

# THESE DE DOCTORAT

*présentée à*

**L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE**

DISCIPLINE : STRUCTURE ET DYNAMIQUE DES SYSTEMES REACTIFS

MENTION : OPTIQUE ET LASERS – PHYSICO-CHIMIE – ATMOSPHERE

*par*

**Katarzyna RAULIN-WOZNICA**

---

**Etude du dopage par des ions actifs et des nanoparticules  
semi-conductrices de matériaux sol-gel pour l'optique.  
Interaction dopant-matrice et croissance localisée de  
nanoparticules par irradiation laser.**

---

*Soutenue publiquement le 9 décembre 2008, devant la commission d'examen :*

<b>Mr D. Derozier</b>	Université de Lille I	Président
<b>Mr R. Carles</b>	Université de Toulouse III	Rapporteur
<b>Mr G. C. Righini</b>	Université di Fiorentino, Italie	Rapporteur
<b>Mr P. Baldeck</b>	Université de Grenoble I	Examineur
<b>Mr M. Couzi</b>	Université de Bordeaux I	Examineur
<b>Mme O. Cristini-Robbe</b>	Université de Lille I	Co-Directrice de thèse
<b>Mr B. Capoen</b>	Université de Lille I	Co-Directeur de thèse
<b>Mme S. Turrell</b>	Université de Lille I	Co-Directrice de thèse

Thèse effectuée au sein du Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LASIR),  
CNRS UMR 8516, Bât. C-5, CERLA, Université des Sciences et Technologies de Lille 1,  
59655 Villeneuve d'Ascq Cedex

# REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier Guy BUNTINX, directeur du Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman pour m'avoir permis de réaliser mon travail dans les meilleures conditions.

Je remercie vivement Odile CRISTINI-ROBBE, Sylvia TURRELL, du LASIR, et Bruno CAPOEN, du Laboratoire de Physique des Lasers Atomes et Molécules, d'avoir accepté de diriger mes recherches et de l'intérêt qu'ils ont bien voulu y porter. Leurs conseils et leurs relectures m'ont été très précieux. Ils m'ont appris à être autonome et ont surtout fait preuve de patience et de rigueur. Ils m'ont permis d'obtenir une formation à la fois agréable et très enrichissante.

Je tiens également à remercier Giancarlo C. RIGHINI et Robert CARLES pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ma thèse. Je remercie aussi Dominique DEROZIER, directeur du CERLA, pour sa participation à ce jury. J'adresse également mes remerciements à Patrice BALDECK qui m'a accueilli au Laboratoire de Spectrométrie Physique dans le cadre du projet POMESCO. Il m'a accompagné tout au long de mes séjours à Grenoble avec beaucoup d'enthousiasme, et ce fût un réel plaisir.

Mes pensées vont également à Mohamed BOUAZAOU qui m'a permis de faire partie de l'équipe POMESCO. Etre associée à ce projet a été, pour moi, une expérience extrêmement riche. Je le remercie également pour son soutien et ses conseils tout au long de ces trois années.

Je n'oublie pas non plus Jean-Claude MERLIN pour son soutien dans le cadre de l'obtention de mon Master Recherche qui a précédé ma thèse.

Je tiens tout particulièrement à remercier Virginie DERAM et Gilles EHRHART qui m'ont accompagné pendant mes premières années. Je les remercie pour leurs conseils, leur soutien quotidien et tout ce que nous avons pu partager. Je remercie aussi Christophe KINOWSKI qui m'a aidé avec beaucoup de gentillesse depuis mon année de Master Recherche et qui a été toujours de bon conseil. Je joins à ces derniers Erwan, Marion, Juliette, Matthieu, Florence, Ophélie, Laëtitia, Vinh, avec qui j'ai passé de très bons moments.

Je remercie les nombreuses personnes qui ont également contribué au bon déroulement de cette thèse :

Julien REHAULT pour sa collaboration sur le montage du système de spectroscopie d'excitation , Jean-Pierre VERWAERDE pour sa disponibilité et son assistance technique, Myriam MOREAU qui m'a permis d'effectuer des analyses Raman chez Jobin Yvon et qui m'a été d'un grand soutien lors de ma recherche d'emploi, Jacky LAUREYNS, Luc BOUSSEKEY et Françoise DELCROIX pour m'avoir intégré lors de mes enseignements à l'IUT de chimie, Marc MARTEL pour les mesures de DSC, Guy VITRANT pour les mesures AFM, Didier DECOSTER pour l'accès aux dépôt en salle blanche, Michel SLIWA pour ses conseils.

Merci pour leur patience et surtout leurs compétences.

Je n'oublie pas toutes les personnes qui font qu'une thèse peut arriver à son terme et qui ont ainsi pu apporter leur pierre à l'édifice : Cyrille et Cristian ALLET, Emilie DE PAEPE, Viviane BLOTIAU, Cécile WILLEMS, Brigitte LAYOUS, Marie-Thérèse LEDEE, Marie-Josée LLORET pour leur soutien logistique.

Je remercie également les nombreux stagiaires : Maxime RENARD, Florence DELCHAMBRE, Nourredine DAMENE, Mawussé DOVI-AKON, Francis OBEMBE, Yan YANG, pour leur aide et leur sérieux dans leur travail de stage.

Je tiens tout particulièrement à remercier toute ma famille pour m'avoir encouragé pendant ces trois années. Je pense à Julien qui m'a aidé à prendre confiance en moi et sans qui la vie ne serait pas aussi agréable.

# TABLE DES MATIERES

# TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION.....	1
<b>CHAPITRE I: MATERIAUX OPTIQUES ELABORES PAR PROCEDE SOL- GEL ET LEURS ANALYSES.....</b>	<b>7</b>
I.1 PROCEDURE SOL-GEL.....	7
I.1.1 Réactions mises en jeu .....	8
I.1.1.1 Hydrolyse .....	8
I.1.1.2 Effet du catalyseur .....	9
I.1.1.3 Polycondensation.....	11
I.1.3.1.1 Alcoxolation.....	11
I.1.3.1.2 Oxolation .....	12
I.1.2 Transition sol-gel .....	13
I.1.3 Matériau final.....	14
I.1.3.1 Obtention de xérogels.....	14
I.1.3.2 Obtention de films minces .....	15
I.1.4 Avantages-inconvénients du procédé sol-gel .....	15
I.2 DOPAGE DES MATRICES SOL-GEL PAR DES IONS ACTIFS OU PAR DES NANOPARTICULES...16	
I.2.1 Dopage par des ions actifs .....	16
I.2.2 Dopage par des nanoparticules semi-conductrices.....	17
I.3 CARACTERISATION DES XEROGELS DE SILICE DOPES ET DES COUCHES OPTIQUEMENT GUIDANTES .....	19
I.3.1 Mesures de porosité par adsorption-désorption de gaz .....	19
I.3.1.1 Isothermes d'adsorption-désorption .....	19
I.3.1.2 Mesure de la surface spécifique .....	21
I.3.1.2.1 Le modèle B.E.T. ....	22
I.3.1.2.2 Dispositif.....	24
I.3.1.3 Porosimétrie .....	25
I.3.2 Analyse structurale par spectroscopie.....	26
I.3.2.1 Spectroscopie de diffusion Raman .....	26
I.3.2.1.1 Origine de la diffusion Raman .....	26
I.3.2.1.2 Vibration des phases amorphe.....	27
I.3.2.1.3 Vibration des réseaux cristallins.....	28
I.3.2.1.4 Conditions expérimentales .....	29
I.3.2.1.5 Raman guidé (mode WRS) .....	31
I.3.2.2 Spectroscopie de photoluminescence .....	32
I.3.2.2.1 Emission.....	32
I.3.2.2.2 Excitation .....	33
I.3.2.3 Caractérisation opto-géométrique des couches minces.....	34
I.3.3 Analyses par calorimétrie différentielle (DSC) .....	36
I.3.4 Mesure de l'état de surface par Microscopie à Force Atomique (AFM) .....	37
I.4 BIBLIOGRAPHIE.....	38

<b>CHAPITRE II: ETUDE DU DOPAGE DES XEROGELS DE SiO<sub>2</sub> PAR DES CATIONS</b>	43
II.1 ELABORATION DES GELS DE SILICE	44
II.1.1 Synthèse du sol	44
II.1.2 Vieillessement et séchage	45
II.1.3 Densification des gels par traitement thermique	46
II.1.4 Influence des paramètres physico-chimiques sur les propriétés des matériaux	47
II.2 ETUDE DES MECANISMES DE LA TRANSITION SOL-GEL	49
II.2.1 Système non dopé	49
II.2.1.1 Aspect macroscopique	49
II.2.1.2 Aspect microscopique : diffusion Raman d'un sol à base de silice	50
II.2.2 Influence du dopage de la concentration en ions dopants sur la cinétique de gélification, cas des cations métalliques : Pb <sup>2+</sup> et Cd <sup>2+</sup>	52
II.2.2.1 Aspect macroscopique	52
II.2.2.2 Aspect microscopique	53
II.2.3 Autres ions et bilan	57
II.3 ETUDE DE LA TRANSITION GEL-VERRE	61
II.3.1 Densification des gels de silice en fonction de la température	61
II.3.1.1 Etude de la densification par spectroscopie Raman	62
II.3.1.2 Contrôle de la porosité	67
II.3.2 Etude cinétique de la densification des gels de silice	68
II.3.2.1 Etude structurale	68
II.3.2.2 Etude texturale	70
II.3.3 Influence du dopage sur la densification des gels nanoporeux	72
II.3.3.1 Cas des cations métalliques : Cd <sup>2+</sup> et Pb <sup>2+</sup>	72
II.3.3.1.1 Etude structurale	72
II.3.3.1.2 Etude texturale	74
II.3.3.1.3 Bilan du dopage par Pb <sup>2+</sup> et Cd <sup>2+</sup>	77
II.3.3.2 Utilisation de l'ion Eu <sup>3+</sup> comme sonde structurale	77
II.3.3.2.1 Spectroscopie de l'ion Eu <sup>3+</sup>	77
II.3.3.2.2 Influence de la concentration en ions Eu <sup>3+</sup> sur la structure de la matrice SiO <sub>2</sub>	79
II.3.3.2.3 Etude structurale	80
II.3.3.2.4 Etude texturale	82
II.3.3.2.5 Interaction terre-rare/matrice : Caractérisation par spectroscopie de luminescence	84
II.4 CONCLUSION	89
II.5 BIBLIOGRAPHIE	91

<b>CHAPITRE III: INSERTION DES NANOPARTICULES SEMI-CONDUCTRICES DE CdS DANS LA MATRICE DE SiO<sub>2</sub></b>	97
III.1 NANOPARTICULES SEMI-CONDUCTRICES II-VI	97
III.1.1 Effet quantique de taille	98

III.1.1.1	Modèle du Pseudopotentiel .....	99
III.1.1.2	Modèle du puit infini.....	100
III.1.1.3	Modèle du puits fini .....	101
III.1.1.4	Modèle des Liaisons fortes.....	101
III.1.2	Sulfure de cadmium CdS.....	101
III.2	ELABORATION DE GELS DOPES CdS .....	103
III.2.1	Etudes antérieures.....	103
III.2.2	Post-dopage des gels de silice.....	103
III.2.3	Caractérisation des gels dopés par absorption UV-visible.....	106
III.2.4	Caractérisation Raman.....	109
III.2.5	Caractérisation des gels dopés par spectroscopie de luminescence.....	113
III.2.5.1	Influence de la concentration .....	113
III.2.5.2	Influence de la température de traitement sur l'émission.....	118
III.2.5.3	Influence de la porosité sur les interactions CdS/matrice.....	119
III.3	ETUDE DU CO-DOPAGE NANOPARTICULES SEMI-CONDUCTRICES/TERRES RARES DANS LA MATRICE DE SiO <sub>2</sub> .....	122
III.3.1	Etudes antérieures.....	122
III.3.2	Mécanismes de transfert d'énergie.....	123
III.3.3	Elaboration des gels co-dopés.....	125
III.3.4	Caractérisation par spectroscopie d'émission .....	126
III.3.4.1	Mise en évidence du transfert d'énergie par spectroscopie d'excitation.....	128
III.3.4.2	Influence de la taille des pores de la matrice hôte .....	129
III.4	CONCLUSION.....	131
III.5	BIBLIOGRAPHIE .....	133

## **CHAPITRE IV: PHOTO-CROISSANCE ORGANISEE DE CdS DANS LES MATRICES VITREUSES.....141**

IV.1	OBJECTIFS.....	141
IV.2	SYNTHESE DE MICROSTRUCTURES DE CdS LOCALISEES PAR IRRADIATION NANOSECONDE .....	143
IV.2.1	Contexte de l'étude .....	143
IV.2.2	Dispositif expérimental : irradiation par Laser ArF pulsé.....	144
IV.2.3	Synthèse de CdS localisée dans les monolithes de SiO <sub>2</sub> .....	144
IV.2.3.1	Préparation des gels de SiO <sub>2</sub> dopés.....	144
IV.2.3.2	Effet de l'irradiation sur la croissance des nanoparticules.....	145
IV.2.3.3	Influence de l'irradiation sur la structure des xérogels de silice.....	145
IV.2.3.4	Caractérisation par diffusion Raman des nanoparticules de CdS.....	148
IV.2.3.5	Propriétés optiques, caractérisation par photoluminescence .....	150
IV.2.4	Synthèse de CdS localisée dans des couches minces de ZrO <sub>2</sub> .....	151
IV.2.4.1	Préparation des couches minces de ZrO <sub>2</sub> .....	151
IV.2.4.2	Comportement des gels de ZrO <sub>2</sub> en fonction de la température de traitement .....	153
IV.2.4.2.1	Analyses thermogravimétriques.....	153
IV.2.4.2.2	Mesures d'absorption UV-visible .....	155

IV.2.4.2.3	Caractérisation structurale des films de $\text{ZrO}_2$ .....	156
IV.2.4.3	Caractérisations spectroscopiques après irradiation UV.....	157
IV.3	SYNTHESE DE NANOSTRUCTURES DE CdS DANS DES FILMS DE $\text{ZrO}_2$ PAR IRRADIATION FEMTOSECONDE.....	160
IV.3.1	L’Absorption à Deux Photons (ADP).....	160
IV.3.2	Dispositif de microfabrication: Laser pulsé femtoseconde.....	162
IV.3.2.1	Source laser.....	162
IV.3.2.2	Injection dans l’échantillon .....	163
IV.3.2.3	Résolution spatiale.....	165
IV.3.3	Optimisation de la synthèse des films de $\text{ZrO}_2$ pour l’irradiation femtoseconde.....	165
IV.3.4	Caractérisation structurales des films de $\text{ZrO}_2$ irradiés .....	166
IV.3.5	Morphologie des microstructures .....	169
IV.3.6	Caractérisation de la formation de CdS par photoluminescence .....	171
IV.3.6.1	Caractéristiques cinétiques .....	173
IV.3.6.2	Identification des phénomènes mis en jeu.....	175
IV.4	CONCLUSION.....	179
IV.5	BIBLIOGRAPHIE .....	181
<b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES .....</b>		<b>187</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX</b>		
<b>LISTE DES FIGURES</b>		
<b>ANNEXE: UN NOUVEAU CHAPITRE DE THESE - VALORISATION DES COMPETENCES</b>		



# INTRODUCTION

# INTRODUCTION

Les matériaux nanostructurés ont suscité de nombreuses recherches ces dernières années, que ce soit à des fins technologiques, pour leurs applications dans les domaines de l'électronique et des télécommunications notamment, ou dans un but purement fondamental. Cet intérêt a permis le développement de diverses techniques d'élaboration chimiques ou physiques pour le contrôle de la morphologie et la taille des nanostructures ainsi que pour leur insertion éventuelle dans une matrice.

La silice vitreuse est un matériau de choix pour l'optique guidée grâce à sa bonne stabilité chimique et sa transparence sur un large domaine spectral allant du visible au proche infrarouge. La grande majorité des fibres optiques développées à l'heure actuelle sont composées de silice ultra-pure ou dopée obtenue par un procédé de dépôt en phase vapeur. La synthèse d'oxyde par procédé sol-gel, au regard de cette technique en phase vapeur, permet la réalisation de matériaux de grande pureté, voire même de préformes de fibres, à des températures modérées. De surcroît, cette technique présente un coût global relativement faible [1, 2]. En outre, son principe, basé sur la solidification d'un mélange liquide, autorise *a priori* une grande variété de compositions et de dopages [3]. Il est donc possible d'envisager la fabrication de mélanges d'oxydes, de matrices co-dopées par des ions actifs ou par des nanoparticules [4, 5].

Les propriétés de la silice sol-gel peuvent être modifiées en introduisant dans les pores du matériau diverses substances pour l'élaboration de lasers à colorant [6], la réalisation de nouveaux types de capteurs et de catalyseurs [7] et l'utilisation comme biomatériaux [8-10]. Les lanthanides, appelés « terres rares », peuvent être insérés dans des matrices d'oxyde, leur conférant des propriétés électroniques, optiques et magnétiques qui ont donné lieu à de nombreuses applications dans divers domaines. Outre leur utilisation comme luminophore ou dans le domaine de la radiographie médicale [11], les terres rares sont aussi employées pour réaliser des sources lasers ou des amplificateurs optiques pour les transmissions sur fibres optiques dans le visible et l'infrarouge [12, 13].

D'autre part, le dopage de ces verres d'oxyde par des nanoparticules semi-conductrices (PbS, CdS, ZnS) [14-17] permettrait d'utiliser ces matériaux dans plusieurs domaines : l'élaboration des lasers, des amplificateurs optiques et en optoélectronique pour des cellules solaires. En outre, ces

nanoparticules présentent des propriétés optiques non-linéaires [18, 19] permettant d'envisager la réalisation de composants tels que les coupleurs pour les télécommunications optiques. Quelques articles concernant l'élaboration de gels monolithiques de  $\text{SiO}_2$  dopés par des nanoparticules de CdS ont été publiés [20, 21]. L'insertion de deux types de dopants (terre rare et nanoparticules semi-conductrices) dans une matrice amorphe peut conduire à l'augmentation significative des émissions des ions de terre rare par le biais d'un transfert d'énergie [22]. Ce phénomène, actuellement très étudié, peut être exploité pour améliorer les performances d'afficheurs par exemple.

Aujourd'hui, les nanotechnologies tendent vers des objets structurés à des échelles sub-microniques pour répondre aux nouveaux défis que pose la réalisation de dispositifs miniaturisés. Dans le domaine de la nanophotonique en particulier, on cherche à maîtriser les champs optiques aux échelles sub-longueur d'onde pour réaliser de nouveaux composants optiques ou optoélectroniques. On citera, par exemple, les micro-guides et les structures à bande interdites photoniques. Les principales retombées attendues concernent les télécommunications optiques et les systèmes de visualisation. L'arrangement de nanoparticules peut se faire par des méthodes d'autoassemblage, mais elles ne permettent pas la localisation des structures formées. Notre approche est plutôt l'organisation des nanoparticules dans les matrices sol-gel par irradiation laser nanoseconde ou femtoseconde.

Dans un premier temps, cette thèse porte sur l'interaction de différents dopants (ions et nanoparticules) sur la matrice sol-gel. Sur ces bases, nous avons orienté les travaux vers la croissance de nanoparticules de CdS assistée par laser.

Ce mémoire est constitué de quatre chapitres. Nous commencerons par introduire les principes généraux relatifs au développement des matériaux sol-gel, principalement à base de silice. L'influence des paramètres physico-chimiques au cours du processus de gélification sur la structure finale du matériau sera détaillée. Puis nous décrirons les techniques de caractérisation que nous avons utilisées. Les propriétés optiques des matériaux étant profondément liées à leurs propriétés structurales, nous insisterons sur les analyses spectroscopiques de ces matériaux, telles que la spectroscopie Raman, la photoluminescence ainsi que l'analyse texturale par adsorption-désorption d'azote.

Le deuxième chapitre sera consacré à l'élaboration et à l'étude des gels de  $\text{SiO}_2$  dopés par les ions  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  et  $\text{Eu}^{3+}$ . Nous avons étudié l'influence de ces dopages sur les cinétiques des transitions sol-gel et gel-verre à différentes concentrations en cations dopants. Pour ce faire, ces transitions ont été suivies par spectroscopie Raman pour mieux en comprendre les mécanismes liés à la

formation d'un gel ou d'un verre en présence de dopant. De plus, les propriétés spectroscopiques des ions  $\text{Eu}^{3+}$  permettent de l'utiliser comme sonde structurale de la matrice hôte en complément de l'analyse Raman.

Le troisième chapitre est consacré à l'obtention *in situ* de nanoparticules semi-conductrices de CdS après imprégnation et recuits des gels. La présence et la taille des nanoparticules dans les matrices ont été étudiées par spectroscopie UV-visible et de diffusion Raman. Les propriétés optiques ont mis en évidence l'influence des défauts dans les mécanismes de luminescence. Enfin le phénomène de transfert d'énergie entre les nanoparticules semi-conductrices et les ions de terre rare a été démontré par spectroscopies d'émission et d'excitation.

Le dernier chapitre sera dédié à la photo-croissance organisée de nano-objets semi-conducteurs dans des matrices sol-gel. Ces travaux sont soutenus par l'ANR (projet POMESCO : Photo-croissance Organisée de nano-objets MEtalliques et Semi-Conducteurs destinés aux applications Optiques). Nous avons d'abord réalisé, par irradiation UV, des microstructures de nanoparticules de CdS dans des matrices de silice sous forme massive. Nous avons ensuite exploré un autre type d'irradiation en régime femtoseconde, mettant en jeu l'absorption à deux photons, pour la formation de structures bidimensionnelles de CdS dans des films de  $\text{ZrO}_2$ . Ceci a pour effet d'améliorer la résolution de la micro-fabrication.

## Bibliographie

1. J. Livage, C. Schmutz, P. Griesmar, P. Barboux, et C. Sanchez. *Sol-gel chemistry for non linear optics*. 1992: John D. Mackenzie.
2. J.J. Yu, Q. Fang, J.-Y. Zhang, Z.M. Wang, et I.W. Boyd, *Hafnium oxide layers derived by photo-assisted sol-gel processing*. Applied Surface Science., 2003. **208-209**.
3. G.C. Righini, Pure and Applied Optics., 1996. **5**.
4. J.D. Mackenzie, et E.P. Beschert, *Chemical routes in the synthesis of nanomaterials using the sol-gel process*. Accounts of chemical research, 2007. **40**(9): p. 810-818.
5. W.J. Miniscalco, *Erbium-doped glasses for fiber amplifiers at 1500 nm*. Journal of light technology, 1991. **9**(2): p. 234-250.
6. S. Liu, et L.L. Hench, *Chemical processing of advanced materials*, ed. J.W.a. Sons, New York. 953.
7. L.S. Sales, P.A. Robles-Dutenhefner, D.L. Nunes, N.D.S. Mohallem, E.V. Gusevskaya, *et al.*, *Characterization and catalytic activity studies of sol-gel Co-SiO<sub>2</sub> nanocomposites*. Materials Characterization, 2003. **50**(2-3): p. 95-99.
8. M. Kato, K. Sakai-Kato, et T. Toyo'oka, *Silica sol-gel monolithic materials and their use in a variety of applications*. Journal of separation science, 2005. **28**: p. 1893-1908.
9. B. Dunn, et J.I. Zink, *Molecules in glass: probes, ordered assemblies, and functional materials*. Accounts of chemical research, 2007. **40**(9): p. 747-755.
10. T. Coradin, et J. Livage, *Aqueous silicates in biological sol-gel applications: new perspectives for old precursors*. Accounts of chemical research, 2007. **40**(9): p. 819-826.
11. A. Garcia-Murillo, C. Le Luyer, C. Garapon, C. Dujardin, E. Bernstein, *et al.*, *Optical properties of europium-doped Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> waveguide thin films prepared by the sol-gel method*. Optical Materials., 2002. **19**.
12. A.Q. Le Quang, J. Zyss, I. Ledoux, V.G. Truong, A.M. Jurduc, *et al.*, *An hybrid organic-inorganic approach to erbium-functionalized nanorods for emission in the telecom window*. Chemical Physics , 2005. **318**.

13. V. Martinez, A.M. Jurdyc, D. Vouagner, C. Martinet, et B. Champagnon, *Density, and concentration fluctuans in a erbium-doped fiber amplifiers glass: Raman and small angle X-ray scattering study*. Jouranal of Non-Crystalline Solids, 2005. **351**.
14. G. Counio, S. Esnouf, T. Gacoin, et J.P. Boilot, *CdS:Mn Nanocrystals in Transparent Xerogel Matrices: Synthesis and Luminescence Properties*. Journal of Physical Chemistry, 1996. **100**(51): p. 20021-20026.
15. P. Yang, C.F. Song, M.K. Lü, X. Yin, G.J. Zhou, *et al.*, *The luminescence of PbS nanoparticles embedded in sol-gel silica glass*. Chemical Physics Letters, 2001. **345**(5-6): p. 429-434.
16. Masayuki Nogami, Katsumi Nagaska Etsuro Kato, *Preparation of Small-Particle-Size, Semiconductor CdS-Doped Silica Glasses by the Sol-Gel Process*. Journal of the American Ceramic Society, 1990. **73**(7): p. 2097-2099.
17. B. Bhattacharjee, D. Ganguli, K. Iakoubovskii, A. Stesmans, et S. Chaudhuri, *Synthesis and characterization of sol-gel derived ZnS : Mn<sup>2+</sup> nanocrystallites embedded in a silica matrix*. Bulletin of Materials Science, 2002. **25**(3): p. 175–180.
18. R.A. Ganeev, M. Baba, M. Morita, D. Rau, H. Fujii, *et al.*, *Nonlinear optical properties of CdS and ZnS nanoparticles doped into zirconium oxide films*. Journal of Optics A: Pure and Applied Optic, 2004. **6**: p. 447–453.
19. Y. Yang, J. Shi, S. Dai, X. Zhao, et X. Wang, *High third-order non-resonant optical non-linearities of surface modified CdS quantum dots embedded in BaTiO<sub>3</sub> thin film*. Thin Solid Films, 2003. **437**: p. 217–222.
20. C. Tura, N. Coombs, et O. Dag, *One-Pot Synthesis of CdS Nanoparticles in the Channels of Mesosructured Silica Films and Monoliths*. Chemical Materials, 2005. **17**(3): p. 573-579.
21. A.P. Rao, G.M. Pajonk, et A.V. Rao, *Effect of pH, Aging, and Drying on the Size of CdS Nanocrystallites, Monolithicity, and Transparency of Nanocrystalline CdS-Doped Silica Xerogels*. Journal of Materials Synthesis and Processing, 2001. **9**(1): p. 11-18.
22. Q.G. Zeng, Z.J. Ding, et Z.M. Zhang, *Synthesis, structure and optical properties of Eu<sup>3+</sup>/TiO<sub>2</sub> nanocrystals at room temperature*. Journal of Luminescence, 2006. **118**(2): p. 301-307.

# CHAPITRE I

# **Chapitre I: Matériaux optiques élaborés par procédé sol-gel et leurs analyses**

Ce chapitre est, dans un premier temps, consacré à la présentation des réactions physico-chimiques qui interviennent dans le procédé sol-gel, menant à l'assemblage des entités formant le gel, puis le matériau final désiré. Le principe de ce procédé est basé sur la solidification d'un mélange constitué d'une dispersion de particules solides au sein d'une phase liquide, appelé « sol ». Un gel est défini comme un solide occupant la totalité du volume liquide qui lui a donné naissance. Les mécanismes régissant la transition sol-gel seront détaillés plus particulièrement dans le cas de précurseurs à base de silice puisque c'est ce matériau qui est à la base de presque toutes nos études. La seconde partie présente brièvement diverses méthodes utilisées pour le dopage des matrices sol-gel par des ions optiquement actifs et des nanoparticules semi-conductrices. Enfin, la dernière partie introduira les principales méthodes utilisées au laboratoire pour déterminer les caractéristiques physico-chimiques des matériaux élaborés.

## **I.1 Procédé sol-gel**

Le procédé sol-gel est une méthode d'élaboration d'oxydes utilisant les deux intermédiaires réactionnels « sol-gel ». Les précurseurs utilisés pour la synthèse de matériaux par procédé sol-gel sont de deux types : des précurseurs inorganiques et des précurseurs organométalliques [1]. Pour les précurseurs inorganiques (les sels de type cation métallique), l'hydrolyse se réalise via la modification du pH de la solution aqueuse. La voie inorganique ne sera pas exposée dans ce travail, mais l'intéressé pourra se référer aux travaux de C. J. Brinker et G. W. Scherer [1].

Les précurseurs d'alkoxydes organométalliques sont extrêmement purs par rapport aux sels, et présentent une solubilité élevée avec une grande variété de solvants organiques permettant une bonne maîtrise du procédé. Leur utilisation se fait le plus souvent à température ambiante ou tout au moins à température bien inférieure à celle des procédés classiques. La voie sol-gel appartient à la chimie moléculaire basée sur le contrôle cinétique du chemin réactionnel. Ce contrôle cinétique est possible par une bonne connaissance de chacun des mécanismes réactionnels et permet de comprendre la relation cause/effet entre les paramètres du procédé utilisé et les propriétés finales du matériau.



Dans le cadre de ce travail, le tétraméthoxysilane (TMOS) sera utilisé pour l'élaboration des gels de  $\text{SiO}_2$ , et le n-propoxide de zirconium pour les films de  $\text{ZrO}_2$ . Les alkoxydes de silicium et de zirconium sont parmi les plus stables des alkoxydes métalliques, ce qui permet un bon contrôle de leur réactivité. La chimie des alkoxydes, et notamment les réactions de leur transformation jusqu'à la formation des oxydes sont décrites ci-dessous, et plus particulièrement pour les alkoxydes de silicium. En effet, les matériaux sol-gel à base de silice sont les plus étudiés du fait de leurs excellentes propriétés mécaniques (durabilité chimique) et de leur transparence.

### I.1.1 Réactions mises en jeu

Les réactions mises en jeu pour l'élaboration du réseau inorganique du précurseur alkoxyde sont l'hydrolyse et la condensation [1]. Nous décrirons les différentes étapes de la formation de l'oxyde à partir d'alkoxyde de formule  $\text{M}(\text{OR})_n$ , où M désigne un atome métallique ou un métalloïde de valence n et R une chaîne alkyle ( $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ). Leur compréhension permettra dans la suite d'appréhender l'importance de la réactivité des alkoxydes et de déterminer les différents paramètres chimiques influençant la cinétique des réactions et la structure du polycondensat.

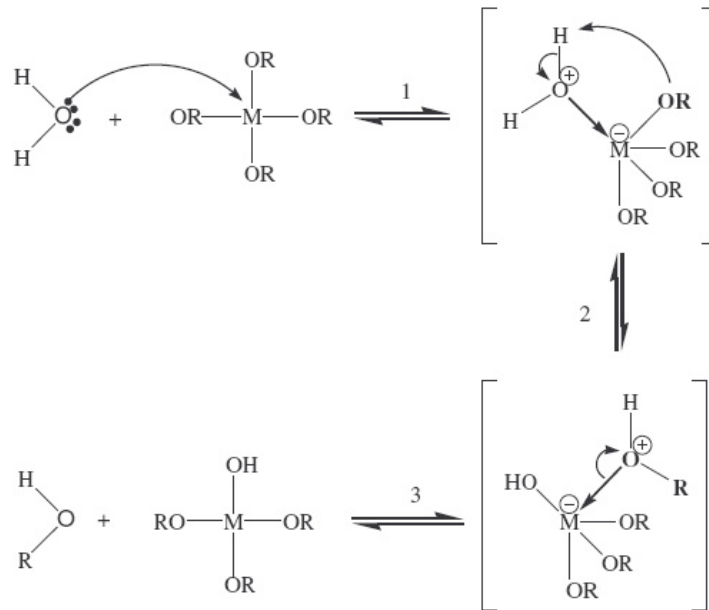
#### I.1.1.1 Hydrolyse

Pour que les alkoxydes puissent condenser à température ambiante, l'hydrolyse des groupements  $-\text{OR}$  est une étape d'activation nécessaire pour générer des groupements hydroxyles  $-\text{OH}$ . La réaction d'hydrolyse est présentée sur la Figure I-1.

Elle débute dès l'ajout d'eau ou d'un mélange eau/alcool dans la solution, par une substitution nucléophile (étape 1) sur l'atome M avec transfert de proton (étape 2) et départ du groupe partant (étape 3).

La vitesse de la substitution nucléophile dépend de :

- L'insaturation de coordination du centre M dans l'alkoxyde, qui est la différence entre le nombre maximum de coordination N de l'atome M dans l'oxyde et son état d'oxydation z. Plus  $(\text{N}-z)$  est élevé, plus l'énergie d'activation associée à l'addition nucléophile de l'étape (1) est faible.
- La capacité du proton à être transférée dans l'étape (2). Plus le proton est acide, plus l'énergie d'activation liée à ce transfert sera faible.

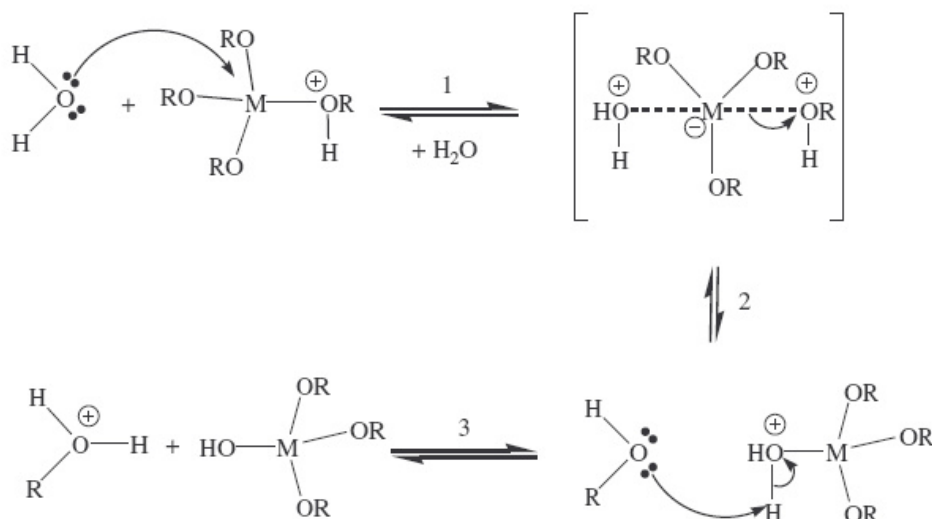


**Figure I-1** : Mécanisme d'hydrolyse des alkoxydes  $\text{M}(\text{OR})_n$ .

Les réactions sont généralement effectuées en présence d'un catalyseur (acide ou basique) qui, combiné aux conditions chimiques (teneur en eau, concentration...), permet le contrôle des réactions de formation du réseau inorganique. Le milieu réactionnel étant une solution, l'homogénéité du futur produit est assurée au niveau moléculaire dès les premières étapes de la synthèse.

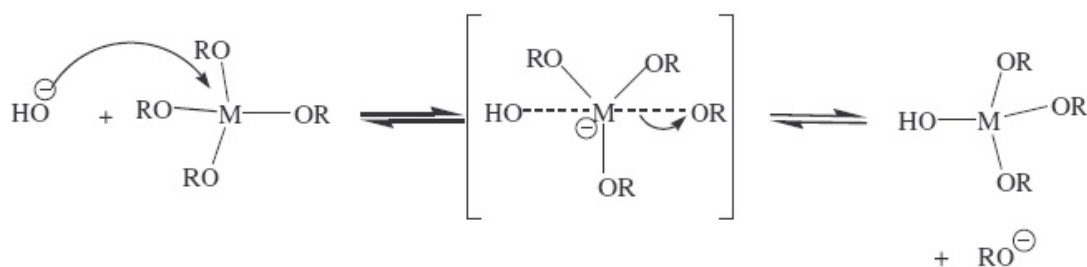
#### I.1.1.2 Effet du catalyseur

Dans le cas de la catalyse acide, un groupe alkoxyde, portant une charge partielle négative, est facilement protoné. La densité électronique du centre  $\text{M}$  est diminuée, ce qui le rend encore plus électrophile et la protonation augmente le caractère nucléofuge du groupe partant. Au niveau cinétique, le transfert de proton entre le groupe entrant et le groupe partant n'est plus nécessaire (Figure I-2).



**Figure I-2 :** Mécanisme d'hydrolyse par catalyse acide des alkoxydes  $M(OR)_n$ .

Pour les catalyses basiques, l'ion hydroxyde remplace l'eau comme agent nucléophile car il est bien plus réactif : l'étape (1) se retrouve accélérée (Figure I-3).



**Figure I-3 :** Mécanisme d'hydrolyse par catalyse basique des alkoxydes  $M(OR)_n$ .

Les mécanismes des processus catalytiques sont très divers pour les alkoxydes de silicium. Selon les cas, on observe l'inversion du tétraèdre  $M(OR)_4$ , témoin d'une substitution nucléophile (acide et basique). Dans d'autres cas, il peut s'agir de mécanismes par dismutation (acide), par attaque de flanc (acide), ou utilisant un intermédiaire penta-coordiné stable (base) [1].

Le principal impact des catalyseurs acido-basiques pour les hydrolyses successives des tétraalcoxyasilanes porte sur les effets électroniques :

- Dans le cas des catalyses acides, l'intermédiaire réactionnel étant chargé positivement, plus les groupements alkoxydes sont remplacés par des groupes hydroxyles, moins l'intermédiaire réactionnel devient stable et plus la vitesse de la réaction d'hydrolyse diminue.

- Au contraire pour les catalyses basiques, l'intermédiaire réactionnel étant chargé négativement, plus il y a de groupements hydroxyles, plus l'intermédiaire réactionnel est stable et plus les réactions d'hydrolyses successives seront rapides.

Pour les matériaux sol-gel à base de silice, le temps de gélification est le plus long au point isoélectrique du précurseur hydroxyle ( $\text{pH} = 2,2$ ) [3].

### **I.1.1.3 Polycondensation**

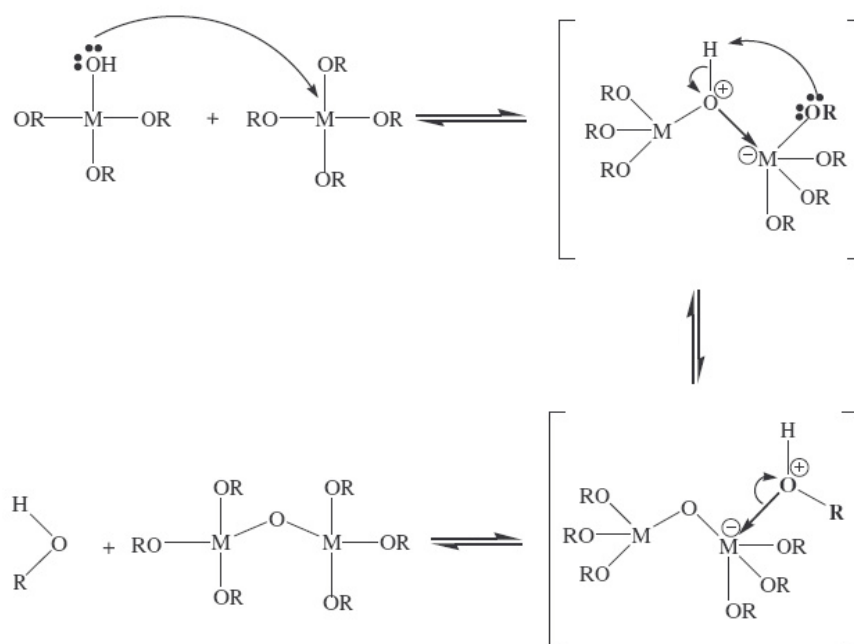
La polycondensation, autrement dit la polymérisation, commence souvent avant que l'hydrolyse ne soit complètement achevée. Le phénomène est complexe car quatre mécanismes (l'alcoxolation, l'oxolation, l'alcoolation, et l'olation) peuvent être en concurrence pour la polymérisation et la formation d'un pont M-O-M. Toutefois, dans le cas du silicium, élément majoritairement utilisé dans notre étude, seules l'alcoxolation et l'oxolation existent. L'importance relative de chacun des mécanismes dépend des conditions expérimentales.

Tout d'abord, le groupement hydroxyle formé lors de l'hydrolyse est bien meilleur nucléophile que le groupement alkoxyde. Il s'ensuit que le groupement hydroxyle réagit par substitution nucléophile avec un mécanisme analogue à l'hydrolyse.

#### ***I.1.3.1.1 Alcoxolation***

Cette réaction se produit entre deux alcoxydes dont l'un seulement a été partiellement hydrolysé. Son mécanisme réactionnel, représenté à la Figure I-4 est semblable à celui de l'hydrolyse et se fait par substitution nucléophile.

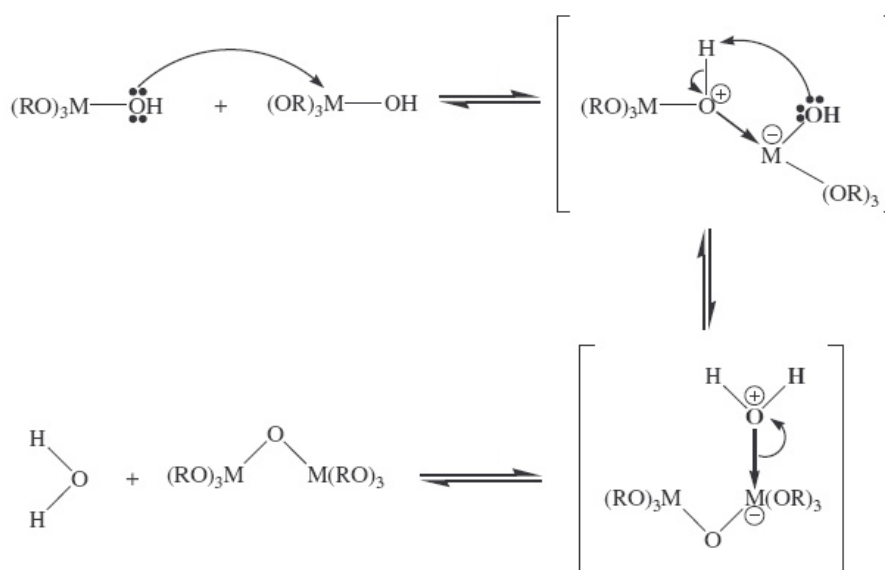
Dans le cas d'un précurseur à base de silicium, la condensation du groupement silanol fait intervenir un intermédiaire chargé qui est penta- ou hexacoordiné tel que l'anion silonate  $\text{Si}(\text{OH})_2\text{ORO}^-$ .



**Figure I-4** : Mécanisme d'alcoxolation des alkoxydes  $M(OR)_n$ .

#### I.1.3.1.2 Oxolation

Le mécanisme reste le même si ce n'est que le groupe partant est une molécule d'eau (Figure I-5). Tout comme l'hydrolyse, les réactions de polycondensation n'augmentent pas la coordination des centres M. Dans le cas du silicium, cette réaction met en jeu des silanols protonés qui font l'objet d'une attaque nucléophile.



**Figure I-5** : Mécanisme d'oxolation des alkoxydes  $M(OR)_n$ .

Suite à la condensation, le sol évolue vers la formation d'un système de plus grande complexité moléculaire, c'est à dire un gel.

Tout comme dans le cas de l'hydrolyse, les mécanismes et les cinétiques des réactions de condensation sont fortement influencés par la nature acide ou basique du milieu réactionnel. Mais globalement, la vitesse des réactions de condensation, qui est fonction du degré de substitution de l'alcoxyde, sera intimement liée à la cinétique d'hydrolyse.

Les trois réactions vues précédemment (hydrolyse, alcoxylation et oxolation) amènent à la transformation des précurseurs alkoxydes en un réseau d'oxydes. La structure et la morphologie de l'oxyde résultant dépendent fortement de l'importance relative des contributions de chaque réaction. Ces contributions peuvent être optimisées par un ajustement des conditions expérimentales qui sont reliées aux paramètres internes du réseau obtenu (nature de l'atome M et des groupements alkyles, structure des précurseurs moléculaires) et externes (taux d'hydrolyse et de complexation, nature du catalyseur, concentration de l'alcoxyde, solvant, température).

### **I.1.2 Transition sol-gel**

Le schéma généralement adopté pour la gélification lors de l'utilisation de précurseurs alkoxydes est celui de chaînes polymériques en croissance qui s'agglomèrent par condensation et forment des amas.

Au cours de l'avancement des réactions d'hydrolyse et de condensation, des amas polymériques, dont la taille croît avec le temps, sont créés. Lorsque l'un de ces amas atteint une dimension infinie : c'est le point de transition sol-gel. A partir de cet instant, l'amas infini appelé « fraction gel » continue à grossir en incorporant les groupements polymériques plus petits. Lorsque toutes les liaisons ont été utilisées, le gel est formé. D'un point de vue macroscopique, la transition peut-être suivie par le comportement mécanique de la solution. Elle se traduit alors par la divergence de la viscosité de la solution et d'une croissance de la constante élastique en phase gel. L'amas solide formé à partir de la solution de base peut alors être vu comme une imbrication des chaînes polymériques formant une structure solide désordonnée. Cette structure contient encore des masses liquides, telles que les solvants emprisonnés [4]. Leur élimination se fait par évaporation.

### I.1.3 Matériau final

Le procédé sol-gel permet de réaliser soit des films, soit des matériaux monolithiques, soit enfin, le sol peut réagir avec de l'eau dans un procédé d'émulsion et/ou de séchage pour former des poudres. Il est possible d'obtenir des matériaux hautement poreux dans lesquels le réseau solide du gel est maintenu après le séchage par des séchages en milieu supercritique par exemple. Dans ce cas un aérogel est obtenu. Enfin, des matériaux massifs poreux après séchage sous conditions atmosphériques peuvent être obtenus, ils sont alors appelés « xérogels ». Selon les conditions de mise en œuvre et de traitement des matériaux, des formes et des structures très variées peuvent être préparées comme le présente la Figure I-6.

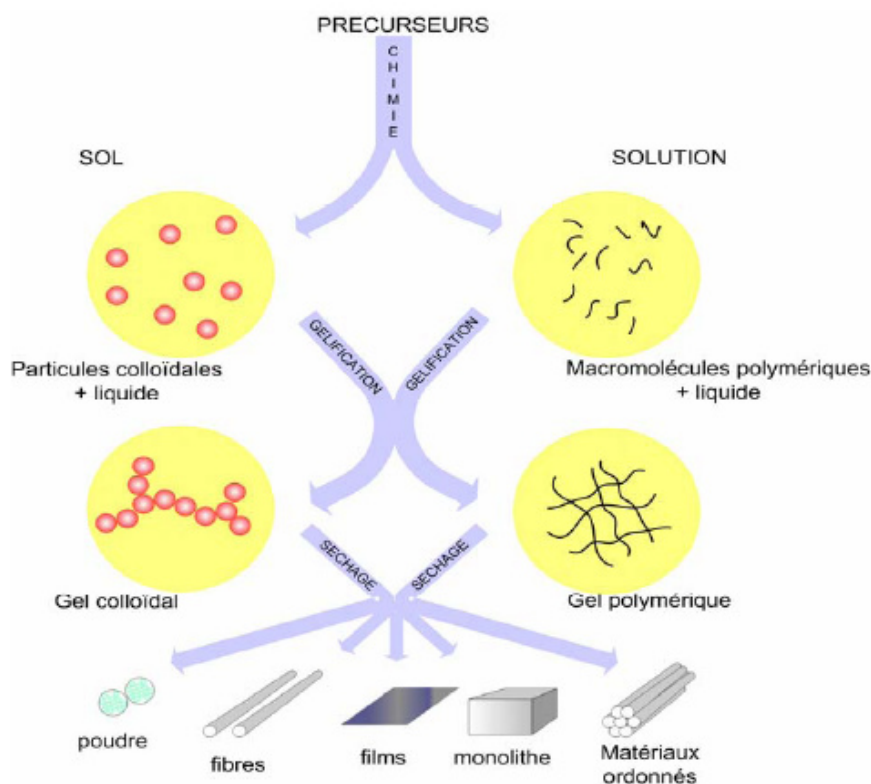


Figure I-6 : Le procédé sol-gel et ses produits [5].

#### I.1.3.1 Obtention de xérogels

Une fois tous les composants introduits, et après un temps d'agitation suffisamment long pour bien homogénéiser le sol, celui-ci est versé dans des récipients clos que l'on stocke à l'abri de toutes vibrations. On le laisse alors vieillir et sécher à température constante. Le gel sec (xérogel) obtenu, est ensuite recuit pour le stabiliser et éliminer les résidus organiques. Les monolithes ainsi

formés sont sensibles aux fissures lors du séchage, mais il est possible d'obtenir des échantillons de taille conséquente (plusieurs centimètres) et de formes variées. Leur synthèse sera développée dans le chapitre suivant.

