Raman spectroscopy. The evaporation of F^- ions has been evidenced by a preferential reaction with silicon (to form SiF_4) rather than with germanium. In the ternary system, we observed the formation of $La_2Si_2O_7$ phase.

Keywords: Luminescent materials, Nanoparticles, Sol-Gel, Silica, Rare earth, Photoluminescence