### **I.1.3.2 Obtention de films minces**

La méthode utilisée ponctuellement lors de notre étude pour le dépôt de couches minces de  $\text{ZrO}_2$  est celle appelée « dip-coating », ou « trempage-retrait » en français. Elle consiste à plonger un substrat dans le sol et à le retirer à vitesse constante. La solution de précurseurs doit être stable et parfaitement transparente. Le dispositif de « dip-coating » est installé en salle blanche afin d'assurer le minimum de perturbation lors des dépôts et de limiter les pertes optiques dans les guides planaires ainsi produits.

Le liquide déposé sur le substrat subit une évolution rapide. Les précurseurs et les espèces hydrolysées sont tout d'abord concentrés à la surface du support par drainage et évaporation des solvants, ce qui a pour conséquence de les rapprocher les uns des autres et d'augmenter les cinétiques de polymérisation. Il y a ainsi formation d'un réseau tridimensionnel de chaînes polymériques remplis de solvant qui sera éliminé par séchage du dépôt. L'épaisseur du film, la vitesse d'évaporation et les forces en présence déterminent le temps de formation du dépôt. Celui-ci est très court (typiquement quelques minutes) en comparaison des durées nécessaires à l'aggrégation, la gélification et le vieillissement de monolithes. Dans le cas des dépôts, ces réactions sont plus ou moins simultanées, et les films minces sont ainsi généralement moins poreux que les monolithes car la pression de capillarité exercée lors de l'étape du séchage est plus importante entraînant une contraction plus importante du réseau [6].

### **I.1.4 Avantages-inconvénients du procédé sol-gel**

La voie sol-gel peut présenter certains désavantages, tels que les nombreux critères chimiques à contrôler (notamment les quantités relatives alcoxydes/eau/solvant) qui gouvernent la structure finale du matériau, ainsi que l'utilisation de composés coûteux qui limitent encore beaucoup d'applications. Mais l'amélioration des connaissances et de la maîtrise technologique devrait permettre, à terme, de franchir ces obstacles dans de nombreux domaines industriels.

Parmi les principaux avantages du procédé sol-gel, on peut citer :



- Le travail à basse température par rapport aux techniques utilisées actuellement pour la synthèse de verres (fusion ou procédé en phase vapeur, pour la silice : 1400-1800°C).
- La pureté du matériau obtenu, grâce à la pureté des précurseurs et à l'élimination des résidus organiques.
- Les nombreuses textures réalisables (poudres, fibres, monolithes et couches minces).
- La possibilité de dopage, c'est-à-dire l'insertion d'éléments actifs, relativement simple en phase sol.
- La porosité du matériau obtenu, qui permet un dopage en phase gel.

Grâce à ces nombreux avantages, le procédé sol-gel est une méthode très compétitive pour l'élaboration de matériaux à base d'oxydes. Il compte de nombreuses applications (revêtements anti-reflets, guides d'onde, matériaux transparents conducteurs,...), notamment en tant que matrice hôte, pour l'optique principalement.

## **I.2 Dopage des matrices sol-gel par des ions actifs ou par des nanoparticules**

La grande diversité de matériaux obtenus par voie sol-gel fait que ces matériaux sont utilisés dans de nombreuses applications. Les propriétés de certains matériaux oxydes peuvent être modifiées de façon importante en fonction de la présence d'éléments dopants (colorants, semi-conducteurs, particules métalliques, terres rares). L'incorporation de dopants permet de développer de nouveaux systèmes compétitifs, tels que des cellules photovoltaïques [7], des lasers à colorant [8], des luminophores [9], etc. Comme nous venons de le voir, la méthode sol-gel permet d'utiliser, pour un matériau donné, divers procédés d'élaboration. Sa souplesse de mise en œuvre autorise également une relative facilité de dopage (ions ou particules) des matrices d'oxyde, ce qui peut aussi se faire suivant différents protocoles.

### **I.2.1 Dopage par des ions actifs**

Le procédé sol-gel est particulièrement bien adapté à la synthèse de matériaux, dopés par des ions actifs et plus particulièrement par des lanthanides dits « terres rares », choisis pour leurs

propriétés de luminescence [10-12]. Le dopant pouvant être apporté soit via un précurseur alkoxyde, soit par un sel métallique (par exemple un chlorure ou un nitrate). Généralement, les précurseurs sont mélangés dans un même solvant avant l'hydrolyse. Cette méthode est appelée « sol-dopage ». Elle s'effectue en phase liquide et favorise une bonne homogénéité à l'échelle moléculaire entre la matrice hôte et le dopant, même pour des dopages élevés (35% volumique) [13]. Grâce à ces méthodes, il est possible d'obtenir des monolithes ou des films optiquement guidants et dopés avec des ions de terres rares [14-17].

Les sels métalliques sont soit incorporés dans le réseau d'oxydes (post-dopage), soit piégés dans la matrice au cours de la gélification (sol-dopage). Toutes les réactions décrites ci-dessus (§ I.1.1) se produisent alors simultanément, et avec des cinétiques plus ou moins variables en fonction de la réactivité des précurseurs et des conditions physico-chimiques d'élaboration. Le post-dopage, quant à lui, consiste à imprégner les monolithes par une solution contenant les dopants. Notre équipe de Lille a acquis un savoir-faire dans la synthèse des gels monolithiques de silice dopés tant par la technique du « sol-dopage » développée par E. Berrier *et al.* [18] que par celle du « post-dopage » développée par C. Kinowski *et al.* [19, 20].

## **I.2.2 Dopage par des nanoparticules semi-conductrices**

Jusqu'à présent, quelques articles concernant l'élaboration de xérogels monolithiques dopés par des nanoparticules de CdS ont été publiés. A. Othmani *et al.* [21], J. P. Boilot *et al.* [22] ont mené des études approfondies sur l'insertion de nanocristaux dans des matrices de silice. Ces derniers proposent ainsi une synthèse basée sur les colloïdes obtenus par micelle inverse consistant à obtenir une dispersion de gouttes d'eau de taille nanométrique stabilisées par un surfactant dans un solvant apolaire (heptane). Le semi-conducteur étant formé par réaction des ions  $\text{Cd}^{2+}$  avec le gaz de sulfure d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{S}$ ) dans les micelles, la taille des particules semi-conductrices est donc déterminée par la taille des gouttes. Après cette étape de synthèse, ces particules sont alors dispersées dans une matrice sol-gel afin d'étudier leur propriétés optiques. Nous pouvons citer également la synthèse d'autres type de nanoparticules telles PbS [23, 24],  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  [25] effectuée par un procédé similaire. Cette méthode qui consiste à faire croître les nanocristaux de CdS directement à l'intérieur de la matrice, s'applique aussi bien aux monolithes qu'aux couches minces [26]. La réalisation de ces échantillons se fait à partir d'un sol dopé par un sel de cadmium, que l'on laisse gélifier et vieillir, avant un traitement thermique de stabilisation. On peut alors obtenir les nanoparticules semi-conductrices après un traitement thermique sous une atmosphère d' $\text{H}_2\text{S}$ . Dans ces méthodes, la porosité joue évidemment un rôle primordial. Il est en

effet indispensable d'avoir une porosité suffisante et ouverte, pour permettre la diffusion du gaz dans les échantillons lors de la sulfuration comme cela a déjà été pratiquée dans notre laboratoire [27] ou dans d'autres équipes telles que celle de N.N. Parvathy *et al.* [28]

Pour éviter les problèmes expérimentaux engendrés par l'utilisation de  $H_2S$ , qui est un gaz particulièrement toxique et délicat à manipuler, une autre possibilité est d'effectuer un « sol-dopage » où l'ensemble des précurseurs des nanoparticules de CdS est ajouté directement lors de la synthèse du sol [29, 30]. La formation des nanoparticules se fait après un traitement thermique du gel à faible température (autour de  $300^\circ C$ ). Cette technique s'adapte bien au dopage de couches minces [31]. Le principal inconvénient de cette méthode est que la concentration en nanoparticules admissible par le monolithe reste extrêmement faible. De plus, à ces températures de traitement thermique, le gel de silice que nous avons synthétisé n'est pas totalement stable.

Une autre méthode de dopage consiste à incorporer une solution colloïdale de CdS au sol liquide de départ [22]. Elle offre l'avantage de conduire à un matériau dont la concentration en colloïdes est homogène dans l'échantillon, et ajustable. Mais elle comporte deux inconvénients majeurs quant au choix des réactifs : les ligands de surfaces qui enrobent les nanoparticules doivent être miscibles avec les composants du sol, et résister à une température comprise entre  $500$  et  $800^\circ C$  nécessaire au recuit de l'échantillon dans le cas des matrices  $SiO_2$ . Il existe par exemple des solutions de colloïdes de CdS à base de perchlorate, pour lesquelles on ne rencontrerait aucun problème de miscibilité avec notre sol de silice ; mais les gels obtenus ne pourraient être ensuite recuits. Les choix du procédé d'élaboration des nanocristaux et de la méthode de dopage sont donc étroitement liés.

Le principe du post-dopage d'une matrice par des nanoparticules est décrit entre autre par Nogami *et al.* [32, 33]. La technique consiste à faire diffuser une solution colloïdale de CdS dans une matrice solide ayant une bonne tenue mécanique, lui permettant ainsi de résister à l'imprégnation. Il faut donc s'assurer que la porosité de la matrice permette la diffusion des colloïdes. Il est aussi possible de laisser diffuser la solution contenant l'ensemble des précurseurs des nanoparticules dans la matrice hôte préalablement stabilisée à une température inférieure à la température de densification. Ensuite les nanoparticules semi-conductrices sont formées par décomposition thermique des précurseurs [34]. C'est cette voie que nous avons choisi d'explorer pour la réalisation de matériaux massifs de  $SiO_2$  dopés.

### **I.3 Caractérisation des xérogels de silice dopés et des couches optiquement guidantes**

L'objectif de cette partie est de présenter les principes des diverses méthodes analytiques utilisées au cours de cette étude. Les techniques qui ont été les plus utilisées pour notre étude, telles que l'adsorption-désorption d'azote ou les spectroscopies Raman et d'émission, seront détaillées dans un premier temps. Nous verrons pour chacune d'elles, à travers quelques rappels théoriques, l'intérêt qu'elles présentent et les informations qu'elles peuvent fournir pour la caractérisation de nos échantillons. Nous ferons également une description succincte des appareillages ainsi que des adaptations apportées pour notre étude.

Dans un deuxième temps, nous présenterons de manière plus succincte les techniques de caractérisation physico-chimique utilisée de manière plus ponctuelle, telles que la spectroscopie UV-visible, les analyses par calorimétrie différentielle (DSC) et la microscopie à force atomique (AFM).

#### **I.3.1 Mesures de porosité par adsorption-désorption de gaz**

Pour doper par imprégnation les matrices sol-gel, il est indispensable de connaître les caractéristiques texturales des matériaux poreux obtenus, telles que le diamètre de pore. Les matériaux poreux sont souvent classifiés sur la base de leur diamètre de pore moyen. L'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée a défini les trois classes de matériaux poreux suivantes:

- Diamètre de pore  $< 2$  nm : matériaux microporeux (appelés ainsi par abus de langage)
- $2 \text{ nm} \leq \text{Diamètre de pore} \leq 50 \text{ nm}$ : matériaux mésoporeux
- Diamètre de pore  $> 50 \text{ nm}$ : matériaux macroporeux

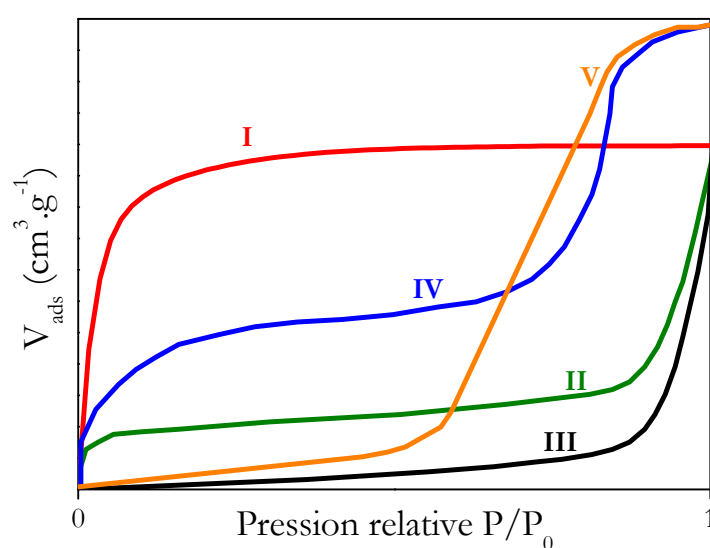
L'évaluation de ces données, est reliée à des modèles de processus d'adsorption et de désorption.

##### **I.3.1.1 Isothermes d'adsorption-désorption**

Le phénomène d'adsorption qui nous intéresse est la physisorption, lequel est réversible et résulte de l'attraction des molécules de gaz (appelées adsorbat), en dessous de sa température critique,

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

Les isothermes résultant d'adsorption physique peuvent être regroupées en cinq classes d'après la classification de Brunauer, Emmett et Teller de 1940 [35] (Figure I-7).

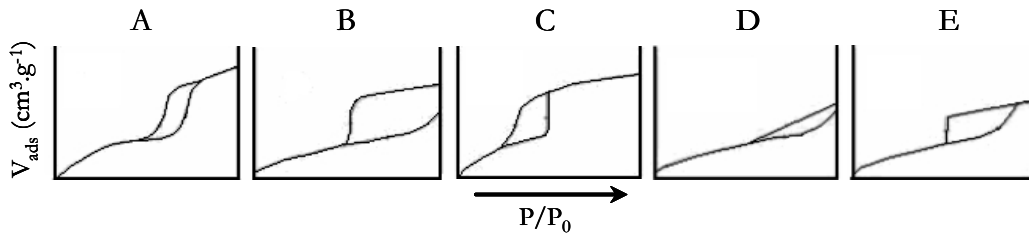


**Figure I-7** : Représentation schématisée des cinq types d'isothermes d'adsorption physique selon Brunauer *et al.*

Les isothermes de type II et III sont caractéristiques de l'adsorption sur des solides non poreux ou macroporeux. Les types I, IV et V apparaissent dans le cas de solides poreux. Les isothermes de type I correspondent à des solides microporeux présentant des surfaces externes relativement petites. La limite d'adsorption est régie par le volume accessible des micropores. Les isothermes de type IV et V correspondent à des solides mésoporeux et elles sont associées à des phénomènes de condensation capillaire dans les mésopores. Un sixième type d'isotherme (en escalier), rencontré moins fréquemment, a été ajouté par la suite à cette classification.

Après avoir atteint la saturation ( $P/P_0=1$ ), en déterminant les quantités de vapeur restant adsorbée sur le solide pour les valeurs de pressions relatives décroissantes, on peut obtenir l'isotherme de désorption. Celui-ci qui ne coïncide pas toujours avec l'isotherme d'adsorption. Il y

a alors apparition d'un phénomène d'hystérésis : la quantité de vapeur restant adsorbée lors de la désorption pour une valeur  $P/P_0$  donnée est supérieure à celle retenue lors de l'adsorption à la même pression. Ce phénomène est toujours observé dans le cas des isothermes IV et V, et quelquefois pour les isothermes II et III. Les différents types d'hystérésis classiquement obtenus ont été classés par DeBoer [36] et sont représentés sur la Figure I-8. En fonction du type d'hystérésis obtenu, on peut déterminer la forme des pores du solide analysé.



**Figure I-8** : Classification selon De Boer des cinq types d'hystérésis.

L'absence d'hystérésis indique que, soit le solide ne contient que des micropores, soit les pores présents sont tubulaires fermés à une extrémité.

L'hystérésis du type A et B apparaît sur des isothermes du type IV, caractérisés par un palier de saturation et qui sont vraiment représentatives des adsorbants mésoporeux. Le type A correspond à des pores tubulaires. La boucle d'hystérésis du type B est observée dans le cas d'adsorbant ayant des mésopores en intercommunication. Les hystérésis C correspondent à des pores coniques ou pyramidaux. L'hystérésis du type D est essentiellement liée aux pores dits fentes constituées par la superposition de plaquettes cristallines parallèlement entre elles, celle de type E à des pores formés par des plaquettes non parallèles entre elles.

### I.3.1.2 Mesure de la surface spécifique

Pour chaque couple gaz-solide étudié, moyennant des hypothèses sur l'interaction adsorbant/adsorbant, l'obtention d'une isotherme d'adsorption va ainsi permettre d'accéder à des informations sur la microstructure du solide. De plus, la mise en équation des isothermes permet d'atteindre des grandeurs thermodynamiques ainsi que la surface spécifique du solide étudié.

Grâce au modèle B.E.T de Brunauer, Emmett et Teller [37], il est possible de remonter à une quantité de matière adsorbée sur une surface dans le volume de la monocouche: on parle alors de

quantité équivalente monocouche. Connaissant la section d'interaction entre l'adsorbat et une surface, il devient alors concevable d'exprimer une surface spécifique à partir de cet équivalent monocouche. La surface spécifique d'un solide représente l'aire totale par unité de masse accessible aux atomes et aux molécules. Elle peut être déterminée expérimentalement par l'adsorption physique d'un gaz à basse température et sa valeur sera plus moins précise suivant la nature du gaz utilisé. La surface spécifique totale est constituée de la surface externe du solide, et d'une surface interne égale à l'aire développée par les parois des pores [38].

#### ***1.1.3.1.3 Le modèle B.E.T.***

La mesure de la surface spécifique d'un solide par la méthode B.E.T. résulte des interactions de ce solide avec le gaz à une pression connue, le tout à volume constant.

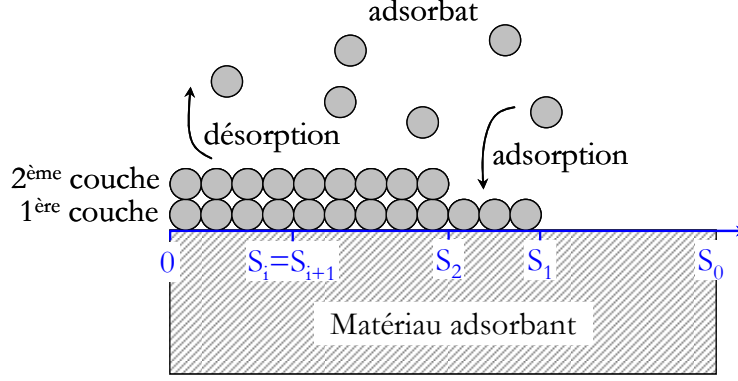
Les hypothèses sur lesquelles s'appuient Brunauer *et al.* sont les suivantes :

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

$$\theta = \frac{N_{ads}}{N_m} \quad (I.1)$$

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

- Dans les couches supérieures, l'interaction solide/gaz est peu à peu remplacée par une interaction gaz/gaz et l'énergie d'adsorption tend progressivement vers l'énergie de liquéfaction de l'adsorbat  $Q_L$ . Pour simplifier, les auteurs supposent  $Q_{ads_i} = Q_L$ , pour  $i > 1$  ;
- Chaque couche  $i$  est en équilibre avec ses voisines (Figure I-9).



**Figure I-9** : Représentation de l'interface adsorbant/adsorbat dans le modèle B.E.T. Un équilibre dynamique existe entre la couche  $i$ , occupant une surface  $S_i$ , et ses voisines.

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

$$b_i \cdot S_{i-1} \cdot P = a_i \cdot S_i \cdot e^{\left( \frac{Q_{ads_i}}{RT} \right)} \quad (I.2)$$

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

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

$$\theta = \frac{N_{ads}}{N_m} = \frac{C \frac{P}{P_0}}{\left( 1 - \frac{P}{P_0} \right) \left( 1 - \frac{P}{P_0} + C \frac{P}{P_0} \right)} \quad (I.3)$$



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

$$C = e^{\left(\frac{\Delta Q}{RT}\right)} \quad (I.4)$$

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

L'équation (I.3) peut s'exprimer selon l'égalité suivante :

$$\frac{P}{N_{ads} \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{N_m} + \frac{C-1}{N_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (I.5)$$

Cependant, cette équation présente des limites. En effet, elle n'est valable que pour des pressions relatives  $P/P_0$  comprises entre 0,05 et 0,35. Au delà de cet intervalle de validité, un autre problème vient du fait que la théorie ne rend absolument pas compte de deux réalités : l'hétérogénéité de surface du solide (présente à faible pression), et les interactions entre les molécules adsorbées pour les valeurs élevées de pression.

D'après la relation (I.5), on reporte graphiquement les valeurs de  $\left(\frac{P}{N_{ads} \cdot (P_0 - P)}\right)$  en fonction de  $P/P_0$ . On obtient une droite de type  $y = a.x + b$ , avec  $a = \frac{C-1}{N_m \cdot C}$  et  $b = \frac{1}{N_m \cdot C}$ . On peut alors déterminer à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de cette droite  $N_m$  et C. Connaissant  $N_m$ , on peut alors déterminer la surface spécifique  $S_{BET}$  avec la relation suivante :

$$S_{BET} = \frac{\sigma \cdot N_m \cdot N}{m} \quad (I.6)$$

où  $\sigma$  est la surface occupée par une molécule adsorbée à la surface du solide recouvert d'une couche monomoléculaire, N le nombre d'Avogadro ( $6,025.10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ), et m la masse de l'adsorbant.

#### ***1.1.3.1.4 Dispositif***

Dans notre étude, la détermination de la surface spécifique et la caractérisation des pores en volume et en diamètre, ont été effectuées à partir des isothermes d'adsorption-désorption d'azote

à l'aide d'un analyseur d'adsorption de gaz *Autosorb 1* (Quantachrome). Avant de procéder aux mesures, l'eau des échantillons est éliminée par dégazage sous vide (pression inférieure à  $10^{-6}$  Torr) à  $150^{\circ}\text{C}$  pendant 12 heures. L'équipement *Autosorb* permet de mesurer avec de l'azote des surfaces aussi faibles que  $0,01 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  à condition d'utiliser une masse suffisante d'adsorbant. Dans le cas où les surfaces spécifiques à mesurer sont très faibles ( $< 0,01 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ), on est amené à diminuer l'erreur commise sur l'évaluation de la quantité adsorbée, en utilisant du krypton adsorbé à  $-196^{\circ}\text{C}$  (température de l'azote liquide).

### I.3.1.3 Porosimétrie

La méthode la plus utilisée pour estimer la distribution de taille des mésopores est la méthode de Barrett, Joyner et Halenda souvent appelée méthode B.J.H. [39]. Celle-ci est basée sur l'équation de Kelvin qui relie le rayon de pores  $r_p$  d'un solide et la pression  $P$ . Pour un gaz et un solide connus, la relation est la suivante :

$$r_p = t + \frac{C_1}{\ln\left(\frac{P}{P_0}\right)} \quad (\text{I.7})$$

où  $t$  est l'épaisseur de la couche adsorbée et  $C_1$  la constante caractéristique de la couche adsorbée. De plus, l'isotherme  $v = f(P/P_0)$  associe à chaque valeur de pression  $P$  un volume  $v$  de vapeur adsorbé par le solide. Il est alors possible d'écrire une relation entre le volume adsorbé à la pression  $P$  et le rayon des pores, résultante de l'équation (I.5). Cette relation, notée ici  $v = f(r_p)$ , donne le volume de gaz qui est nécessaire afin de remplir, après condensation, tous les pores du solide ayant au plus un rayon égal à  $r_p$ . En dérivant cette fonction  $v = f(r_p)$ , on a alors accès à la répartition du volume poreux en fonction du rayon des pores. Cependant, afin de pouvoir calculer le rayon des pores  $r_p$  correspondant à la pression  $P$  en utilisant l'équation (I.5), il faut préalablement poser deux conditions :

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

## I.3.2 Analyse structurale par spectroscopie

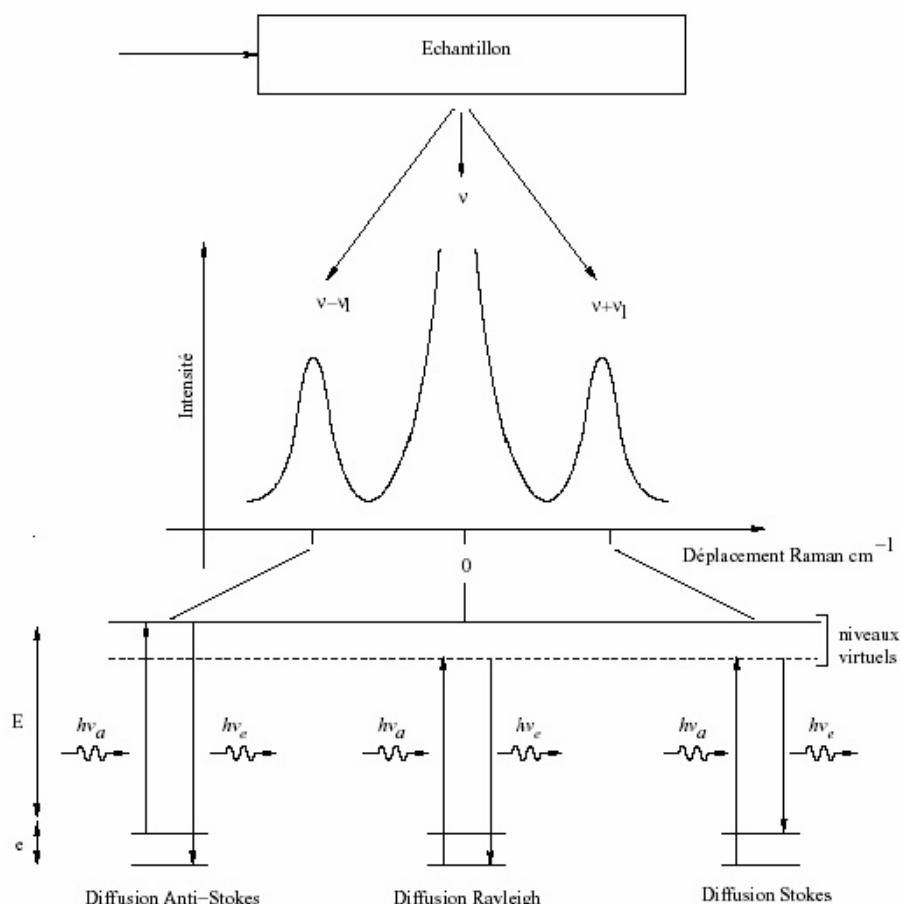
### I.3.2.1 Spectroscopie de diffusion Raman

Dans le domaine des matériaux, la spectroscopie Raman est utilisée pour la caractérisation de phases cristallisées ou amorphes (verres, catalyseurs, semi-conducteurs, composés inorganiques et organométalliques, minéraux, polymères...), et pour l'étude des transitions de phase sous contraintes (pression, température). L'eau étant un faible diffuseur Raman, cette spectroscopie est particulièrement bien adaptée aux études en milieu aqueux et convient donc pour l'étude des milieux sol-gel.

#### *I.3.2.1.1 Origine de la diffusion Raman*

La spectroscopie Raman est basée sur le phénomène de diffusion inélastique de la lumière, qui a été mis en évidence par Sir Chandrasekhara Venkata Raman (1888-1970), prix Nobel de physique en 1930.

Lorsqu'une molécule est irradiée par une onde électromagnétique de fréquence  $\nu_0$ , une partie de la lumière est absorbée et une partie est diffusée soit avec la même fréquence  $\nu_0$  (c'est la diffusion élastique ou Rayleigh), soit avec une fréquence différente  $\nu$  (c'est la diffusion inélastique dite Raman). Le changement de fréquence correspond à un processus d'absorption puis émission de photons. Si le photon émis est moins énergétique que le photon absorbé, la molécule gagne de l'énergie : c'est la diffusion Raman Stokes (raie située à  $\nu_0 - \nu$ ). Si le photon émis est plus énergétique que le photon absorbé, la molécule perd de l'énergie : c'est la diffusion Raman anti-Stokes (raie située à  $\nu_0 + \nu$ ). Ces processus sont représentés sur la Figure I-10. Statistiquement et thermodynamiquement, la population du niveau énergétique le plus bas est la plus grande. Ainsi, les raies Stokes sont généralement celles utilisées dans la détection Raman puisqu'elles sont plus intenses et donc plus faciles à détecter.



**Figure I-10** : Schéma de principe de la diffusion Raman.

La spectroscopie Raman met en jeu les états d'énergies vibrationnels et rotationnels d'une molécule et donne des renseignements sur la structure des composés : nature et environnement des atomes, distances inter-atomiques, symétries, constantes de force et structures cristallines. La molécule est entendue ici comme une entité primaire d'un réseau cristallin ou amorphe, composée d'au moins deux atomes. Un spectre Raman est donc l'empreinte vibrationnelle et rotationnelle du composé analysé au niveau moléculaire et/ou cristallin. Il se présente comme un ensemble de bandes d'intensités variables dont les positions correspondent aux fréquences de vibrations existantes pour la molécule et dont l'observation est permise par les règles de sélection déterminées par la symétrie moléculaire.

#### ***1.3.2.1.2 Vibration des phases amorphe***

Dans le cas des matériaux amorphes, l'étendue spatiale des modes de vibration n'est pas infinie, mais devient limitée par le désordre structural. Les règles de sélection changent et on observe un

élargissement des bandes ainsi que l'apparition d'une bande large vers les basses fréquences. Ce « pic de Boson » caractérise l'ordre de la matrice à moyenne distance. Les caractéristiques de la matrice de silice étudiée au cours de notre travail seront développées dans le Chapitre II.

### ***1.3.2.1.3 Vibration des réseaux cristallins***

Les fortes interactions qui existent dans un cristal interdisent de le considérer comme un ensemble de molécules isolées ; les édifices polyatomiques ne vibrent pas indépendamment les uns des autres. Cela se traduit par des relations de phase entre les vibrations des différents motifs, et l'existence d'ondes de vibration se propageant dans tout le cristal.

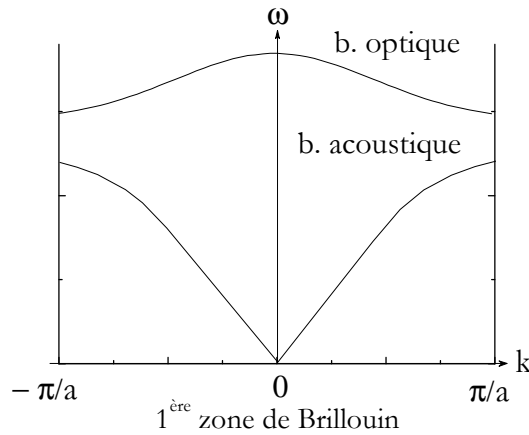
L'énergie d'un mode de vibration est quantifiée, et l'on appelle phonon le quantum d'énergie de cette onde élastique. Il peut être assimilé, tout comme le photon (quantum d'énergie d'une onde électromagnétique), à un oscillateur harmonique quantique de pulsation  $\omega$  ; les niveaux d'énergie du mode considéré sont donnés par  $E_i = (i + 1/2)\hbar\omega$  ( $i$  est le nombre quantique distinguant les niveaux de vibration). Le nombre moyen de phonons de ce mode à la température  $T$  (K) est :

$$\langle n \rangle = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{k_B T}\right) - 1} \quad (\text{I.8})$$

encore appelé facteur de population thermique de Bose-Einstein, où  $k_B$  est la constante de Boltzmann.

Ces ondes (ou ces phonons) sont caractérisées par leur fréquence (énergie) et leur vecteur d'onde  $\vec{k}$  ( $k = 2\pi/\lambda$ ). Dans le cas des solides cristallins, le réseau étant périodique et infini, les courbes de dispersion permettent de relier l'énergie des phonons à leur vecteur d'onde. (Figure I-11). Leur tracé peut se limiter à la zone de Brillouin grâce aux considérations de périodicité du réseau.

Il y a deux types de phonons : les phonons « acoustiques » et « optiques ». Les phonons acoustiques correspondent typiquement aux ondes sonores dans le réseau. Les phonons acoustiques de type longitudinal et transversale sont souvent décrits de manière abrégé LA (déplacement des plans d'atomes dans la même direction que  $\vec{k}$ ), et TA (déplacement normal à  $\vec{k}$ ) respectivement. Les phonons optiques sont présents dans les solides qui comportent plusieurs atomes par maille. Ils peuvent également être de type longitudinal ou transversale, abrégé LO et TO respectivement.



**Figure I-11** : Branches optique et acoustique de dispersion d'un cristal.

Comme les longueurs d'onde des rayonnements visibles utilisées dans cette technique, de l'ordre du micromètre, sont très grandes par rapport aux dimensions des mailles cristallines (de l'ordre de l'angström), seuls les phonons de grandes longueurs d'onde, donc de vecteurs d'onde quasiment nuls, pourront être excités. Seuls les modes optiques sont actifs dans les spectres de vibration d'un cristal.

Les nanoparticules que nous allons étudier dans ce travail peuvent être le siège d'un confinement quantique des phonons. Aussi, la spectroscopie Raman peut, dans certains cas, fournir une information utile relative à la taille moyenne, voire la distribution de taille des nanoparticules. Ces phénomènes seront développés dans le Chapitre III.

#### ***1.3.2.1.4 Conditions expérimentales***

La lumière excitatrice que nous employons pour nos expériences est monochromatique et polarisée rectilignement. Cette lumière est émise par des lasers continus soit à argon ionisé soit à He-Cd. Les raies que nous avons utilisées sont listées dans le Tableau I-1. Nous nous sommes toujours placés dans les conditions de puissance laser telles que l'intensité mesurée ne variait pas au cours du temps pour éviter la dégradation de nos échantillons. Cependant, comme le rayonnement émis par les lasers à gaz n'est pas strictement monochromatique (mauvaise séparation entre les raies monochromatiques), le faisceau incident doit être filtré au moyen d'un filtre interférentiel spécifique de la longueur d'onde de travail pour éliminer les raies d'émissions indésirables du plasma.

**Tableau I-1** : Longueurs d'onde  $\lambda_0$  et énergies  $E_0$  des différentes raies d'émission des lasers à gaz argon ionisé ( $\text{Ar}^+$ , Spectra Physics) ou à gaz atomique Helium-Cadmium (He-Cd, Kimmon IK series), utilisées comme sources lumineuses excitatrices continues pour la spectroscopie Raman.

$\lambda_{\text{ex}}$ (nm)	$E_{\text{ex}}$ (eV)
(He-Cd) 325,0	3,81
( $\text{Ar}^+$ ) 457,9	2,71
( $\text{Ar}^+$ ) 472,7	2,63
( $\text{Ar}^+$ ) 488,0	2,54
( $\text{Ar}^+$ ) 514,5	2,41

Trois spectromètres multicanaux différents provenant de la société Jobin-Yvon Horiba ont été utilisés tous équipés d'une caméra CCD (Charged-Coupled Device) refroidie à l'azote liquide collectant le signal rétrodiffusé. Les deux configurations macroscopiques et microscopiques ont été utilisées.

Le spectromètre multicanal T 64000, équipé de trois réseaux, fonctionne en mode soustractif. Il est composé d'un spectrographe et d'un pré-monochromateur constitué de deux réseaux de diffraction séparés l'un de l'autre par une fente. Celui-ci joue le rôle de filtre passe-bande permettant d'éliminer la diffusion Rayleigh. Il bénéficie donc des performances optimales dans le domaine des basses fréquences du spectre Raman. Il est équipé d'un détecteur multi-canal permet de recueillir simultanément des informations spatiales et spectrales concernant l'échantillon. En mode macro-Raman, la lumière diffusée est recueillie, selon une configuration géométrique classique, à  $90^\circ$  de la direction de la lumière incidente par un objectif grâce auquel elle est focalisée sur la fente d'entrée du monochromateur.

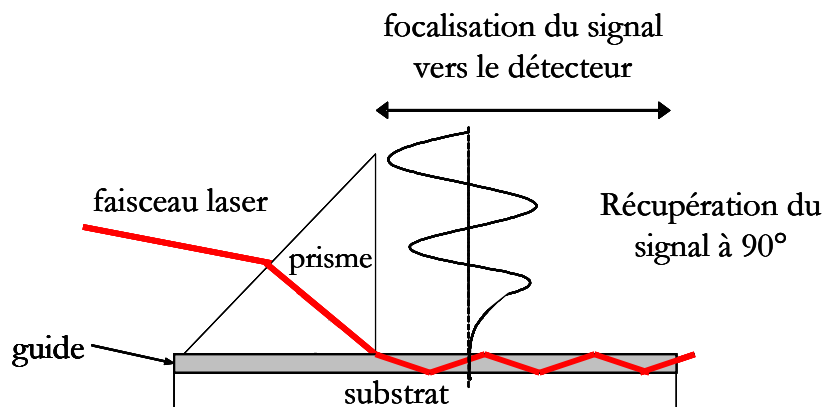
Les microstructures ont été analysées par un microspectromètre XY Dilor équipé d'un système de microscope très performant avec une meilleure résolution spatiale nous permettant d'obtenir les spectres micro-Raman très précis. Le spectromètre est équipé d'un dispositif de microscopie à filtre spatial appelé « système confocal ». Ce système qui est placé dans le plan focal du microscope permet d'enregistrer des spectres Raman avec un très grand rapport signal/bruit, grâce à la sélection du faisceau diffusé provenant uniquement du centre de la zone illuminée par le spot laser. Lorsque le faisceau optique est parfaitement aligné par rapport aux lentilles et aux réseaux, ce système permet d'étudier des matériaux dont l'intensité du signal Raman est faible en utilisant les possibilités d'accumulation due au système de détection. Les volumes du matériau étudiés sont l'ordre du  $\mu\text{m}^3$ . Ce dispositif est parfaitement adapté pour l'étude locale de films d'épaisseur de l'ordre du micron.

Pour étudier les nanoparticules de CdS, il est nécessaire d'être dans des conditions proches de la résonance ce qui a pour conséquence l'augmentation de l'intensité Raman de plusieurs ordres de grandeur comme nous le verrons dans le Chapitre III. Nous avons donc utilisé, dans certains cas, un spectromètre LabRam HR 800 UV.

#### ***1.3.2.1.5 Raman guidé (mode WRS)***

Le couplage de la lumière dans la couche présente un intérêt fondamental, non seulement pour l'utilisation pratique des guides, mais également pour la détermination de leurs propriétés structurales. Les dispositifs conventionnels d'étude des couches minces par spectroscopie Raman sont extrêmement sensibles aux perturbations occasionnées par le substrat [40] lorsque les couches étudiées ont une épaisseur inférieure au micromètre, ce qui est le cas de la plupart des couches minces élaborées par procédé sol-gel. La spectroscopie Raman en configuration guidée (Waveguide Raman Spectroscopy :WRS) présente l'avantage, de par sa configuration d'analyse, de s'affranchir de la diffusion du support. Elle est particulièrement bien adaptée à l'étude des couches ultraminces (de l'ordre de 50 nm), dès lors que la couche à étudier possède des propriétés guidantes à la longueur d'onde d'excitation. Proposée par Lévy [41], elle a été appliquée pour la première fois à l'étude de couches minces organiques ou de films déposés par la méthode Langmuir-Boldgett [42].

Pour coupler la lumière à l'intérieur d'un guide d'onde plan (processus gouverné par la loi de Descartes), il existe plusieurs techniques [43]. Le couplage par prisme est la plus simple et la plus courante en optique guidée [44] ; c'est celle que nous utiliserons pour toutes nos caractérisations. Elle consiste à placer un prisme d'indice  $n_p$ , supérieur à l'indice du film, contre la surface du guide d'onde plan, comme représenté sur la Figure I-12.



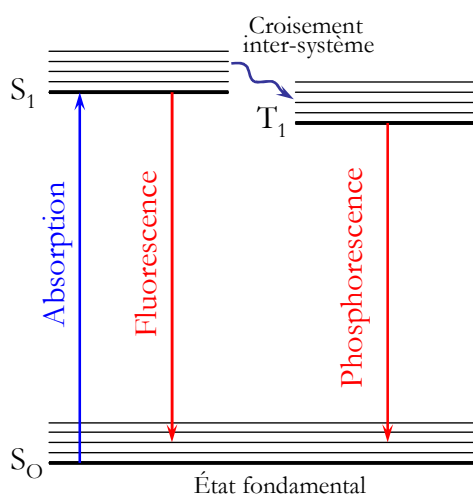
**Figure I-12 :** Montage d'un guide d'onde pour une mesure en spectroscopie Raman.



### I.3.2.2 Spectroscopie de photoluminescence

#### I.3.2.2.1 Emission

La spectroscopie d'émission est basée sur le principe de l'émission spontanée. On excite un matériau avec un laser émettant une radiation d'énergie égale à un niveau d'absorption dans le cas d'un ion de terre rare par exemple, soit supérieure à l'énergie de la bande interdite (gap) dans le cas de l'étude d'un semi-conducteur. Les électrons situés dans des niveaux excités vont alors se désexciter en émettant de la lumière dont l'énergie correspond à la transition optique relative aux niveaux électroniques impliqués (Figure I-13).



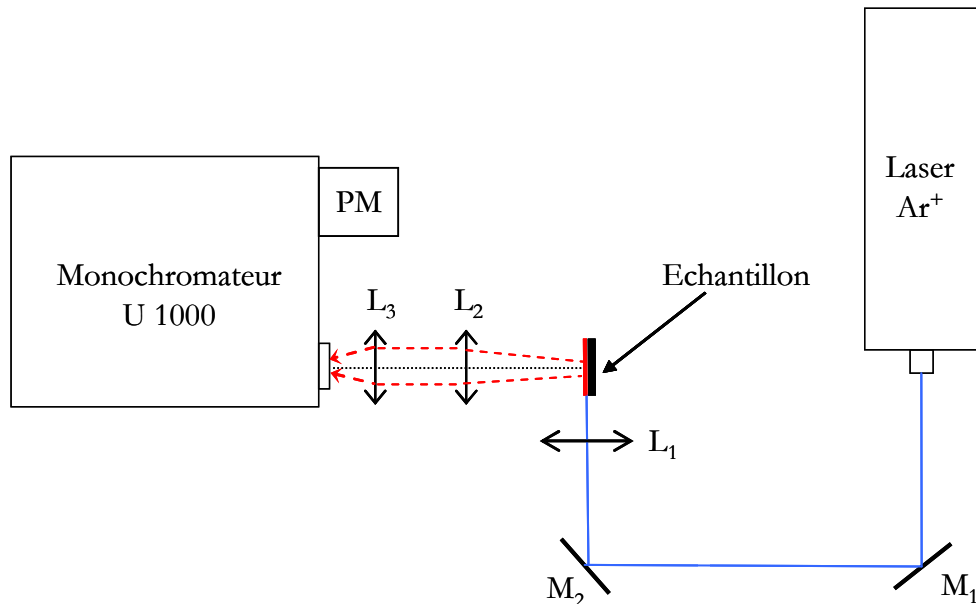
**Figure I-13 :** Diagramme représentant les différentes transitions possibles entre l'état fondamental ( $S_0$ ) et quelques états excités singulets ( $S_1$ ) et triplets ( $T_1$ ).

Les ions de terre rare, tel que l' $\text{Eu}^{3+}$ , peuvent être utilisés comme ions sondes pour caractériser la nature de leur matrice hôte grâce à la relative simplicité de leur spectre d'émission (dans le visible pour l' $\text{Eu}^{3+}$ ). Effectivement, certains de ces niveaux dépendent fortement de la symétrie locale, c'est-à-dire de l'environnement du site occupé par l'ion au sein de la matrice hôte. On peut ainsi observer des changements d'intensité relative entre les émissions dues aux transitions. Ce phénomène va alors correspondre à des changements de peuplement des niveaux excités directement liés à la force du champ cristallin autour de l'ion de terre rare, provoquant ainsi des perturbations dans les transitions électroniques.

Dans le cas des nanocristaux, la distribution en énergie des photons émis par un ensemble de nanoparticules peut être étudiée. Celle-ci résulte de la recombinaison de la paire électron-trou *via* des niveaux éventuels de défauts. Dans le cas d'un co-dopage des nanoparticules semi-

conductrices avec les ions de terre rare, l'évolution des intensités relatives des bandes d'émission de chacune des espèces peut nous permettre d'observer un transfert d'énergie des nanoparticules vers les ions de terre rare.

Le signal diffusé est collecté à 90°. La Figure I-14 présente le dispositif utilisé : les échantillons sont excités par un laser à argon ionisé (Cohérent ;  $351 \leq \lambda_{\text{ex}} \leq 514,5 \text{ nm}$ ) ; la lentille cylindrique ( $L_1$ ) permet de focaliser ce faisceau sous forme d'un trait sur le film. La luminescence est alors collectée par le spectromètre composé d'un monochromateur U1000 (Jobin-Yvon) et d'un photomultiplicateur (Thorn EMI 9863B, refroidi par effet Peltier). Tout le montage étant fixé sur la table optique, on peut changer l'échantillon entre deux mesures. Moyennant quelques précautions concernant les conditions d'acquisition, la forme et la position de l'échantillon, ce système permet donc de réaliser des mesures quantitatives et comparatives entre deux matériaux.



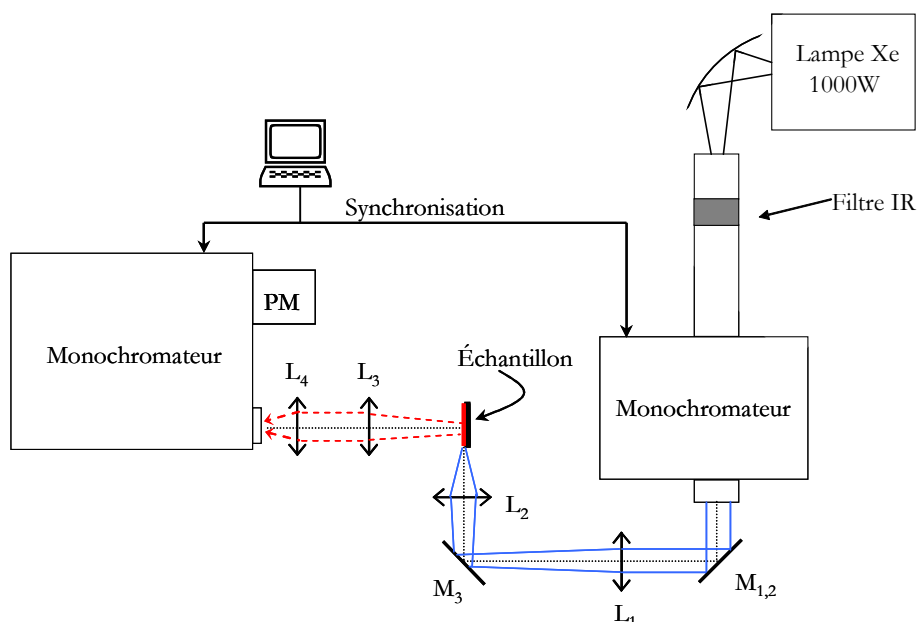
**Figure I-14** : Dispositif expérimental de spectroscopie d'émission (photoluminescence) à température ambiante:  $M_1$  et  $M_2$  sont des miroirs,  $L_1$ ,  $L_2$  et  $L_3$  sont des lentilles convergentes et PM est un photomultiplicateur.

### I.3.1.2.2 Excitation

Dans le cas d'échantillons très diffusants ou trop épais pour les mesures d'absorption, il peut également être intéressant d'avoir recours à une spectroscopie d'excitation. Dans le cas de l'étude de nanoparticules par exemple, cette technique permet d'avoir accès à un « pseudo » spectre d'absorption et donc à la bande interdite, la taille des nanoparticules formées... Par ailleurs, ce

système nous permettra aussi de caractériser les niveaux d'énergie de l'ion de terre rare utilisé dans notre étude et de mettre en évidence le transfert d'énergie entre les nanoparticules semi-conductrices et les ions de terre rare.

Le dispositif consiste à fixer la longueur d'onde d'analyse du spectromètre U1000 (Jobin-Yvon) à une valeur spécifique (raie d'émission en photoluminescence), puis à faire varier la longueur d'onde d'excitation (280 à 450 nm). Pour ce faire, la lumière excitatrice provient d'une lampe Xenon couplée à un monochromateur (Conerstone-Oriel), comme cela est représenté sur la Figure I-15. L'ensemble est motorisé et synchronisé par le logiciel LabWindows. Le résultat permet alors d'identifier les longueurs d'onde les plus adaptées à l'excitation du matériau.



**Figure I-15** : Dispositif expérimental de spectroscopie d'excitation à température ambiante;  $M_{1,2}$  un montage de miroir sur pivot pour amener le faisceau de la lampe dans un plan parallèle,  $M_3$  est un autre miroir,  $L_1 - L_2 - L_3$  et  $L_4$  sont des lentilles convergentes et PM est un photomultiplicateur.

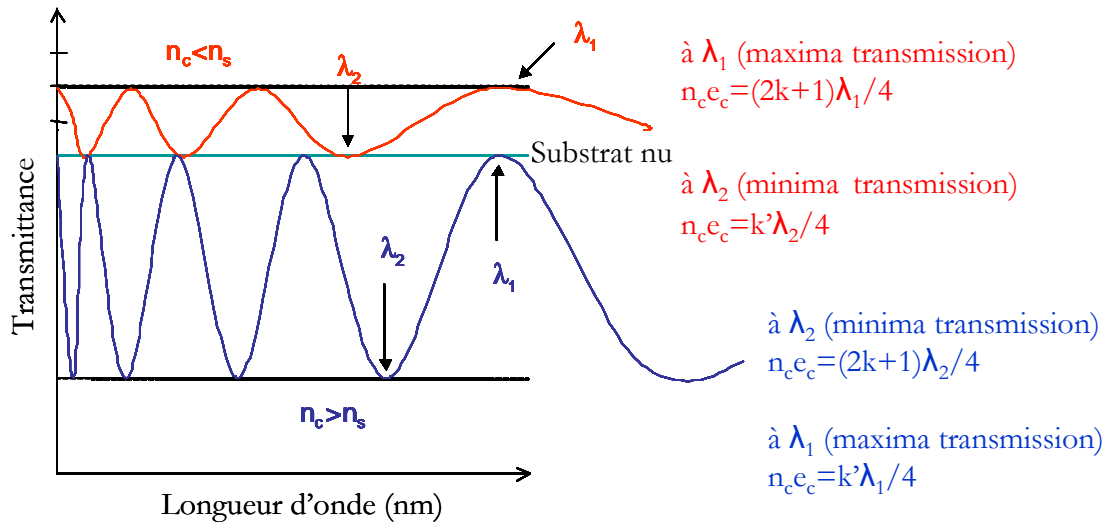
### I.3.2.3 Caractérisation opto-géométrique des couches minces

Les paramètres opto-géométriques, à savoir l'indice de réfraction et l'épaisseur des couches minces, sont déterminés par la spectroscopie de transmission UV-visible. Les spectres de

transmission ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Perkin-Elmer Lambda 19 à double faisceau dont les domaines de fonctionnement s'étendent du proche ultraviolet à l'infrarouge.

La première étape consiste en la réalisation d'un spectre de transmission du substrat nu (indice  $n_s$ ) suivi du spectre de transmission du substrat traité (indice  $n_c$ ). Cette méthode ne pourra être utilisée que dans les cas où les matériaux n'absorbent pas (c'est-à-dire quand  $\epsilon$  - coefficient d'extinction  $\ll n$ ).

Pour chaque échantillon, on détermine des maxima dans le cas où  $n_c < n_s$  ou des minima pour  $n_c > n_s$  de transmission puis la multiplicité  $(2k+1)$  associée aux longueurs d'ondes comme cela est présenté sur la Figure I-16.



**Figure I-16 :** Caractérisation de systèmes multicouches (2 faces traitées). Description des paramètres.

Dans le cas où  $n_c < n_s$ ,  $\lambda_i$ ,  $\lambda_f$ , sont deux maxima de transmission (quarts d'onde), par contre dans le cas  $n_c > n_s$ ,  $\lambda_i$ ,  $\lambda_f$ , sont deux minima de transmission et  $k_i$ ,  $k_f$  leur coefficient associé alors

$$\frac{\lambda_f}{\lambda_i} = \frac{(2k_i + 1)}{(2k_f + 1)} \quad (I.9)$$

Pour des couches très minces ( $< 0,5 \mu\text{m}$ ), on observe généralement uniquement les premiers ordres. Pour des mesures correctes, il faut donc au moins deux maxima (ou minima) de transmission et être dans une zone où le substrat n'absorbe pas. Appelons la longueur d'onde  $\lambda_1$  et  $k_1$  l'ordre. Ensuite il faut mesurer la transmission du substrat nu à  $\lambda_f$  [ $T_s(\lambda_1)$ ] et la transmission

du substrat avec le film à  $\lambda_1$  [ $T_m(\lambda_1)$ ], ce qui va vous permettre de déterminer le facteur  $R_s$  pour le substrat puis l'indice  $n_s$  du substrat à  $\lambda_1$ .

$$R_s(I_1) = \frac{1 - T_s(\lambda_1)}{1 + T_s(\lambda_1)} \approx \frac{1 - T_s(\lambda_1)}{2} \quad (I.10)$$

Donc

$$n_s(\lambda_1) = \frac{1 + \sqrt{R_s(\lambda_1)}}{1 - \sqrt{R_s(\lambda_1)}} \quad (I.11)$$

On détermine ainsi l'indice  $n_c$  de la couche à  $\lambda_1$  dans le cas où le substrat est traité sur ses deux faces.

$$R_c(\lambda_1) = \frac{1 - T_m(\lambda_1)}{1 + T_m(\lambda_1)} \approx \frac{1 - T_m(\lambda_1)}{2} \quad (I.12)$$

On a alors dans le cas où :  $n_c \geq \sqrt{n_s}$  :  $n^2(\lambda_1) = n_s \times \frac{1 + \sqrt{R_c(\lambda_1)}}{1 - \sqrt{R_c(\lambda_1)}}$

Et dans le cas où :  $n_c \leq \sqrt{n_s}$  :  $n^2(\lambda_1) = n_s \times \frac{1 - \sqrt{R_c(\lambda_1)}}{1 + \sqrt{R_c(\lambda_1)}}$

Enfin on peut déterminer l'épaisseur  $e_c$  de la couche à  $\lambda_1$  :

$$e_c = \frac{(2k_1 + 1)\lambda_1}{4n_c} \quad (I.13)$$

Ce résultat n'est valable que si les deux couches déposées ont la même épaisseur.

### I.3.3 Analyses par calorimétrie différentielle (DSC)

Un analyseur Calorimétrique Différentiel à balayage permet de suivre les propriétés d'un matériau en fonction de la température et de détecter des éventuels changements d'état. Son principe consiste à déterminer la différence de chaleur requise pour accroître la température de l'échantillon. Cette grandeur est calculée à partir de la différence de température mesurée entre l'échantillon et une référence, lors de la chauffe. La méthode révèle des phénomènes ne s'accompagnant pas forcément d'une perte de masse et permet de préciser s'il s'agit de processus exo ou endothermiques.

Les mesures ont été effectuées sur un analyseur à flux de chaleur DSC 131 (SETARAM) sous air, avec une vitesse de chauffe de  $5^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ .

### **I.3.4 Mesure de l'état de surface par Microscopie à Force Atomique (AFM)**

Dans le cadre du projet POMESCO, les études menées par AFM sur les microstructures synthétisées par irradiation laser, ont été effectuées par Guy Vitrant à l'Institut de Microélectronique, Electromagnétisme et Photonique (IMEP). Le fonctionnement de l'imagerie AFM est basé sur le fait qu'il existe, à des distances de l'ordre de quelques angströms, des forces qui s'exercent entre les atomes de la pointe sonde associée à un levier (de constante de raideur fixe) et ceux de la surface d'un échantillon (capillaires, électrostatiques, Van der Waals, frictions...). Par balayage de la pointe grâce à un système de transducteurs piézoélectriques, des images morphologiques tridimensionnelles sont obtenues à très haute résolution latérale et verticale, ainsi que le paramètre de rugosité apparente et la morphologie des films synthétisés. Selon la nature des forces mises en jeu, différentes propriétés de la surface du matériau telles que l'adhésion, la dureté,... peuvent être étudiées.

## I.4 Bibliographie

1. C.J. Brinker, et G.W. Scherer, *Sol-gel Science: The physics and Chemistry of sol-gel processing*. Academic press ed. 1990, San Diego.
2. R.K. Iler, *The Chemistry of silica*. Wiley ed. 1979, New York.
3. C.J. Brinker, A.J. Hurd, G.C. Frye, P.R. Scunk, et C.S. Ashley, *Sol-gel thin film formation*. The Centennial memorial Issue of the Ceramic Society of Japan, 1991. **99**(10): p. 862-877.
4. L.M. T. Gacoin, J. P. Boilot, *Sol-gel transition in CdS colloids*. Journal of Materials Chemistry, 1997. **7**(6): p. 859-860.
5. J. Zarzycki, *Les verres et l'état vitreux*, ed. Masson. 1982, Paris, New York.
6. A.J.H. C. J. Brinker, G. C. Frye, P. R. Ashley, *Sol-Gel Thin Film Formation*. The Ceramic Society of Japan, 1991. **99**(10): p. 862-877.
7. V. Sholin, A.J. Breeze, I.E. Anderson, Y. Sahoo, D. Reddy, *et al.*, *All-inorganic CdSe/PbSe nanoparticle solar cells*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2008. **92**(12): p. 1706-1711.
8. S. Liu, et L.L. Hench, *Chemical processing of advanced materials*, ed. J.W.a. Sons, New York. 953.
9. M. Kato, K. Sakai-Kato, et T. Toyo'oka, *Silica sol-gel monolithic materials and their use in a variety of applications*. Journal of separation science, 2005. **28**: p. 1893-1908.
10. C. Urlacher, C. Marco de Lucas, E. Bernstein, B. Jacquier, et J. Mugnier, *Study of erbium doped ZrO<sub>2</sub> waveguides elaborated by a sol-gel process*. Optical Materials, 1999. **12**(1): p. 19-25.
11. C. Duverger, M. Montagna, R. Rolli, S. Ronchin, L. Zampedri, *et al.*, *Erbium-activated silica xerogels: spectroscopic and optical properties*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2001. **280**(1-3): p. 261-268.
12. H. Bi, W. Cai, et L. Zhang, *Reversible emission enhancement for Ce<sup>3+</sup>-doped silica nanoparticles dispersed within pores of mesoporous silica*. Materials Research Bulletin, 2000. **35**(9): p. 1495-1501.

13. J.M. E. Vanagas, M. Mazilu, P. Riblet, B. Hönerlage, S. Juodkakis, F. Paille, J.C. Plenet, J. G. Dumas, M. Petrauskas and J. Vaitkus, *Dynamics of optical nonlinearities induced by strong light illumination in CdS nanocrystallites*. Journal of Applied Physics, 1997. **81**(8): p. 3586-3591.
14. A. García-Murillo, C. Le Luyer, C. Dujardin, C. Pedrini, et J. Mugnier, *Elaboration and characterization of Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> waveguiding thin films prepared by the sol-gel process*. Optical Materials, 2001. **16**(1-2): p. 39-46.
15. Q. Guodong, et W. Minquan, *Preparation and fluorescence properties of nanocomposites of amorphous silica glasses doped with lanthanide(III) benzoates*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1997. **58**(3): p. 375-378.
16. V.C. Costa, M.J. Lochhead, et K.L. Bray, *Fluorescence Line-Narrowing Study of Eu<sup>3+</sup>-Doped Sol-Gel Silica: Effect of Modifying Cations on the Clustering of Eu<sup>3+</sup>*. Chem. Mater., 1996. **8**(3): p. 783-790.
17. M.J. Lochhead, et K.L. Bray, *Rare-Earth Clustering and Aluminum Codoping in Sol-Gel Silica: Investigation Using Europium(III) Fluorescence Spectroscopy*. Chemistry of Materials, 1995. **7**(3): p. 572-577.
18. E. Berrier, *Elaboration par voie sol-gel et étude structurale de verres de silice destinés à la fabrication de fibres microstructurées*. 2005, Thèse de l'Université des Sciences et Technologies de Lille: Villeneuve d'Ascq.
19. C. Kinowski, S. Turrell, M. Bouazaoui, B. Capoen, J.M. Nedelec, et al., *Raman Spectroscopic Investigations of the Effects of Ag<sup>+</sup> and Ce<sup>3+</sup> Doping on the Densification of Nanoporous Silica Xerogels*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2004. **32**(1): p. 345-348.
20. C. Kinowski, B. Capoen, L.L. Hench, J.M. Nedelec, R. Bechara, et al., *Structural and textural study of the effects of metal ions on the densification kinetics of nanoporous silica xerogels*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2004. **345-346**: p. 570-574.
21. A. Othmani, C. Bovier, J.C. Plenet, J. Dumas, B. Champagnon, et al., *CdS semiconductor doped silica xerogels*. Materials Science and Engineering: A, 1993. **168**(2): p. 263-266.
22. G. Counio, S. Esnouf, T. Gacoin, et J.P. Boilot, *CdS:Mn Nanocrystals in Transparent Xerogel Matrices: Synthesis and Luminescence Properties*. Journal of Physical Chemistry, 1996. **100**(51): p. 20021-20026.



23. M. Nogami, K. Nagasaka, et K. Kotani, *Microcrystalline PbS doped silica glasses prepared by the sol-gel process*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1990. **126**(1-2): p. 87-92.
24. N.N. Parvathy, G.M. Pajonk, et A.V. Rao, *Processing and characterization of PbS nanocrystallites in TMOS silica xerogels*. Materials Research Bulletin, 1997. **32**(4): p. 397-408.
25. M. Nogami, et Y.A.A. Kato, *Formation of Small-Sized  $CdS_xSe_{1-x}$  Crystals in Sol-Gel-Derived  $SiO_2$  Glasses*. Journal of the American Ceramic Society, 1995. **78**(4): p. 1066-1070.
26. I. Mikulskas, E. Bernstein, J.C. Plenet, C. Bovier, R. Tomasiunas, *et al.*, *Properties of CdS nanocrystallites embedded in to thin  $ZrO_2$  waveguides*. Materials Science and Engineering B, 2000. **69-70**: p. 418-423.
27. B. Capoen, T. Gacoin, J.M. Nédélec, S. Turrell, et M. Bouazaoui, *Spectroscopic investigation of CdS nanoparticles in sol-gel derived polymeric thin films and bulk silica matrices*. Journal of Materials Science, 2001. **36**: p. 2565-2570.
28. N.N. Parvathy, G.M. Pajonk, et A.V. Rao, *Synthesis of various size CdS nanocrystals in porous silica matrix and their spectral and physical properties*. Nanostructured Materials, 1997. **8**(7): p. 929-943.
29. F.J. Guaita, E. Cordoncillo, H. Beltrán, P. Escribano, et J.M. Gonzalez Calbet, *Study of the effect of formamide and N,N-dimethylformamide on the synthesis of CdS nanoparticles in a  $SiO_2$  matrix by sol-gel method*. Solid State Sciences, 1999. **1**(6): p. 351-364.
30. A. Venkateswara Rao, G.M. Pajonk, et N.N. Parvathy, *Preparation and characterization of nanocrystalline CdS doped monolithic and transparent TEOS silica xerogels using sol-gel method*. Materials Chemistry and Physics, 1997. **48**(3): p. 234-239.
31. M. Zelner, H. Minti, R. Reisfeld, H. Cohen, et R. Tenne, *Preparation and Characterization of CdS Films Synthesized in Situ in Zirconia Sol-Gel Matrix*. Chemistry of Materials, 1997. **9**(11): p. 2541-2543.
32. T. Hayakawa, S. Tamil Selvan, et M. Nogami, *Influence of adsorbed CdS nanoparticles on  $^5D_0-^7F_j$  emissions in  $Eu^{3+}$ -doped silica gel*. Journal of Luminescence, 2000. **87-89**: p. 532-534.
33. A.M. Klonkowski, et I. Szalkowska, *Functions of  $Eu^{3+}$  ions in materials with CdS nanoparticles and oxide matrices*. Materials Science-Poland, 2005. **23**(1): p. 253-260.

34. I.K. Battisha, *Physical Properties of Nanoparticles silica gel doped with CdS prepared by sol-gel technique*. Fizika A, 2002. **11**(2): p. 61-70.
35. S. Brunauer, L.S. Deming, W.E. Deming, et E. Teller, *On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases*. Journal of the American Chemical Society, 1940. **62**(7): p. 1723-1732.
36. J.H. de Boer, et B.C. Lippens, *Studies on pore systems in catalysts II. The shapes of pores in aluminum oxide systems*. Journal of Catalysis, 1964. **3**(1): p. 38-43.
37. S. Brunauer, P.H. Emmett, et E. Teller, *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*. Journal of the American Chemical Society, 1938. **60**(2): p. 309-319.
38. J. Rouquerol, D. Avnir, C.W. Fairbridge, D.H. Everett, J.H. Haynes, *et al.*, *Recommendation for the characterization of porous solids*. Pure and Applied Chemistry, 1994. **66**(8): p. 1739-1758.
39. E.P. Barrett, L.G. Joyner, et P.P. Halenda, *The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms*. Journal of the American Chemical Society, 1951. **73**(1): p. 373-380.
40. M. Bahtat, *Caractérisations structurales et propriétés de couches minces de TiO<sub>2</sub> obtenues par le procédé sol-gel*, Thèse de l'Université Claude Bernard.-Lyon 1, Septembre 1992.
41. Y. Levy, C. Imbert, J. Cipriani, S. Racine, et R. Dupeyrat, *Raman scattering of thin films as a waveguide*. Optics Communications, 1974. **11**(1): p. 66-69.
42. J. Cipriani, S. Racine, R. Dupeyrat, H. Hasmonay, M. Dupeyrat, *et al.*, *Raman scattering of Langmuir-Blodgett barium stearate layers using a total reflection method*. Optics Communications, 1974. **11**(1): p. 70-73.
43. P.K. Tien, *Integrated optics and new wave phenomena in optical waveguides*. Reviews of Modern Physics, 1977. **49**(2): p. 361.
44. R. Ulrich et R. Torge, *Measurement of Thin Film Parameters with a Prism Coupler*. Applied Optics, 1973. **12**(12): p. 2901-2908.

## CHAPITRE II

## **Chapitre II: Etude du dopage des xérogels de $\text{SiO}_2$ par des cations**

Un des avantages principaux du procédé sol-gel est la possibilité de doper aisément des solutions élaborées. Le dopage en phase liquide favorise une bonne homogénéité à l'échelle moléculaire entre la matrice hôte et le dopant et permet de conférer aux gels et aux verres obtenus des propriétés particulières. Dans la littérature, les dopants sont souvent choisis pour leurs propriétés luminescentes, d'autres applications sont aussi à considérer comme la fonctionnalisation de matériaux à usage médical, la conception de capteurs ou de catalyseurs.

Même si de nombreux travaux ont été consacrés à la préparation de matériaux sol-gel, moins nombreux sont ceux qui s'intéressent à la compréhension de l'influence de la nature et de la concentration des ions dopants sur la nanostructure du solide final. Les études cinétiques de la transition sol-gel, effectuées lors de travaux antérieurs, ont confirmé l'importance du rôle joué par un cation, même introduit en petite quantité, sur la gélification de la solution [1]. Ses travaux ont porté sur l'étude des mécanismes qui régissent la cinétique de gélification selon la nature du cation introduit. Nous nous sommes intéressés plus particulièrement à l'influence de la concentration des cations  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Eu}^{3+}$  sur les cinétiques de gélification et de densification des matrices de silice.

Une grande partie des cations métalliques ont été étudiés, mais nous avons porté une attention particulière aux ions de  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Cd}^{2+}$  qui sont précurseurs de nanoparticules de  $\text{PbS}$  et  $\text{CdS}$ . Ces ions seuls peuvent être aussi utilisés pour la synthèse de matériaux radiopharmaceutiques et optiques (comme des scintillateurs) [2, 3]. Ils peuvent servir aussi comme agent catalytique pour des réactions enzymatiques et biologiques [4-6]. Le dopage d'une matrice par des ions de terre rare optiquement actifs peut avoir deux objectifs. Tout d'abord un intérêt principalement applicatif, par exemple, leurs propriétés émettrices sont très utilisées dans le domaine de la photonique et de l'optoélectronique pour la réalisation de composants tels que des lasers [7] ou des amplificateurs [8]. Puis, comme dans le cas de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$ , les ions de terres rares présentent également un intérêt fondamental en tant que sonde de la matrice. L'ion n'est alors pas utilisé pour son activité optique mais sa luminescence permet d'obtenir des renseignements sur la structure du système dans lequel il est inséré [9]. Les transitions électroniques possibles de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  couvrent un large domaine spectral, du proche ultraviolet à l'infrarouge. Il en résulte une

luminescence située du visible au proche infrarouge, à l'origine de diverses applications telles que les techniques d'affichage et d'éclairage.

Dans un premier temps, nous allons brièvement décrire la synthèse des échantillons de silice par procédé sol-gel. L'étude des processus relatifs aux deux transitions intervenant dans la synthèse des verres de silice (la transition sol-gel et la transition gel-verre) a été menée selon une approche cinétique. On examinera l'influence du dopage sur la matrice hôte par les ions Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> et Eu<sup>3+</sup> au cours de ces deux transitions. Nous présenterons donc les résultats que nous avons obtenus par des mesures de densité, par spectroscopie Raman et par absorption-désorption d'azote lors de l'étude cinétique de densification. Dans le cas d'échantillons dopés avec l'ion Eu<sup>3+</sup>, ces études seront complétées par la spectroscopie de luminescence.

## **II.1 Elaboration des gels de silice**

Le savoir-faire de l'équipe dans le domaine des matériaux à base de silice par procédé sol-gel a abouti en 2005, avec les travaux de thèse d'Elise Berrier, à la réalisation de préforme de fibre optique par l'étude de verres de forme cylindriques de longueur 5 cm et de diamètre 5 mm [1]. Nous allons, dans cette partie, rappeler les étapes de la synthèse nous permettant d'obtenir en un mois, de manière reproductible, des xérogels de porosité contrôlée et de bonne qualité optique.

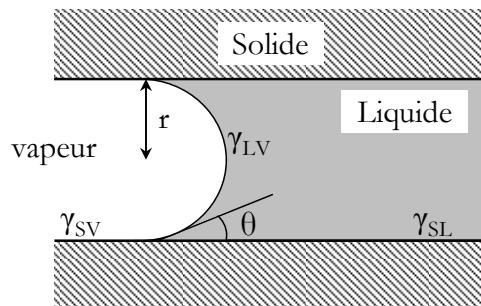
### **II.1.1 Synthèse du sol**

Tous les composés chimiques ont été utilisés sans étape préalable de purification. Les gels et verres de silice ont été obtenus par procédé sol-gel reposant sur les réactions d'hydrolyse et de condensation du tétraméthoxysilane (TMOS, Aldrich ~99,99%). La synthèse est effectuée à température constante de 30°C et sous pression atmosphérique. Le TMOS est d'abord dilué dans le méthanol, ce solvant aide à augmenter la solubilité de l'alkoxyde dans l'eau. De l'eau distillée est ensuite ajoutée au mélange. Les réactions d'hydrolyse-condensation sont alors déclenchées. On ajoute le N, N-diméthylformamide (DMF), et enfin 500 ppm d'hydroxyde d'ammonium à 0,1 mol.L<sup>-1</sup> qui est utilisé comme catalyseur. La catalyse basique a été choisie car elle permet l'obtention de temps de gélification nettement inférieurs à la catalyse acide (de l'ordre de quelques heures contre plusieurs jours si la catalyse est acide). Les cations dopants sont ensuite ajoutés au sol avec un rapport molaire (cations/TMOS) allant de 0,005% à 2%. Une solution aqueuse de nitrates de cadmium, de plomb ou d'euporium, dont la pureté est au moins égale à 99% est

ajoutée au sol. Comme le volume de cette solution aqueuse augmente pour les hautes concentrations en dopant, la quantité d'eau est réajustée dans le sol initial pour maintenir le rapport d'hydrolyse constant.

## Vieillessement et séchage

Le sol est ensuite transféré dans des tubes de polypropylène fermés hermétiquement. Après la formation du gel, ce dernier vieillit sous différents processus, principalement la polymérisation et la synérèse. La polymérisation n'est autre que la poursuite des réactions de condensation qui conduisent à l'augmentation de la connectivité du réseau. La synérèse est la contraction du réseau qui résulte en l'expulsion du liquide contenu dans les pores du gel (eau, solvant). Il s'agit ensuite de prendre des précautions pour sécher ce gel humide de manière à éviter des pressions trop importantes à l'intérieur des pores qui engendreraient des fissures. Il s'agit aussi d'éliminer les radicaux organiques liés au silicium qui n'auraient pas réagi lors des réactions d'hydrolyse et de condensation, ce qui pourrait entraîner des difficultés à obtenir des gels secs (xérogels) transparents. Les gels sont donc séchés très lentement en les plaçant dans une étuve réglée à  $50^\circ\text{C}$  jusqu'à ce que ceux-ci atteignent un stade où ils deviennent opaques. Ce stade qui est bien décrit par C. J. Brinker et G. W. Scherer [10, 11], correspond à l'interface liquide-vapeur qui se déplace vers la profondeur des pores provoquant ainsi une diffusion de la lumière. Lorsque tout le liquide est évacué, le matériau redevient transparent.



**Figure II-1** : Section de pore cylindrique de rayon  $r$  dans un gel.

Le séchage est gouverné par la pression capillaire induite par l'interface liquide/vapeur à l'intérieur des pores caractérisée par  $\theta$  l'angle de mouillage (voir Figure II-1).

Dans le cas des xérogels mésoporeux, les pores étant de taille nanométrique, la pression est très élevée.

Les solvants sont éliminés par diffusion à travers les pores du gel. Cette étape de séchage est critique. Les contraintes développées pendant le séchage conduisent souvent à des fractures au sein du gel. Plusieurs solutions ont donc été proposées pour empêcher l'apparition de fissures :

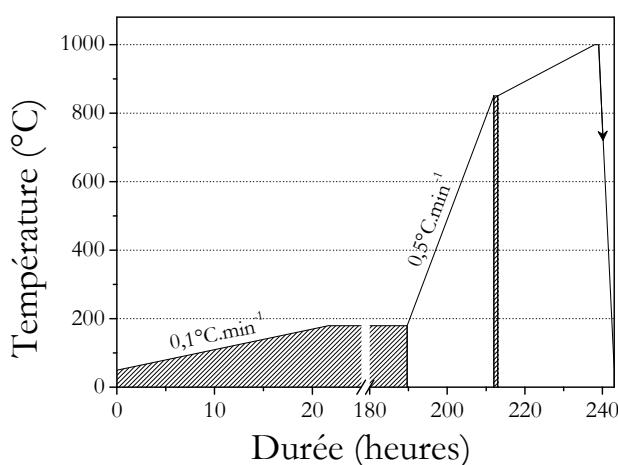
- La vitesse de séchage doit être inversement proportionnelle à l'épaisseur de l'échantillon pour minimiser les contraintes internes du changement de volume.
- La pression hydrostatique sur les parois de pores est grande si le diamètre des pores est petit, conséquence de la loi de Laplace citée ci-dessus. La taille et la distribution des pores doivent donc être contrôlées pour obtenir un gel monolithique. On peut modifier la porosité en changeant le rapport d'hydrolyse eau/alkoxyde, le solvant ou le catalyseur. Dans un gel obtenu en milieu basique, le diamètre des pores est généralement plus grand que dans un gel acide.
- Un séchage en milieu supercritique ou très lent peut permettre la diminution des effets de l'interface liquide-vapeur. Il est aussi possible de diminuer ces effets en utilisant un solvant ayant une tension superficielle plus faible ou en ajoutant des composés permettant de contrôler le séchage (DCCA : Drying Control Chemical Agent) tel que le formamide et le glycérol.

Dans le cadre de nos travaux, nous avons choisi d'étudier la synthèse de monolithes en milieu basique et en présence d'un DCCA, en l'occurrence le N, N diméthylformamide (DMF). Nous avons également limité les contraintes de séchage en réalisant un séchage très lent (plusieurs semaines). Le gel sec résultant est alors réduit de 2/3 de son volume initial.

## **Densification des gels par traitement thermique**

Trois difficultés peuvent être rencontrées lors de la densification d'un gel sec. La fissuration du gel qui provient de l'expansion de la vapeur d'eau (ou du solvant) dans les pores du gel pendant le chauffage. La carbonisation du gel dû à un chauffage trop rapide entraînant un dépôt de carbone à l'intérieur de la porosité. Les produits de la combustion de l'alcool et de l'oxydation ménagée des radicaux organiques résiduels (CO<sub>2</sub> et CO), interagissent en effet sous certaines conditions pour donner un dépôt de carbone [12, 13]. Le dernier phénomène pouvant survenir est le « moussage » du gel causé par la densification de la surface qui se fait avant celle du cœur du gel. Ceci résulte en la fermeture prématurée des pores ouverts et par conséquent en l'emprisonnement des gaz à l'intérieur du gel.

Pour éviter ces problèmes, les échantillons ont été d'abord traités thermiquement dans un four tubulaire à  $180^\circ\text{C}$  avec une rampe de température de  $0,1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  sous vide primaire (0,1 Torr), pour permettre à l'eau et aux solvants résiduels de s'évaporer correctement. Les xérogels ont été ensuite traités à  $850^\circ\text{C}$  sous conditions atmosphériques pendant une heure. Ce traitement sert à éliminer les produits organiques résiduels et la majeure partie des Si-OH, pour stabiliser les xérogels. La vitesse de chauffage est faible pour éviter toute formation de microfissures. Différentes températures de traitement thermique allant de  $900$  à  $1000^\circ\text{C}$  ont été testées pour les échantillons non dopés et dopés. La Figure II-2 présente la rampe de température utilisée lors de nos traitements thermiques.



**Figure II-2** : Rampe de température utilisée pour les traitements de densification.

### Influence des paramètres physico-chimiques sur les propriétés des matériaux

De nombreux paramètres influencent le déroulement des réactions d'hydrolyse et de condensation. Le choix du catalyseur est très important. En effet, la réaction d'hydrolyse est favorisée en milieu acide, ce qui conduit à des particules denses. La structure des gels est alors plus compacte et par la suite, les solides obtenus sont microporeux. Par contre, en milieu basique, la polycondensation est plus rapide et par conséquent la gélification plus courte. La condensation consiste alors en la formation d'espèces constituées de longues chaînes, ce qui donne des gels moins compacts, entraînant l'obtention de solides d'une porosité plus grande.

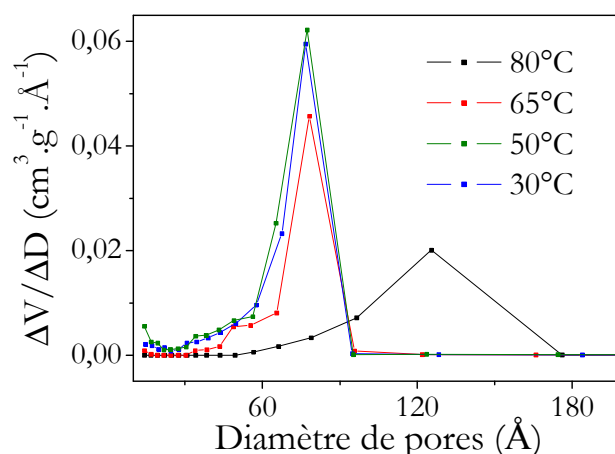
La nature du précurseur a aussi une influence importante dans la synthèse des gels. Plus le radical organique R de l'alkoxyde  $\text{M}(\text{OR})_n$  est long, plus la réaction d'hydrolyse est difficile. Cela va influencer sur les cinétiques relatives de l'hydrolyse et de la condensation.



Le taux d'hydrolyse a une influence sur la formation du réseau. Cependant, il apparaît assez complexe de le contrôler car l'eau ajoutée n'est en général pas totalement consommée. De plus, les molécules d'eau libérées lors de la condensation ou formées par estérification, sont aussi à prendre en compte. Différents tests ont été réalisés avec différents taux d'hydrolyse entre 2 et 10. Les gels transparents présentant la meilleure tenue mécanique est obtenu pour un taux de 10.

L'objectif de l'équipe est de réaliser, par une technique relativement simple, une grande diversité de fibres à base de silice dopées. Un des moyens envisagés pour enrichir une silice est l'immersion d'un barreau poreux dans une solution dopante avant sa complète densification. Cette méthode sera utilisée dans le Chapitre III lors du dopage des gels par des nanoparticules. Il est donc souhaitable d'avoir une idée précise de la texture des matériaux poreux et de la possibilité de faire varier le diamètre moyen des pores. Par ailleurs, pour autoriser la diffusion de l'espèce dopante dans la matrice, il est impératif que les pores soient interconnectés.

La température de vieillissement est un facteur important car elle influe sur la distribution de taille des pores du gel de silice. La distribution de la taille des pores des matériaux non dopés et gélifiés à différentes températures a été obtenue à partir des isothermes d'adsorption-désorption d'azote. La Figure II-3 présente ces résultats calculés automatiquement par le logiciel associé à l'appareil de mesure, à partir du modèle de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) qui détermine la dérivée du volume désorbé en fonction du diamètre des pores [14].



**Figure II-3 :** Distribution de la taille des pores pour des xérogels obtenus après différentes températures de gélification de 30 à 80°C.

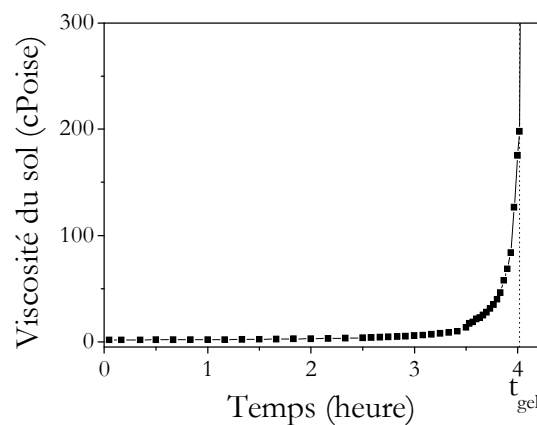
Les gels obtenus après gélification à  $80^\circ\text{C}$  possèdent une très large distribution de taille de pores autour d'une valeur moyenne de  $125 \text{ \AA}$ . Par contre pour les gels synthétisés entre  $30$  et  $65^\circ\text{C}$ , la distribution de taille des pores est plus étroite avec une taille moyenne comprise entre  $65$  et  $80 \text{ \AA}$  respectivement. Nous avons privilégié un procédé de synthèse où la transition sol-gel se fait à  $30^\circ\text{C}$  car l'obtention d'échantillons de bonne tenue mécanique est alors reproductible.

## II.2 Etude des mécanismes de la transition sol-gel

### II.2.1 Système non dopé

#### II.2.1.1 Aspect macroscopique

Au cours des réactions d'hydrolyse et de condensation, des amas polymériques se forment de proche en proche en un réseau tridimensionnel de chaînes polysiloxanes et croissent avec le temps. Ce phénomène est accompagné d'une lente augmentation de la viscosité. Quand les amas forment un agglomérat unique occupant tout le milieu réactionnel, la viscosité diverge rapidement à l'approche du point de gel. Ce comportement est représenté sur la Figure II-4 pour un sol dont les réactions d'hydrolyse-condensation sont catalysées par  $500 \text{ ppm}$  d'ammoniaque par rapport au TMOS. Le temps de gélification pour ce gel « basique » non-dopé est donc de  $4 \text{ h}$ .



**Figure II-4 :** Evolution de la viscosité du sol de  $\text{SiO}_2$  en catalyse basique en fonction du temps.

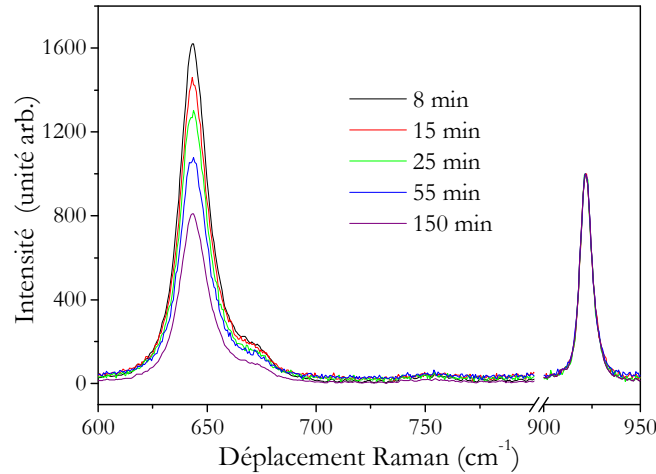
Le temps de gélification peut être aussi déterminé par des observations visuelles faites lorsque les tubes contenant le sol synthétisé sont retournés vers le bas. Le temps pour lequel le ménisque du gel contenu dans le tube ne se déforme plus, est défini comme le point de gélification. Ågren *et al.* [15] ont déjà montré que, non seulement il n'y a pas de différence significative entre le temps de

gélification déterminé par des études rhéologiques et des méthodes visuelles, mais la technique visuelle est définitivement plus facile à mettre en œuvre. Pour la suite de notre étude, nous utiliserons donc cette méthode pour déterminer le temps de gélification des différents sols dopés.

### II.2.1.2 Aspect microscopique : diffusion Raman d'un sol à base de silice

L'intérêt de l'étude structurale par spectrométrie Raman est d'observer l'évolution des différentes espèces qui entrent en jeu au cours de la gélification. Le suivi spectroscopique de la transition sol-gel non catalysée pour un sol de silice a été présenté par Winter *et al.* [16]. Les auteurs montrent que la zone  $600\text{--}700\text{ cm}^{-1}$  est modifiée dans le spectre Raman du sol qui gélifie. L'attribution des bandes Raman a permis d'observer l'évolution des espèces une, deux et trois fois hydrolysées du TMOS, c'est-à-dire  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3(\text{OH})$ ,  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{OH})_2$  et  $\text{SiOCH}_3(\text{OH})_3$  respectivement.

Mais le N, N-diméthylformamide contenu dans le sol présente de nombreuses bandes de vibrations dont les fréquences sont très proches de celles du TMOS. Par conséquent, il ne sera pas ajouté pour les analyses Raman. Par contre, afin de procéder à une étude semi-quantitative, il est remplacé par l'acétonitrile. Celui-ci est utilisé en tant qu'étalon interne, ce qui rend alors possible la normalisation des spectres obtenus grâce à la bande du mode d'élongation de la liaison C-N à  $920\text{ cm}^{-1}$  de l'acétonitrile. Cet échange influence d'une manière négligeable les réactions de gélification [1]. La Figure II-7 montre l'évolution des spectres Raman d'un sol « basique » de TMOS non dopé dans la région  $600\text{--}950\text{ cm}^{-1}$  à différents temps après la fin de la préparation du sol. Les spectres ont été obtenus sous excitation à  $514,5\text{ nm}$  avec une puissance laser ajustée à  $400\text{ mW}$ . On peut noter qu'avec l'avancement des réactions, il y a une diminution de l'intensité relative des bandes situées à  $645$  et  $675\text{ cm}^{-1}$ .



**Figure II-5 :** Evolution du spectre Raman d'un sol non dopé au cours de sa gélification (le temps de gélification est de 240 minutes).

Selon les attributions faites dans les études spectroscopiques précédentes sur les sol de silice [16, 17], on peut en effet associer ces bandes de vibration à la déformation de l'angle Si-O-C des différentes espèces hydrolysées du TMOS (Tableau II-1) :

**Tableau II-1 :** Attribution des modes de vibration dans un sol de TMOS.

$\bar{\nu}$ (cm <sup>-1</sup> )	Espèces
645	$\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$
675	$\text{Si}(\text{OCH}_3)_3(\text{OH})$
695	$\text{Si}(\text{OCH}_3)_2(\text{OH})_2$
720	$\text{Si}(\text{OCH}_3)(\text{OH})_3$

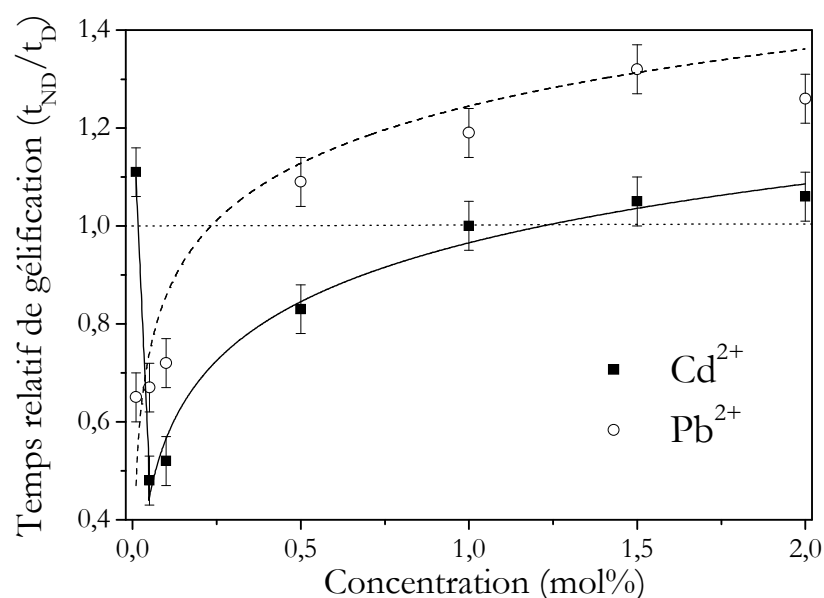
On relève dans le cas du sol non dopé uniquement la formation de la bande de vibration, peu intense, centrée à 670 cm<sup>-1</sup> correspondant à l'espèce  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_3(\text{OH})$ . La bande de vibration centrée à 640 cm<sup>-1</sup> suit une évolution d'intensité décroissante. Celle-ci est rapide dans les premières minutes de gélification puis ralentie. Nous allons expliquer ce phénomène dans le paragraphe suivant.

## II.2.2 Influence du dopage de la concentration en ions dopants sur la cinétique de gélification, cas des cations métalliques : $\text{Pb}^{2+}$ et $\text{Cd}^{2+}$

### II.2.2.1 Aspect macroscopique

On rappelle que le temps de gélification d'un échantillon non dopé est d'environ 4 heures : ce temps servira de référence sur la Figure II-6 où l'on a reporté l'évolution du temps relatif de gélification en fonction de la concentration en ion  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Cd}^{2+}$ . Le temps relatif est défini selon le rapport suivant :

[Temps de gélification de l'échantillon non dopé / Temps de gélification de l'échantillon dopé].

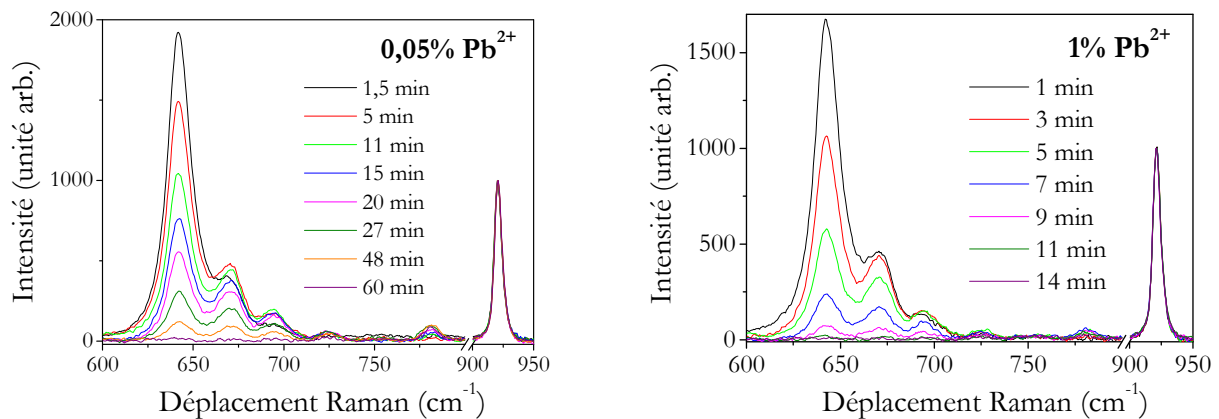


**Figure II-6 :** Temps relatifs de gélification en fonction de la concentration des ions  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Cd}^{2+}$  dans les sols à base de TMOS.

Cette étude confirme l'importance du rôle joué par un cation, même introduit en petite quantité (0,01% molaire/TMOS) sur le temps de gélification du sol.  $\text{Pb}^{2+}$  tend à accélérer la transition du sol vers le gel pour les concentrations supérieures à 0,5%, alors que des faibles concentrations en  $\text{Pb}^{2+}$  (inférieures à 0,5%) provoquent un ralentissement du processus de gélification.  $\text{Cd}^{2+}$  tend à ralentir le processus de gélification sauf pour des concentrations extrêmement faibles (inférieures à 0,01%) et au-dessus de 1%. Ces comportements pourraient être expliqués par l'influence des dopants sur les mécanismes de gélification. Nous avons donc suivi par spectroscopie Raman la transition sol-gel pour ces différents sols.

### II.2.2.2 Aspect microscopique

La Figure II–7 rend compte de l’allure des bandes de vibration dans la même région spectrale qu’au paragraphe II.2.1.2, au cours de la transition sol-gel pour un sol de TMOS dopé avec 0,05 et 1% molaire de  $\text{Pb}^{2+}$ . L’avancement de la réaction est marqué non seulement par une diminution de l’intensité de la bande à  $645\text{ cm}^{-1}$  mais aussi par l’apparition puis la disparition de trois autres bandes plus étroites caractéristiques des espèces hydrolysées successives ( $670$ ,  $693$  et  $724\text{ cm}^{-1}$ , voir Tableau II-1). Leur intensité significative met en évidence une certaine stabilisation de la forme hydroxo du TMOS.

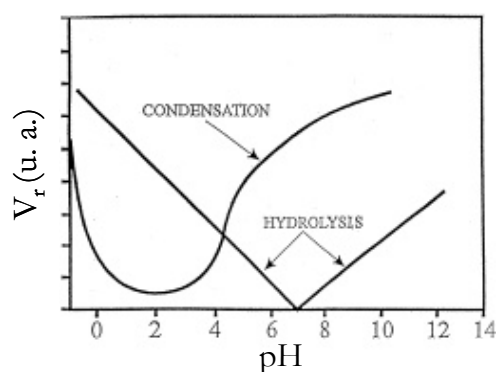


**Figure II–7:** Evolution dans le temps des spectres Raman d’un sol de silice dopé à 0,05% et 1% d’ions  $\text{Pb}^{2+}$ .

La cinétique d’hydrolyse est très rapide : une heure après le temps initial du mélange à 0,05%  $\text{Pb}^{2+}$ , tout le TMOS est consommé. Cependant, ce temps ne correspond pas au temps de gélification. Au contraire, la cinétique de gélification pour un gel dopé 0,05%  $\text{Pb}^{2+}$  est nettement ralentie par rapport au sol non dopé. Plus la concentration en  $\text{Pb}^{2+}$  est importante, plus la consommation du TMOS est rapide car la réaction d’hydrolyse domine l’évolution du sol. Ces observations traduisent la tendance des ions  $\text{Pb}^{2+}$  à favoriser l’hydrolyse du TMOS par rapport à la condensation. Avec le même mécanisme de gélification, dans un cas, à 1% en  $\text{Pb}^{2+}$ , le temps de gélification est plus court que dans le cas du gel non dopé basique et dans l’autre, à 0,05% en  $\text{Pb}^{2+}$ , il est plus long. Cette observation montre que ce n’est pas le mécanisme de gélification qui détermine le temps de gélification.

Nous pouvons observer une signature spectrale supplémentaire à  $785\text{ cm}^{-1}$ , qui peut être attribuée à une déformation des liaisons Si-O-Si dans le dimère de silice [18]. Par ailleurs, l’évolution de ces spectres est comparable à celle observée dans le cas de la gélification en catalyse acide, comme

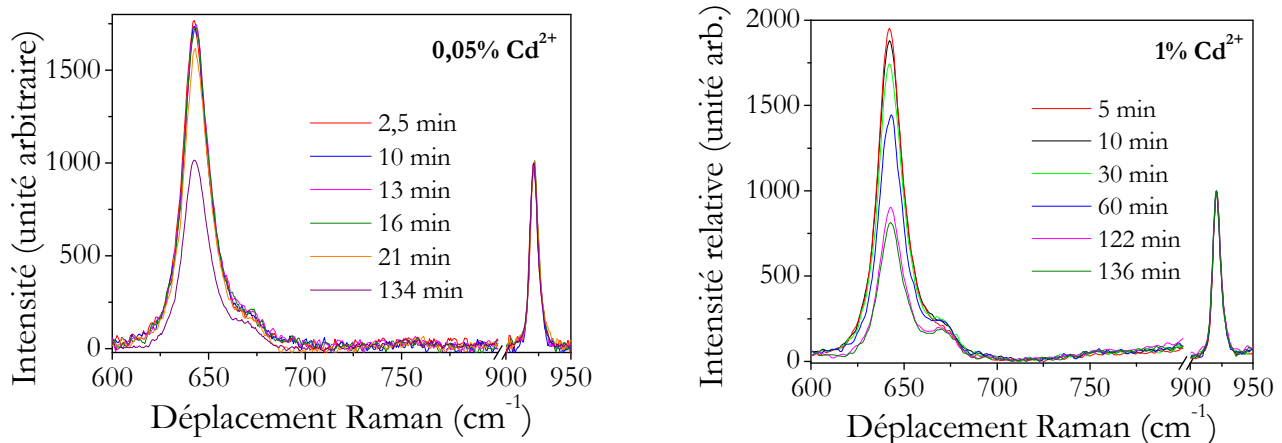
cela a pu être déjà étudié par l'équipe [1]. Dans ce cas, on observe également la présence des bandes de vibration de chaque espèce hydrolysée ainsi que la stabilisation de la forme hydroxo. Il a été montré par des études antérieures que les vitesses de réactions d'hydrolyse et de condensation en présence d'acide ou de base varient notamment avec la concentration en catalyseur et donc avec le pH. La Figure II-8 indique que la réaction d'hydrolyse est rapide en catalyse acide, tandis que la réaction de condensation est plus rapide à pH basique.



**Figure II-8 :** Evolution relative des vitesses de réaction en fonction du pH dans le cas d'alkoxysilanes [19].

Ce comportement explique pourquoi nous pouvons observer la présence des bandes de vibration des formes hydrolysées dans un gel dopé qui possède un comportement similaire au gel « acide ». Nous discuterons ces résultats à la fin de cette partie en termes d'effets inductifs, stériques et de pH.

Dans le cas de la silice dopée avec 0,05% et 1% de  $\text{Cd}^{2+}$ , l'évolution des spectres Raman est similaire à celle dans le cas du sol non dopé. Cela suggère la tendance des ions  $\text{Cd}^{2+}$  à favoriser la condensation du TMOS par rapport à l'hydrolyse. On n'observe que les bandes caractéristiques du TMOS ( $645 \text{ cm}^{-1}$ ) et des espèces une fois hydrolysée en faible concentration ( $670 \text{ cm}^{-1}$ ).



**Figure II-9 :** Evolution dans le temps des spectres Raman d'un sol de silice dopé à 0,05% et 1% d'ions Cd<sup>2+</sup>.

Avec les ions Cd<sup>2+</sup>, l'allure globale des spectres successifs est assez proche de celle que nous avons déjà observée pour le sol basique non dopé. Ces lentes variations impliquent évidemment un ralentissement du processus d'hydrolyse. Zerda *et al.* [18] ont démontré qu'un tel ralentissement est caractéristique des réactions sol-gel dans des conditions basiques. La bande à 670 cm<sup>-1</sup> indique une première hydrolyse.

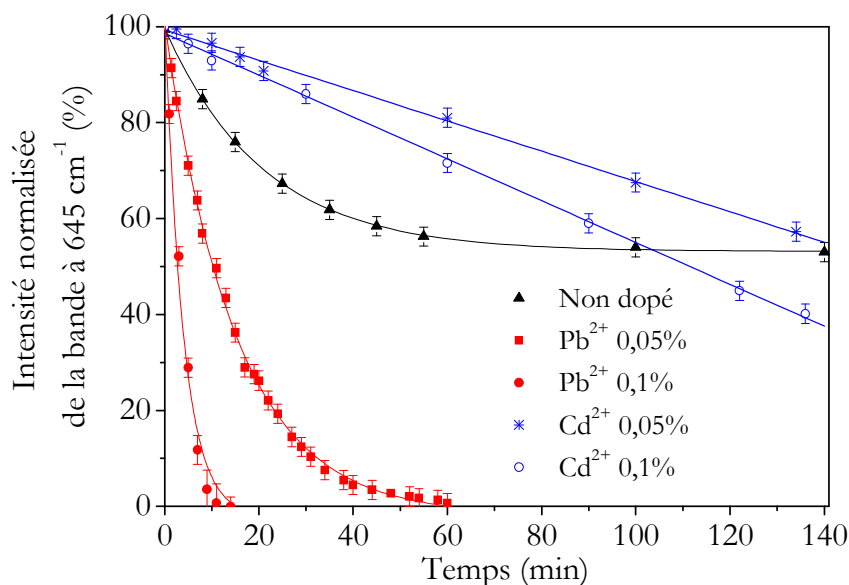
Nous avons cherché à ajuster l'évolution en intensité de la bande de vibration du TMOS pour les deux cas de dopage à 0,05 et 0,1% de Pb<sup>2+</sup> et Cd<sup>2+</sup>. Le résultat de cet ajustement est représenté sur la Figure II-10.

Dans le cas des gels dopés par Pb<sup>2+</sup>, l'évolution de cette intensité est ajustée par une fonction exponentielle décroissante. La fiabilité de la simulation nous permet de caractériser la cinétique de disparition du TMOS : il s'agit d'une cinétique d'ordre 1 régie par l'équation :

$$-d[\text{TMOS}]/dt = k_1[\text{TMOS}] \quad (\text{II.1})$$

Cette équation différentielle du premier ordre est associée à une réaction d'hydrolyse que l'on peut considérer comme irréversible. Les cinétiques d'épuisement du TMOS dépendent de manière prédominante de la quantité de TMOS dans le sol (selon l'équation (II.1)) et de la concentration en ion dopant. Ce type d'hydrolyse se caractérise par une disparition rapide du précurseur et une relative stabilité des espèces les plus hydrolysées. La condensation est l'étape limitante de ce système.





**Figure II-10 :** Evolution avec le temps du pourcentage de TMOS restant dans les sols à base de silice non-dopée et dopée par les cations pendant la gélification (lignes pleines : ajustement par une fonction exponentielle décroissante ou par une fonction linéaire).

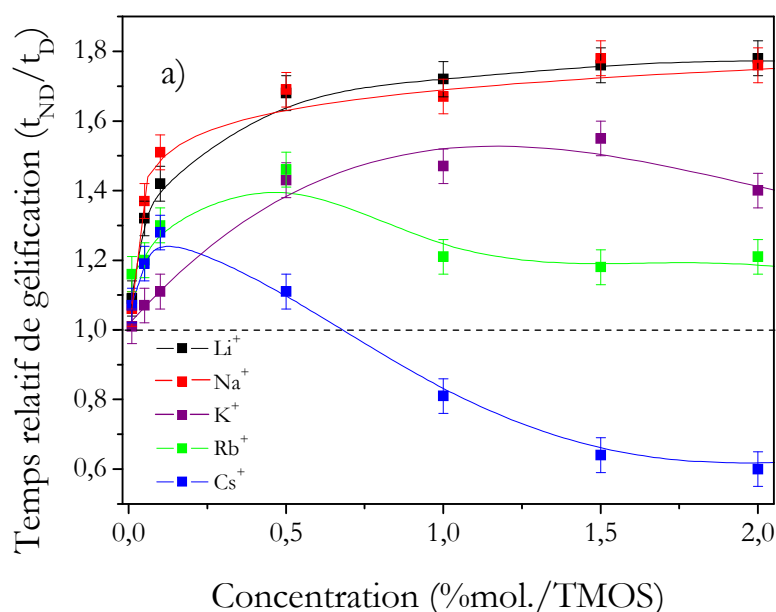
Dans le cas des échantillons dopés par  $\text{Cd}^{2+}$ , les cinétiques de disparition du TMOS ont une dépendance quasi linéaire, faisant penser à une cinétique d'ordre 0 ( $-\text{d}[\text{TMOS}]/\text{dt} = k_0$ ) dans l'intervalle de temps étudié. Dans ce cas, la cinétique de réaction est indépendante de la concentration en TMOS. La condensation est réputée rapide dans le cas des sols « basiques » où la réaction d'hydrolyse est limitante. Ce ralentissement peut être interprété par l'existence d'une réaction inverse de l'hydrolyse telle qu'une réaction de réesterification [19]. On peut noter que la concentration en ion dopant ne change pas le type de mécanisme de gélification. Dans les deux cas de dopage ( $\text{Cd}^{2+}$  et  $\text{Pb}^{2+}$ ), l'augmentation de la concentration en ion dopant mène cependant à une consommation plus rapide du TMOS.

Dans cet intervalle de temps, la bande de vibration du TMOS dans le cas du gel non dopé suit une évolution décroissante de type exponentielle avec une constante de temps plus importante que dans le cas du gel dopé  $\text{Pb}^{2+}$ . Toutefois, dans ces deux cas, les mécanismes dominants de gélification sont différents. Il est donc difficile de globaliser les deux types de cinétiques en fonction des mécanismes régissant la cinétique de gélification. L'intensité semble saturer à environ 50% en concentration du précurseur. Les travaux de thèse d'E. Berrier [1] ont mis en évidence un comportement semblable dans les premières minutes du mélange de TMOS,

l'intensité diminue ensuite de manière plus linéaire. Dans notre étude, l'intervalle d'étude ne permet pas cette observation.

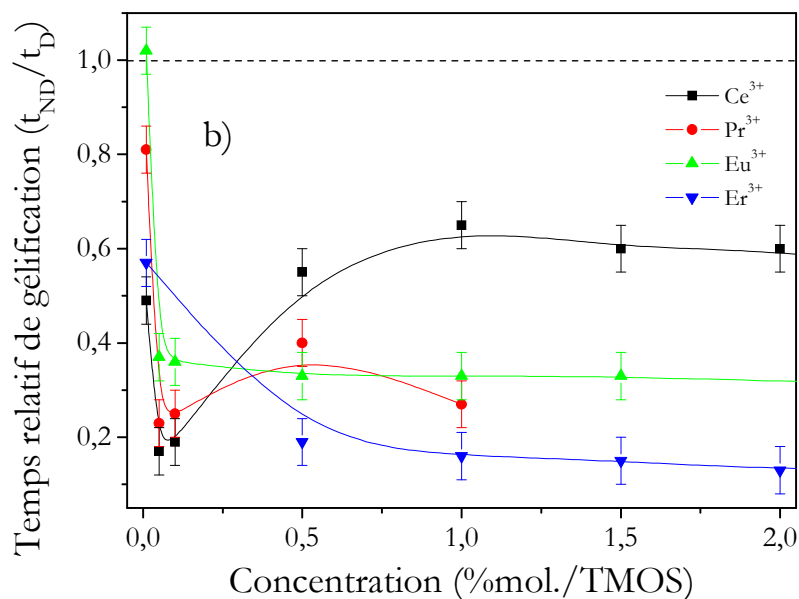
### II.2.3 Autres ions et bilan

Nous présentons ci dessous la cinétique de gélification obtenus en fonction de la concentration pour les cations alcalins (Figure II-14-a) et les cations lanthanides (Figure II-14-b):



**Figure II-11-a :** Temps relatif de gélification en fonction de la concentration des cations dopants : cas des métaux alcalins.

On observe que pour les concentrations inférieures à 1% molaire d'un cation dopant, les variations sur la cinétique de gélification sont les plus marquées. Les cations alcalins, qui favorisent la condensation, induisent globalement l'accélération de la gélification par rapport à un sol non dopé. Par opposition, les cations lanthanides, qui favorisent l'hydrolyse dans le processus de polycondensation du TMOS, ralentissent la gélification.



**Figure II-12-b :** Temps relatif de gélification en fonction de la concentration des cations dopants : cas des cations lanthanides.

Nous avons réalisé le même type d'étude pour d'autres familles de cations. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau II-2:

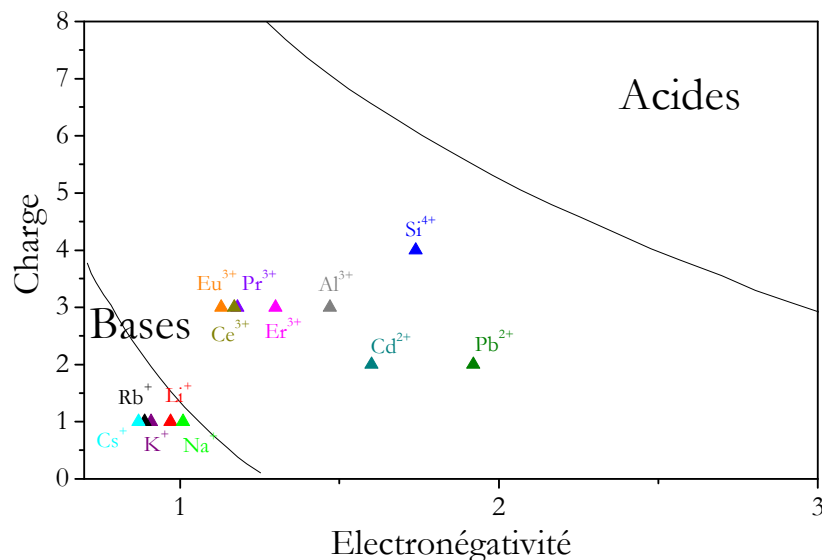
**Tableau II-2 :** Mécanisme favorisé et temps de gélification par classe d'ion

Gel non dopé type basique	Métaux alcalins	Métaux alcalino- terreux (Mg, Ca, Ba)	Métaux pauvres (Al, Pb)	Lanthanides	Métaux de transition (Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Ag, Cd)
$t_{\text{gel}}=4$ heures	$t_{\text{ge}} \leq 4$ heures	$t_{\text{gel}} < 4$ heures	$t_{\text{gel}} = \text{variable}$	$t_{\text{gel}} > 4$ heures	Pas de tendance générale
Condensation	Condensation	Condensation	Hydrolyse	Hydrolyse	

Dans la plupart des cas, lorsque le précurseur est rapidement hydrolysé (quelques minutes), le processus de condensation est difficilement amorcé et la gélification est alors considérablement ralentie par rapport à un gel non dopé (de l'ordre de plusieurs jours).

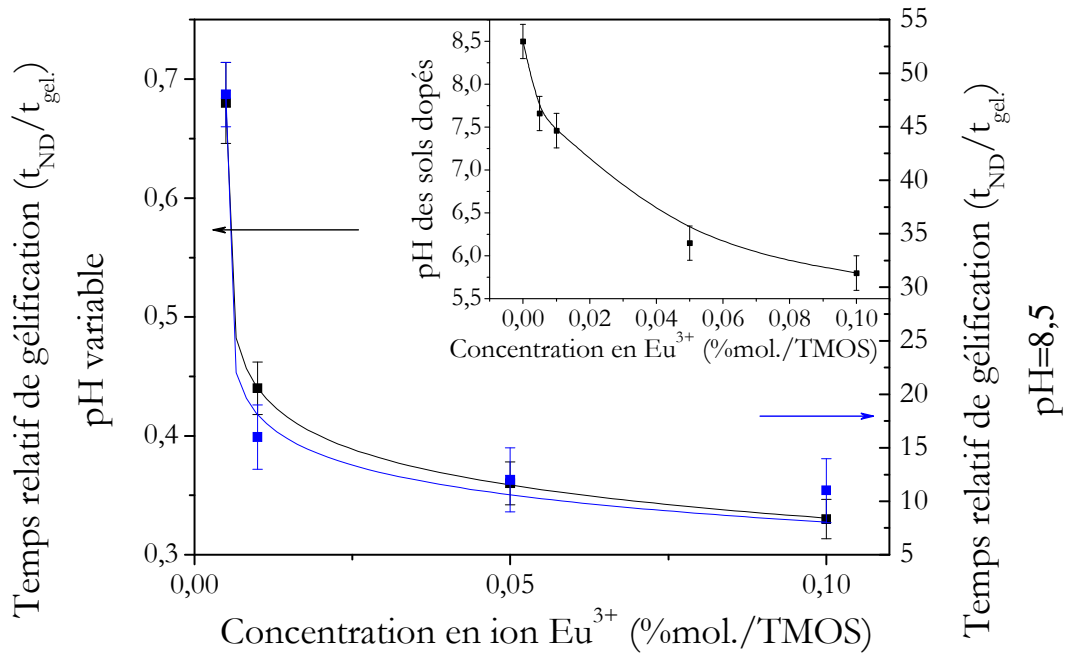
En résumé, le taux de consommation du précurseur TMOS ne gouverne pas la cinétique de gélification et les sols dopés pourraient être classifiés en considérant le caractère acide/basique de la catalyse induite par l'insertion des cations. Comme le montre le diagramme, présenté à la

Figure II–13, les alcalins possèdent un caractère basique, tandis que  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  et les lanthanides ont un caractère plutôt acide.



**Figure II–13 :** Diagramme charge-électronégativité proposé par J. P. Jolivet indiquant les cinq classes de comportement de la forme non chargée  $\text{MO}_N\text{H}_{2N-z}$  d'un cation  $\text{M}^{Z+}$  [20].

A titre d'exemple nous avons mesuré le pH « fictif » (puisque'il s'agit d'une solution de composés organiques) de sols dopés par les ions  $\text{Eu}^{3+}$  à des concentrations différentes. Nous pouvons observer sur la Figure II–14 que, plus la concentration en cations est importante, plus le pH diminue et plus le temps de gélification augmente. Pour évaluer l'influence du pH sur la cinétique, nous avons reproduit les mesures de temps relatifs de gélification à pH constant (en ajustant le pH du sol dopé par la quantité nécessaire d'ammoniac) où nous avons observé le même type d'évolution décroissante du temps de gélification, en fonction de la concentration en  $\text{Eu}^{3+}$ , que précédemment. Cependant, nous observons que le temps de gélification a nettement diminué (facteur  $\sim 8$ ) à  $\text{pH}=8,5$ . Cela démontre que la concentration en catalyseur va déterminer le temps de gélification mais que la nature et la concentration du cation ont également une influence non négligeable sur la cinétique de gélification.



**Figure II-14 :** Temps relatif de gélification à pH variable et à pH=8,5 d'un sol dopé en ions  $\text{Eu}^{3+}$  en fonction de leur concentration.

Afin d'expliquer ces différences notables dans les comportements des gels, un paramètre susceptible de déterminer le caractère « accélérateur » ou « ralentisseur » d'un cation a été étudié : celui du champ électrostatique différentiel généré par un ion  $\text{M}^{n+}$  [1].

La force d'interaction électrostatique entre deux particules  $i$  et  $j$  de charges respectives  $q_i$  et  $q_j$  et séparées par une distance  $r_{ij}$  peut s'exprimer par la loi de Coulomb :

$$F = \frac{|q_i q_j|}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}^2} \quad (\text{II.2})$$

où  $\epsilon_0$  est la permittivité diélectrique du vide. Dans un réseau de silice dopée, nous considérons les interactions attractives entre le silicium et l'oxygène d'une part et entre le cation dopant et l'oxygène d'autre part. Nous proposons donc d'étudier la différence d'interactions coulombiennes sous la forme du paramètre  $\Delta\left(\frac{q}{r^2}\right)$  défini comme suit :

$$\Delta\left(\frac{q}{r^2}\right) = \frac{q_{\text{Si}^{4+}}}{r_{\text{SiO}}^2} - \frac{q_{\text{M}^{n+}}}{r_{\text{MO}}^2} \quad (\text{II.3})$$

Les valeurs de ce paramètre sont reportées dans le Tableau II-3 pour les cations étudiés dans ce chapitre :

**Tableau II-3 :** Valeurs de la différence d'interactions coulombiennes entre un cation M<sup>n+</sup> et Si<sup>4+</sup>.

Cations M <sup>n+</sup>	Li <sup>+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Eu <sup>3+</sup>
$\Delta\left(\frac{q}{r^2}\right)$ en Å <sup>-2</sup>	0,99	0,93	0,86	0,73

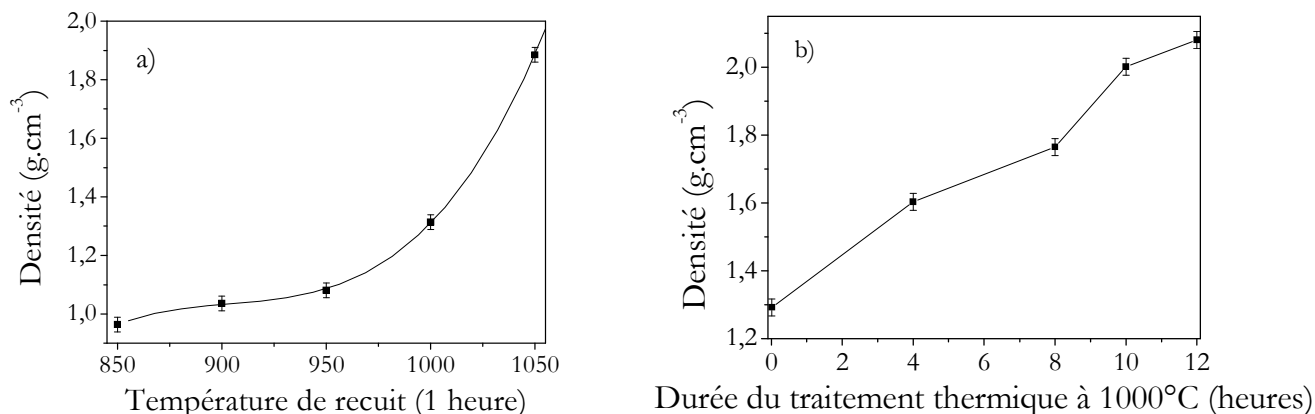
A pH=8,5, plus ce paramètre est petit, plus les cations tendent à accélérer le processus de gélification, comme nous pouvons le constater nettement avec les ions Eu<sup>3+</sup>. Au cours de la gélification les ions M<sup>n+</sup> sont attirés par l'oxygène via une force de Coulomb. Si cette dernière est supérieure à celle exercée par Si<sup>4+</sup>, alors la création de la liaison Si-O-Si est ralentie. Le paramètre  $\Delta\left(\frac{q}{r^2}\right)$  pourrait permettre de prédire le comportement d'un sol dopé au cours de sa gélification, mais il est difficilement applicable à l'ensemble de la gamme de concentrations étudiée. Ceci pourrait s'expliquer par les différents types d'agrégats formés au cours de la condensation tridimensionnelle du réseau de silice.

## II.3 Etude de la transition Gel-Verre

### II.3.1 Densification des gels de silice en fonction de la température

La valeur de la densité apparente d'un gel est un bon indicateur de son degré de densification désignant ainsi la transition gel-verre. Dans le cas d'un gel de silice, la densification sera considérée comme complète lorsque sa densité avoisinera celle de la silice amorphe égale à 2,2 g.cm<sup>-3</sup>. Nos matériaux sont des gels de silice qui sont de forme cylindrique ayant environ 6 mm de diamètre et 10 mm de hauteur. Cette géométrie permet aisément le calcul du volume et, par conséquent, de la densité de ces matériaux. Pour obtenir ces valeurs, nous avons mesuré simplement le volume des échantillons cylindriques à l'aide d'un micromètre avec une précision de ± 0,01 mm. Leurs masses ont été obtenues avec une précision de ± 2.10<sup>-4</sup> g.

La Figure II-15 présente les évolutions de la densité d'un gel non dopé et préalablement stabilisé à 850°C en fonction de la température de recuit, à raison d'1 heure de traitement, et en fonction de la durée du traitement à 1000°C. Chaque mesure de dimension a été répétée plusieurs fois et les barres d'erreur portées sur les courbes sont estimées à partir de la déviation standard.



**Figure II-15 :** Evolution de la densité d'un gel (a) en fonction de la température de recuit, (b) en fonction de la durée du traitement à 1000 $^{\circ}\text{C}$ .

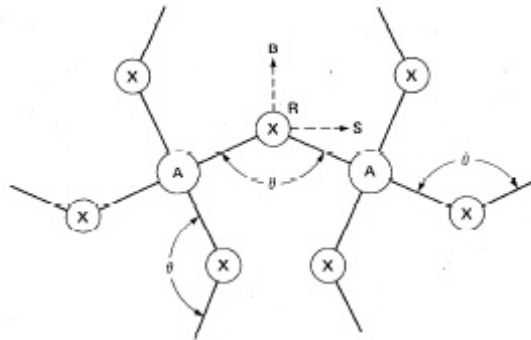
Sur la Figure II-15-a, la densité croît jusqu'à 1050 $^{\circ}\text{C}$  pour atteindre une valeur de 1,9  $\text{g.cm}^{-3}$ , celle-ci approchant celle d'un verre de silice classique. Une rampe de température inférieure à 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  a été respectée avant d'atteindre la température de consigne afin d'éviter tout phénomène de moussage. La durée de cette rampe n'a pas été comptée dans le temps de recuit d'une heure.

Par ailleurs, sur la Figure II-15-b, nous avons suivi l'évolution de la densité des gels recuits à 1000 $^{\circ}\text{C}$  en fonction du temps de traitement. La densité croît alors jusqu'à atteindre la valeur de 2,08  $\text{g.cm}^{-3}$ . Une porosité résiduelle du verre pourrait expliquer cette différence de densité par rapport à un verre de silice obtenu par fusion. Les conditions de synthèse et de traitements peuvent influencer la vitesse de densification. Wang *et al.* [21] ont pu mettre en évidence que la densité d'un gel atteint une valeur maximale de 2,2  $\text{g.cm}^{-3}$  à une température de 860 $^{\circ}\text{C}$  lorsqu'il est traité sous air, alors qu'il est nécessaire de traiter le même type d'échantillon à 1150 $^{\circ}\text{C}$  sous  $\text{CCl}_4$ . Dans ce cas, on a assuré une déshydroxylation du matériau. Cette différence nous montre que des facteurs comme la présence de groupements hydroxyles abaissent fortement la température de densification. Afin d'étudier plus en détail l'influence du traitement thermique sur les mécanismes de densification à l'échelle moléculaire, nous avons entrepris une étude par spectroscopie Raman du gel de silice non dopé.

### II.3.1.1 Etude de la densification par spectroscopie Raman

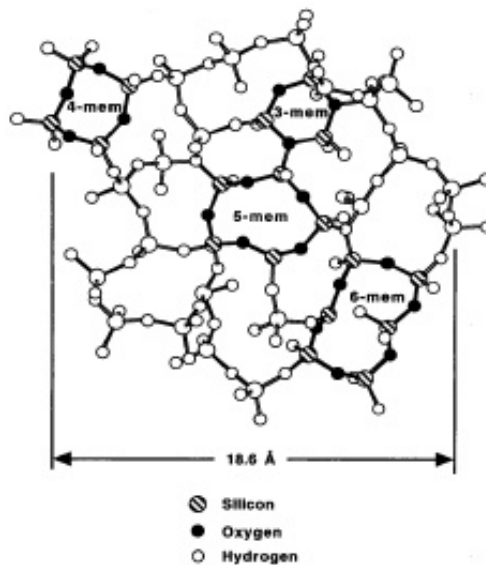
Pour une meilleure compréhension des évolutions structurales se produisant au sein de nos matériaux, il est utile de rappeler brièvement la structure du réseau vitreux  $\text{SiO}_2$ . Celle-ci se compose de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  liés entre eux par les oxygènes pontants pour former un réseau

tridimensionnel de chaînes Si-O-Si. La liaison entre les tétraèdres est représentée localement sur la Figure II-16 [22, 23] :



**Figure II-16 :** Représentation schématisée de l'ordre local adopté dans un verre de formule générale  $\text{AX}_2$  [23].

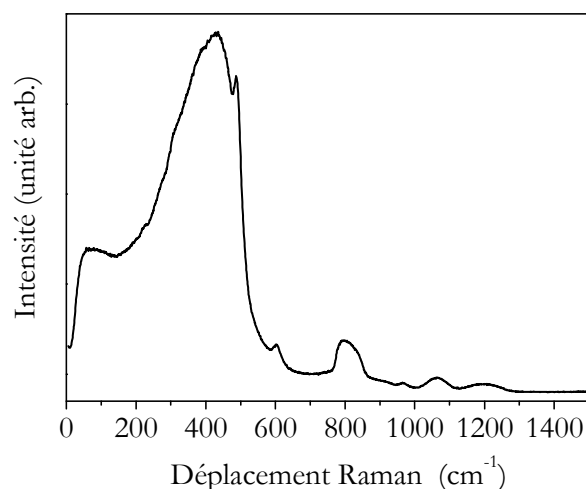
A représente dans le cas présent les atomes de silicium et X les atomes d'oxygène. Dans une structure parfaite, les longueurs de liaisons Si-O sont toutes identiques et les angles O-Si-O valent tous  $109,5^\circ$ , ce qui correspond à la configuration tétraédrique. Par contre, les angles Si-O-Si représentés par  $\theta$  varient. Le réseau vitreux est organisé en cycles de différentes tailles formés par  $n$  tétraèdres  $\text{SiO}_4$  ( $n$  pouvant varier de deux à plus de six). Les arrangements des tétraèdres  $\text{SiO}_4$  modélisés par West et al. présentés sur la Figure II-17, montrent que la non planéité rend nécessaire de fortes distorsions angulaires [24]. Parmi ces cycles, ceux formés par trois et quatre tétraèdres vont attirer notre attention car ils donnent lieu à des bandes de vibration qui sont caractéristiques dans le spectre Raman.



**Figure II-17 :** Modélisation de l'arrangement des cycles dans une structure vitreuse.



La Figure II–18 présente un spectre Raman typique d'un gel de silice non dopé traité à  $1000^\circ\text{C}$  pendant 10 heures. Les attributions des bandes sont données dans le Tableau II-4.

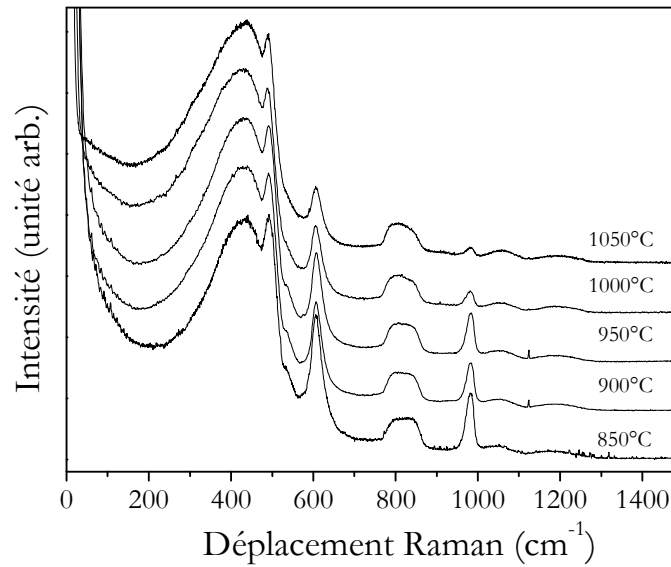


**Figure II–18 :** Spectre Raman d'un gel de silice traité à  $1000^\circ\text{C}$  pendant 10 heures.

**Tableau II-4 :** Attribution des bandes Raman observées dans les gels de silice.

$\bar{\nu}$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Nom	Description
60	Pic Boson	Caractéristique de la structure vitreuse
430	$\nu(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$	Vibration de déformation du réseau Si-O-Si
490	$\text{D}_1$	Vibration d'anneaux constitués de quatre tétraèdres
606	$\text{D}_2$	Vibration d'anneaux plans constitués de trois tétraèdres
800		Mouvement de déformation du réseau Si-O-Si impliquant l'atome d'oxygène et l'atome de silicium
980	$\nu \text{ Si}(\text{OH})$	Vibration d'élongation de la liaison Si-(OH)
1060	$\text{TO } \nu_{\text{as}} \text{ Si-O-Si}$	Elongation antisymétrique de la liaison Si-O-Si, mode transverse optique
1180	$\text{LO } \nu_{\text{as}} \text{ Si-O-Si}$	Elongation antisymétrique de la liaison Si-O-Si, mode longitudinal optique

L'étude de la densification d'un gel basique à différentes températures de recuit est présentée sur la Figure II–19. Plusieurs changements caractéristiques peuvent être observés en fonction du temps de traitement thermique dans les spectres de nos systèmes en catalyse basique.



**Figure II–19 :** Densification d'un gel basique pendant 1h pour différentes températures de recuit

L'évolution du spectre Raman du xérögel de silice pendant la densification du matériau a été bien décrite par différents auteurs [25-29]. Ces changements peuvent être résumés comme suit:

1- La principale signature du spectre Raman, la bande observée autour de 430 cm<sup>-1</sup>, est attribuée aux vibrations des angles  $\theta$ , Si-O-Si, (Figure II–16) impliquant les polyèdres adjacents. Cet angle peut être évalué à partir de la fréquence de la vibration principale grâce à la relation de Galeener [23] :

$$\bar{\nu}^2 = \frac{\alpha(1 + \cos \theta)}{c^2 \cdot M_O} \quad (\text{II.4})$$

avec  $\alpha$  : constante de force centrale correspondant à l'élongation de la liaison Si-O (les autres constantes de force étant supposées nulles),  $c$  : vitesse de la lumière et  $M_O$  : la masse molaire de l'oxygène. D'après cette expression, la largeur de la bande est fonction de la distribution angulaire  $\theta$ . En augmentant la température à partir de 1000°C, cette bande s'élargit indiquant un élargissement de la distribution des angles  $\theta$  [29]. Cela atteste un accroissement du désordre structural qui accompagne la densification du gel.

2- Les bandes étroites à 490 cm<sup>-1</sup> (D<sub>1</sub>) et à 606 cm<sup>-1</sup> (D<sub>2</sub>), appelées « bandes de défaut », sont attribuées aux modes de respiration symétrique des anneaux réguliers constitués de quatre et trois

tétraèdres de  $\text{SiO}_4$  respectivement. L'intensité de ces deux bandes diminue progressivement avec la température de traitement thermique par rapport à l'intensité de la bande à  $430 \text{ cm}^{-1}$ .

3- La large bande asymétrique observée autour de  $800 \text{ cm}^{-1}$  a été attribuée par Bell et Dean [30, 31] à la combinaison entre une vibration impliquant les mouvements de l'atome de silicium et un mouvement de déformation associé à l'oxygène. Cette bande peut être décomposée en deux bandes correspondant aux modes transverse et longitudinal d'une même vibration. La relation (II.1) peut être transposée à ces modes en écrivant leur fréquence sous la forme :

$$\bar{\nu}^2 = \frac{\alpha(1 + \cos \theta)}{c^2 \cdot M_O} + \frac{4\alpha}{3c^2 \cdot M_{Si}} \quad (\text{II.5})$$

Sur la Figure II–19, on peut noter que l'asymétrie de la bande s'inverse avec l'augmentation de la température, l'intensité de la composante basse fréquence augmente. D'après la relation (II.5), on peut voir que le profil de bande est lié à deux distributions de l'angle  $\theta$  : les grandes valeurs d'angles contribuent à la partie basse fréquence de la bande alors que les petits angles définissent la partie haute fréquence. Cette variation est donc reliée aux distorsions des angles  $\theta$  qui mènent à la structure finale du réseau dans lequel les polyèdres adjacents sont reliés par des grands angles.

4- L'intensité de la bande vibrationnelle localisée à  $980 \text{ cm}^{-1}$ , qui est attribuée au mode d'élongation Si-O du groupement silanol présent à la surface des pores, diminue progressivement avec l'augmentation de la température. Ceci indique la poursuite de la réaction de polycondensation des groupements Si-OH, et donc de la déshydratation du gel.

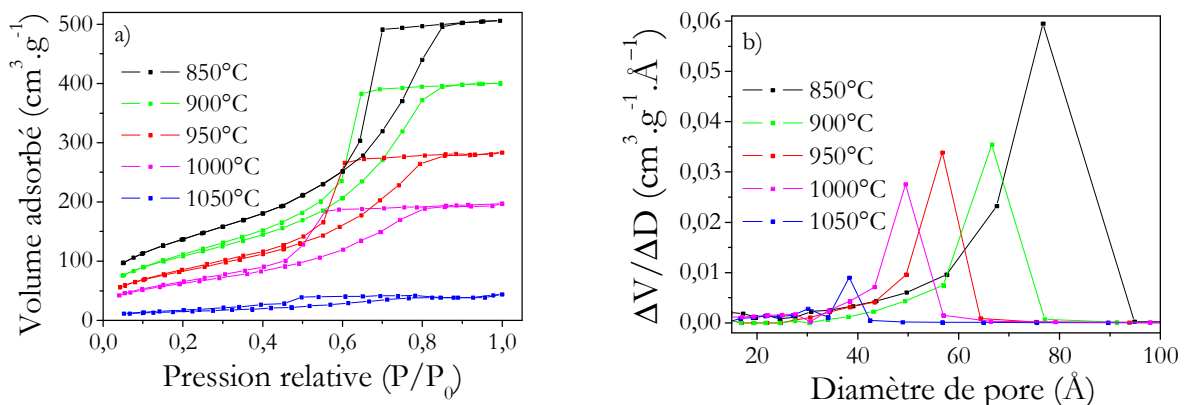
5- Les dernières observations concernent la partie basse fréquence du spectre. A  $1050^\circ\text{C}$ , on peut noter l'apparition d'une large bande qui commence à se distinguer, créant ainsi un épaulement autour de  $50 \text{ cm}^{-1}$ . Cette bande, appelée pic Boson, est considérée comme étant une caractéristique universelle de la structure vitreuse. Duval *et al.* [32] explique son existence en décrivant le verre comme inhomogène à l'échelle nanométrique, chaque inhomogénéité formant un domaine cohésif dans lequel les modes de vibration sont localisés.

Les résultats de spectroscopie Raman montre que la structure du gel de silice non dopé après 1 heure de traitement thermique à  $1050^\circ\text{C}$  n'est pas encore un système vitreux stabilisé. Dans le but de corrélérer ces données microscopiques avec des informations macroscopiques, des mesures de porosité ont été effectuées en utilisant des techniques d'adsorption-désorption d'azote.

### II.3.1.2 Contrôle de la porosité

Nous avons utilisé la technique d'adsorption-désorption d'azote sur les différents xérogels dopés pour déterminer leur texture, c'est-à-dire, leur porosité et leur surface spécifique. Le système poreux du gel va s'effondrer avec le traitement thermique et de ce fait, la structure finale va être plus compacte. La Figure II–20 présente les isothermes d'adsorption-désorption d'azote pour un gel non dopé et l'évolution des distributions de la taille des pores des échantillons en fonction de la température du traitement thermique.

Nous pouvons constater qu'il s'agit d'isothermes de type IV, caractéristiques d'un solide mésoporeux selon la classification de Brunauer (cf § I.3.1.1.). Toutes les isothermes montrent une section réversible aux faibles pressions relatives et une boucle d'hystérésis aux hautes pressions. Il s'agit, pour tous les cas présentés, d'une boucle d'hystérésis de type E dans la classification de De Boer [33]. Cette forme de boucle révèle la présence de pores dits « en bouteille » constitués de couloirs de grand diamètre terminés en goulots plus étroits. Les profils des parties réversibles des isothermes ainsi que les courbes d'hystérésis changent graduellement avec la température de traitement thermique. On observe que le volume adsorbé à saturation est important pour le gel traité à  $850^\circ\text{C}$  et qu'il diminue au fur et à mesure de la température de traitement pour devenir quasi nul à  $1050^\circ\text{C}$ . Le volume poreux défini par l'aire de l'hystérésis suit la même évolution et diminue de  $1,07$  à  $0,18 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ . Ceci atteste qu'à haute température, les pores se ferment et ne permettent plus l'accès des molécules d'adsorbant  $\text{N}_2$ , ce qui se traduit par des volumes poreux négligeables. Toutes les études qui suivront dans la suite de ce travail présentent le même type d'isotherme et de boucle d'hystérésis et leurs évolutions sont similaires.



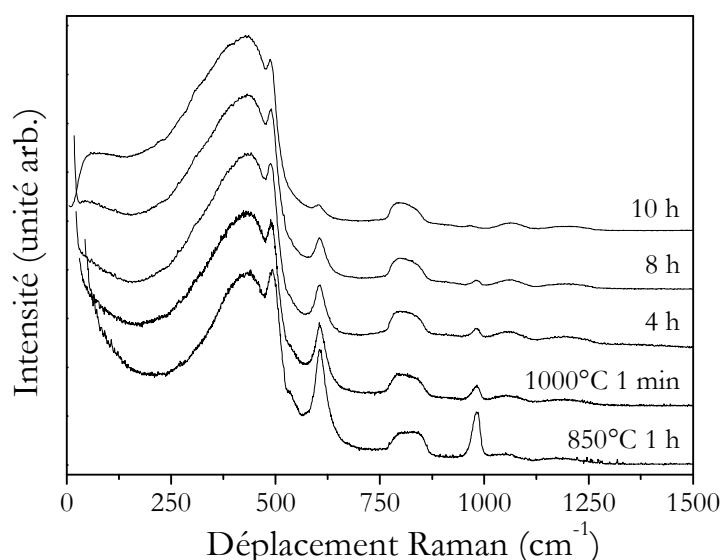
**Figure II–20:** (a) Isothermes d'adsorption-désorption d'azote obtenues après un recuit de 1 heure à différentes températures pour un gel basique non dopé ; (b) distribution de la taille des pores obtenues à partir des isothermes d'adsorption-désorption.

A partir de ces isothermes et grâce au modèle BJH présenté dans le Chapitre I, il est possible de calculer la distribution de la taille des pores de ces matrices qui est présentée sur la Figure II–20 en fonction de la température de traitement thermique. La distribution, définie par la largeur à mi-hauteur, ainsi que la taille moyenne, deviennent globalement plus petites avec le traitement thermique. Par ailleurs, l'observation du profil des courbes de distribution des tailles de pores de 850°C à 950°C montre une asymétrie dans la région des pores de petit diamètre. Cette asymétrie indique l'existence d'une inter-connectivité des pores qui correspond à la présence de tunnels entre les pores. Cette caractéristique permet de définir ces échantillons comme de bons candidats pour la diffusion d'espèces dopantes dans la matrice.

## II.3.2 Etude cinétique de la densification des gels de silice

### II.3.2.1 Etude structurale

Les verres non dopés obtenus après densification des gels de silice à 1000°C pour des périodes allant de 30 minutes à 10 heures restent sans inhomogénéité apparente contrairement aux gels traités à 1050°C. C'est pourquoi nous avons choisi de suivre le comportement des gels traités à 1000°C en fonction du temps de recuit. Sur la Figure II–21, on peut observer l'évolution des spectres Raman du xérogel de silice non dopé au cours de ce traitement.



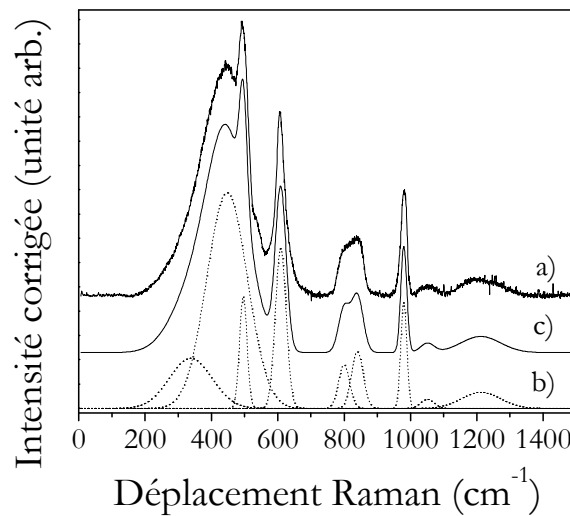
**Figure II–21 :** Spectres Raman d'un gel de  $\text{SiO}_2$  non dopé en fonction du temps de recuit à 1000°C.

On observe une évolution des spectres similaire à celle étudiée en fonction de la température. Dès 4 heures de traitement, on note un début d'apparition du pic Boson qui se confirme nettement entre 8 et 10 heures de traitement indiquant ainsi la vitrification du réseau. Parallèlement à l'apparition du pic Boson, on observe un élargissement brutal de la bande observée autour de 430 cm<sup>-1</sup> essentiellement vers les basses fréquences, qui est accompagné par un déplacement du centre de ce pic vers les basses fréquences. Les grands angles caractérisent ainsi une structure de densification avancée. La bande relative aux liaisons silanols Si-OH, située à 980 cm<sup>-1</sup>, diminue en intensité progressivement en fonction du temps et disparaît totalement après 10 heures de traitement.

Afin de mieux suivre les évolutions structurales se produisant au sein des matrices poreuses, nous avons procédé à une décomposition de spectre. Pour cela, on reproduit le profil de chaque spectre avec des fonctions gaussiennes, en se basant sur les attributions des bandes suggérées par Walrafen *et al.* [25, 26]. La première étape consiste en une correction de la ligne de base des spectres Raman. Ensuite, les intensités sont réduites par le facteur  $(n(\omega)+1)$ , ce qui permet de tenir compte du peuplement thermique des niveaux, où  $n(\omega)$  est le paramètre de Bose-Einstein :

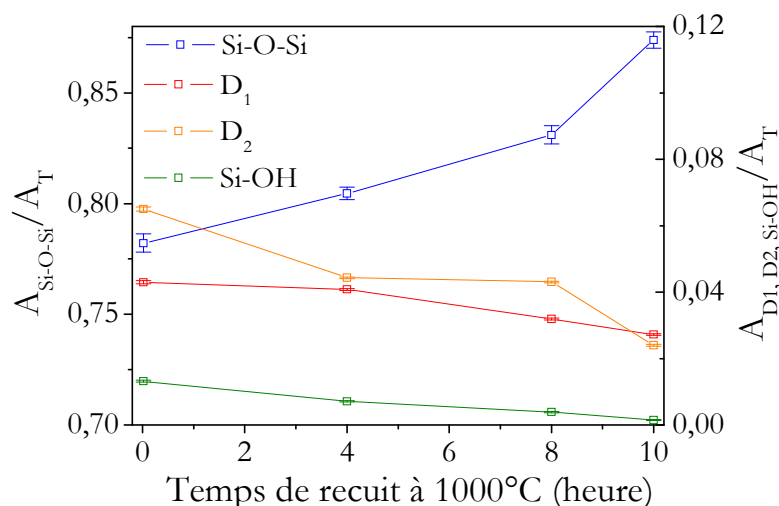
$$n(\omega) = \left[ \exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1 \right]^{-1} \quad (\text{II.6})$$

La Figure II–22 montre un exemple type de décomposition d'un spectre Raman réduit. Sur ce graphique, apparaissent les composantes gaussiennes utilisées définissant le spectre simulé.



**Figure II–22 :** (a) Exemple de spectre Raman réduit, (b) décomposition par des fonctions gaussiennes, (c) spectre Raman réduit simulé.

La concentration des espèces participant aux modes vibrationnels dans le spectre Raman est proportionnelle à l'aire de la bande correspondante. Afin de comparer les évolutions des espèces entre plusieurs échantillons différents, nous avons normalisé l'aire des bandes par l'aire totale du spectre Raman pris entre 5 et  $1500\text{ cm}^{-1}$ . Nous pouvons ainsi suivre l'évolution des rapports d'aires  $A_{D1}/A_T$ ,  $A_{D2}/A_T$ ,  $A_{\text{Si-OH}}/A_T$  et  $A_{\text{Si-O-Si}}/A_T$  en fonction du temps de recuit (voir Figure II–23),  $A_T$  représentant l'aire totale du spectre.



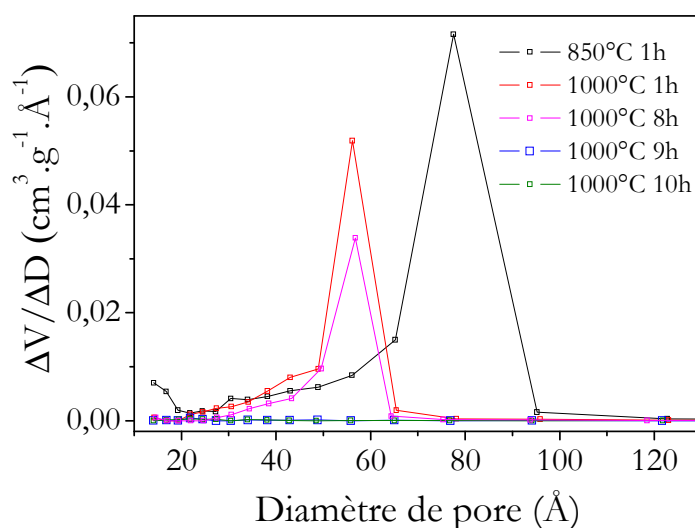
**Figure II–23** : Rapports des aires des bandes (Si-O-Si,  $D_1$ ,  $D_2$  et Si-OH) /  $A_T$  d'un xérogel de  $\text{SiO}_2$  non dopé en fonction du temps de recuit à  $1000^\circ\text{C}$ .

Le rapport  $A_{D2}/A_T$  chute de manière importante entre une minute et quatre heures de traitement thermique. Par ailleurs, les bandes  $D_1$  et Si-OH ont une évolution similaire entre elles dans le temps. Ceci suggère que les groupements silanols sont présents dans l'environnement des cycles à quatre tétraèdres. La condensation des groupes silanols conduit à la destruction des cycles à quatre tétraèdres. De même, les cycles à trois tétraèdres sont progressivement détruits afin de former le réseau vitreux. Les principaux changements se déroulent entre 8 et 10 heures de traitement coïncidant avec l'apparition du pic de Boson dans la région des basses fréquences.

### II.3.2.2 Etude texturale

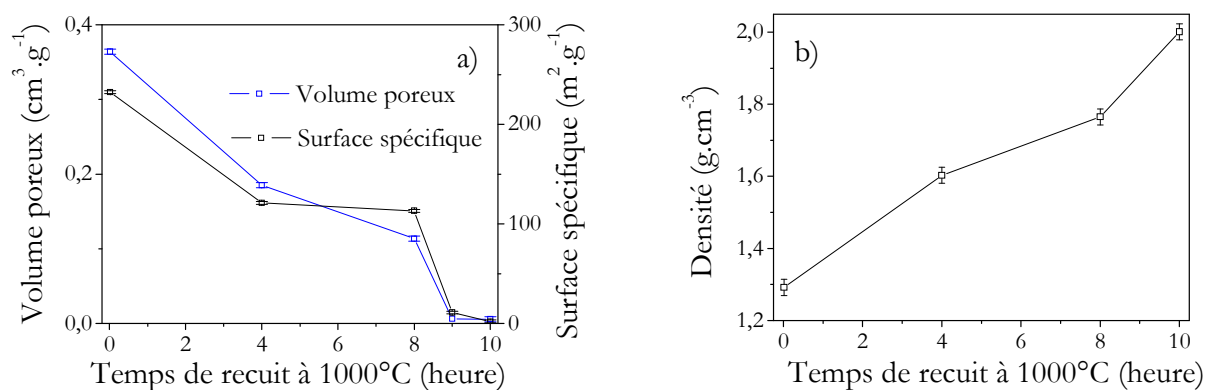
La distribution de la taille des pores en fonction du temps de recuit à  $1000^\circ\text{C}$  est représentée sur la Figure II–24.

Nous avons vu au paragraphe II.3.1.2 la réduction progressive de la taille des pores des matrices traités à différentes températures entre  $850^\circ\text{C}$  et  $1050^\circ\text{C}$ . Au contraire, la porosité d'un gel traité à  $1000^\circ\text{C}$  qui évolue dans le temps vers l'état vitreux montre, dans un premier temps, une réduction significative du diamètre poreux. S'ensuit une phase de réduction brutale du volume poreux et à partir de 9 heures de traitement, le volume poreux ne devient plus mesurable.



**Figure II-24 :** Distribution de la taille des pores en fonction du temps de recuit à  $1000^\circ\text{C}$  pour un xérögel de  $\text{SiO}_2$  non dopé.

Sur la Figure II-25 on note que le volume poreux et la surface spécifique deviennent quasi nuls après 9 heures de traitement thermique, ce qui confirme la densification du gel.



**Figure II-25 :** (a) Volume poreux et surface spécifique, (b) Densité d'un xérögel de  $\text{SiO}_2$  non dopé en fonction du temps de recuit à  $1000^\circ\text{C}$ .



Le xérogel initial, traité à  $850^\circ\text{C}$ , possède une surface spécifique B.E.T. importante de  $540 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , laquelle diminue lentement pour atteindre la valeur de  $120 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  après 8 heures à  $1000^\circ\text{C}$ . Les mesures montrent ensuite une diminution brutale de la surface spécifique jusqu'à  $11 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  entre 8 et 9 heures de traitement à  $1000^\circ\text{C}$  et finalement,  $1,2 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  après 10 heures de traitement. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus pour la distribution de la taille des pores. La densité atteinte par le gel est d'environ  $2 \text{ g.cm}^{-3}$ , valeur qui est proche de la densité d'un verre classique de silice.

Pour des temps de traitement plus longs à  $1000^\circ\text{C}$  ( $t > 15 \text{ h}$ ), ces verres de silice non dopés peuvent devenir des mousses si la rampe de température a été trop rapide. Ce problème a été étudié par Elise Berrier durant ses travaux de thèse [34]. Dans ce cas, un moussage apparaît d'abord au centre de l'échantillon, puis s'étend jusqu'à l'ensemble de l'échantillon. Le matériau final a alors l'apparence d'un matériau léger solide blanc. Matsuyama *et al.* [35] explique la formation de mousse par la présence de groupements silanols dans les échantillons de verre. Le mécanisme le plus probable implique la fermeture des pores résiduels du verre, qui empêche l'évacuation de la vapeur d'eau issue des réactions de condensation des silanols.

### II.3.3 Influence du dopage sur la densification des gels nanoporeux

Nous avons montré que la présence d'un cation dans un sol peut influencer la cinétique et les mécanismes de gélification. La question reste de savoir comment la concentration en cations influence la densification du système. Afin d'étudier l'influence d'un ion dopant sur la densification de ces gels, nous l'avons introduit directement dans le sol de  $\text{SiO}_2$  (sol-dopage). Pour tous les échantillons, les traitements thermiques ont été effectués sous air dans un four tubulaire à des températures s'échelonnant entre  $950$  et  $1000^\circ\text{C}$ .

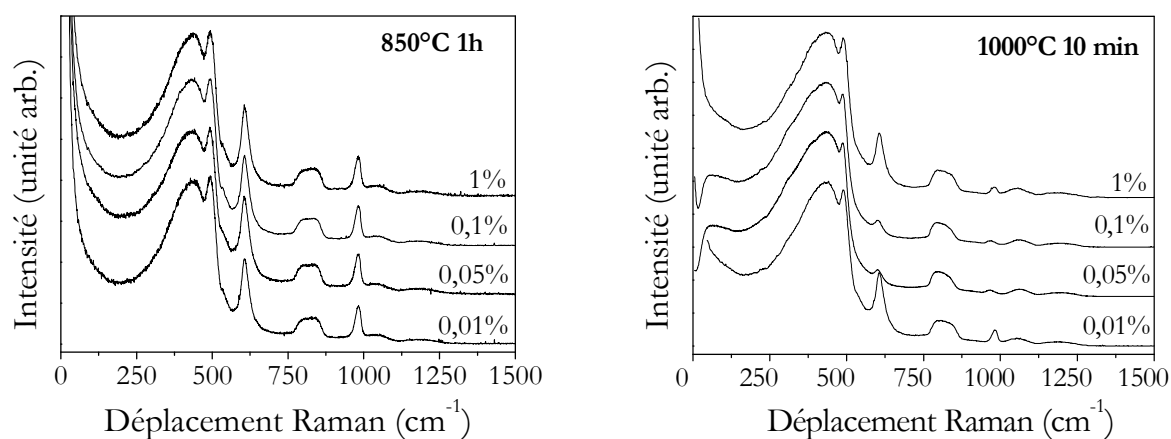
#### II.3.3.1 Cas des cations métalliques : $\text{Cd}^{2+}$ et $\text{Pb}^{2+}$

##### II.3.3.1.1 Etude structurale

Alors que notre gel de référence non dopé est vitrifié entre 8 et 10 heures, pour des concentrations inférieures à 0,5%, 10 minutes à  $1000^\circ\text{C}$  suffisent pour densifier le gel dopé par du nitrate de cadmium. Les verres obtenus restent intègres et sans inhomogénéités apparentes. A des concentrations supérieures par contre, le dopage par  $\text{Cd}^{2+}$  devient opacifiant. En ce qui

concerne les échantillons dopés par du nitrate de plomb, il est difficile d'obtenir un verre à la température de  $1000^\circ\text{C}$ , même pour les faibles concentrations en plomb. En effet, tous les échantillons de silice dopés par les ions  $\text{Pb}^{2+}$  cristallisent quand ils sont traités à  $1000^\circ\text{C}$ . Pour cette raison, nous avons effectué dans ce cas les traitements de densification à  $950^\circ\text{C}$  pendant des durées de 5 à 30 minutes.

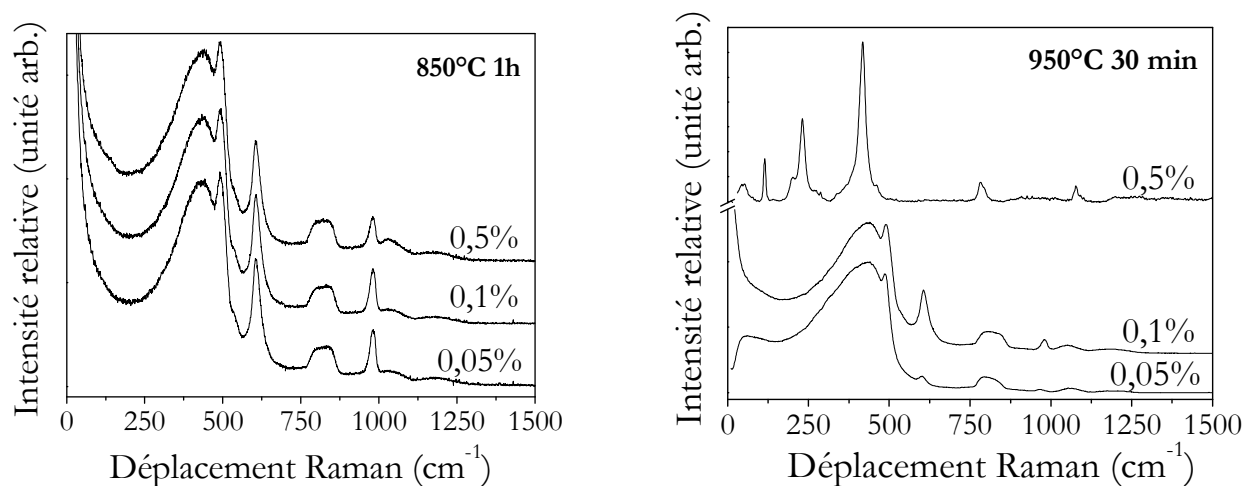
La Figure II–26 montre les spectres Raman des xérögels dopés de 0,01% à 1% en ions  $\text{Cd}^{2+}$  qui ont été stabilisés une heure à  $850^\circ\text{C}$  puis densifiés pendant 10 minutes à  $1000^\circ\text{C}$ .



**Figure II–26 :** Spectres Raman de xérögels de  $\text{SiO}_2$  dopés de 0,01% à 1% en ions  $\text{Cd}^{2+}$  traités thermiquement à  $850^\circ\text{C}$  - 1 heure puis à  $1000^\circ\text{C}$  - 10 minutes.

Pour les gels dopés à 0,05 et 0,1%, on observe clairement l'influence des ions  $\text{Cd}^{2+}$  sur la cinétique de densification des gels de silice. En effet, les évolutions des intensités et des profils des bandes sont semblables à celles observées dans le cas des gels non dopés mais sur des intervalles de temps plus courts. On remarque, par exemple, que le pic Boson, caractéristique de l'état vitreux, apparaît après 10 minutes de recuit au lieu de 8 heures au moins pour le gel non dopé. Ainsi, les ions  $\text{Cd}^{2+}$  accélèrent la cinétique de densification pour ces concentrations. Le motif centré autour de  $800\text{ cm}^{-1}$  subit une légère déformation dans le spectre du verre au profit de sa composante basse fréquence (TO). Il y a donc un déplacement de la distribution des angles Si-O-Si vers les grandes valeurs. La bande correspondant à la vibration Si-O des silanols diminue fortement avec la formation du verre grâce à la condensation de ces groupes au cours de la densification, sans pour autant disparaître complètement. Le verre final obtenu pour une concentration de 0,05% à 0,1% en  $\text{Cd}^{2+}$  présente donc encore une concentration résiduelle d'oxygènes non pontants (silanols).

La même démarche a été suivie pour un xérogel dopé par les ions plomb (II). La Figure II–27 présente les spectres Raman des gels dopés  $\text{Pb}^{2+}$  qui ont été stabilisés une heure à  $850^\circ\text{C}$  puis traités à  $950^\circ\text{C}$  pendant 30 minutes.



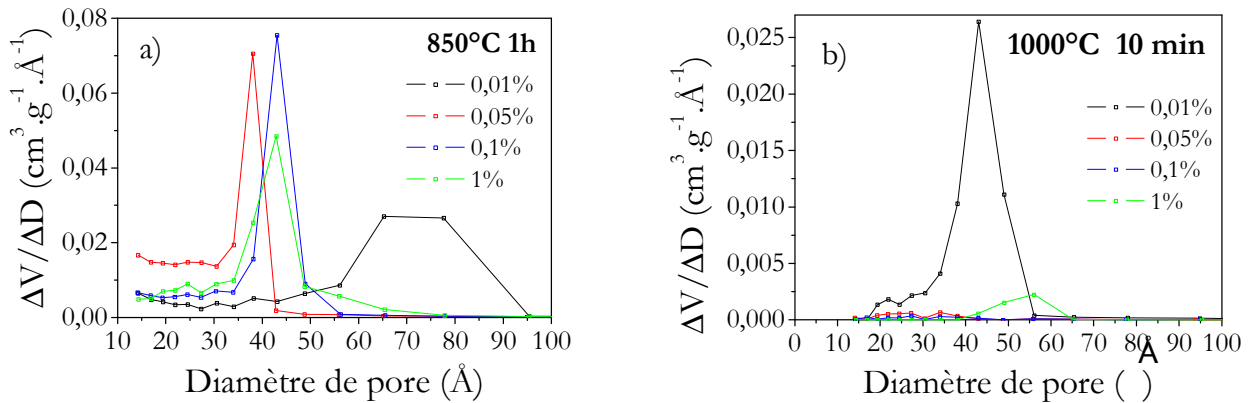
**Figure II–27 :** Spectres Raman de xérogels de  $\text{SiO}_2$  dopés de 0,05% à 0,5% en ions  $\text{Pb}^{2+}$ , traités thermiquement à  $850^\circ\text{C}$ -1 heure puis à  $950^\circ\text{C}$  -30 minutes.

On observe dans le spectre Raman du gel dopé à 0,05%  $\text{Pb}^{2+}$  le pic de boson apparaît après seulement 30 minutes de traitement à  $950^\circ\text{C}$ , indiquant une densification accélérée par rapport au gel non dopé. Pour un xérogel dopé à 0,5%  $\text{Pb}^{2+}$  et traité à  $950^\circ\text{C}$ , des bandes étroites apparaissent dans le spectre Raman à 110, 230, 416, 785 et  $797\text{ cm}^{-1}$ . Ces bandes peuvent être attribuées à la structure cristalline associée à la phase  $\alpha$  de la cristobalite [28]. Les xérogels dopés par les ions  $\text{Pb}^{2+}$  montrent donc une tendance à cristalliser avec l'augmentation de la concentration du métal ou avec la température de densification, bien qu'aucune signature spectrale n'ait été annonciatrice de ce phénomène dans les spectres des gels initiaux à  $850^\circ\text{C}$ . Sur ces derniers, on peut tout de même noter la présence d'une bande à  $1030\text{ cm}^{-1}$  qui est attribuée aux vibrations de l'élongation antisymétrique de Si-O-Si (TO) et qui augmente avec la concentration des ions  $\text{Pb}^{2+}$ .

### II.3.3.1.2 Etude texturale

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote obtenues pour les gels dopés par  $\text{Cd}^{2+}$  ou  $\text{Pb}^{2+}$  sont similaires à ceux qui ont été obtenus pour les échantillons non dopés, mais l'évolution avec le temps de traitement thermique diffère beaucoup. Pour les échantillons de silice dopés par  $\text{Cd}^{2+}$ ,

à des concentrations inférieures à 0,5% mais supérieure à 0,01%, les surfaces spécifiques déduites des isothermes d'adsorption indiquent que la plupart des pores sont fermés après 10 minutes de traitement (la surface spécifique est de  $4,65 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  pour les échantillons dopés à 0,05% et  $11,7 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  pour ceux à 0,1%). La Figure II–28 présente la distribution de la taille des pores pour les xérogels dopés à différentes concentrations de  $\text{Cd}^{2+}$  avant le traitement thermique (gel stabilisé à  $850^\circ\text{C}$ ) et après 10 minutes à  $1000^\circ\text{C}$ .

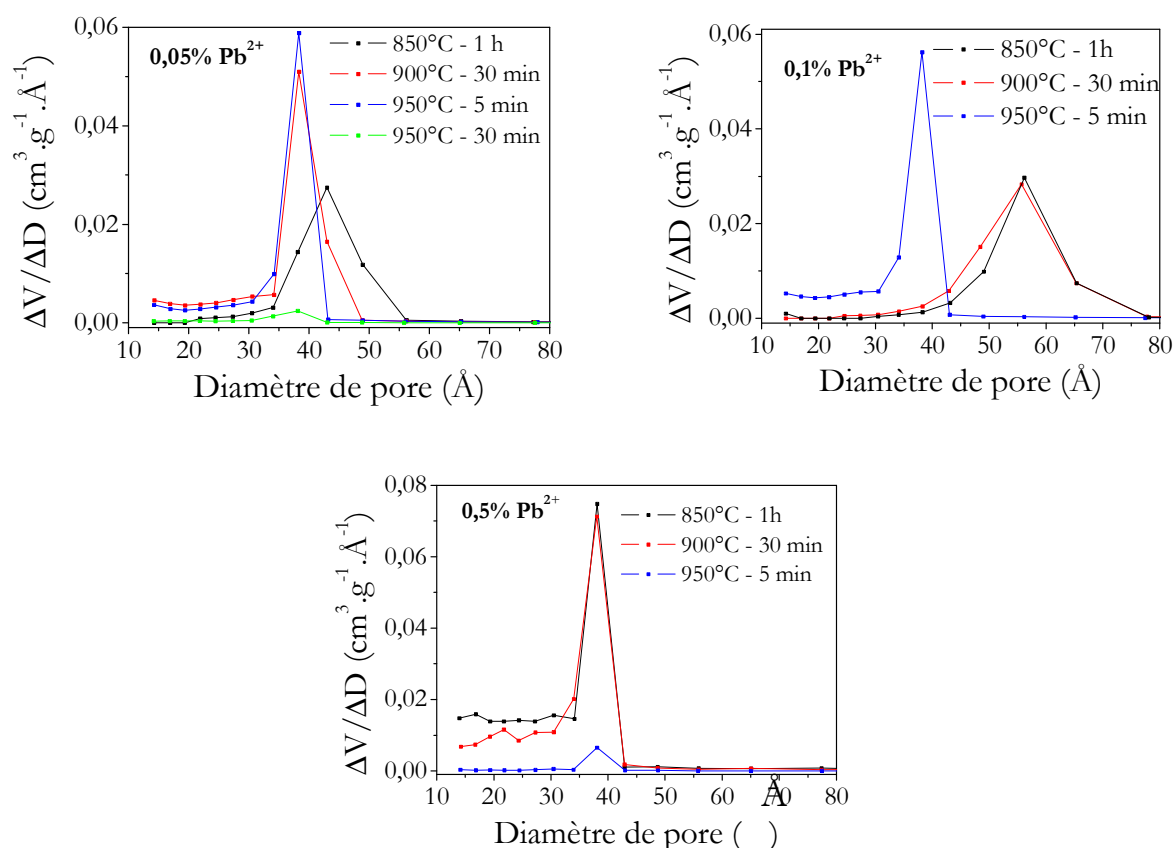


**Figure II–28 :** Distribution de la taille des pores de gels dopés de 0,01% à 1% en ions  $\text{Cd}^{2+}$  traités thermiquement à (a)  $850^\circ\text{C}$  pendant 1 heure et à (b)  $1000^\circ\text{C}$  pendant 10 minutes.

On constate que les cinétiques de densification, autant que la taille des pores résultante, dépendent de la concentration en  $\text{Cd}^{2+}$ . Si la concentration en cation dopant est comprise entre 0,05 et 0,1%, le traitement thermique pendant 10 minutes à  $1000^\circ\text{C}$  est suffisant pour fermer les pores. Les dérivées de volumes poreux résiduels sont de l'ordre de  $0,08 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{\AA}^{-1}$  pour le traitement à  $850^\circ\text{C}$  et se réduisent à  $0,003 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{\AA}^{-1}$  pour les échantillons traités à  $1000^\circ\text{C}$ . Les profils de la Figure II–28 montrent aussi que la taille des pores des matrices stabilisées à  $850^\circ\text{C}$  est déterminée par la concentration en ion dopant. Cette taille est d'environ 78 Å pour la concentration 0,01% alors qu'elle est de 38 Å pour la concentration 0,05%. On peut aussi noter que les seuls systèmes présentant des pores résiduels à  $1000^\circ\text{C}$  sont ceux contenant des concentrations de 0,01% et 1%. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus par spectroscopie Raman lesquels montrent que le pic Boson apparaît seulement pour les échantillons dopés entre 0,05% et 0,1% en  $\text{Cd}^{2+}$ .

La Figure II–29 présente les données correspondantes aux systèmes dopés par  $\text{Pb}^{2+}$ . Nous rappelons que pour les échantillons dopés à 0,05% en  $\text{Pb}^{2+}$ , les résultats de spectroscopie Raman indiquent que ce système est vitrifié après 30 minutes de traitement à  $950^\circ\text{C}$ . La Figure II–28

montre l'évolution de la distribution de la taille des pores pour les xérogels dopés par  $\text{Pb}^{2+}$  à trois concentrations différentes en fonction du traitement thermique.



**Figure II-29 :** Distribution de la taille des pores de gels dopés de 0,05% à 0,5% en ions  $\text{Pb}^{2+}$  traités thermiquement de 850°C 1 heure à 950°C 30 minutes.

Avec le traitement thermique, la taille des pores diminue dans un premier temps puis le volume poreux diminue à son tour à taille de pore constante. Le choix de la concentration de dopants métalliques permet de contrôler la taille des pores. Par exemple, pour le traitement thermique à 850°C, les gels dopés à 0,05%, 0,1% et 0,5% présentent des pores de diamètres 42, 58 et 38 Å, respectivement. Dans tous les cas cependant, le traitement thermique de densification à 950°C ramène la distribution de la taille de pores au voisinage de 38 Å, avant que la quantité des pores ne chute drastiquement. Il semble donc exister un diamètre limite en dessous duquel les forces de tension superficielles sont telles que la structure poreuse s'effondre sur elle-même ou se referme brutalement, emprisonnant des molécules d'eau. C'est probablement cette eau sous pression qui est à l'origine de la formation des cristallites de la phase  $\beta$ -cristobalite au sein de l'échantillon dopé à 0,5%.

### **II.3.3.1.3 Bilan du dopage par Pb<sup>2+</sup> et Cd<sup>2+</sup>**

Cette étude confirme donc l'influence d'un ion, même inséré en petite quantité dans la matrice, sur le comportement de cette dernière lors de la densification. Les spectres Raman montrent que les cations dopants ne se trouvent pas dans les chaînes Si-O-Si. La diffusion Raman est en effet suffisamment sensible pour détecter les changements de liaisons, surtout si celles-ci contiennent des éléments beaucoup plus lourds que Si et O, tels que le cadmium ou le plomb. Ces éléments se trouvent donc dans les pores du matériau. Cela peut s'expliquer par leur présence initiale sous forme de sel (nitrate). En effet, dans cette forme de métal solvato, la liaison entre le métal et le groupe nitrate est assez faible ; le recuit sous oxygène peut alors facilement éliminer le groupement organique, laissant aux cations la possibilité de migrer. Le cation ne se liant pas à l'alcoxyde, il ne participe pas à la formation du réseau ; il peut donc se retrouver plus facilement dans les pores.

Il est difficile à l'heure actuelle d'établir un paramètre susceptible de décrire correctement la relation entre la cinétique de densification et la concentration des ions dopants. Le paramètre  $\Delta\left(\frac{q}{r^2}\right)$  utilisé dans le paragraphe II.2.3. (Tableau II.3), même s'il ne permet pas d'interpréter quantitativement l'évolution cinétique de la transition gel-verre, reste toutefois globalement valable pour prédire une tendance. Les ions qui tendent à ralentir le processus de densification donnent une valeur de  $\Delta\left(\frac{q}{r^2}\right)$  inférieure à environ 0,86 Å<sup>-2</sup> et inversement pour les ions accélérateurs. Effectivement, lors des réactions de polycondensation et la formation des liaisons Si-O-Si, les ions dopants sont attirés par les oxygènes non pontants par des forces électrostatiques, et influencent donc la cinétique de formation du réseau qui va être lui-même perturbé par les effets stériques induits.

### **II.3.3.2 Utilisation de l'ion Eu<sup>3+</sup> comme sonde structurale**

#### **II.3.3.2.1 Spectroscopie de l'ion Eu<sup>3+</sup>**

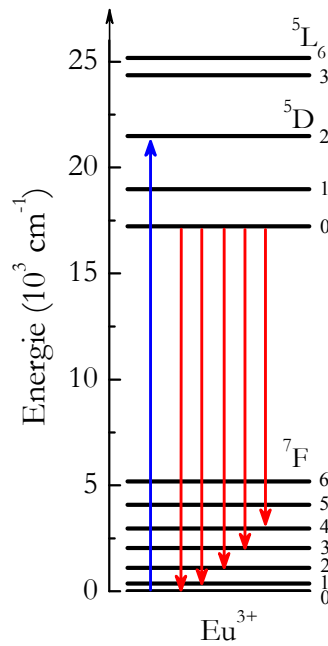
Si l'on considère un centre luminescent donné à l'intérieur de différentes matrices, ses propriétés optiques diffèrent généralement selon la nature de celles-ci. Elles sont en grande partie liées à l'interaction entre le centre luminescent et son environnement. Les terres rares ont un numéro atomique compris entre Z=58 (La) et Z=71 (Lu). Les propriétés remarquables des ions de terre rare dans le domaine de l'optique sont liées en grande partie à leur structure électronique. La

configuration fondamentale des ions lanthanides trivalents correspond au remplissage de la couche 4f. Elle comprend au total 15 éléments :  $(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 4d^{10}) 4f^{n-1} 5s^2 5p^6$  avec n le nombre d'électrons compris entre 0 et 14.

Ce sont les électrons 4f qui participent aux processus optiques. Seules les couches incomplètement remplies sont optiquement actives. Les sous-couches électroniques 5p et 5s, saturées, constituent un écran électrostatique à la sous-couche 4f. Les transitions électroniques,  $4f \rightarrow 4f$ , se produisent entre niveaux discrets, comme dans l'ion libre (l'élargissement des niveaux par effet du champ cristallin reste faible). De nombreux niveaux d'énergies se succèdent à intervalles rapprochés entre le proche infrarouge et l'ultraviolet. Les excitations optiques ont lieu entre états quasi atomiques résultant de la levée de dégénérescence par le champ cristallin des niveaux d'énergie de l'ion libre :  $^{2S+1}L_J$  dans lequel : S est le spin total et peut prendre une valeur positive entière, demi-entière ou nulle, L est le moment orbital total ( $L=0,1,2,3,\dots$  correspondent aux symboles S, P, D, F...), J est le moment total résultant de la somme vectorielle de L et de S (Il peut être entier, demi-entier ou nul),  $(2S+1)$  est la multiplicité de spin et enfin  $(2J+1)$  la dégénérescence du niveau.

Le champ cristallin dépend, en première approximation, de la distance entre le centre et ses proches voisins, du degré de covalence des liaisons et du recouvrement des orbitales. Dans la configuration fondamentale des ions lanthanides trivalents libres, les transitions électriques dipolaires sont interdites (conservation de la parité  $\Delta l = 0$  incompatible avec les règles de Laporte). C'est seulement par le biais de transitions dipolaires électriques forcées que la transition sera possible. Les transitions forcées sont relativement peu intenses et étroites.

La configuration électronique de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  ( $Z=63$ ) est  $4f^6 5s^2 5p^6$ . L'intérêt particulier de  $\text{Eu}^{3+}$  est dû principalement à ses niveaux d'énergie simples qui comportent en particulier un niveau émetteur et un niveau fondamental non dégénérés qui font de cet ion une bonne sonde structurale. Lorsqu'il est introduit dans une matrice hôte, l'ion est soumis à l'effet d'un champ électrique produit par son environnement, appelé champ cristallin, qui modifie la structure de ses niveaux d'énergie. Les spectres d'émission nous renseignent sur la géométrie des sites occupés par l' $\text{Eu}^{3+}$ , inséré dans des matrices d'oxyde. Dans l'état trivalent, la configuration de l'ion est  $[\text{Xe}]4f^6$ . Le couplage des 6 électrons f donne lieu à toute une série de sous niveaux dont les énergies ont été calculées par Ofelt [36] dans  $\text{LaF}_3$  et sont présentées sur la Figure □ II-30. L'intense fluorescence rouge correspondant à la transition  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  est située autour de 613 nm pour les matériaux massifs.



**Figure II–30** : Schéma des niveaux d'énergie de la sous-couche 4f de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  [37].

L'ion  $\text{Eu}^{3+}$  a déjà été étudié dans de nombreuses matrices à base d'oxyde se présentant sous forme de matériaux massifs élaborés par procédé sol-gel. Cet ion de terre rare a été largement utilisé comme sonde pour des études structurales et la caractérisation de verres [9, 38, 39]. Mais ces ions peuvent néanmoins introduire d'importantes perturbations dans l'environnement local de la matrice. Il a en effet été observé que la présence de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$ , même à faible concentration, retarde le processus de densification dans les xérorgels de  $\text{SiO}_2$  [40] et  $\text{SnO}_2$  [41]. Malgré ces interactions entre la matrice et l'ion optiquement actif, l' $\text{Eu}^{3+}$  reste, dans notre cas, la sonde la plus appropriée permettant de suivre les modifications dynamiques (tels que les transferts d'énergie et les processus de relaxation radiatifs et non-radiatifs) et structurales au cours de la densification des gels à base de silice. Nous allons donc étudier par spectroscopies Raman et de luminescence l'évolution de la structure de la matrice de silice au cours du processus de densification en fonction de la concentration d'ions  $\text{Eu}^{3+}$  introduite.

#### ***II.3.3.2.2 Influence de la concentration en ions $\text{Eu}^{3+}$ sur la structure de la matrice $\text{SiO}_2$***

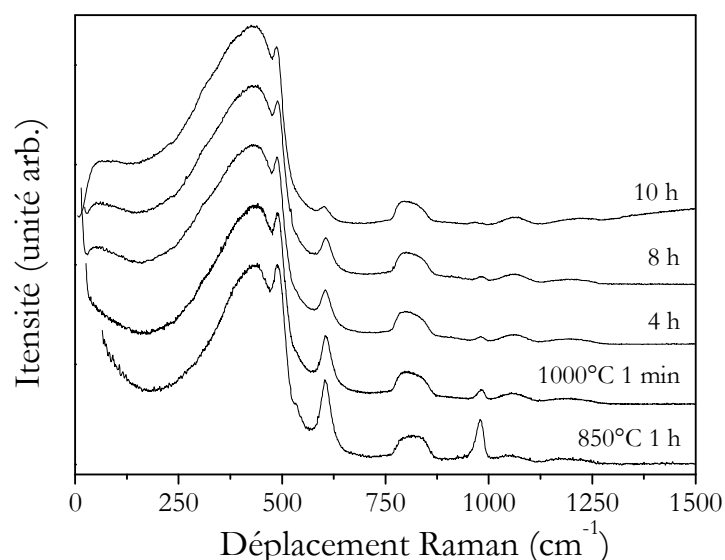
La même démarche expérimentale suivie pour un xérorgel dopé par les ions  $\text{Eu}^{3+}$  est celle déjà utilisée pour les ions  $\text{Cd}^{2+}$  et  $\text{Pb}^{2+}$ . L'étude du processus de densification a été menée selon une approche cinétique à 1000°C. On a examiné l'influence de la concentration en ions sur la matrice



hôte à l'aide des mesures de densité, par spectroscopie Raman et par l'adsorption-désorption d'azote. Le sol de  $\text{SiO}_2$  est dopé avec du nitrate d'euporium (III) pentahydraté  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Aldrich 99,9%) à différentes concentrations molaires comprises entre 0,005 et 0,1%. Les gels obtenus sont ensuite traités à  $1000^\circ\text{C}$  pendant des durées variables. Pour des concentrations supérieures à 0,1%, l'obtention de gels de bonne qualité n'est pas suffisamment reproductible : ces systèmes ne résistent pas au traitement thermique et se brisent.

### II.3.3.2.3 Etude structurale

La Figure II–31 présente l'évolution des spectres Raman des gels de  $\text{SiO}_2$  dopés contenant 0,005% molaire d'ions  $\text{Eu}^{3+}$  recuits à  $1000^\circ\text{C}$ .



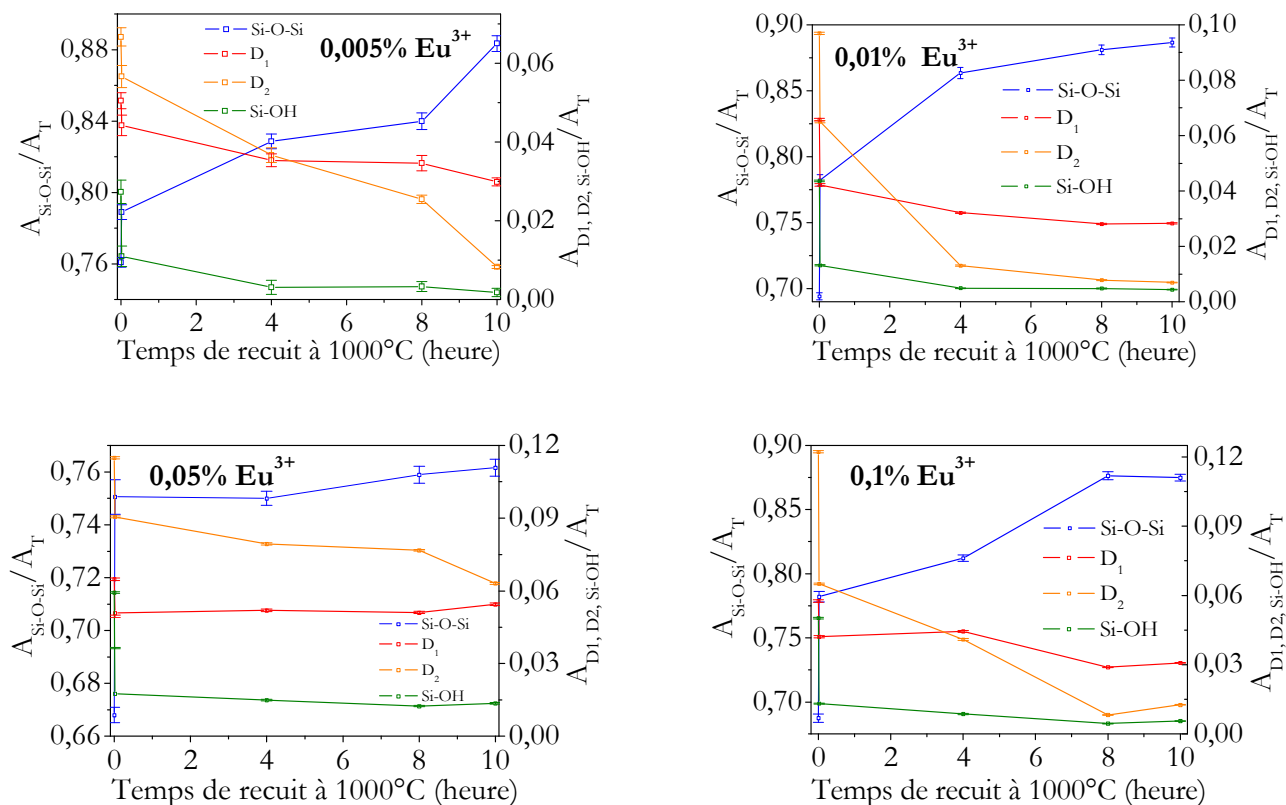
**Figure II–31 :** Spectres Raman d'un xérogel de silice dopé à 0,005 % en  $\text{Eu}^{3+}$  pour différents temps de recuit à  $1000^\circ\text{C}$ .

Les spectres Raman présentent les bandes similaires à celles observées dans les spectres de  $\text{SiO}_2$  étudiés jusqu'à présent. Cependant, on peut relever quelques variations dans le comportement cinétique. On observe qu'une concentration particulièrement faible en ions  $\text{Eu}^{3+}$  (0,005% molaire) influence la cinétique de densification du xérogel de silice. L'évolution globale reste semblable à celle que nous avons déjà décrite précédemment en fonction du temps de traitement thermique. Rappelons que le pic Boson, qui met en évidence la transition vers un état vitreux, émerge vers 8 heures de traitement pour le gel non dopé. Il apparaît après 4 heures de traitement

pour les gels dopés à 0,005% et à 0,01% molaire, mais entre 4 et 8 heures de traitement pour le gel dopé à 0,1% molaire. Par contre, pour le gel dopé à 0,05%, on observe que la transition gel-verre n'a pas encore eu lieu après 10 heures de traitement. Pour chaque concentration, la bande attribuée aux vibrations de déformations des angles Si-O-Si, est centrée à 435 cm<sup>-1</sup> et se déplace à 430 cm<sup>-1</sup> après 10 heures de traitement thermique à 1000°C. Ce déplacement est similaire à ce qui se produit dans le gel non dopé. Le dopage ne change pas les fréquences de vibration  $\nu$  Si-O des structures en cycle et des modes de déformation Si-O-Si entre les polyèdres SiO<sub>4</sub>. Cette stabilité peut être expliquée par le fait que la concentration en ion Eu<sup>3+</sup> est relativement faible, n'amenant pas à l'élargissement des angles Si-O-Si dans la matrice vitreuse.

L'insertion de l'ion Eu<sup>3+</sup> influence donc essentiellement la cinétique de densification. Afin de mieux comprendre les évolutions structurales se produisant au sein des matrices poreuses en fonction de la concentration en Eu<sup>3+</sup>, nous avons procédé à la décomposition des spectres et étudié l'évolution des aires des bandes de vibrations qui est présentée sur la Figure II-32. Le premier point de chaque courbe présentée pour les décompositions représente le traitement effectué à 850°C pendant une heure.

La présence de la bande relative aux vibrations des groupements Si-OH même après 10 heures de traitement à 1000°C, indique que l'insertion de cet ion en quantité supérieure à 0,005% empêche l'élimination des groupements hydroxyles résiduels. Cette constatation souligne un processus de densification plus progressif que dans un gel non dopé. Cette interprétation est également cohérente avec l'évolution des bandes de défauts D<sub>1</sub> et D<sub>2</sub> : leurs intensités relatives restent globalement élevées même après l'apparition du verre ; la bande relative à D<sub>1</sub>, notamment, est au moins deux fois plus intense que dans le verre non-dopé. En absence d'ion Eu<sup>3+</sup>, ce rapport des aires des bandes D<sub>1</sub> et D<sub>2</sub> est proche de 1. La présence de ces ions tend à favoriser nettement la formation de cycles à quatre tétraèdres et engendre la formation de cages plus larges dans la structure du verre [42]. Dans tous les cas, le même type de variation est constaté pour les groupements silanols et pour la bande de défaut D<sub>1</sub>. Cela suggère une nouvelle fois que les groupements silanols sont présents dans l'environnement des cycles formés par quatre tétraèdres SiO<sub>4</sub>. La condensation des silanols conduirait donc à la destruction des cycles à quatre tétraèdres afin de contribuer à la formation du réseau vitreux.

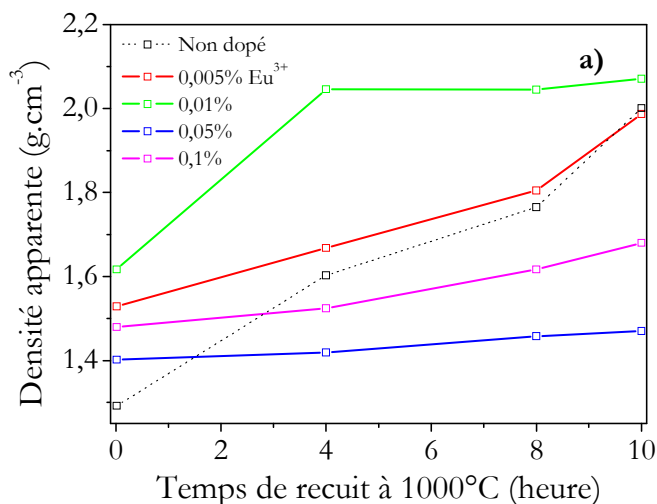


**Figure II-32 :** Rapports d'aires des bandes ( $\text{Si-O-Si}$ ,  $\text{D}_1$ ,  $\text{D}_2$  et  $\text{Si-OH}$ ) /  $A_T$  de xérogels de  $\text{SiO}_2$  dopés de 0,005% à 0,1% en ions europium en fonction du temps de recuit à 1000°C.

La comparaison de l'évolution des échantillons en fonction de la température de recuit semble montrer que l'introduction des ions  $\text{Eu}^{3+}$  dans la matrice de  $\text{SiO}_2$  accélère le mécanisme de densification uniquement pour une gamme de concentration relativement faible (0,005 et 0,01%) et ralentit ce mécanisme pour des concentrations supérieures. L'ensemble de ces observations décrites dans ce paragraphe, indique que l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  ne modifie pas de façon significative l'arrangement structural du réseau vitreux de la silice.

#### II.3.3.2.4 Etude texturale

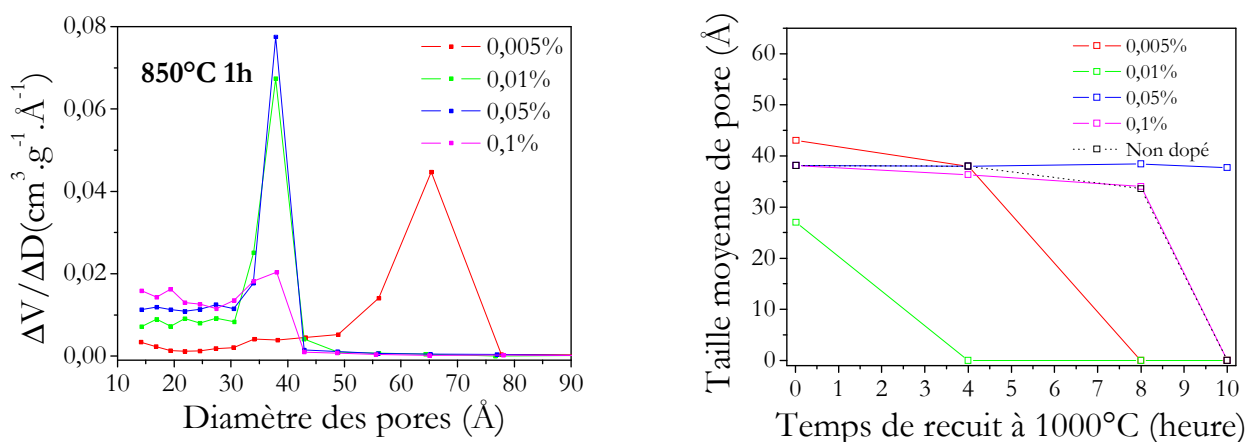
La variation de la densité des gels dopés avec des concentrations en  $\text{Eu}^{3+}$  de 0,005 à 0,1% en fonction du temps de recuit à 1000°C est présentée sur la Figure II-33.



**Figure II-33 :** Densité apparente (a) des gels dopés de 0,005% à 0,1% molaire en fonction du temps de recuit à 1000°C.

On remarque que l'évolution de la densité du gel dopé à 0,005% est similaire à celle du gel non dopé et sa valeur tend progressivement vers  $2,0 \text{ g.cm}^{-3}$  entre 8 et 10 heures de traitement thermique à 1000°C. Pour une concentration en  $\text{Eu}^{3+}$  de 0,01 %, la densité évolue plus rapidement et se stabilise après 4 heures à 1000°C à environ  $2,1 \text{ g.cm}^{-3}$ . Ceci nous montre que les ions  $\text{Eu}^{3+}$  accélèrent le processus de densification pour des concentrations de l'ordre de 0,01%. Pour les concentrations plus élevées, l'évolution de la densification est au contraire ralentie.

L'évolution de la taille moyenne des pores en fonction du temps de recuit à 1000°C pour chaque concentration étudiée est présentée sur la Figure II-34.



**Figure II-34 :** Taille moyenne des pores de gels dopés par l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  à 850°C (a) puis en fonction du temps de recuit à 1000°C (b).

On observe que pour tous les gels dopés, la taille moyenne des pores à 850°C est d'environ 37 Å, à l'exception de celui dont la concentration en ions  $\text{Eu}^{3+}$  est la plus faible, lequel présente des pores de diamètre moyen 65 Å. On remarque, grâce à la forme de la queue de la distribution de la taille des pores, que plus la concentration en  $\text{Eu}^{3+}$  augmente, plus la quantité de pores proches de 1 nm est importante (par abus de langage, on parle dans ce cas de « microporosité »). La transition gel-verre est marquée par la diminution brutale de la taille des pores (cette variation brutale peut être due à la fermeture des pores et aux limites de détection de l'appareil d'adsorption-désorption d'azote). Les résultats nous confirment que la densification est alors accélérée pour les concentrations en  $\text{Eu}^{3+}$  les plus faibles (0,005 et 0,01%), mais ralentie pour 0,05%, où on n'observe pas encore la transition après 10 heures de traitement. Le xérogel dopé à 0,1% constitue un cas particulier, puisque le volume poreux est très faible dès 850°C (la densification est bien entamée à 850°C) et l'incertitude sur la position du maximum sur la Figure II-33-a est grande.

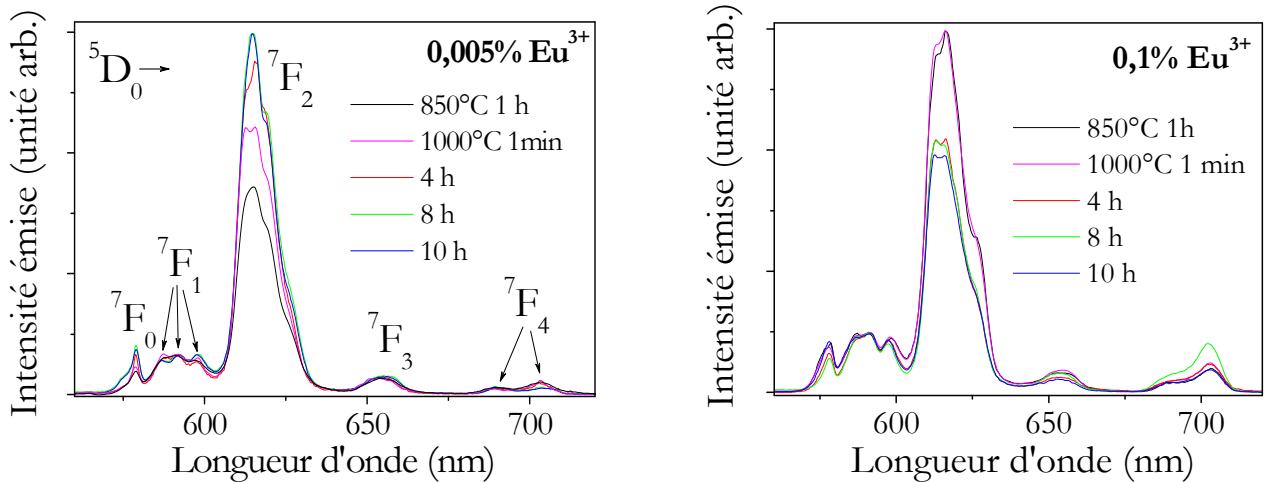
L'étude des propriétés texturales de cet ion par les techniques de luminescence va nous permettre d'obtenir des informations supplémentaires sur son environnement local au sein de la matrice de silice.

#### ***II.3.3.2.5 Interaction terre-rare/matrice : Caractérisation par spectroscopie de luminescence***

La Figure II-35 présente les spectres de photoluminescence obtenus pour les échantillons dopés à 0,005 et 0,1% d'ions  $\text{Eu}^{3+}$  à des stades différents de leur densification après excitation à  $\lambda=465,8$  nm (raie du laser  $\text{Ar}^+$ ). Cette longueur d'onde correspond à une bande de forte absorption de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  due à la transition  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$  [43]. Les spectres présentent au cours de la densification des gels un spectre d'émission caractéristique de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  dans un site de basse symétrie (cf. Figure II.30), comme déjà observé dans les matrices vitreuses [44]. Les bandes observées correspondent respectivement aux transitions  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$  ( $j = 0, 1, 2, 3, 4$ ) à 579, 592, 614, 653 et 703 nm. La transition gel-verre est donc difficile à identifier à partir des seuls spectres de luminescence.

Il est bien connu que la transition dipolaire électrique forcée  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  est particulièrement sensible à l'environnement de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$ , en terme de symétrie du site et de force des liaisons entre l'ion de terre rare et ses proches voisins. Pour étudier l'évolution de l'intensité de cette bande on utilise comme référence la transition dipolaire magnétique  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  très peu sensible

au champ cristallin. La Figure II–35 montre que le traitement thermique appliqué au gel dopé à 0,005% en ions Eu<sup>3+</sup> provoque progressivement une augmentation d'intensité de la transition dipolaire électrique  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  par rapport à la transition dipolaire magnétique  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ , indiquant une augmentation des forces exercées par le champ cristallin sur les ions [9]. Cela est cohérent avec l'idée de densification de la matrice de silice.

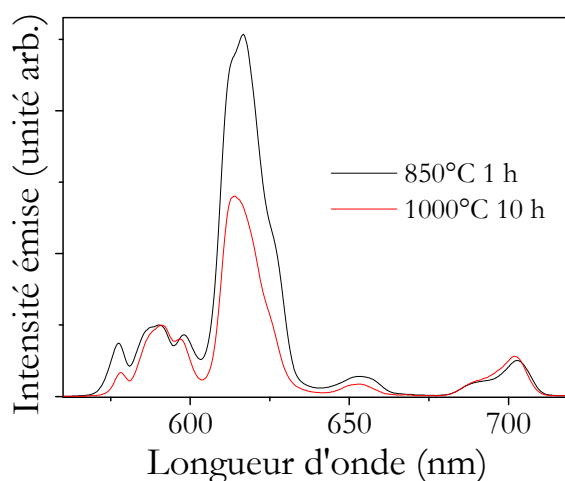


**Figure II–35:** Spectres de photoluminescence de l'ion europium inséré dans les xérogels de SiO<sub>2</sub> dopé à 0,005 et à 0,1% en ions Eu<sup>3+</sup> pour différents traitements thermiques.

Cependant, pour le gel le plus concentré (à 0,1%) en ions Eu<sup>3+</sup>, on note au contraire la diminution de l'intensité de cette bande. Pour mieux comprendre ce phénomène, des spectres ont pu être obtenus à partir d'un gel dopé à 2% en ion Eu<sup>3+</sup>, ayant résisté au traitement thermique à 1000°C pendant 10 heures. Ceux-ci sont représentés sur la Figure II–36.

L'évolution de l'intensité de la transition  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  est similaire à celle d'un gel dopé à 0,1% en Eu<sup>3+</sup>. Ce phénomène peut être relié à un phénomène d'extinction de la luminescence résultant de l'agrégation des ions Eu<sup>3+</sup>. Effectivement, des études antérieures portant sur l'incorporation de l'ion europium dans des films de BaTiO<sub>3</sub> à des concentrations variant de 1 à 10% molaire [48], ont prouvé un phénomène d'extinction de l'émission à partir de 8% en concentration. Cet effet est désigné généralement par le terme auto-extinction par concentration (self-quenching). Ce phénomène a aussi été observé dans des verres massifs [45]. Ce phénomène d'auto-extinction par concentration a également été mis en évidence dans TiO<sub>2</sub> pour une concentration en ion Eu<sup>3+</sup> de 2% [46,47]. Enfin, un travail récent de Z.W. Quan *et al.* [46] concernant des poudres de ZrO<sub>2</sub> dopées Eu<sup>3+</sup> montre également une grande tolérance de cette matrice vis-à-vis d'un dopage élevé. Il a ainsi pu observer l'apparition d'agrégats par le phénomène d'auto-extinction pour des

concentrations comprises entre 10% et 12%. Etant donné le résultat de la Figure II–35, dans le cas de nos matrices monolithiques de  $\text{SiO}_2$  on pourrait donc retrouver ce phénomène d’auto-extinction à partir de 0,1%. La faible concentration à laquelle apparaît ce phénomène s’explique par le fait que la silice est favorable à l’auto-extinction à cause de la faible solubilité des terres rares dans le réseau compact de la silice. Pour s’affranchir de ces problèmes, de nombreux auteurs ont montré que l’introduction d’éléments, tels que l’aluminium ou le phosphore, dans une matrice silicate conduit à une meilleure dispersion des ions de terres rare [47-49].



**Figure II–36** : Spectres de photoluminescence de l’ion  $\text{Eu}^{3+}$  inséré dans les xérogels de  $\text{SiO}_2$  dopé à 2% en ions  $\text{Eu}^{3+}$  à après un traitement thermique à 850°C et recuit à 1000°C pendant 10 heures.

Il est possible d’utiliser le rapport  $R$  de l’intensité des transitions dipolaires électrique  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  et magnétique  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  [38, 50]. Ce rapport est largement employé pour sonder la symétrie de l’environnement proche de l’ion  $\text{Eu}^{3+}$ . Les valeurs présentées dans le Tableau II-5 sont les rapports calculés par intégration des intensités des transitions issues des spectres de la Figure II–35. Plus ce rapport est grand, plus basse est la symétrie locale au voisinage de l’ion de terre rare. Le paramètre  $R$  renseigne donc sur le degré de distorsion du site de l’ion  $\text{Eu}^{3+}$ .

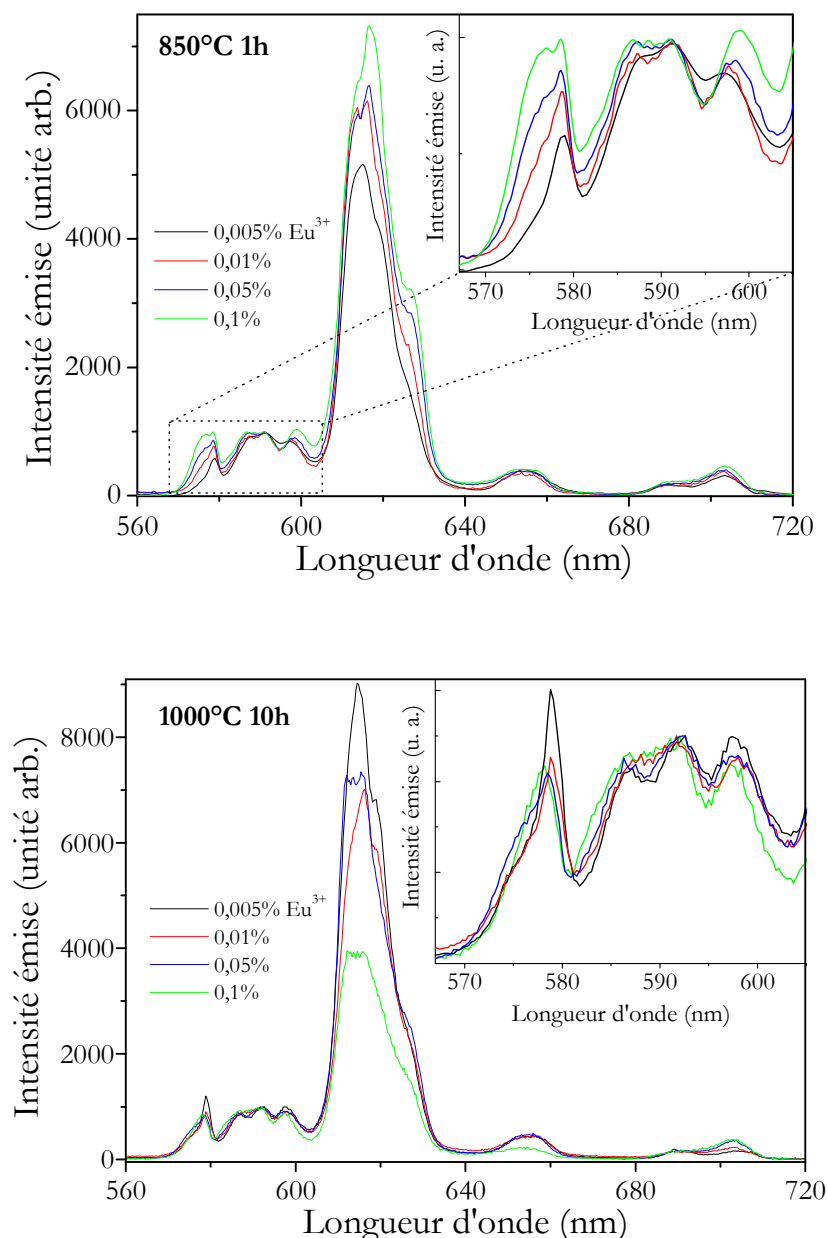
**Tableau II-5 :** Valeurs de R obtenues à partir des spectres de photoluminescence pour différentes concentrations en ions Eu<sup>3+</sup> et dans différentes conditions de recuit.

Concentration en ion Eu <sup>3+</sup> (%)	R <sub>850°C-1h</sub>	R <sub>1000°C-1'</sub>	R <sub>1000°C-4h</sub>	R <sub>1000°C-8h</sub>	R <sub>1000°C-10h</sub>
0,005	5,3	6,7	8,5	9,0	9,3
0,01	6,2	7,1	7,1	7,3	7,5
0,05	6,4	6,4	6,4	6,8	7,2
0,1	7,4	6,0	4,3	4,2	4,0
2	5,1	-	-	-	2,8

De 0,005 à 0,05%, le rapport R augmente au fur et à mesure du traitement de densification : l'environnement local de l'ion Eu<sup>3+</sup> devient plus distordu, ce qui est cohérent avec la densification des gels. Par contre, pour les concentrations plus élevées, R diminue. Des études précédentes ont montré qu'il existait une relation entre l'augmentation du rapport R et celle du degré de covalence de l'ion Eu<sup>3+</sup>, se traduisant par la formation de liaisons du type Eu<sup>3+</sup>-O [51]. Or la formation de telles liaisons amène la réduction du nombre d'agrégats d'ions Eu<sup>3+</sup> et dans ce cas les valeurs de R différent en fonction de la matrice et peuvent aller de 2 à 8 [52-54]. Ainsi, l'augmentation du nombre d'agrégats serait mise en évidence par la diminution du rapport R. A 1000°C, par exemple, sachant que tous les spectres Raman sont caractéristiques d'une phase vitreuse (hormis pour 0,05%), la diminution de R (de 9 à 3) avec la concentration indiquerait par conséquent une tendance à la formation d'agrégats.

La Figure II-37 montre la superposition des spectres de photoluminescence, obtenus après un recuit à 850°C pendant une heure et à 1000°C pendant 10 heures, pour les concentrations en ions Eu<sup>3+</sup> allant de 0,005 à 0,1%.





**Figure II-37** : Spectres de photoluminescence de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  inséré dans les xérogels de  $\text{SiO}_2$  dopé de 0,005 à 0,1% en ions  $\text{Eu}^{3+}$  recuits à 850°C pendant une heure et à 1000°C pendant 10 heures.

La largeur inhomogène de la bande à 579 nm, associée à la transition dipolaire électrique forcée  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ , renseigne sur la symétrie des sites occupés par l'ion  $\text{Eu}^{3+}$ . Cette transition est interdite par les règles de Laporte pour l'ion libre mais elle devient permise lorsque l'ion est placé dans un site non-centrosymétrique. Un déplacement de cette bande peut être associé au degré de covalence des liaisons formées entre l'ion et ses coordinats. Le maximum de cette bande, se déplace et s'élargit vers les hautes valeurs d'énergie avec la concentration. Cela indique que la

distance Eu-coordinat augmente et que la distribution des sites est plus importante pour les gels les plus concentrés en ions Eu<sup>3+</sup>. Visibles surtout dans l'échantillon traité à 850°C, de tels effets pourraient correspondre à l'élargissement des « cages » contenant l'ion Eu<sup>3+</sup>. Le réseau devient plus rigide avec la concentration, ne permettant pas aux atomes présents dans la première sphère de coordination de l'Eu<sup>3+</sup> de s'arranger facilement et conduisant ainsi à un nombre supérieur de sites différents.

La transition  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  présente une structure en triplet autour de 592 nm. La composante Stark à plus basse énergie de la transition  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ , centrée à 587 nm, est mieux résolue à plus forte concentration. Les deux autres, aux plus hautes énergies, se recouvrent fortement. Cette levée de dégénérescence est caractéristique d'une basse symétrie de site [55].

La largeur de la bande asymétrique vers 613 nm, relative à la transition  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ , nous informe sur la distribution des sites occupés par Eu<sup>3+</sup>. Celle-ci ne varie pas de manière significative au cours du traitement thermique. Dans le cas du gel dopé à 0,005%, cette largeur a une valeur constante de 13 nm. Elle est de 15 nm pour le gel dopé à 0,1%. De plus, la transition  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ , qui est très sensible aux variations du champ cristallin local de l'ion, augmente en intensité avec la concentration en ions Eu<sup>3+</sup> pour les gels traités à 850°C. Ces observations, corroborées par les valeurs du Tableau II-5, nous indiquent que le degré de covalence Eu<sup>3+</sup>-O [56] est plus important dans le cas d'un système de concentration plus élevée et que nous avons un environnement plus distordu et plus rigide autour de l'euporium (symétrie basse). Cela pourrait expliquer le comportement de ces gels durant le traitement thermique à 1000°C : la structure de la matrice fortement dopée relaxerait plus difficilement ne permettant pas au réseau l'insertion des ions Eu<sup>3+</sup> dans un état stable, ce qui induit la formation d'agrégats et un réarrangement du réseau silicate.

## **II.4 Conclusion**

Nous avons présenté dans ce chapitre la synthèse d'un sol de SiO<sub>2</sub> qui nous a permis de réaliser des xérogels présentant de très bonnes propriétés optiques. Dans la première partie de ce chapitre, nous avons étudié l'effet de l'introduction des ions dopants dans le sol de silice. Nous avons mis en évidence que les effets électrostatiques, stériques, et d'acido-basicité induits par l'insertion des cations régissent les cinétiques et les mécanismes de gélification. Les processus de la gélification sont alors soit limités par la réaction d'hydrolyse, ce qui correspond plutôt à un ralentissement de la transition sol-gel, soit limités par la réaction de condensation, ce qui a

tendance à accélérer la gélification. Ce principe est néanmoins à prendre avec précaution puisqu'il est valable uniquement pour une gamme de concentration donnée.

Ce chapitre nous a permis dans un deuxième temps d'étudier le comportement de la matrice de silice en fonction de la température de recuit. Les mesures de densités, l'utilisation conjointe de la porosimétrie et de la spectroscopie Raman ont été utilisées pour suivre le processus de densification. L'étude systématique nous a permis de conclure que pour obtenir des verres denses de SiO<sub>2</sub>, le meilleur traitement thermique correspond à un recuit à 1000°C. Ces caractérisations ont montré l'évolution des propriétés macroscopiques d'un gel stabilisé à 850°C vers le verre dense (en termes de densité, de porosité) ainsi que les changements structuraux à l'échelle moléculaire. Nous avons également mis en évidence que l'incorporation des ions dopants Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> et Eu<sup>3+</sup> dans une matrice hôte conduit également soit à une accélération, soit à un ralentissement du processus de densification. Nous avons montré que la durée de vitrification du xérogel dépend de la quantité d'ions dopants dans la matrice : elle s'étale ainsi de 10 minutes à 10 heures à 1000°C. Il a été important de noter que, malgré les différences significatives dans les cinétiques de densification, l'état structural final est le même indépendamment de la nature du dopant. En effet, les proportions de défauts D<sub>1</sub> et D<sub>2</sub> ainsi que la contribution des modes de vibration de la matrice SiO<sub>2</sub> sont similaires. Les éléments dopants se trouvent donc dans les pores du matériau et non dans sa structure intime.

La spectroscopie de luminescence nous a apporté des informations concernant l'interaction entre les ions Eu<sup>3+</sup> et la matrice et a mis en évidence la basse symétrie des sites caractéristiques des systèmes vitreux. Nous avons montré que l'incorporation d'une grande quantité d'ions Eu<sup>3+</sup> pouvait engendrer des contraintes importantes dans le réseau, se traduisant par la formation d'agrégats.

## II.5 Bibliographie

1. E. Berrier, *Elaboration par voie sol-gel et étude structurale de verres de silice destinés à la fabrication de fibres microstructurées*. 2005, Thèse de l'Université des Sciences et Technologiques de Lille: Villeneuve d'Ascq.
2. R. Delgado, M. de Fátima Cabral, R. Castanheira, A. Zhang, et R. Herrmann, *Metal complexes of edta-derived macrocyclic ether bis(lactones). Hydrolysis of the macrocycles and the metal catalysis effect*. Polyhedron, 2002. **21**(22): p. 2265-2276.
3. A. Witkowska, J. Rybicki, et A.D. Cicco, *Structure of partially reduced Pb<sub>x</sub>O<sub>(1-x)</sub>SiO<sub>2</sub> glasses: combined EXAFS and MD study*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2005. **351**(5): p. 380-393.
4. L. Zhu, V.M. Lynch, et E.V. Anslyn, *FRET induced by an "allosteric" cycloaddition reaction regulated with exogenous inhibitor and effectors*. Tetrahedron, 2004. **60**(34): p. 7267-7275.
5. J.M. Warnecke, R. Held, S. Busch, et R.K. Hartmann, *Role of metal ions in the hydrolysis reaction catalyzed by RNase P RNA from Bacillus subtilis*. Journal of Molecular Biology, 1999. **290**(2): p. 433-445.
6. J. Ciesiolka, D. Michalowski, J. Wrzesinski, J. Krajewski, et W.J. Krzyzosiak, *Patterns of cleavages induced by lead ions in defined RNA secondary structure motifs*. Journal of Molecular Biology, 1998. **275**(2): p. 211-220.
7. J.L. Doualan, S. Girard, H. Haquin, J.L. Adam, et J. Montagne, *Spectroscopic properties and laser emission of Tm doped ZBLAN glass at 1.8  $\mu$ m*. Optical Materials, 2003. **24**: p. 563-574.
8. S. Tanabe, *Optical properties and local structure of rare-earth-doped amplifier for broadband telecommunication*. Journal of Alloys and Compounds, 2006. **408-412**: p. 675-679.
9. R. Campostrini, G. Carturan, M. Ferrari, M. Montagna, et O. Pilla, *Luminescence of Eu<sup>3+</sup> ions during thermal densification of SiO<sub>2</sub> gel*. Journal of Materials Research, 1992. **7**(3): p. 745-752.
10. C.J. Brinker, A.J. Hurd, G.C. Frye, P.R. Scunk, et C.S. Ashley, *Sol-gel thin film formation*. The Centennial memorial Issue of the Ceramic Society of Japan, 1991. **99**(10): p. 862-877.

11. C.J. Brinker, et G.W. Scherer, *Sol-gel Science: The physics and Chemistry of sol-gel processing*. Academic press ed. 1990, San Diego.
12. T. Woignier, J. Phalippou, et M. Prassas, *Glasses from aerogels*. Journal of Materials Science, 1990. **25**(7): p. 3118-3126.
13. J. Phalippou, T. Woignier, et M. Prassas, *Glasses from aerogels*. Journal of Materials Science, 1990. **25**(7): p. 3111-3117.
14. E.P. Barrett, L.G. Joyner, et P.P. Halenda, *The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms*. Journal of the American Chemical Society, 1951. **73**(1): p. 373-380.
15. P. Ågren, et J.B. Rosenholm, *Phase Behavior and Structural Changes in Tetraethylorthosilicate-Derived Gels in the Presence of Polyethylene Glycol, Studied by Rheological Techniques and Visual Observations*. Journal of Colloid and Interface Science, 1998. **204**(1): p. 45-52.
16. R. Winter, D.W. Hua, X. Song, W. Mantulin, et J. Jonas, *Structural and dynamical properties of the sol-gel transition*. Journal of Physical Chemistry, 1990. **94**: p. 2706-2713.
17. I. Artaki, M. Bradley, T.W. Zerda, et J. Jonas, *NMR and Raman study of the hydrolysis reaction in sol-gel processes*. Journal of Physical Chemistry, 1985. **89**(20): p. 4399-4404.
18. T.W. Zerda, I. Artaki, et J. Jonas, *Study of polymerization processes in acid and base catalyzed silica sol-gels*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1986. **81**(3): p. 365-379.
19. C.J. Brinker, A.J. Hurd, G.C. Frye, et P.R. Ashley, *Sol-Gel Thin Film Formation*. The Ceramic Society of Japan, 1991. **99**(10): p. 862-877.
20. J.P. Jolivet, *De la solution à l'oxyde*. CNRS edition ed. 1994, Paris.
21. L.L. Hench, *Sol-gel silica: processing, properties and technology transfer*. 1998, New York: Noyes Publication.
22. P.N. Sen, et M.F. Thorpe, *Phonons in  $\text{AX}_2$  glasses: From molecular to band-like modes*. Physical Review B, 1977. **15**(8): p. 4030.
23. F.L. Galeener, *Band limits and the vibrational spectra of tetrahedral glasses*. Physical Review B, 1979. **19**(8): p. 4292.

24. J.K. West, et L.L. Hench, *The effect of environment on silica fracture: Vacuum, carbon monoxide, water and nitrogen*. Philosophical Magazine A, 1998. **77**(1): p. 85 - 113.
25. G.E. Walrafen, M.S. Hokmabadi, N.C. Holmes, W.J. Nellis, et S. Henning, *Raman spectrum and structure of silica aerogel*. The Journal of Chemical Physics, 1985. **82**(5): p. 2472-2476.
26. G.E. Walrafen, Y.C. Chu, et M.S. Hokmabadi, *Raman spectroscopic investigation of irreversibly compacted vitreous silica*. The Journal of Chemical Physics, 1990. **92**(12): p. 6987-7002.
27. C. Kinowski, M. Bouazaoui, R. Bechara, L.L. Hench, J.M. Nédélec, *et al.*, *Kinetics of densification of porous silica gels: a structural and textural study*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2001. **291**(3): p. 143-152.
28. I.P. Swainson, M.T. Dove, et D.C. Palmer, *Infrared and Raman spectroscopy studies of the  $\alpha$ - $\beta$  phase transition in cristobalite*. Physics and Chemistry of Minerals, 2003. **30**(6): p. 353-365.
29. J.-M. Nédélec, M. Bouazaoui, et S. Turrell, *Raman spectroscopic investigations of Mn<sup>2+</sup> doping effects on the densification of acid-catalyzed silica xerogels*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1999. **243**(2-3): p. 209-219.
30. P. Dean, *The Vibrational Properties of Disordered Systems: Numerical Studies*. Reviews of Modern Physics, 1972. **44**(2): p. 127.
31. R.J. Bell, *The dynamics of disordered lattices*. Reports on Progress in Physics, 1972. **35**(3): p. 1315-1409.
32. E. Duval, A. Mermet, N.V. Surovtsev, et A.J. Dianoux, *Boson peak, nanostructure and relaxation of glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1998. **235-237**: p. 203-207.
33. J.H. de Boer, et B.C. Lippens, *Studies on pore systems in catalysts II. The shapes of pores in aluminum oxide systems*. Journal of Catalysis, 1964. **3**(1): p. 38-43.
34. E. Berrier, C. Zoller, F. Beclin, S. Turrell, M. Bouazaoui, *et al.*, *Microstructures and Structural Properties of Sol-Gel Silica Foams*. Journal of Physical Chemistry B, 2005. **109**(48): p. 22799-22807.
35. I. Matsuyama, K. Susa, S. Satoh, et J.K. Goo, *Foaming phenomena in sol-gel-derived glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1992. **151**(1-2): p. 160-168.

36. G.S. Ofelt, *Structure of the  $f$  Configuration with Application to Rare-Earth Ions*. The Journal of Chemical Physics, 1963. **38**(9): p. 2171-2180.
37. X.Y. Chen, et G.K. Liu, *The standard and anomalous crystal-field spectra of  $\text{Eu}^{3+}$* . Journal of Solid State Chemistry, 2005. **178**(2): p. 419-428.
38. R. Reisfeld, E. Zigansky, et M. Gaft, *Europium for estimation of site symmetry in glass films, glasses and crystals*. Molecular Physics, 2004. **102**(11-12): p. 1319-1330.
39. H. You, et M. Nogami, *Optical properties and local structure of  $\text{Eu}^{3+}$  ions in sol-gel  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  glasses*. Journal of Physical Chemistry B, 2004. **108**: p. 12003-12008.
40. A. Bouajaj, M. Ferrari, et M. Montagna, *Crystallization of Silica Xerogels: A Study by Raman and Fluorescence Spectroscopy*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 1997. **8**(1): p. 391-395.
41. G. Brito, S. Ribeiro, V. Briois, J. Dexpert-Ghys, C. Santilli, *et al.*, *Short range order evolution in the preparation of  $\text{SnO}_2$  based materials*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 1997. **8**(1): p. 261-268.
42. Z.N. Utegulov, M.A. Eastman, S. Prabakar, K.T. Mueller, A.Y. Hamad, *et al.*, *Structural characterization of  $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-MgO-Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  glasses with varying  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  content: Raman and NMR studies*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2003. **315**: p. 43-53.
43. K. Annapurna, M. Das, P. Kundu, R.N. Dwivedi, et S. Buddhudu, *Spectral properties of  $\text{Eu}^{3+}$ :  $\text{ZnO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  glasses*. Journal of Molecular Structure, 2005. **741**(1-3): p. 53-60.
44. C. Bernard, S. Chaussedent, A. Monteil, N. Balu, J. Obriot, *et al.*, *Application of molecular dynamics techniques and luminescent probes to the study of glass structure: the  $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$  case*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2001. **284**(1-3): p. 68-72.
45. E.J. Sharp, M.J. Weber, et G. Cleek, *Energy Transfer and Fluorescence Quenching in Eu- and Nd-Doped Silicate Glasses*. Journal of Applied Physics, 1970. **41**(1): p. 364-369.
46. Z.W. Quan, L.S. Wang, et J. Lin, *Synthesis and characterization of spherical  $\text{ZrO}_2\text{:Eu}^{3+}$  phosphors by spray pyrolysis process*. Materials Research Bulletin, 2005. **40**: p. 810-820.
47. M. Nogami, N. Hayakawa, N. Sugioka, et Y. Abe, *Formation of  $\text{Sm}^{2+}$  ions in Sol-Gel-Derived Glasses of the System  $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$* . Journal of the American Ceramic Society, 1996. **79**(5): p. 1257-1261.

48. Y. Zhou, Y.L. Lam, S.S. Wang, H.L. Liu, C.H. Kam, *et al.*, *Fluorescence enhancement of Er<sup>3+</sup>-doped sol-gel glass by aluminium codoping*. Applied Physics Letters, 1997. **71**(5): p. 587-589.
49. R.M. Almeida, X.M. Du, D. Barbier, et X. Orignac, *Er<sup>3+</sup>-doped Multicomponent Silicate Glass Planar Waveguides Prepared by Sol-Gel Processing*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 1999. **14**(2): p. 209-216.
50. A. Patra, E. Sominska, S. Ramesh, Y. Koltypin, Z. Zhong, *et al.*, *Sonochemical Preparation and Characterization of Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Doped in and Coated on Silica and Alumina Nanoparticles*. Journal of Physical Chemistry B, 1999. **103**(17): p. 3361-3365.
51. Y. Tao, G. Zhao, X. Ju, X. Shao, W. Zhang, *et al.*, *EXAFS studies of luminescence centres in Eu<sup>3+</sup> doped nanoscale phosphors*. Materials Letters, 1996. **28**: p. 137-140.
52. A. Peng, E. Xie, C. Jia, R. Jiang, et H. Lin, *Photoluminescence properties of TiO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> thin films deposited on different substrates*. Materials Letters, 2005. **59**: p. 3866-3869.
53. Q.G. Zeng, Z.J. Ding, et Z.M. Zhang, *Synthesis, structure and optical properties of Eu<sup>3+</sup>/TiO<sub>2</sub> nanocrystals at room temperature*. Journal of Luminescence, 2006. **118**(2): p. 301-307.
54. J. Li, et M. Kuwabara, *Preparation and luminescent properties of Eu-doped BaTiO<sub>3</sub> thin films by sol-gel process*. Science and Technology of Advanced Materials, 2003. **4**(2): p. 143-148.
55. K. Devlin, B. O'Kelly, Z.R. Tang, C. McDonagh, et J.F. McGilp, *A structural study of the sol-gel process by optical fluorescence and decay time spectroscopy*. Journal of Non-Crystalline Solids, 1991. **135**(1): p. 8-14.
56. L. Chen, Y. Liu, et Y. Li, *Preparation and characterization of ZrO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> phosphors*. Journal of Alloys and Compounds, 2004. **381**: p. 266-271.



## CHAPITRE III

## **Chapitre III: Insertion des nanoparticules semi-conductrices de CdS dans la matrice de SiO<sub>2</sub>**

Les nanocristaux de semi-conducteurs dispersés dans des matrices vitreuses préparées par la méthode sol-gel méritent une attention particulière pour leurs propriétés fondamentales et pour leurs potentialités en termes d'applications [1, 2]. Les propriétés optiques de nanoparticules semi-conductrices sont décrites par de nombreux travaux théoriques et expérimentaux. Dans ce chapitre, nous abordons tout d'abord l'effet de confinement quantique dû à la taille nanométrique des particules. Les principaux modèles permettant de calculer la structure électronique et les propriétés optiques des nanoparticules seront présentés. Cette base théorique nous permettra d'interpréter notre travail de caractérisation des gels monolithiques dopés par des nanoparticules de CdS. Enfin, la réalisation et l'étude du système co-dopé CdS-Eu<sup>3+</sup> constitueront la troisième partie de ce chapitre.

### **III.1 Nanoparticules semi-conductrices II-VI**

Les semi-conducteurs constituent les matériaux optiques non-linéaires les plus étudiés, leur élaboration est développée pour les possibles applications en micro-électronique. Qu'il s'agisse de matériaux massifs ou d'hétérostructures, la dynamique des excitations électroniques élémentaires ainsi que l'influence de leurs interactions sur les propriétés optiques du matériau ont fait l'objet de nombreux travaux [1, 2].

Depuis la découverte du transistor, il y a plus de 40 ans, les semi-conducteurs ont une importance primordiale en opto-électronique, et par conséquent dans notre vie de tous les jours. A la fin des années soixante-dix, avec l'introduction de nouvelles techniques de croissance cristalline contrôlée telles que le MOCVD (Croissance en phase vapeur par la méthode des organo-métalliques), la MBE (Epitaxie par jets moléculaires), les colloïdes ou le sol-gel..., il est devenu possible de faire croître des solides de plus basse dimensionnalité (trois, deux, ou même une). Ce type de solide est très intéressant tant du point de vue des applications que de la physique fondamentale car il permet le développement de nouveaux concepts. Par exemple, les lasers pour la lecture des disques compacts sont fabriqués à partir d'un film de semi-conducteur confiné par un semi-conducteur de plus grande largeur de bande interdite : c'est ce que l'on appelle un puits

quantique. Du point de vue théorique, les nanocristaux de semi-conducteur se prêtent assez bien à la modélisation physique, moyennant quelques précautions liées à la rupture de la symétrie cristalline aux petites tailles. Par exemple Zunger *et al.* en 1998 [3] ont calculé avec précision les premières transitions optiques pour des nanoparticules de CdSe que Bawendi *et al.* [4] avaient caractérisées expérimentalement quelques années auparavant. Ces nanoparticules sont caractérisées par une très faible dispersion de tailles et par la possibilité d'ajuster la taille moyenne entre 2 à 10 nm.

Les semi-conducteurs sont des matériaux à structure cristalline. Il est bien connu que la cohésion des atomes au sein d'un cristal est assurée par la mise en commun des électrons de valence. Du fait de l'interaction des atomes, les états énergétiques des électrons d'un cristal non moléculaire se présentent en bandes d'énergies. Un cristal semi-conducteur possède une bande de valence et une bande de conduction séparées par une bande interdite, le gap, dont la largeur en énergie est de quelques eV; le gap correspond donc à l'énergie minimale nécessaire à la création d'une paire électron-trou. Ces deux porteurs peuvent se déplacer indépendamment dans le cristal massif, contribuant ainsi à la conductivité électrique. Si la température est abaissée de telle sorte que l'énergie thermique devient inférieure à une certaine barrière  $E_b$ , un électron et un trou d'une même paire peuvent également être liés par l'interaction coulombienne : la paire électron-trou, alors appelée exciton, représente une excitation élémentaire du cristal. Cet exciton peut être considéré comme un système hydrogénoïde décrit par le modèle de Bohr permettant de définir le rayon de Bohr  $a_B$  de l'exciton et son énergie de liaison  $E_b$  [5] :

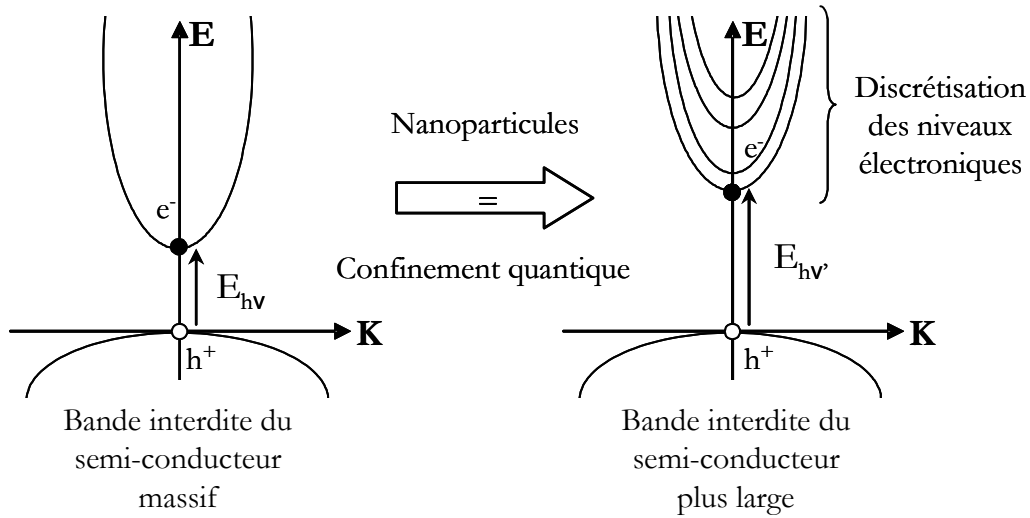
$$a_B = \frac{4\pi\hbar^2\epsilon}{\mu e^2} \text{ et } E_b = \frac{\mu e^4}{32\pi^2\epsilon^2\hbar^2} \quad (\text{III.1}), (\text{III.2})$$

Où  $\mu$  est la masse réduite de l'exciton ( $1/\mu = 1/m_e^* + 1/m_h^*$ ),  $m_e^*$  et  $m_h^*$  sont, respectivement, les masses effectives de l'électron et du trou,  $\epsilon$  est la constante diélectrique du semi-conducteur.

### III.1.1 Effet quantique de taille

La réduction de l'espace disponible à son évolution spatiale conduit l'exciton à un état de confinement. Les effets seront plus ou moins importants suivant la taille du nanocristal considéré, le rayon de Bohr étant la longueur de référence. Lorsque le rayon de Bohr de l'exciton est du même ordre, voire plus grand que celui de la nanoparticule, il y a un effet de confinement

quantique des porteurs qui se traduit par une discrétisation des niveaux électroniques et par un élargissement de la bande interdite (Figure III-1).



**Figure III-1 :** Courbes de dispersion représentant l'élargissement du gap et la discrétisation des niveaux électroniques lorsque la taille du semi-conducteur diminue.

Il existe plusieurs méthodes de calcul pour accéder aux niveaux électroniques d'un agrégat de semi-conducteurs : les paragraphes suivants présentent les modèles les plus courants.

### III.1.1.1 Modèle du Pseudopotentiel

Les énergies des états électroniques dans un cristal sont déterminées par l'équation de Schrödinger:

$$H\psi_{n,k}(r) = E_n(k)\psi_{n,k}(r) \quad (\text{III.3})$$

En général, il est impossible de résoudre cette équation exactement. Plusieurs approximations sont donc nécessaires :

- Les électrons des orbitales de cœur sont fixés sur les noyaux pour obtenir des cœurs chargés. L'approximation de Born-Oppenheimer est imposée pour avoir les cœurs chargés sur des sites fixes de la maille (noyaux immobiles par rapport aux électrons).
- Chaque électron de valence se déplace indépendamment dans le champ moyen créé par les cœurs fixes et les autres électrons de valence. Avec cette approximation le potentiel exact du

cristal est remplacé par un potentiel effectif (le pseudo-potentiel)  $V_p(r)$  pour obtenir l'Hamiltonien :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_p(r) \quad (\text{III.4})$$

Le pseudo-potentiel se calcule de manière empirique, sachant que la valeur de  $V_p(r)$  dépend de la taille du cristal considéré. Ce modèle a été utilisé par Rama Krishna et al. [12].

### III.1.1.2 Modèle du puit infini

Les premiers modèles de confinement quantique reposent sur l'approximation de la masse effective et sur l'emploi d'un puits de potentiel infini [6, 7]. Dans ces modèles, on considère que l'agrégat est sphérique et que l'électron et le trou sont des particules indépendantes. La relation entre le gap et la taille de la nanoparticule semi-conductrice est donnée, en régime de confinement fort ( $r < a_B$ ), par :

$$E_x = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2r^2} \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (\text{III.5})$$

où  $r$  et  $\epsilon$  sont le rayon de la nanoparticule et la constante diélectrique du semi-conducteur,  $m_e^*$ ,  $m_h^*$ ,  $E_g$  la masse effective de l'électron, du trou et la largeur de gap du matériau massif. Des améliorations ont été apportées qui tiennent compte d'un certain nombre d'effets physiques:

Il faut tenir compte de l'énergie coulombienne d'interaction [8] de l'électron et du trou (exciton);

ceci nous donne un terme d'énergie supplémentaire  $V_c = -\frac{1,8e^2}{\epsilon.r}$ .

Il faut également tenir compte de l'énergie de corrélation de la paire électron-trou Kayanuma et

al. [9],  $E_c = 0,248.E_{ry}$  où  $E_{ry}$  est l'énergie effective de Rydberg :  $E_{ry} = \frac{2\mu e^4 \pi^2}{\hbar^2 \epsilon^2}$  et  $e$  la charge

élémentaire. Ceci nous donne donc :

$$E_x = E_g + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2r^2} \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) - \frac{1,8e^2}{\epsilon.r} - 0,248.E_{ry} \quad (\text{III.6})$$

### III.1.1.3 Modèle du puits fini

Le modèle du puits de potentiel fini, décrit par Nosaka et al. et Marin et al. [13, 14] est une amélioration de celui du puits infini : on considère que la barrière de potentiel n'a plus une hauteur infinie. En prenant par exemple le cas du CdS, le potentiel choisi est de 3,6 eV. Ceci permet de rendre compte du débordement des porteurs en dehors des limites de la particule et améliore l'accord avec l'expérience.

### III.1.1.4 Modèle des Liaisons fortes

Toutefois, ce modèle de puits infini n'est pas assez précis pour les petites tailles de cristallites selon P.E. Lippens et al. [10]. Ces auteurs proposent alors d'utiliser l'approche des orbitales atomiques développée par P. Vogl et al. [11] en calculant les paramètres dans le système orbital  $sp^3s^*$  de manière semi-empirique. Partant de cette approche moléculaire, la description des variations du gap avec la taille des nanocristallites tient compte de la non-parabolicité des bandes du cristal massif, ce qui permet le traitement des plus petites tailles de cristallites.

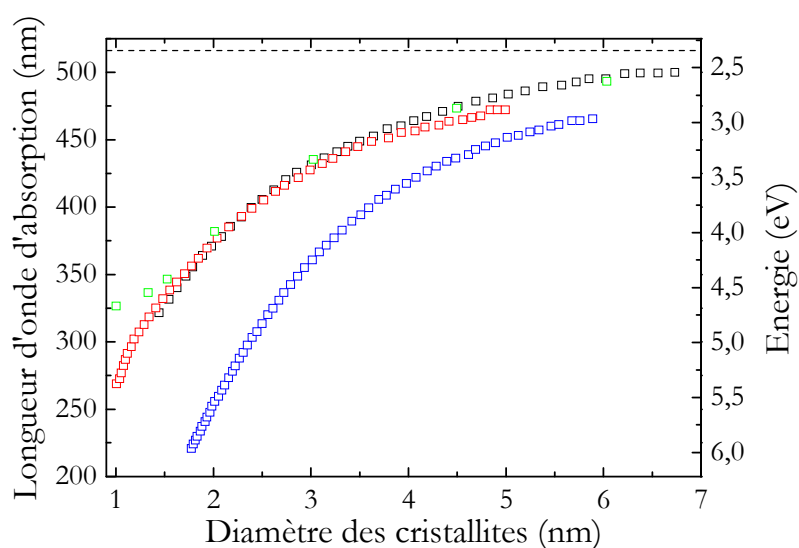
## III.1.2 Sulfure de cadmium CdS

Le sulfure de cadmium, CdS, est un semi-conducteur de type II-VI à gap direct pour lequel  $E_g \approx 2,4$  eV à la température ambiante (2,58 eV à 0 K). Sa structure cristalline la plus fréquente est de la forme Wurtzite (hexagonale). Sa bande de conduction provient de l'orbitale 5s du cadmium, sa bande de valence de l'orbitale 3p du soufre. Son gap direct est utilisé pour détecter les photons dans le visible. Son seuil, situé vers  $\lambda_s=520$  nm, correspond à la lumière verte. Il absorbe les photons dont la longueur d'onde est inférieure à cette valeur, ce qui explique la couleur jaune orangée de ce cristal. Le Tableau III-1 présente les valeurs des grandeurs caractéristiques pour le CdS.

**Tableau III-1** : Grandeurs caractéristiques pour le CdS [15].

Masse effective de l'électron $m_e^*$	Masse effective du trou $m_h^*$	$E_g$	$\epsilon$	$a_B$
0,185 $m_e$	1,10 $m_e$	2,42eV	8,58	29 Å

Les variations théoriques de la position de l'exciton en fonction du diamètre des nanoparticules sont reportées à la Figure III-2 pour trois des modèles décrits précédemment. Le modèle de masse effective avec puits fini et celui des liaisons fortes donnent des courbes qui se superposent. Seuls les résultats du modèle des masses effectives avec puits infini et du modèle du pseudopotentiel paraissent différents des deux autres : la valeur de la bande interdite est surévaluée, surtout pour les petites particules.



**Figure III-2 :** Variation de la position du pic excitonique en fonction du diamètres des cristallites de CdS : (■) modèle de Rama Krishna (pseudopotentiel) [12], (■) modèle des masses effectives [6], (■) modèle de Nosaka (puits fini) [13], (■) modèle de Lippens [10].

Nous pouvons ajouter que N. Pinna a comparé, dans son travail de thèse [16], le modèle du puits fini avec ses résultats expérimentaux sur des nanoparticules de CdS. Pour des particules sphériques, il a mesuré la position du pic excitonique par absorption UV-visible ainsi que le diamètre de ces particules par Microscopie Electronique en Transmission (MET). Il a ainsi pu montrer le bon accord entre le modèle de Nosaka (très proche du modèle de P.E. Lippens) et l'expérience. Par la suite, les modèles de Lippens et Nosaka vont donc être utilisés afin d'estimer la taille des nanoparticules en fonction de la position du pic excitonique (gap) dans les spectres d'absorption.

## III.2 Elaboration de gels dopés CdS

### III.2.1 Etudes antérieures

La méthode de synthèse pour les chalcogénures métalliques peut faire intervenir des réactions directes du métal avec des poudres de sulfures sous hautes températures, la décomposition thermique des précurseurs moléculaires contenant les liaisons M-S, ou l'utilisation de H<sub>2</sub>S extrêmement toxique comme source de S<sup>2-</sup> à haute température. Yu *et al.* ont rapporté une nouvelle approche solvothermale pour fabriquer des chalcogénures métalliques par des réactions entre des oxalates métalliques et des chalcogènes dans un milieu organique à basses températures (100-200°C) [17]. Un autre principe de synthèse est décrit dans la littérature par M. Zelner *et al.* [18]. Il consiste à introduire un sel métallique et un précurseur du soufre (thiourée, thiocyanate d'ammonium) dans un sol destiné à déposer des couches minces. Les nanoparticules semi-conductrices se forment alors principalement lors du traitement thermique du film. Dans notre cas, le principal inconvénient de cette méthode est que le traitement thermique nécessaire à la stabilisation des matrices de silice est relativement élevé (850°C sous air). A ces températures, il est difficile d'obtenir des nanoparticules non oxydées.

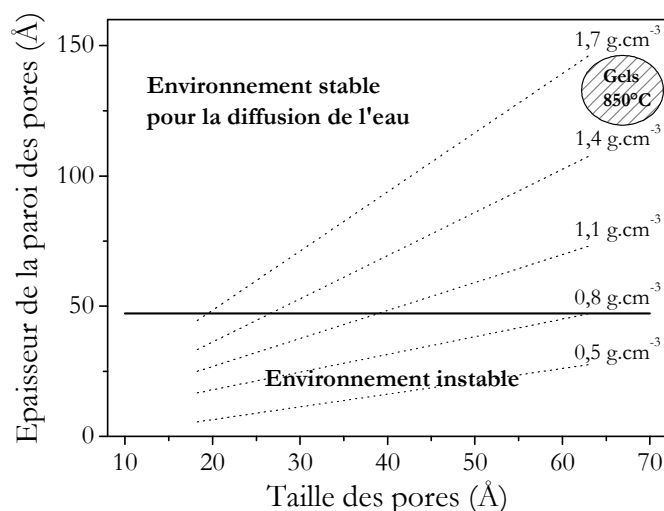
Le principe du post-dopage d'une matrice par des nanoparticules est décrit, entre autre, par Nogami *et al.* [19, 20]. La technique consiste à faire diffuser une solution colloïdale de CdS dans une matrice solide poreuse ayant une bonne tenue mécanique, lui permettant ainsi de résister à l'imprégnation. Il faut donc s'assurer que la porosité de la matrice permette la diffusion des colloïdes. Ensuite les nanoparticules semi-conductrices sont formées par décomposition thermique des précurseurs [21] à l'intérieur de la matrice.

### III.2.2 Post-dopage des gels de silice

Dans ce travail, nous avons donc choisi de suivre la voie consistant à insérer les précurseurs des nanoparticules de CdS par diffusion d'une solution les contenant. Les nanoparticules se forment alors principalement après traitement thermique du gel imprégné. Nous nous sommes assurés dans le chapitre précédent que la porosité des xérogels permettait cette diffusion. En effet, les pores des gels synthétisés sont en interconnexion et la taille des pores est d'environ 70 Å. L'imprégnation de l'ensemble de la matrice par une solution est donc possible. Par ailleurs, des études effectuées par L.L. Hench [20] ont montré que les gels de silice étaient plus ou moins résistants vis-à-vis de la diffusion de l'eau en fonction de leur densité et de la taille moyenne des



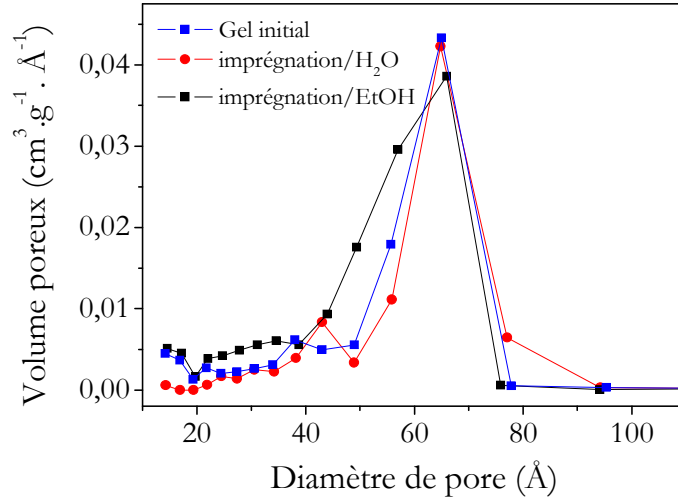
pores. La barrière de stabilité est présentée sur la Figure III–3. La densité de nos gels stabilisés à 850°C est proche de 1,5 g.cm<sup>-3</sup> avec un diamètre de pore de 70 Å. Nos gels sont donc supposés suffisamment résistants pour être imprégnés par une solution aqueuse.



**Figure III–3 :** Epaisseur des parois des pores en fonction de leur taille pour différentes densités.

Frontière de stabilité des gels de silice lors de la diffusion de l'eau du matériau [22].

Nous avons alors vérifié que l'imprégnation des gels de silice n'altérerait pas la taille des pores de la matrice. La Figure III–4 présente la distribution de la taille des pores avant et après imprégnation du gel par de l'eau ou de l'éthanol. Ces résultats montrent que l'imprégnation du gel de silice stabilisé à 850°C ne perturbe pas la distribution et la taille moyenne des pores de la matrice, à l'inverse de l'imprégnation par de l'éthanol qui tend à élargir cette distribution.



**Figure III-4 :** Distribution de tailles des pores d'un xérogel avant et après imprégnation par de l'eau ou de l'éthanol.

En ce qui concerne les précurseurs de CdS, nous avons testé différents sels de cadmium et plusieurs composés contenant le soufre. Le but de cette démarche est d'étudier leur influence sur les nanoparticules formées. Les trois sels de cadmium utilisés sont le nitrate de cadmium tétrahydraté (Fluka  $\geq 99,0\%$ ), l'acétate de cadmium dihydraté (Acros Organics 98%) et le chlorure de cadmium hémipentahydraté (Sigma min. 98%). Parallèlement, deux sels contenant le soufre ont été testés : la thiourée ( $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$  : Acros Organics ACS reagent) et le thiocyanate d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{SCN}$  : Riedel-de Haën ACS reagent). Nous avons systématiquement respecté un rapport molaire Cd:S = 1:2, rapport qui s'est révélé adéquat lors de l'utilisation de ces précurseurs pour la synthèse de nanoparticules de CdS dans  $\text{ZrO}_2$  durant les travaux de thèse de Gilles Ehrhart [23]. Chacun de ces sels a été dissout dans une solution aqueuse de  $\text{SiO}_2$  à raison de 0,1 à 1% molaire par rapport à  $\text{SiO}_2$ . La concentration de la solution d'imprégnation a été calculée à partir du volume poreux du xérogel de silice en fonction du dopage désiré (%CdS):

$$[\text{Cd} : 2\text{S}] = \frac{n_{\text{SiO}_2} \cdot \% \text{CdS}}{(1 - \% \text{CdS}) \cdot V_p \cdot m} = \frac{\% \text{CdS}}{(1 - \% \text{CdS}) \cdot V_p \cdot M_{\text{SiO}_2}} \quad (\text{III.7})$$

Le nombre de moles de  $\text{SiO}_2$  dans un gel de 3 mL est typiquement de  $5,25 \cdot 10^{-3}$ ; le volume poreux d'un gel stabilisé à 850°C est  $V_p = 0,7 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  et la masse de l'échantillon est de 325 mg. Le rendement de l'imprégnation a été mesuré par spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS) dans le service central d'analyse du CNRS. Bien que les résultats aient montré

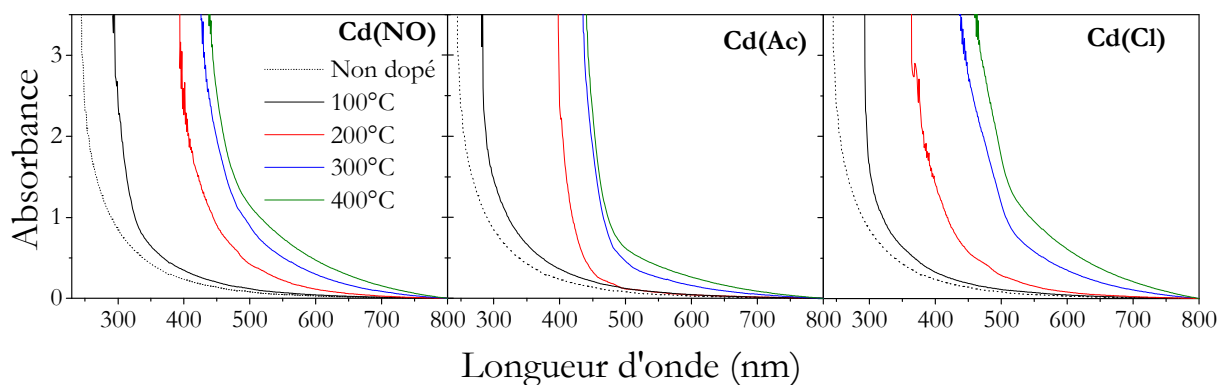
que la teneur de chaque précurseur était réduite de 50%, nous désignerons dans la suite du travail chaque échantillon à l'aide de la concentration théorique calculée pour son dopage.

La diffusion de la solution dans la matrice a ensuite été envisagée de façon assez simple : l'échantillon est plongé dans la solution pendant 24 heures, ce qui est suffisant pour voir toutes les bulles d'air disparaître. Le gel est alors retiré du liquide, puis séché à l'étuve à 50°C, ceci afin d'évaporer le maximum de solvant de la solution initiale. Le gel reste alors incolore et transparent indiquant que les nanocristaux ne sont pas formés à cette température. Lorsque nous utilisons la thiourée et le thiocyanate d'ammonium, un traitement sous air à 100°C et 200°C respectivement fait apparaître une coloration jaune caractéristique de CdS. Ce phénomène correspond à la formation des nanoparticules semi-conductrices dans notre matériau après soufrage in situ du cadmium par des composés tels que H<sub>2</sub>S et SO<sub>2</sub>, issus de la décomposition des organiques soufrés. Afin d'aller plus loin dans l'élimination des organiques et dans la croissance des nanocristaux, nous avons voulu traiter les échantillons dopés au delà de 300°C. La formation de CdS par soufrage in situ dans des matrices sol-gel a déjà été étudiée dans l'équipe [23]. Il a été montré notamment qu'afin de préserver l'intégrité des particules, tout traitement thermique à haute température devrait se faire sous atmosphère neutre. Nous nous sommes donc basés sur ces études antérieures en effectuant les traitements à partir de 300°C sous azote pour éviter toute oxydation des nanoparticules.

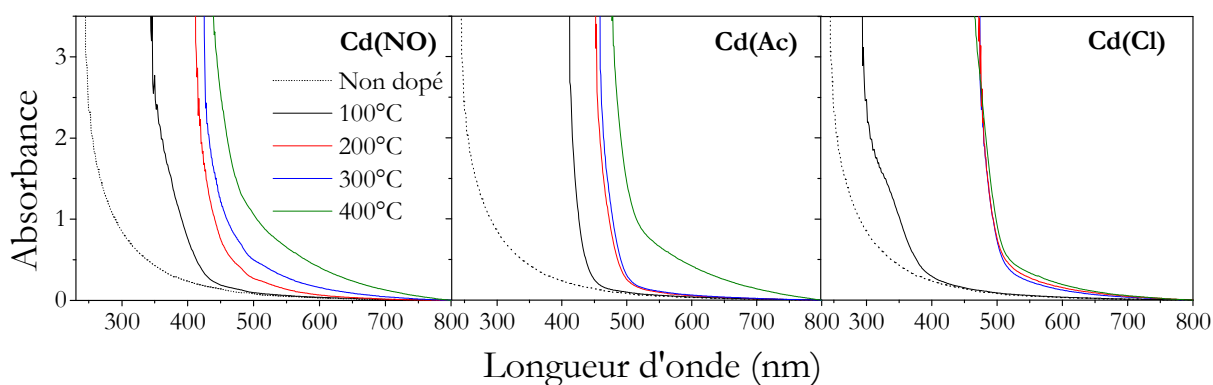
### **III.2.3 Caractérisation des gels dopés par absorption UV-visible**

La méthode la plus simple et la plus rapide à mettre en œuvre pour caractériser des nanoparticules de semi-conducteur est l'absorption UV visible. Elle nous renseigne sur la taille et la polydispersité des nanoparticules. En effet, lorsque la taille de la nanoparticule atteint quelques nanomètres, il y a un élargissement de la bande interdite dû à l'effet quantique de taille et apparition éventuelle d'une bande excitonique discrète.

Sur la Figure III-5 et III-6, les spectres d'absorption optique pour les gels de silice dopés 0,1% CdS synthétisés à partir de thiocyanate d'ammonium et de thiourée respectivement sont représentés pour trois différents précurseurs de cadmium et pour différents traitements thermiques.



**Figure III-5** : Spectres d'absorption UV-Visible de gels de SiO<sub>2</sub> dopés 0,1% CdS (thiocyanate d'ammonium) en fonction de la température de traitement.



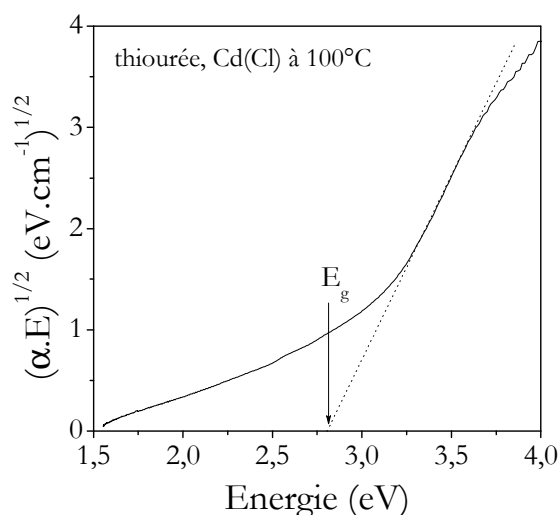
**Figure III-6** : Spectres d'absorption UV-Visible de gels de SiO<sub>2</sub> dopés 0,1% CdS (thiourée) en fonction de la température de traitement.

Les spectres d'absorption confirment la différence de couleur des gels observée ainsi que la présence de nanoparticules de CdS ; les nanoparticules de CdS dans le cas de l'utilisation du thiocyanate d'ammonium ne sont pas nettement formées à 100°C, le front d'absorption est proche du front d'absorption de la matrice de silice non dopée. Le seuil d'absorption se déplace vers le rouge lorsque la température augmente, ce qui signifie que la taille des particules augmente avec la température. On remarque aussi que le pic excitonique n'est généralement pas défini. Ceci peut être dû soit à une importante dispersion de taille, soit à une saturation de l'absorption liée à l'épaisseur importante des échantillons.

A partir des spectres d'absorption on peut évaluer la largeur de la bande interdite à partir de la loi de Tauc [24-26]. Elle s'évalue à partir de l'équation suivante :

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = B(h\nu - E_{gap}) \quad (\text{III.8})$$

Où  $\alpha$  est le coefficient d'absorption ( $\alpha = A \ln 10 / d$ ) avec  $d$  l'épaisseur de l'échantillon,  $B$  une constante,  $h$  la constante de Planck et  $\nu$  la fréquence.



**Figure III-7 :** Exemple de détermination de l'énergie du gap pour les nanoparticules de CdS formées à 100°C avec la thiourée et Cd(Cl).

En utilisant le modèle de Lippens *et al.* pour les petites particules et celui de Nosaka pour les plus grandes nanoparticules, il est possible d'estimer la taille des nanoparticules à partir de la largeur de la bande interdite  $E_g$  obtenue en la reportant sur ces modèles. On suppose les nanoparticules sphériques. Le Tableau III-2 :: présente les résultats associés à ces calculs sur les particules étudiées.

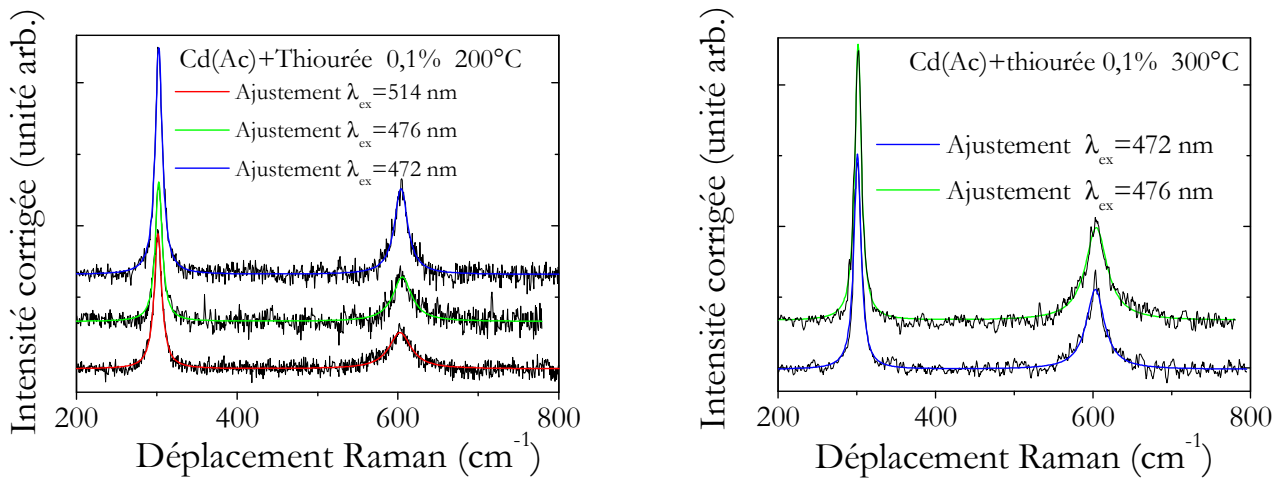
**Tableau III-2 :** Largeur de bande interdite et diamètres calculés de nanocristaux de CdS en fonction des précurseurs utilisés et au cours du traitement thermique.

<b>[E<sub>gap</sub> (eV)] - Tailles des nanoparticules (nm)</b>						
Thiocyanate d'ammonium			Thiourée			
	Cd(NO)	Cd(Ac)	Cd(Cl)	Cd(NO)	Cd(Ac)	Cd(Cl)
100°C	[4,13] - 1,2	[4,29] - 1,1	[3,77] - 1,4	[3,03] - 2,6	[2,99] - 2,7	[2,80] - 2,1
200°C	[3,10] - 2,4	[3,07] - 2,5	[2,71] - 4,0	[2,89] - 3,0	[2,66] - 4,7	[2,55] - 5,2
300°C	[2,70] - 4,3	[2,66] - 4,7	[2,32] - ≥ 7	[2,83] - 3,3	[2,61] - 5,0	[2,54] - 5,6
400°C	[2,62] - 4,9	[2,61] - 5,0	[2,30] - ≥ 7	[2,54] - 5,6	[2,41] - ≥ 7	[2,38] - ≥ 7

Bien qu'elles soient sujettes à caution puisque la loi de Tauc n'est rigoureusement valable que pour des matériaux massifs, ces estimations permettent de donner des tendances d'évolution et de comparer les échantillons entre eux. On remarque bien que la largeur de la bande interdite diminue avec la température de traitement, impliquant l'augmentation de la taille moyenne des nanoparticules. De manière générale, l'utilisation du thiocyanate d'ammonium permet d'obtenir des nanoparticules de taille plus petite.

### III.2.4 Caractérisation Raman

Nous avons également analysé par spectroscopie de diffusion Raman ces gels dopés. Un mode de vibration LO et son harmonique, à 303 et 605 cm<sup>-1</sup> respectivement, caractéristiques du CdS, sont nettement visibles sur les spectres de la Figure III–8.



**Figure III–8 :** Spectres de diffusion Raman corrigés d'un gel de SiO<sub>2</sub> dopé 0,1% CdS.

Une augmentation significative du signal Raman peut avoir lieu lorsque la longueur d'onde du laser utilisée est en résonance avec la transition électronique dans le matériau. Les modes de vibrations LO du CdS ne peuvent être en fait obtenus que dans des conditions de quasi résonance. Or, dans ces conditions, il est difficile de s'affranchir de toute photoluminescence. Ce n'est que dans le cas de l'utilisation des précurseurs thiourée et Cd(Ac) que nous avons pu dégager les bandes Raman du fond luminescent. Dans les nanoparticules semi-conductrices, puisque les énergies des premières transitions bande à bande (excitons) sont discrétisées et dépendent de la taille de la particule, la résonance peut aussi causer une sélection de taille. Saviot *et al.* [27] ont montré que les intensités des bandes Raman pour CdS varient en fonction de la

longueur d'onde du laser utilisée. Pour ces raisons, dans notre cas, il n'a pas été possible de détecter le signal diffusé par CdS dans tous les échantillons présentés ci-dessus.

L'exploitation de spectres Raman peut conduire à la détermination de la taille des nanocristallites. Nous avons utilisé la méthode développée par Campbell et Fauchet [28], qui rend compte des effets de confinement des phonons optiques dans les nanoparticules et qui permet de corréler la position et/ou la largeur à mi-hauteur de la bande Raman de CdS à la taille et à la dispersion en tailles des nanocristallites. En considérant des nanocristallites quasi sphériques et une distribution en taille gaussienne, l'intensité Raman est modélisée par l'intégrale suivante :

$$I(\omega) = A^j \int \frac{d^3 \vec{q} |C(0, \vec{q})|^2}{[\omega - \omega(\vec{q})]^2 + (\Gamma_c / 2)^2} \quad (\text{III.9})$$

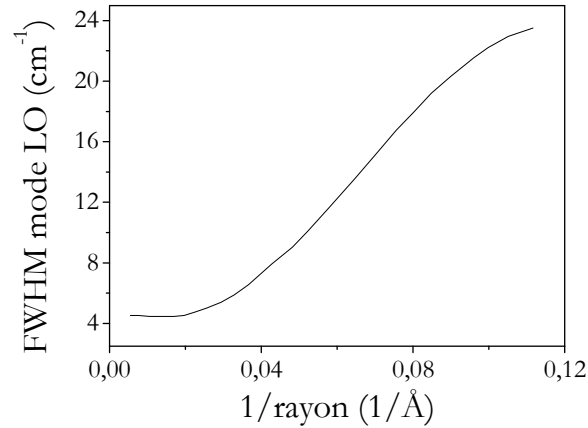
où  $\omega(\vec{q})$  est la courbe de dispersion des phonons autour de  $q=0$  et  $\Gamma_c$  est la largeur à mi-hauteur de la bande Raman dans le cristal massif (élargissement homogène).  $C(0, \vec{q})$  est la transformée de Fourier de la distribution de la fonction de confinement spatial  $W(r, d)$ , où  $d$  est le diamètre des nanoparticules sphériques et  $r$  la position dans le nanocristal. L'intégrale porte sur toute la zone de Brillouin supposée sphérique et isotrope. La fonction de pondération liée au confinement est une fonction gaussienne du type :

$$W(r, d) = \exp\left(\frac{-8\pi^2 r^2}{d^2}\right) \quad (\text{III.10})$$

J.J. Shiang *et al.* [29] ont estimé  $\omega(\vec{q})$  en utilisant l'équation suivante :

$$\omega(\vec{q})^2 = A^2 + B^2 \sqrt{1 + \cos(qa/2)} \quad (\text{III.11})$$

$a$  est le paramètre de maille de CdS de structure hexagonale wurtzite et les paramètres  $A=223 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B=175 \text{ cm}^{-1}$  ont été estimés à partir de la courbe de dispersion de phonons calculée dans la direction [100]. Ces modèles permettent de relier la largeur à mi-hauteur de la bande de vibration à l'inverse du rayon des nanoparticules de CdS : le résultat est présenté sur la Figure III–9. Ce modèle a permis à Shiang *et al.* de trouver un bon accord avec leurs expérimentations.

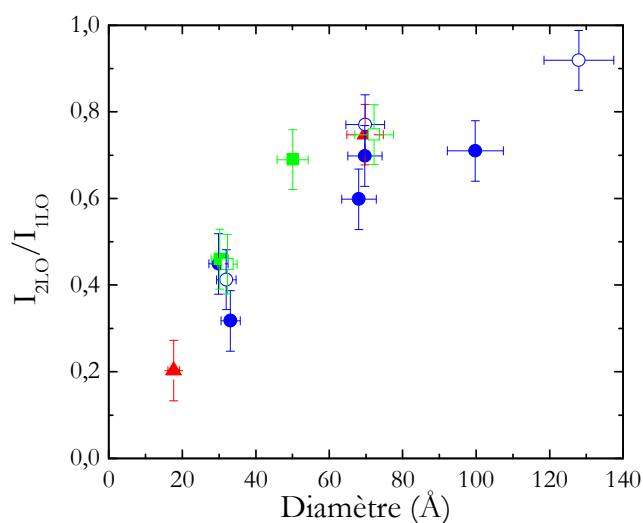


**Figure III-9 :** Largeur à mi-hauteur de la bande de vibration du mode LO en fonction de  $1/r$  en utilisant le modèle de confinement d'un phonon [29].

Les travaux de J.J. Shiang *et al.* ont aussi montré qu'il était possible de corréler le rapport  $2LO/1LO$  entre les deux bandes de phonons optiques longitudinaux à la taille des nanoparticules de CdS. Cette corrélation a été établie de manière empirique à partir des données acquises sur différents types d'échantillons en solution ou en matrice vitreuse, en associant des tailles obtenues par microscopie électronique à transmission ou par diffraction des rayons X et les spectres Raman. Ces résultats sont présentés sur la Figure III-10.

Nous avons transféré ce modèle empirique aux données obtenues à partir des différents spectres Raman présentés sur la Figure III-8. L'utilisation de ce modèle est possible car d'une part, il a été employé pour des nanoparticules insérées dans des verres, et d'autre part, Shiang *et al.* ont montré que le rapport  $2LO/1LO$  était quasi constant autour de la résonnance Raman. Cela nous permet donc d'avoir une estimation de la taille des nanoparticules.





**Figure III-10 :** Rapport 2LO/1LO en fonction de la taille des nanoparticules de CdS. Les symboles vides indiquent que les échantillons ont été déposés sur un substrat métallique, les symboles pleins correspondent à des poudres ou des échantillons solvatés. ■ : nanoparticules stabilisées avec du thiophénol, ● : nanoparticules stabilisées avec du thioglycolate, ▲ échantillons préparés dans des verres borosilicate. [29]

Les résultats sont reportés dans le Tableau III-3.

**Tableau III-3 :** Estimation de la taille des nanoparticules à partir des spectres obtenus pour différentes longueurs d'onde excitatrices et deux traitements thermiques différents, en utilisant les courbes de J.J. Shiang *et al.*

	$\lambda_{\text{ex}}$ (nm)	FWHM (1LO) (cm <sup>-1</sup> )	Taille (nm)	2LO/1LO	Taille (nm)
200°C	514	11,2	3,5	0,28	2,8 ± 0,8
	476	10,1	3,8	0,35	3,4 ± 1,0
	472	10,4	3,7	0,39	3,7 ± 1,2
300°C	476	10,3	3,8	0,36	3,5 ± 1,2
	472	11,0	3,6	0,39	3,7 ± 1,2

Etant donné les incertitudes sur ces estimations, nous ne pouvons observer l'influence d'un phénomène de sélection des tailles des nanoparticules lié à la résonance Raman. En effet, plus la longueur d'onde excitatrice est grande, plus le diamètre moyen des nanoparticules sondées devrait être petit. Au contraire, lorsque la longueur d'onde excitatrice se rapproche des conditions de

résonance, la taille apparente devrait normalement être réduite. Selon les deux méthodes d'exploitation des spectres Raman, les valeurs sont sensiblement les mêmes. Ces valeurs, de 3,3 nm en moyenne pour un traitement à 200°C et de 3,6 nm pour 300°C, sont inférieures à celles obtenues à partir des les spectres d'absorption UV-visible (4,7 et 5 nm pour 200°C et 300°C respectivement). Cependant, étant donné les incertitudes liées à ces méthodes, de l'ordre du nm, une telle différence reste acceptable. Cela peut provenir aussi, dans le cas des spectres d'absorption, de la présence du front d'absorption dû à la silice, qui conduit à une surestimation systématique de la taille des nanoparticules.

De plus, il a été établi que la diminution de la taille des nanoparticules entraîne une augmentation de la proportion relative de la phase cubique par rapport à la phase hexagonale Wurtzite [30]. Cette proportion est également reliée au rapport des intensités (2-LO/1-LO) comme il l'a été établi par Arora *et al.* [31]. Dans notre cas, la phase des nanoparticules est de manière prédominante de type cubique Zinc-Blende.

### III.2.5 Caractérisation des gels dopés par spectroscopie de luminescence

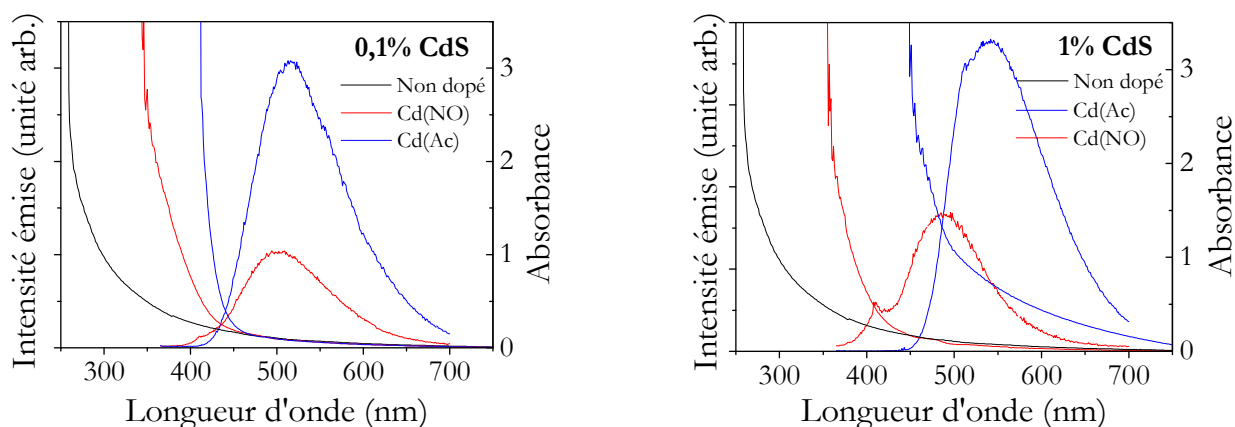
Les semi-conducteurs peuvent aussi émettre de la lumière. C'est même leur fonction première dans un grand nombre d'applications. En effet, lorsqu'un électron se trouve dans la bande de conduction, il est dans un état excité et il tend à regagner son niveau fondamental en perdant de l'énergie. Lorsqu'il est à proximité d'un trou de la bande de valence, il se recombine avec celui-ci, soit en émettant un photon d'énergie  $h\nu$  proche du gap (la recombinaison est dite radiative), soit en donnant de l'énergie thermique au système (la recombinaison est dite non-radiative).

La spectroscopie d'émission nous permet d'étudier la distribution en énergie des photons émis par un ensemble de nanocristaux. La photoluminescence a été enregistrée à température ambiante sur des nanocristaux produits par imprégnation de précurseurs dans les gels de silice.

#### III.2.5.1 Influence de la concentration

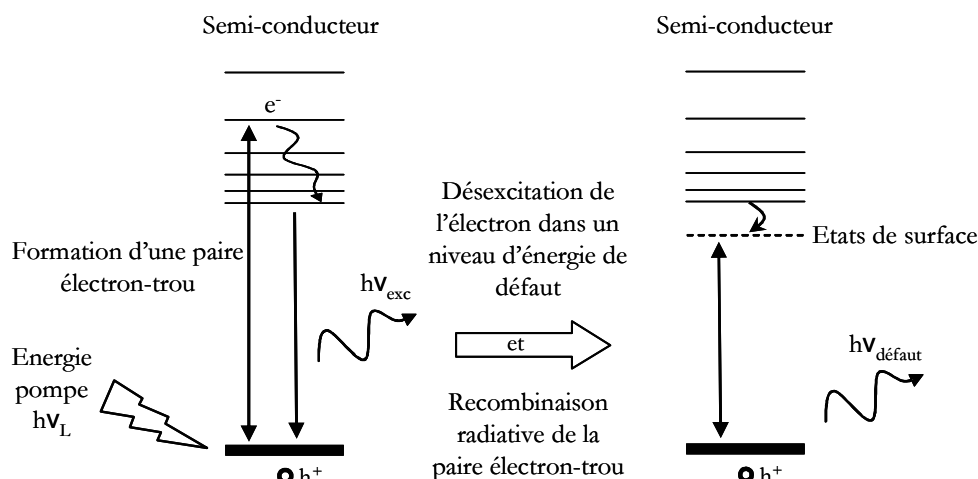
Des informations importantes peuvent être obtenues par analyse des spectres de photoluminescence des gels de SiO<sub>2</sub> dopés CdS avec la thiourée comme précurseur de soufre et différents précurseurs de cadmium employés en concentration molaire 0,1% et 1%. Ces gels ont été recuits à 100°C. La Figure III-11 présente les spectres de fluorescence, réalisés à température

ambiante avec une longueur d'onde d'excitation  $\lambda_{\text{exc}} = 351 \text{ nm}$  ( $\sim 3,5 \text{ eV}$ ), et superposés aux spectres d'absorption UV-Visible. L'énergie d'excitation est supérieure au gap de CdS massif ( $\sim 2,4 \text{ eV}$ ) et permet ainsi de générer des paires électron-trou au sein de la nanoparticule semi-conductrice. La recombinaison de cette paire conduit à une émission radiative dont la longueur d'onde dépend essentiellement des états de surface et des défauts présents dans le semi-conducteur.



**Figure III-11** : Spectres d'absorption et d'émission ( $\lambda_{\text{ex}}=351\text{nm}$ ) de gels de SiO<sub>2</sub> dopés a) 0,1% CdS, b) 1% CdS (précurseur S: Thiourée) 100°C 1h sous air.

La photoluminescence présente une bande large et décalée vers le rouge par rapport à l'absorption, ce qui est caractéristique des particules avec beaucoup d'états de défauts de surface. En effet, après l'absorption d'un photon et l'excitation dans la bande de conduction, l'électron peut se recombiner directement avec le trou pour donner ce que l'on appelle une recombinaison excitonique. Ici, ce n'est pas le cas car l'électron se désexcite d'abord, par relaxation non-radiative, vers des états pièges dont l'énergie se trouve sous la bande de conduction. Il retombe ensuite dans soit directement dans la bande de valence, soit sur un autre niveau piège situé au-dessus de la bande de valence. Ceci résulte en une fluorescence plus ou moins déplacée vers le rouge. En effet, le schéma présenté à la Figure III-12 montre la formation et la localisation de la paire électron-trou induite par la source excitatrice.



**Figure III-12 :** Schéma des niveaux d'énergie des nanoparticules semi-conductrices intervenant dans le mécanisme de photoluminescence montrant la recombinaison radiative via les états pièges.

L'absence de fluorescence excitonique peut donc s'expliquer par l'importance de ce piégeage dans des sites de surface. De manière générale, l'émission est assez large rendant ainsi compte sans doute, à la fois d'une dispersion en taille des nanoparticules, mais plus particulièrement d'un grand nombre d'états de défaut. Or, ces pièges sont généralement situés en surface des cristallites, ils peuvent donc être propres au nanocristal lui-même (lacunes ou interstitiels, groupements de surface, liaisons pendantes,...) ou faire intervenir son interface avec la matrice (liaisons éventuelles) [32-34]. La matrice hôte joue donc un rôle primordial dans l'émission de luminescence, de par son couplage plus ou moins important avec les particules. De plus, étant donné la taille des agrégats, le rapport surface/volume est très grand ; la contribution de la surface est donc majoritaire, ce qui permet d'expliquer (en partie) la plus grande proportion de luminescence rouge généralement observée. Dans le cas des échantillons dopés avec l'acétate de cadmium, la bande d'émission devient d'autant plus large et décalée vers les grandes longueurs d'ondes qu'on augmente la concentration en CdS. Cela suggère que les niveaux électroniques impliqués sont sensibles à une augmentation de la taille moyenne des particules. Des effets de taille peuvent effectivement intervenir, mais il s'avère finalement que c'est l'état de surface des nanoparticules, plus que leur taille, qui conditionne la luminescence, de même que la plupart des propriétés optiques.

Il est encore difficile actuellement d'identifier avec exactitude la nature des différentes bandes observées. Fujii *et al.* [35] donnent une liste de transitions radiatives possibles pour la recombinaison électron-trou ; parmi celles-ci, on note les transitions d'un niveau d'interstitiel (ou

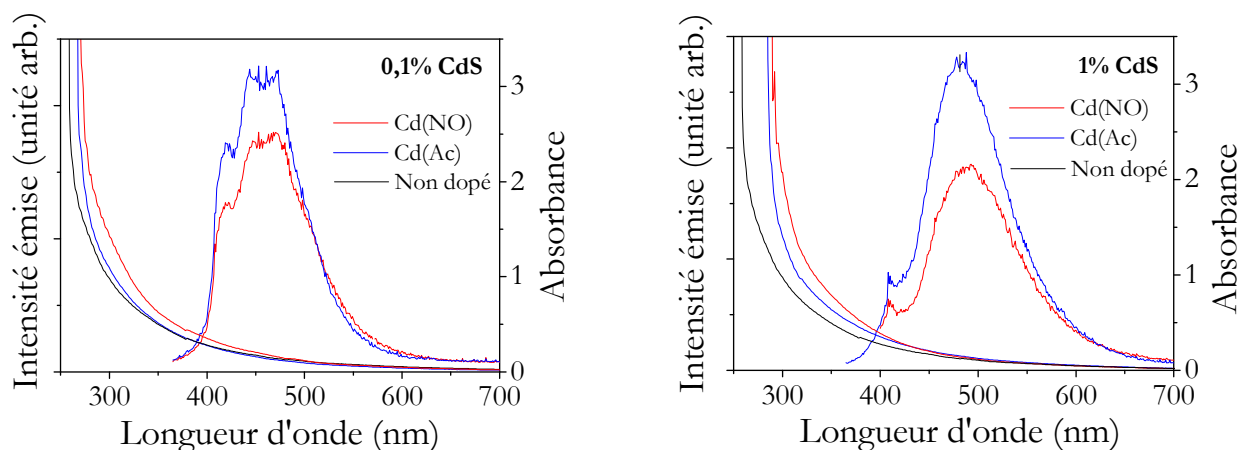
de lacune) de soufre vers la bande de valence ou celles depuis la bande de conduction vers des lacunes de cadmium, ou encore celles de lacunes de soufre vers des lacunes de cadmium... Il n'est donc pas facile de repérer toutes les contributions sur les spectres, mais il est fort probable qu'elles n'apparaissent pas toutes de façon systématique. Cela va dépendre de la méthode d'élaboration et de la création préférentielle de certains défauts. A cette probabilité d'existence s'ajoute la probabilité de transition qui va également jouer un rôle limiteur dans l'observation. On note cependant que la luminescence vers le rouge est très souvent attribuée aux lacunes de soufre [35-37].

Précisons encore que les valeurs de longueurs d'onde pour les transitions citées ne peuvent être considérées comme parfaitement constantes. En effet, les positions des bandes de valence et de conduction dépendent de la taille des nanocristaux ; par contre, les niveaux d'énergie des pièges profonds n'en dépendent pas. Alors, les différents pièges sont souvent repérés par leur position énergétique relative par rapport aux bandes de valence et de conduction plutôt que par une énergie d'émission précise. C'est ainsi que Hiramoto *et al.* [38] positionnent les niveaux dus aux lacunes de cadmium à 0,9 eV au-dessus de la bande de valence, et ceux dus aux lacunes de soufre à 0,7 eV en-dessous de la bande de conduction. Mais ces écarts peuvent varier également avec la matrice, et prendre des valeurs très différentes (1,2 eV/BV et 0,106 eV/BC respectivement dans [39]). Il est certain que l'influence de la matrice introduit des paramètres nouveaux pour chaque échantillon, et que des pièges différents peuvent être observés, certains restant d'ailleurs d'origine inconnue [39].

Quelle que soit la concentration de nanoparticules (0,1% et 1%), nous pouvons constater sur la Figure III-11 que l'émission du précurseur Cd(NO) est moins large et centrée sur une énergie plus élevée qu'en utilisant Cd(Ac). Les bandes sont centrées vers 505 et 515 nm pour Cd(NO) et Cd(Ac) à 0,1% respectivement, et vers 490 et 540 nm pour Cd(NO) et Cd(Ac) à 1%. Les états de surface dépendent donc du précurseur employé. Notons aussi que la dépendance en taille de la position de la bande de luminescence peut permettre de déterminer la nature du niveau considéré accepteur ou donneur [37]. Les spectres de luminescence sont décalés vers le rouge par rapport à l'absorption d'une valeur moyenne dans les deux cas de 0,9 eV pour Cd(NO), et de 0,4 eV pour Cd(Ac). Ils suivent partiellement l'évolution du front d'absorption avec la taille des particules. Les niveaux d'énergie des pièges correspondant sont donc situés en-dessous de la bande conduction de ces valeurs, l'électron piégé étant plus sensible aux effets du confinement que le trou de par sa masse effective plus faible. Ce décalage vers le rouge des photons émis par rapport aux photons

absorbés, appelé décalage de Stokes [40], est très grand par rapport aux valeurs trouvées dans certains travaux (quelques dizaine de meV). Ce décalage Stokes est généralement associé à des transitions non-radiatives causées par un couplage exciton-phonon [41], par couplage électron-trou [42], ou via des pièges très peu profonds [36]. Dans le cas d'un couplage électron-phonon LO, cet écart est de l'ordre de grandeur de l'énergie du phonon LO (37 meV pour le CdS), ce qui ne peut pas expliquer nos observations dans les gels dopés avec Cd(NO). Par conséquent, il ne s'agit pas de recombinaison directe depuis la bande de conduction vers la bande de valence, mais plutôt d'une recombinaison par des pièges de surface moyennement profonds.

La Figure III–13 présente les spectres de photoluminescence des gels de SiO<sub>2</sub> dopés à 0,1 et 1% CdS en fonction du précurseur de cadmium employé, avec le thiocyanate d'ammonium en tant que précurseur de soufre.

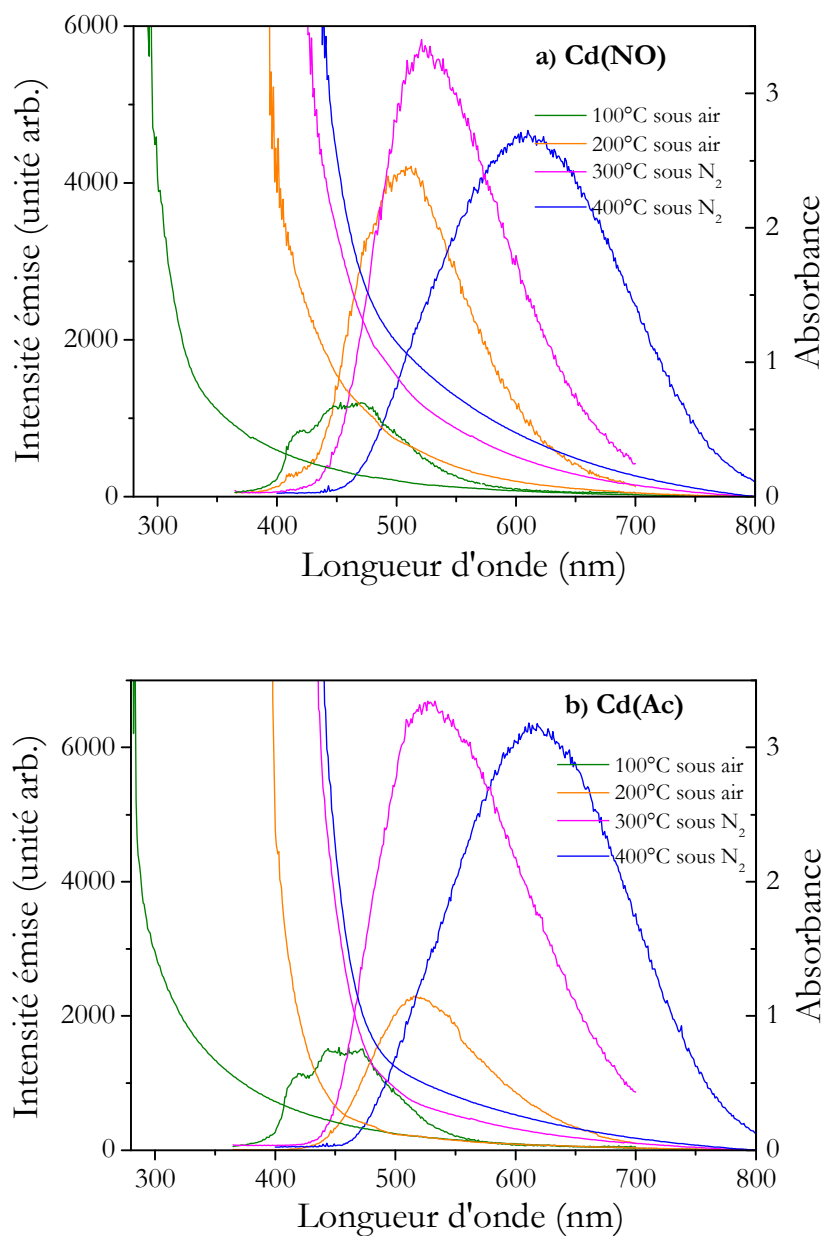


**Figure III–13 :** Spectres d'absorption et d'émission ( $\lambda_{\text{ex}}=351$  nm) de gels de SiO<sub>2</sub> dopés a) 0,1% CdS, b) 1% CdS (précurseur S: NH<sub>4</sub>SCN) 100°C 1h sous air.

Les spectres de fluorescence présentent un large pic centré vers 450 nm pour une concentration de CdS de 0,1% et décalée vers 485 nm pour une concentration de 1% CdS. Nous notons que tous les spectres de luminescence subissent un décalage Stokes important d'environ 1,68 eV à 0,1% et 1,58 eV à 1% par rapport à l'absorption. Les spectres d'absorption montrent que les nanoparticules de CdS ne sont pas encore formées à cette température. La photoluminescence est donc essentiellement due à des niveaux pièges associés à la présence de produit organiques encore présents à 100°C.

### III.2.5.2 Influence de la température de traitement sur l'émission

La Figure III–14 présente les spectres de photoluminescence superposés aux spectres d'absorption des gels de SiO<sub>2</sub> dopés 0,1% CdS en utilisant le thiocyanate d'ammonium comme précurseur du soufre. Pour chaque précurseur de cadmium employé (nitrate ou acétate), nous observons l'influence de la température de recuit sur la forme et l'intensité de l'émission.



**Figure III–14 :** Spectres d'absorption et d'émission ( $\lambda_{\text{ex}}=351 \text{ nm}$ ) de gels de SiO<sub>2</sub> dopés 0,1% CdS (a) Cd(NO), (b) Cd(Ac).

De manière générale, l'émission est assez large, rendant ainsi probablement compte d'une dispersion en taille des nanoparticules, mais plus particulièrement aussi d'un grand nombre d'états de défaut, comme cela a déjà été suggéré précédemment. Nous pouvons également constater que l'intensité de l'émission des nanoparticules diminue à partir de 400°C, indiquant que les nanoparticules se dégradent.

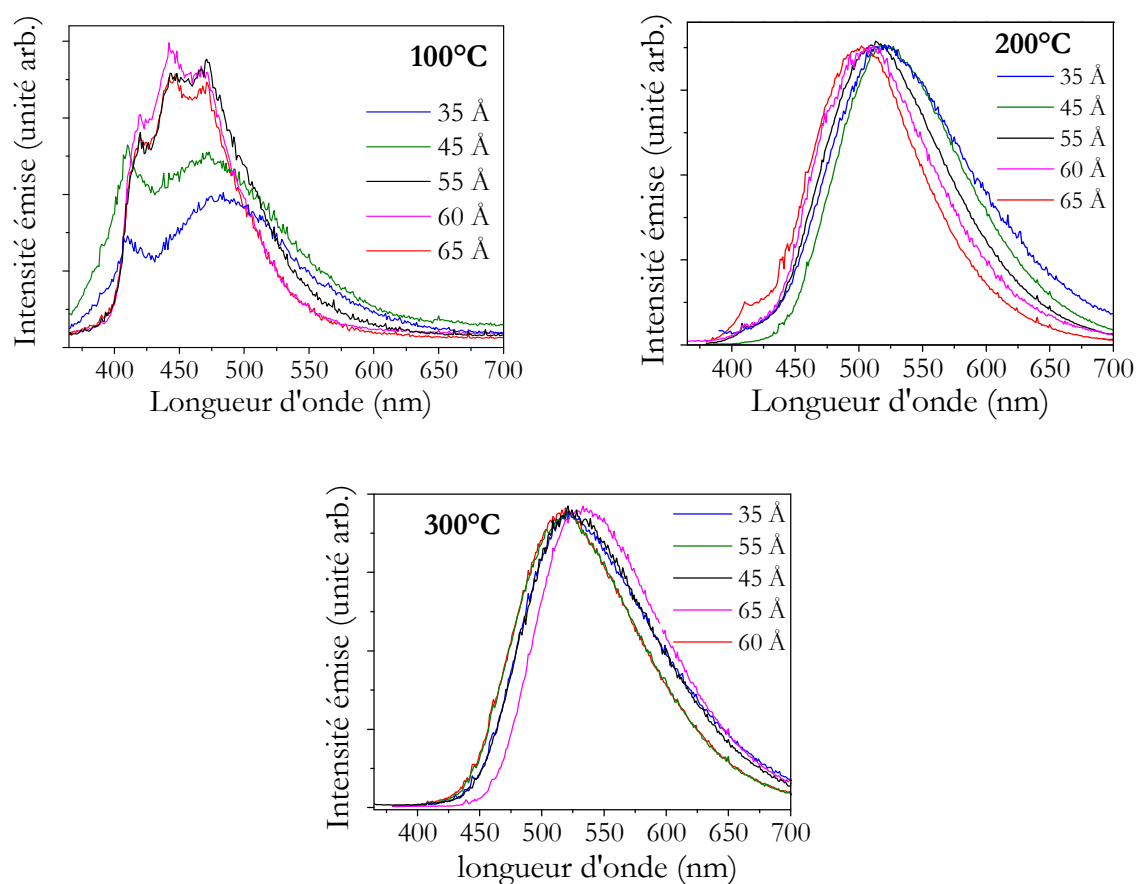
Avec la température, les bandes d'émission subissent un décalage vers le rouge qui résulte de la croissance des nanocristaux. La luminescence de l'échantillon traité à 100°C n'est pas à prendre en compte puisqu'elle n'est pas attribuable aux nanoparticules. Au fur et à mesure, les électrons atteignent des niveaux de pièges plus profonds. De manière générale le décalage Stokes est plus important en employant le Cd(Ac), indiquant des niveaux de défauts plus profonds que dans le cas de Cd(NO). A 100°C, l'écart Stokes, est de l'ordre de 1,5 eV à cause de la présence des organiques, puis elle diminue jusqu'à 0,5 eV, indiquant que les niveaux d'énergie en jeu sont moyennement profonds et assez proches de la bande de conduction. A partir de 400°C, il y a non seulement un décalage Stokes plus important, mais aussi un élargissement de la bande d'émission. Le piégeage devient donc relativement important à cause de la dégradation des nanoparticules par leur surface.

### III.2.5.3 Influence de la porosité sur les interactions CdS/matrice

Des études antérieures ont été réalisées sur des échantillons dopés par précipitation in situ et a montré que, si les réactions entre précurseurs étaient complètes, la taille des nanocristaux restait généralement de l'ordre de la taille des pores de la matrice xérogel [43]. A. Othmani a montré que la taille des nanocristaux de CdS est indépendante de la concentration en cadmium introduite, mais dépend néanmoins de la température de recuit [44]. Zhang *et al.* [45] obtiennent par contre des particules de ZnS dont la taille moyenne est supérieure à la taille moyenne des pores d'un échantillon de référence non dopé; ils suggèrent alors que soit les parois des pores n'exercent aucune contrainte sur la croissance des cristallites, soit les particules croissent en s'allongeant dans la direction non contrainte parallèle aux canaux des pores. Choi *et al.* [46] observent, quant à eux, une variation de la taille moyenne de leurs cristallites de CdS suivant l'alcoxyde choisi pour l'élaboration de la matrice amorphe de type silsesquioxane, ils remarquent également que cette taille correspond à la dimension des pores. Il existe donc a priori un lien étroit et important entre la taille des cristallites et celles des pores notamment dans notre méthode de dopage. Nous nous sommes intéressés aux propriétés optiques des gels dopés en fonction de la taille des pores de la



matrice hôte. La Figure III–15 présente les spectres de photoluminescence au cours du traitement thermique et pour différentes tailles des pores de la matrice de silice.

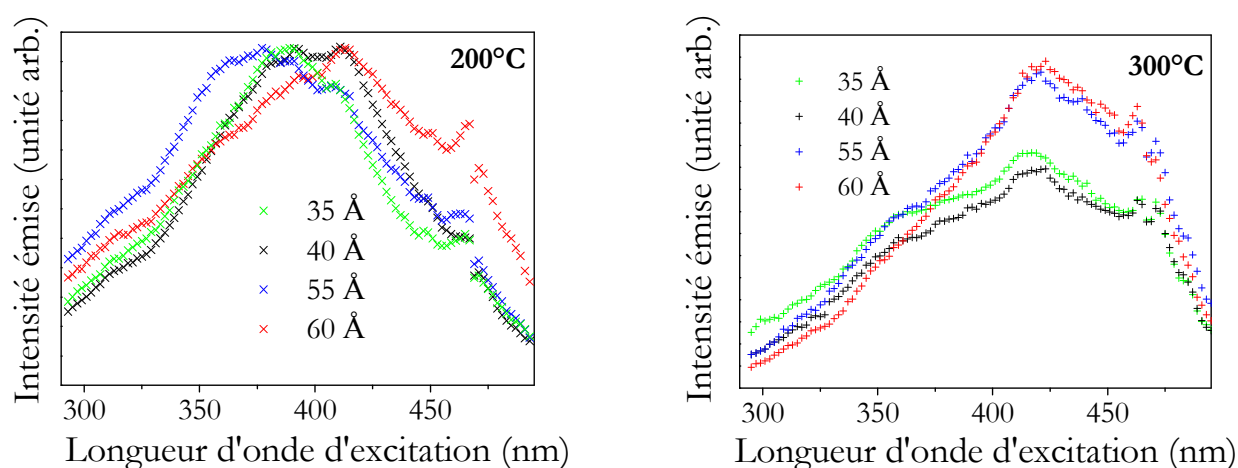


**Figure III–15 :** Spectres d’émission ( $\lambda_{\text{ex}} = 351 \text{ nm}$ ) des gels de SiO<sub>2</sub> dopés 0,1% CdS (NH<sub>4</sub>SCN+Cd(NO)) en fonction des différentes porosités de la matrice et du traitement thermique.

On observe que la largeur inhomogène et la position du maximum de la bande d’émission diminuent lorsque la taille moyenne des pores augmente. Les raisons de ce comportement restent à éclaircir. La largeur croissante de la bande d’émission aux petites tailles de pores pourrait par exemple être attribuée à une distribution de tailles plus importante. Cette hypothèse est cependant infirmée par les mesures de porosités faites au chapitre II. C’est donc plutôt vers des considérations sur les niveaux électroniques qu’il faut se tourner. Il est possible que lorsque la taille moyenne des pores diminue, l’interaction des nanocristaux avec la matrice donne lieu à une population de niveaux pièges plus nombreux (élargissement), mais aussi plus profonds (décalage vers le rouge). Le déplacement de l’émission de 445 à 525 nm environ indique sans doute l’augmentation de la taille moyenne des particules, mais aussi du nombre des défauts de surface profonds lors de cette croissance entre 100°C et 200°C.

Il est possible d'effectuer une étude des échantillons dopés par spectroscopie d'excitation de photoluminescence. Cette technique permet de déterminer la longueur d'onde où l'absorption des gels dopés est maximale. Dans notre cas, cela consiste à suivre l'évolution de l'intensité d'émission des nanoparticules (autour de 500 nm) en fonction de la longueur d'onde d'excitation entre 280 et 490 nm. Pour cela, nous avons utilisé une lampe Xe de 1000 W couplée à un monochromateur.

Malgré le fait que l'intensité émise par les gels soit corrigée par l'irradiance de la lampe Xenon, deux bandes caractéristiques du Xe apparaissent à 410 et 470 nm. Il est tout de même possible d'estimer la taille des nanoparticules insérées dans ces différents gels, les spectres présentés sur la Figure III-16 étant assimilables aux spectres d'absorption.



**Figure III-16** : Spectres d'excitation ( $\lambda_{em} \approx 510$  nm) de gels de SiO<sub>2</sub> dopés 0,1% CdS (Cd(NO)<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>SCN) et recuits à a) 200°C sous air et b) 300°C sous N<sub>2</sub>.

A partir de la longueur d'onde d'excitation où l'émission est maximale et à partir du modèle des liaisons fortes de Lippens, on détermine le diamètre des particules qui est d'environ 2-2,5 nm à 200°C. Les gels ayant des pores plus grands voient leur distribution de taille diminuer au cours du traitement thermique au profit d'une augmentation de l'intensité d'une bande d'absorption centrée autour de 420 nm, correspondant à un diamètre de particule de 3 nm. Ces valeurs sont comparables avec les tailles déduites des spectres d'absorption (2,4 nm et 4,3 nm pour 200 et 300°C respectivement).

Dans tous les cas les tailles obtenues restent inférieures au diamètre des pores, la matrice limiterait la croissance des cristallites. Cela va dans le sens des interactions nanoparticules-matrice croissantes lorsque la taille des pores diminue qui permettent d'expliquer l'origine du décalage et

de l'élargissement vers le rouge des bandes de photoluminescence observé, qui proviendraient de la formation de défauts plus profonds.

### III.3 Etude du co-dopage nanoparticules semi-conductrices/terres rares dans la matrice de SiO<sub>2</sub>

#### III.3.1 Etudes antérieures

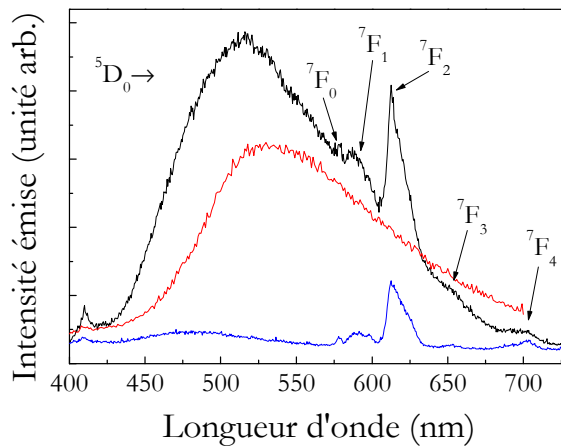
Au milieu des années 1990, différentes expériences ont montré qu'il était possible de contrôler les mécanismes de recombinaison des porteurs excités dans les nanoparticules de semi-conducteur en passivant leur surface. Plutôt que d'éliminer les pièges de surface des nanoparticules, nous avons cherché à exalter le signal d'un ion luminescent en transférant l'excitation des porteurs d'un semi-conducteur vers un ion de terre rare, ici l'ion Eu<sup>3+</sup>.

Le principe du co-dopage nanoparticules de semi-conducteur et ions de terre rare a déjà été décrit dans la littérature à la fin des années 90 par exemple par T. Schmidt *et al.* [47]. Il concernait l'activation de l'émission à 1,53  $\mu\text{m}$  de l'ion Er<sup>3+</sup> dans un environnement concentré en nanoparticules semi-conductrices de type II-VI tel que CdS, CdSe, ZnS ou ZnO. En étudiant la luminescence des colloïdes formés en solution, une exaltation de l'émission de la terre rare a alors été observée en fonction du semi-conducteur employé. Cette même équipe a, par la suite, proposé l'élaboration de guides d'onde plans à partir du dépôt de nanocolloïdes co-dopés erbium-ZnO, destinés à la réalisation d'amplificateurs optiques [48]. Les échantillons ont été préparés avec une concentration de 2% molaire en erbium. Une augmentation de l'intensité d'émission infrarouge (1,53  $\mu\text{m}$ ) a bien été observée sous excitation à 532 nm.

S.T. Selvan *et al.* [49] se sont intéressés à l'exaltation de la fluorescence engendrée par l'introduction de nanoparticules de CdS dans des gels de silice dopés à 0,5% en masse de Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Une augmentation de l'émission d'un facteur 12 a été observée quelques jours après l'immersion du gel dopé Eu<sup>3+</sup> dans une solution de CdS ( $\lambda_{\text{ex}} = 337 \text{ nm}$ ). Puis cette émission a diminué au fur et à mesure que les jours passaient. Un nombre important de travaux a été consacré aux co-dopages de couches minces de silice par des nanoparticules de silicium et des ions Er<sup>3+</sup>. Ces films sont réalisés par les techniques de pulvérisation radio-fréquence ou de dépôt chimique en phase vapeur sur des substrats tels que des pastilles de quartz ou des wafers de silicium [50-52]. Enfin de nombreux auteurs étudient le co-dopage dans les matériaux sol-gel semblables aux résultats

obtenus par Reisfeld *et al.* [53] et Selvan *et al.* [54] où le couple CdS:Eu<sup>3+</sup> présente un transfert d'énergie important.

Une première étude, effectuée dans notre laboratoire en 2006 au cours des travaux de thèse de Gilles Ehrhart [23], a montré les modifications des spectres de photoluminescence lorsque les ions europium sont incorporés dans les films sol-gel de ZrO<sub>2</sub> dopés par des nanoparticules de CdS. L'exaltation du signal de fluorescence est présentée sur la **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**



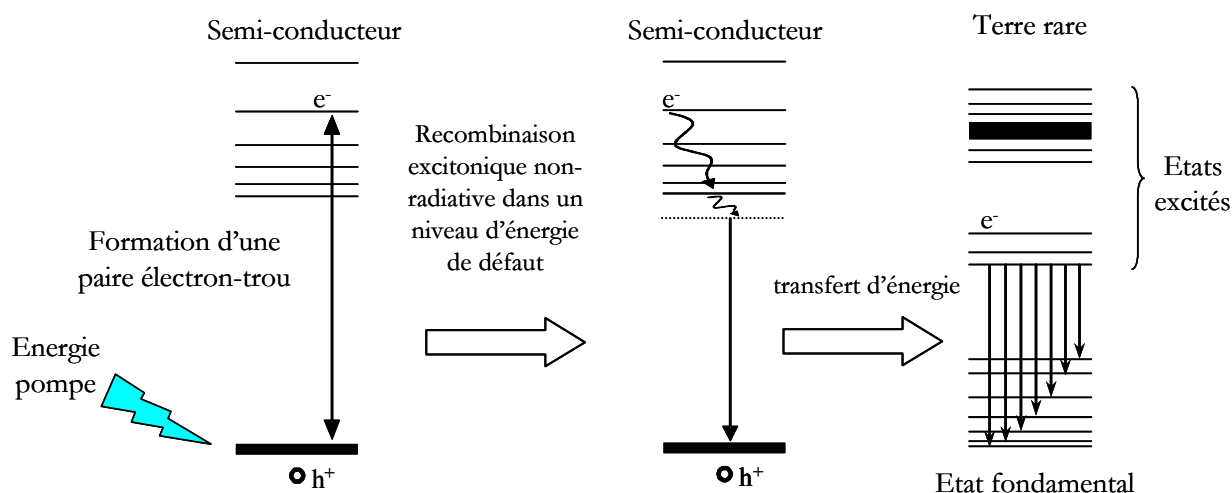
**Figure III-17** : Evolution de la photoluminescence ( $\lambda_{\text{exc}} = 351 \text{ nm}$ ) de films de ZrO<sub>2</sub> dopés (—) Eu<sup>3+</sup>, (—) CdS et (—) co-dopés CdS:Eu<sup>3+</sup> recuits à 400°C [55].

Le changement de forme du spectre de photoluminescence lors du co-dopage CdS :Eu<sup>3+</sup>, indique que le mécanisme de désexcitation des porteurs de charges est modifié par la présence d'ions Eu<sup>3+</sup>.

### III.3.2 Mécanismes de transfert d'énergie

En choisissant une terre rare appropriée, il est possible d'obtenir un recouvrement entre ses niveaux d'énergie et ceux de l'exciton. Si l'un des niveaux excités de l'exciton coïncide avec un niveau d'absorption de l'ion de terre rare, il est alors possible d'observer un transfert d'énergie résonnant entre ces deux états. La Figure III-18 présente le principe du transfert d'énergie tel que nous l'envisageons. Il faut que le niveau d'énergie excité le plus bas du semi-conducteur soit au-dessus des niveaux de la terre rare permettant les transitions autorisées. Cette condition permet à

l'énergie libérée par la nanoparticule d'exciter l'ion de terre rare de façon non-radiative. Cet ion, en se désexcitant, va alors émettre un spectre caractéristique de sa nature et de sa symétrie locale.



**Figure III-18 :** Schéma du principe de transfert d'énergie entre une nanoparticule semi-conductrice et un ion de terre rare.

Actuellement plusieurs mécanismes ont été proposés, mais l'origine des niveaux intermédiaires n'est pas encore bien connue. Gilles Ehrhart a montré, dans le cas de CdS, que le transfert d'énergie pouvait s'effectuer via les niveaux de défaut de la nanoparticule.

Le transfert s'explique généralement dans le cadre de l'interaction dipôle-dipôle (ou modèle de Förster [56]). Les interactions d'ordre supérieur telles que dipôle-quadrupôle, quadrupôle-quadrupôle sont négligées. Seules les transitions dipolaires électriques de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  telle que la transition  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ , en résonance avec les états de défaut, pourront apporter une contribution importante au transfert d'énergie. Les transitions dipolaires magnétiques telles que  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ , même lorsqu'elles sont en résonance avec les états de défaut de la nanoparticule (ce qui est le cas pour le CdS:Eu<sup>3+</sup>), ne contribuent pas au processus de transfert d'énergie. Suivant le modèle de Lippens et al. , l'énergie de la transition  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$  à 463 nm de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  est inférieure au gap du semi-conducteur CdS pour les tailles de particules inférieures à 4-5 nm.

Le modèle de Förster considère le dipôle électrique généré par l'onde optique au sein de la nanoparticule et celui induit de la terre rare. Entre ces deux dipôles électriques, un processus de transfert d'énergie non radiatif et résonnant peut se produire. Il est supposé très rapide.

Dans un premier temps, un photon incident produit un exciton confiné à l'intérieur de la nanoparticule. A cet exciton est associé un dipôle  $p_1$  qui va créer un champ électrique  $E_1$  :

$$\vec{E}_1 = \frac{3\vec{n}(\vec{p}_1 \cdot \vec{n}) - \vec{p}_1}{4\pi\epsilon R^3} \quad (\text{III.12})$$

Ce champ est ressenti par l'ion de terre rare qui, en retour, induit un moment dipolaire décrit par cette relation :  $p_2 \propto E_1 \propto R^{-3}$  où  $R$  est la distance entre les centres des deux dipôles. Ce dipôle crée un champ électrique  $E_2$  qui agit sur la nanoparticule ( $E_2 \propto p_2 \cdot R^{-3} \propto R^{-6}$ ). Ainsi, l'énergie d'interaction ( $W$ ) entre la nanoparticule et l'ion de terre rare a une dépendance en  $R^{-6}$  :

$$W = -\vec{p}_1 \cdot \vec{E}_2 = \frac{\alpha}{R^6} \quad (\text{III.13})$$

où  $\alpha$  est une constante de proportionnalité. Dans le cadre de ce modèle de Förster, la probabilité du transfert d'énergie entre la nanoparticule et la terre rare peut s'écrire comme suit :

$$P_{\text{transfert}} = \alpha |f_1| |f_2| \left( \frac{R_0}{R} \right)^6 \quad (\text{III.14})$$

où,  $f_1$  et  $f_2$  sont les forces d'oscillateur associées respectivement aux transitions de la nanoparticule et l'ion de terre rare, et  $R_0$  est le rayon critique permettant le transfert d'énergie (ou rayon de Förster, expérimentalement : 1-2 nm)

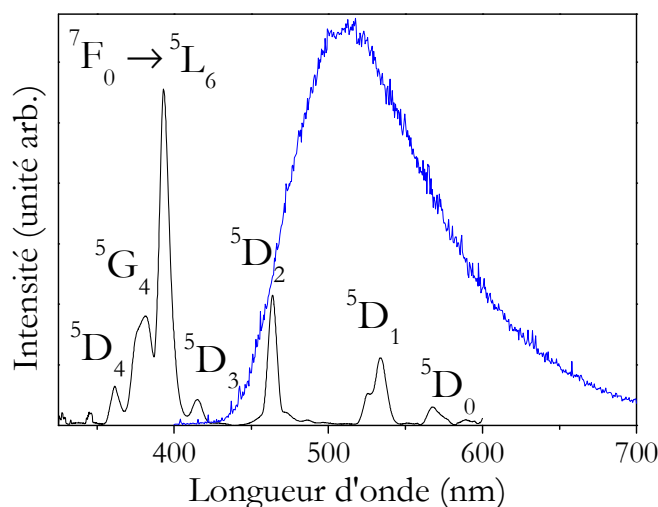
### III.3.3 Elaboration des gels co-dopés

Les gels sont imprégnés par les précurseurs en solution aqueuse. Le précurseur employé pour la terre rare, est le nitrate d'euprium (III) pentahydraté  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . En ce qui concerne le CdS, nous avons opté pour le nitrate de cadmium tétrahydraté, et le thiocyanate d'ammonium .

Effectivement, l'émission des nanoparticules formées à partir de ces précurseurs est centrée vers 510 nm, longueur d'onde proche de celle correspondant à la transition de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  trivalent  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$  (465 nm). Cette remarque n'est valable que si l'on considère que le transfert d'énergie se fait via les états de surface et non les niveaux d'énergie de l'exciton.

### III.3.4 Caractérisation par spectroscopie d'émission

Pour la spectroscopie d'émission, des gels co-dopés ont été excités par un laser Argon émettant à 351 nm. Ce choix est motivé par l'absence de bandes d'absorption de l'ion de terre rare à cette longueur d'onde, ce qui permet de mettre en évidence un transfert éventuel. Sur la Figure III–19, nous avons superposé le spectre d'excitation de l'ion europium obtenu dans un gel de SiO<sub>2</sub> et celui d'émission d'un gel de SiO<sub>2</sub> dopé CdS.



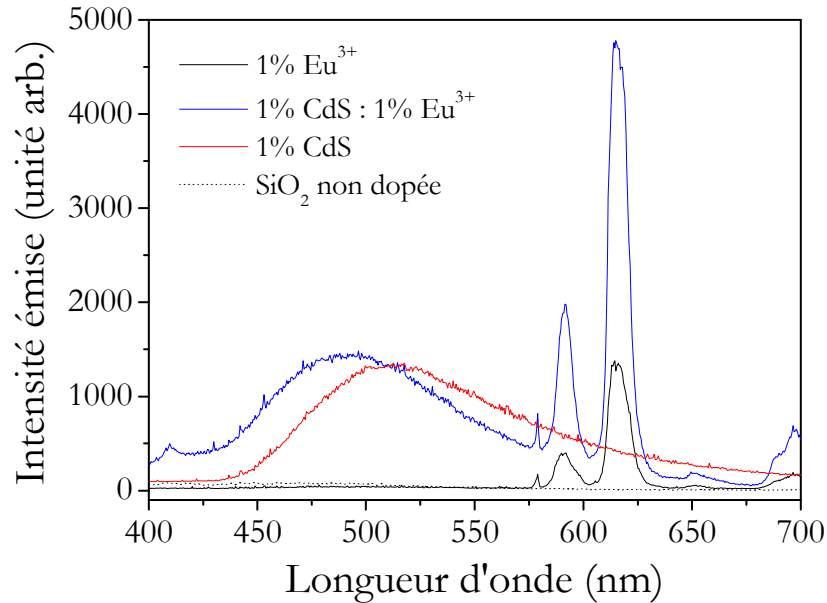
**Figure III–19** : Superposition (—) du spectre d'excitation ( $\lambda_{\text{em}} = 614 \text{ nm}$ ) d'un gel massif de SiO<sub>2</sub> sol-dopé 1% Eu<sup>3+</sup> et (—) du spectre d'émission ( $\lambda_{\text{ex}} = 351 \text{ nm}$ ) d'un gel post-dopé 0,1% CdS recuit à 200°C.

On vérifie sur ces spectres qu'il existe un recouvrement entre la transition  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$  et la bande d'émission de CdS.

Afin de séparer l'émission résultant de l'absorption de l'Eu<sup>3+</sup> et celle liée au transfert, nous comparons un gel dopé en ions Eu<sup>3+</sup> avec un gel co-dopé CdS : Eu<sup>3+</sup>.

La Figure III–20 présente les spectres de photoluminescence obtenus à partir des gels de SiO<sub>2</sub> dopés 1% Eu<sup>3+</sup> et co-dopés 1% CdS : 1% Eu<sup>3+</sup> ( $\lambda_{\text{ex}} = 351 \text{ nm}$ ). Ces spectres ont été enregistrés dans des conditions expérimentales identiques. Le maximum de la bande d'émission du semi-conducteur se déplace de 506 nm pour CdS seul à 490 nm pour le système co-dopé. Ce déplacement vers le bleu engendre ainsi un meilleur recouvrement avec la transition dipolaire électrique  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ .

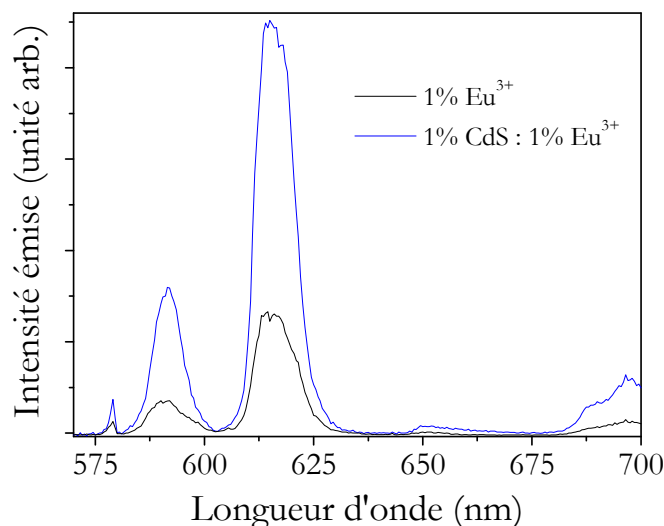
On peut noter que dans les deux systèmes, les intensités relatives et les positions en fréquence des bandes d'émission de l'euporium attestent d'un environnement local de basse symétrie (cf Chapitre II), c'est-à-dire un environnement vitreux. Afin d'extraire les contributions des ions de terre rare, les spectres de luminescence ont été décomposés (Figure III–21). Nous observons alors une exaltation de l'émission d'un facteur 3,5 pour les gels co-dopés.



**Figure III–20** : Spectres d'émission ( $\lambda_{\text{ex}} = 351 \text{ nm}$ ) de (····) gels de SiO<sub>2</sub> recuits à 200°C dopés (—) 1% Eu<sup>3+</sup>, (—) 1% CdS, et co-dopés (—) 1% CdS-1% Eu<sup>3+</sup>.

D'après la forme des spectres de l'euporium, il est probable que les ions Eu<sup>3+</sup> concernés par le transfert d'énergie dans les échantillons co-dopés soient présents dans la matrice hôte de SiO<sub>2</sub> et non pas dans les particules de CdS. De même que dans le chapitre II, nous nous sommes intéressés à la valeur du paramètre R (rapport des intensités des transitions  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2 / ^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ ). Ainsi, pour les spectres de la Figure III–21, nous trouvons des valeurs de 2,8 et 3,6 pour le gel dopé 1% Eu<sup>3+</sup> et le gel co-dopés CdS, respectivement. Cette mesure montre que dans le cas du gel co-dopé la distorsion du site occupé par l'ion euporium est plus forte, indiquant que l'euporium se trouve probablement à l'interface entre les nanoparticules et la matrice. Cette configuration est favorable à un transfert efficace.



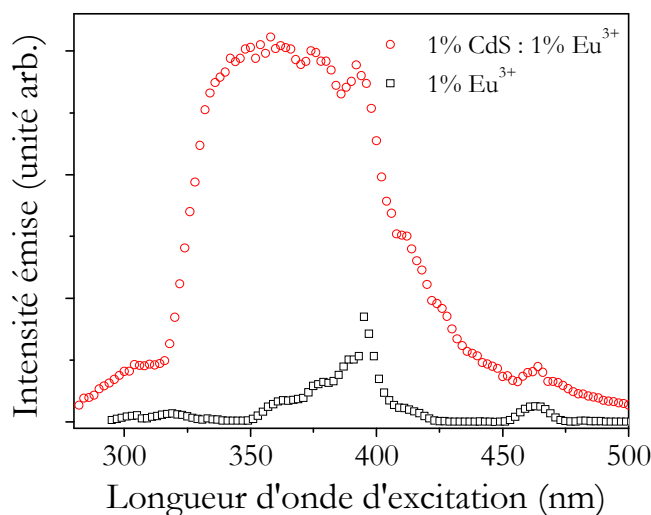


**Figure III–21** : Spectres d'émission ( $\lambda_{\text{ex}} = 351 \text{ nm}$ ) de l' $\text{Eu}^{3+}$  dans des gels de  $\text{SiO}_2$  recuits à  $200^\circ\text{C}$  dopés (—)  $1\% \text{ Eu}^{3+}$ , et co-dopés (—)  $1\% \text{ CdS} - 1\% \text{ Eu}^{3+}$  corrigés.

#### III.3.4.1 Mise en évidence du transfert d'énergie par spectroscopie d'excitation

Toutes les mesures effectuées précédemment tendent à penser qu'il y a bien un processus de transfert d'énergie entre les nanoparticules de CdS et les ions  $\text{Eu}^{3+}$ . Toutefois, pour avoir la preuve de ce phénomène, il est indispensable d'effectuer une étude de nos échantillons co-dopés par spectroscopie d'excitation. En effet, cette technique permet de rendre compte des niveaux qui absorbent réellement et qui sont à l'origine du transfert. Il s'agit de suivre l'évolution de la longueur d'onde d'émission de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  ( $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  à  $614 \text{ nm}$ ) en fonction de la longueur d'onde d'excitation entre  $290$  et  $450 \text{ nm}$ . La Figure III–22 présente les résultats obtenus au maximum de l'émission de l'euporium ( $\lambda_{\text{em}} = 614 \text{ nm}$ ) pour les gels de silice dopés  $1\% \text{ CdS} : 1\% \text{ Eu}^{3+}$  et  $1\% \text{ Eu}^{3+}$ .

Si nous nous intéressons dans un premier temps à l'échantillon  $1\% \text{ Eu}^{3+}$ , nous pouvons constater la présence des bandes d'absorption de l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  dues aux transitions  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_4$ ,  $^5\text{G}_4$ ,  $^5\text{L}_6$ ,  $^5\text{D}_3$  et  $^5\text{D}_2$  à  $\sim 363, 378, 395, 412$  et  $463 \text{ nm}$ . Le profil de la bande d'émission associé à l'échantillon co-dopé (largeur, position) ressemble fortement au signal enregistré pour un gel dopé  $0,1\% \text{ CdS}$  présenté à la Figure III–16. Nous retrouvons entre ces spectres d'excitation, l'amplification du signal émis déjà constatée en émission à  $\lambda_{\text{ex}} = 351 \text{ nm}$ . Nous pouvons donc affirmer que ces bandes trouvent leur origine dans l'absorption de l'onde excitatrice par les nanoparticules semi-conductrices de CdS. Ces spectres confirment le transfert d'énergie entre les nanoparticules semi-conductrices et les ions de terre rare.



**Figure III–22 :** Spectres d'excitation ( $\lambda_{em} = 614$  nm) de gels de SiO<sub>2</sub> dopés (○) 1% CdS – 1% Eu<sup>3+</sup>, et (□) 1% Eu<sup>3+</sup> recuits à 200°C.

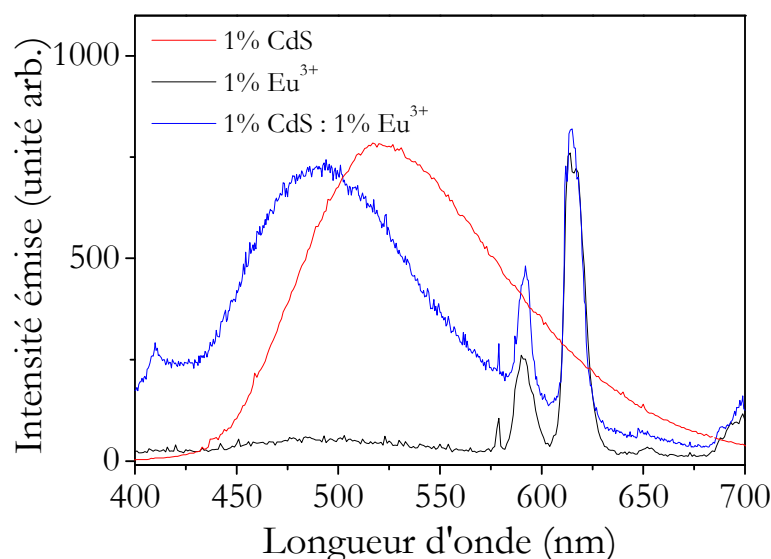
La large bande d'excitation du système co-dopé peut être décomposée en trois gaussiennes autour de 330, 350 et 380 nm. Il est difficile d'attribuer ces bandes de manière définitive car ces contributions correspondent à des transitions d'énergie plus élevées que la valeur du gap du semi-conducteur massif ( $\sim 2,4$  eV) et que l'énergie du front d'absorption comprise entre 2,5 et 3,1 eV (Figure III–14). Elles pourraient être attribuées à des niveaux excitoniques. Cependant l'énergie de ces transitions excitoniques est alors supérieure à l'énergie de transition  $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ . Il existe donc des niveaux intermédiaires pour la désexcitation non-radiative qui vont permettre le transfert. Ces niveaux pourraient être des niveaux de défauts, introduits lors de l'insertion des nanoparticules dans la matrice, tel que le montre le schéma de la Figure III–18.

### III.3.4.2 Influence de la taille des pores de la matrice hôte

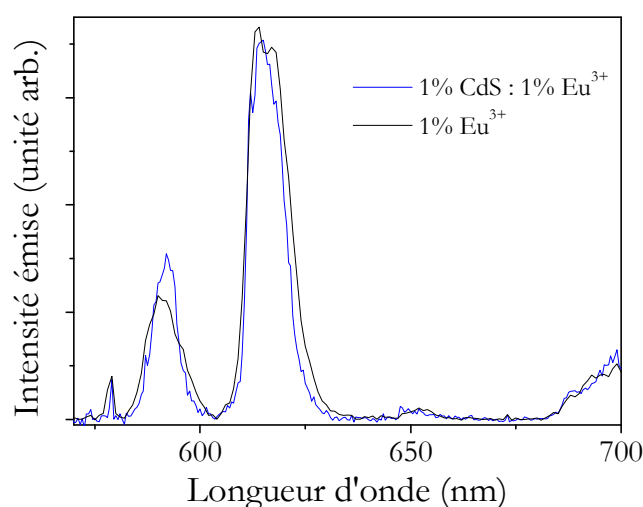
De même manière que dans le paragraphe III.2.5.3, nous avons voulu étudier l'influence de la porosité de la matrice hôte. Ainsi, nous avons post-dopé une matrice de SiO<sub>2</sub> de taille de pores 40 Å au lieu de 60 Å par 1% Eu<sup>3+</sup> et 1% CdS. Les gels ont été recuits à 200°C puis analysés en spectroscopie de luminescence ( $\lambda_{exc} = 351$  nm) (Figure III–23). Le transfert d'énergie n'est pas observé.

La Figure III–24 permet de comparer les spectres d'émission corrigés de gels de SiO<sub>2</sub> co-dopés CdS:Eu<sup>3+</sup>. Si nous calculons à nouveau le paramètre R en fonction du type de dopage, nous trouvons les valeurs de 3,1 et 2,2 pour le gel dopé 1% Eu<sup>3+</sup> et le gel co-dopé 1% CdS :1% Eu<sup>3+</sup>

respectivement. Ces valeurs sont comparables à celles déjà obtenues pour les échantillons précédents, mais il est à noter qu'en présence de particules de CdS, le rapport R diminue. Selon nos conclusions précédentes, un rapport R plus faible, correspond à un environnement moins distordu par l'interface CdS-matrice. Cela semble donc montrer que l'euporium n'est plus au voisinage de CdS.

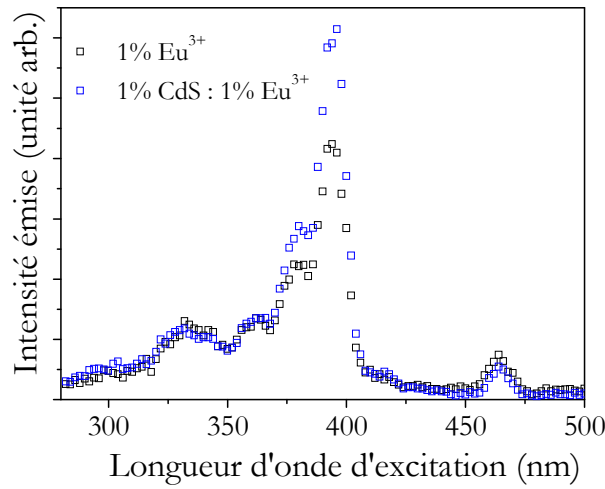


**Figure III-23 :** Spectres d'émission ( $\lambda_{\text{ex}} = 351 \text{ nm}$ ) de gels de SiO<sub>2</sub> (taille de pore de 4 nm) recuits à 200°C dopés (—) 1% Eu<sup>3+</sup>, (—) 1% CdS, et co-dopés (—) 1% CdS-1% Eu<sup>3+</sup>.



**Figure III-24 :** Spectres d'émission ( $\lambda_{\text{ex}} = 351 \text{ nm}$ ) de gels de SiO<sub>2</sub> recuits à 200°C dopés (—) 1% Eu<sup>3+</sup>, et co-dopés (—) 1% CdS-1% Eu<sup>3+</sup> corrigés.

De la même manière que précédemment, la Figure III–25 présente les résultats obtenus à partir des mesures en spectroscopie d'excitation à  $\lambda_{em} = 614$  nm pour les gels de silice dopés 1% CdS :1% Eu<sup>3+</sup> et 1% Eu<sup>3+</sup>. Nous pouvons constater la présence, dans les deux cas, des bandes d'absorption de l'ion Eu<sup>3+</sup>, mais aussi l'absence de toute bande caractéristique de l'absorption des nanoparticules de CdS. Ces spectres montrent par conséquent qu'il n'y a pas de transfert d'énergie entre les nanoparticules semi-conductrices et les ions de terre rare pour cette matrice hôte dont la taille moyenne des pores est plus petite.



**Figure III–25 :** Spectres d'excitation ( $\lambda_{em} = 614$  nm) de gels de SiO<sub>2</sub> dopés (■) 1% CdS – 1% Eu<sup>3+</sup>, et (□) 1% Eu<sup>3+</sup> recuits à 200°C.

Ce comportement, ne peut s'expliquer que par une distance Eu-CdS supérieure au rayon critique  $R_0$  de Förster. Ce qui est contraire à ce qu'on aurait pu attendre dans une matrice qui aurait dû permettre un meilleur confinement. La diminution des pores de la matrice conduirait à une mauvaise dispersion des ions entraînant une augmentation de la distance Eu-CdS qui devient supérieure à  $R_0$ .

### III.4 Conclusion

Dans cette partie, nous avons réalisé des gels de SiO<sub>2</sub> dopés par des nanoparticules semi-conductrices de CdS. Les propriétés optiques de ces gels nous ont permis de caractériser la taille des nanoparticules formées et de mettre en évidence l'importance de l'interaction particules/matrice. En effet, comme nous avons pu le voir, la photoluminescence de nos

échantillons dépend principalement des états de surface et ne fait pas intervenir la recombinaison excitonique directe. Il semblerait également que ces défauts soient liés à la nature même des précurseurs employés.

Nous avons montré dans ce chapitre qu'il était possible de transférer l'énergie des nanoparticules semi-conductrices vers des ions de terre rare. L'étude du co-dopage CdS:Eu<sup>3+</sup> nous a permis de dégager des hypothèses concernant les mécanismes de transfert. En effet, nous avons pu mettre en évidence l'importance des niveaux de défaut dans les nanoparticules semi-conductrices. De même, le transfert d'énergie semble bien suivre le modèle de Förster en privilégiant l'interaction entre dipôles électriques. Ainsi le transfert ne peut avoir lieu que sur le niveau <sup>5</sup>D<sub>2</sub> (dipôle électrique) et non sur le niveau <sup>5</sup>D<sub>1</sub> (dipôle magnétique). Enfin nous avons observé que la taille des pores de la matrice hôte est déterminante pour qu'il y ait transfert d'énergie.

### III.5 Bibliographie

1. R.A. Ganeev, M. Baba, M. Morita, D. Rau, H. Fujii, *et al.*, *Nonlinear optical properties of CdS and ZnS nanoparticles doped into zirconium oxide films*. Journal of Optics A: Pure and Applied Optic, 2004. **6**: p. 447–453.
2. Y. Yang, J. Shi, S. Dai, X. Zhao, et X. Wang, *High third-order non-resonant optical non-linearities of surface modified CdS quantum dots embedded in BaTiO<sub>3</sub> thin film*. Thin Solid Films, 2003. **437**: p. 217–222.
3. L.-W. Wang, et A. Zunger, *High-Energy Excitonic Transitions in CdSe Quantum Dots*. Physical Chemistry B, 1998. **102**(34): p. 6449-6454.
4. D.J. Norris, A.L. Efros, M. Rosen, et M.G. Bawendi, *Size dependence of exciton fine structure in CdSe quantum dots*. Physical Review B, 1996. **53**(24): p. 16347.
5. B. Bhattacharjee, D. Ganguli, K. Iakoubovskii, A. Stesmans, et S. Chaudhuri, *Synthesis and characterization of sol–gel derived ZnS : Mn<sup>2+</sup> nanocrystallites embedded in a silica matrix*. Bulletin of Materials Science, 2002. **25**(3): p. 175–180.
6. Y. Kayanuma, *Wannier exciton in microcrystals*. Solid State Communications, 1986. **59**(6): p. 405-408.
7. A.L. Efros, *Optical properties of semiconductor nanocrystals with degenerate valence band*. Superlattices and Microstructures, 1992. **11**(2): p. 167-169.
8. L.E. Brus, *A simple model for the ionization potential, electron affinity, and aqueous redox potentials of small semiconductor crystallites*. Journal of Chemical Physics, 1983. **79**(11): p. 5566-5571.
9. Y. Kayanuma, *Quantum-size effects of interacting electrons and holes in semiconductor microcrystals with spherical shape*. Physical Review B, 1988. **38**(14): p. 9797.
10. P.E. Lippens, et M. Lannoo, *Calculation for the band gap for small CdS and ZnS crystallites*. Physical Review B, 1989. **39**(15): p. 10935-10942.
11. P. Vogl, H.P. Hjalmarson, et J.D. Dow, *A Semi-empirical tight-binding theory of the electronic structure of semiconductors*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1983. **44**(5): p. 365-378.

12. M.V. Rama Krishna, et R.A. Friesner, *Quantum confinement effects in semiconductor clusters*. Journal of Chemical Physics, 1991. **95**(11): p. 8309-8322.
13. Y. Nosaka, *Finite Depth Spherical Well Model for Excited States of Ultrasmall Semiconductor Particles. An Application*. Journal of Physical Chemistry 1991. **95**: p. 5054-5058.
14. J.L. Marin, R. Riera, et S.A. Cruz, *Confinement of excitons in spherical quantum dots*. Journal of Physics: Condensed Matter, 1998. **10**: p. 1349-1361.
15. E.O. Kane, *Pollmann-Büttner variational method for excitonic polarons*. Physical Review B, 1978. **18**(12): p. 6849-6855.
16. N. Pinna, *Nanomatériaux: Etude structurale et propriétés optiques*. 2001, Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie - Paris VI.
17. S.-H. Yu, Y.-S. Wu, J. Yang, Z.-H. Han, Y. Xie, et al., *A Novel Solventothermal Synthetic Route to Nanocrystalline CdE (E = S, Se, Te) and Morphological Control*. Chemistry of Materials, 1998. **10**: p. 2309-2312.
18. M. Zelner, H. Minti, R. Reisfeld, H. Cohen, et R. Tenne, *Preparation and Characterization of CdS Films Synthesized in Situ in Zirconia Sol-Gel Matrix*. Chemistry of Materials, 1997. **9**(11): p. 2541-2543.
19. T. Hayakawa, S. Tamil Selvan, et M. Nogami, *Influence of adsorbed CdS nanoparticles on  $^5D_0$ - $^7F_j$  emissions in  $Eu^{3+}$ -doped silica gel*. Journal of Luminescence, 2000. **87-89**: p. 532-534.
20. A.M. Klonkowski, et I. Szalkowska, *Functions of  $Eu^{3+}$  ions in materials with CdS nanoparticles and oxide matrices*. Materials Science-Poland, 2005. **23**(1): p. 253-260.
21. I.K. Battisha, *Physical Properties of Nanoparticles silica gel doped with CdS prepared by sol-gel technique*. Fizika A, 2002. **11**(2): p. 61-70.
22. L.L. Hench, *Sol-gel silica: processing, properties and technology transfer*. 1998, New York: Noyes Publications.
23. G. Ehrhart, *Elaboration et caractérisation de films vitreux nanostructurés par voie sol-gel. Mise en évidence du transfert d'énergie entre les nanoparticules semi-conductrices de CdS ou de ZnS et les ions  $Eu^{3+}$* . 2006, Thèse de l'Université des Sciences et Technologies de Lille: Villeneuve d'Ascq.

24. C. Corbella, M. Vives, A. Pinyol, I. Porqueras, C. Person, *et al.*, *Influence of the porosity of RF sputtered Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> thin films on their optical properties for electrochromic applications*. Solid State Ionics, 2003. **165**: p. 15-22.
25. T. Asanuma, T. Matsutani, C. Liu, T. Mihara, et M. Kiuchi, *Structural and optical properties of titanium dioxide films deposited by reactive magnetron sputtering in pure oxygen plasma*. Journal of Applied Physics, 2004. **95**(11): p. 6011-6016.
26. N. Pinna, *Nanomatériaux : Etude Structurale et Propriétés Optiques*. 2001, Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI).
27. L. Saviot, B. Champagnon, E. Duval, et A.I. Ekimov, *Size-selective resonant Raman scattering in CdS doped glasses*. Physical Review B, 1998. **57**(1): p. 341.
28. I.H. Campbell, et P.M. Fauchet, *The effects of microcrystal size and shape on the one phonon Raman spectra of crystalline semiconductors*. Solid State Communications, 1986. **58**(10): p. 739-741.
29. J.J. Shiang, S.H. Risbud, et A.P. Alivisatos, *Resonance Raman studies of the ground and lowest electronic excited state in CdS nanocrystals*. The Journal of Chemical Physics, 1993. **98**(11): p. 8432-8442.
30. R.J. R. Banerjee, P. Ayyub, *Effect of the size-induced structural transformation on the band gap in CdS nanoparticles*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2000. **12**: p. 10647-10654.
31. A.K. Arora, M. Rajalakshmi, T. R. Ravindran, V. Sivasubramanian, *Raman spectroscopy of optical phonon confinement in nanostructured materials*. Journal of Raman Spectroscopy, 2007. **38**(6): p. 604-617.
32. K. Asai, T. Yamaki, K. Ishigure, et H. Shibata, *Ion bombardment effect on electronic states in CdS fine particles*. Thin Solid Films, 1996. **277**: p. 169-174.
33. A. Chahboun, A.G. Rolo, S.A. Filonovich, et M.J.M. Gomes, *Factors influencing the passivation of CdS quantum dots embedded in silica glass*. Solar Energy Materials & Solar Cells, 2006. **90**: p. 1413–1419.
34. M. Tamborra, M. Striccoli, R. Comparelli, M.L. Curri, A. Petrella, *et al.*, *Optical properties of hybrid composites based on highly luminescent CdS nanocrystals in polymer*. Nanotechnology, 2004. **15**: p. S240–S244.



35. T. Fujii, Y. Hisakawa, E.J. Winder, et A.B. Ellis, *Effect of heat and gases on the photoluminescence of CdS quantum dots confined in silicate glasses prepared by the sol-gel method*. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1995. **68**: p. 1559-1564.
36. N. Herron, Y. Wang, et H. Eckert, *Synthesis and characterization of surface-capped, size-quantized cadmium sulfide clusters. Chemical control of cluster size*. Journal of American Chemical Society, 1990. **112**(4): p. 1322-1326.
37. H. Okamoto, J. Matsuoka, H. Nasu, K. Kamiya, et H. Tanaka, *Effect of cadmium to sulfur ratio on the photoluminescence of CdS-doped glasses*. Journal of Applied Physics, 1994. **75**(4).
38. M. Hiramoto, K. Hashimoto, et T. Sakata, *Electron transfer and photoluminescence dynamics of CdS particles deposited on porous vycor glass*. Chemical Physics Letters, 1987. **133**(5): p. 440-444.
39. N. Susa, H. Wanatabe, et M. Wada, *Effects of annealing in Cd or S Vapor on photoelectric properties of CdS single crystals*. Japanese journal of applied physics, 1976. **15**(12): p. 2365-2370.
40. S. Gupalov, et E. Ivchenko, *The fine structure of excitonic levels in CdSe nanocrystals*. Physics of the Solid State, 2000. **42**(11): p. 2030-2038.
41. B.K. Ridley, *Quantum Processes in semiconductors*. 1988: Clarendon Press.
42. J. Pérez-Conde, A.K. Bhattacharjee, M. Chamarro, P. Lavallard, V.D. Petrikov, *et al.*, *Photoluminescence Stokes shift and exciton fine structure in CdTe nanocrystals*. Physical Review B, 2001. **64**(11): p. 113303.
43. A. Othmani, *Nanocristaux de CdS confinés dans un xérogel de silice: élaboration et caractérisation. Propriétés optiques non-linéaires*. 1994, Thèse de l'Université Claude Bernard - Lyon I
44. A. Othmani, J.C. Plenet, E. Bernstein, F. Paille, C. Bovier, *et al.*, *Size distribution of CdS nanocrystal-doped silica xerogels*. Journal of Materials Science, 1995. **30**: p. 2425-2429.
45. Y. Zhang, N. Raman, J.K. Bailey, C.J. Brinker, et R.M. Crooks, *A new sol-gel route for the preparation of nanometer-scale semiconductor particles that exhibit quantum optical behavior*. Journal of Physical Chemistry, 1992. **96**(23): p. 9098-9100.

46. K.M. Choi, J.C. Hemminger, et K.J. Shea, *New Procedures for the Preparation of CdS and Heterogeneous Cr/CdS Phases in Hybrid Xerogel Matrixes. Pore Structure Analysis and Characterization*. Journal of Physical Chemistry, 1995. **99**(13): p. 4720-4732.
47. T. Schmidt, G. Muller, L. Spanhel, K. Kerkel, et A. Forchel, *Activation of 1.54  $\mu\text{m}$  Er<sup>3+</sup> Fluorescence in Concentrated II-VI Semiconductor Cluster Environments*. Chemistry of Materials, 1998. **10**(1): p. 65-71.
48. N. Mais, J.P. Reithmaier, A. Forchel, M. Kohls, L. Spanhel, *et al.*, *Er doped nanocrystalline ZnO planar waveguide structures for 1.55  $\mu\text{m}$  amplifier applications*. Applied Physics Letters, 1999. **75**(14): p. 2005-2007.
49. S.T. Selvan, T. Hayakawa, et M. Nogami, *Enhanced fluorescence from Eu<sup>3+</sup>-doped silica gels by adsorbed CdS nanoparticles*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2001. **291**.
50. M. Fujii, M. Yoshida, Y. Kanzawa, S. Hayashi, et K. Yamamoto, *1.54  $\mu\text{m}$  photoluminescence of Er<sup>3+</sup> doped into SiO<sub>2</sub> films containing Si nanocrystals: Evidence for energy transfer from Si nanocrystals to Er<sup>3+</sup>*. Applied Physics Letters, 1997. **71**(9): p. 1198-1200.
51. F. Gourbilleau, P. Choppinet, C. Dufour, M. Levalois, R. Madelon, *et al.*, *Emission of Er- and Si-doped silicate glass films obtained by magnetron co-sputtering*. Materials Science and Engineering: B, 2003. **105**(1-3): p. 44-47.
52. J.H. Shin, M.-J. Kim, S.-y. Seo, et C. Lee, *Composition dependence of room temperature 1.54  $\mu\text{m}$  Er<sup>3+</sup> luminescence from erbium-doped silicon:oxygen thin films deposited by electron cyclotron resonance plasma enhanced chemical vapor deposition*. Applied Physics Letters, 1998. **72**(9): p. 1092-1094.
53. R. Reisfeld, M. Gaft, T. Saridarov, G. Panczer, et M. Zelner, *Nanoparticles of cadmium sulfide with europium and terbium in zirconia films having intensified luminescence*. Materials Letters, 2000. **45**(3-4): p. 154-156.
54. S.T. Selvan, T. Hayakawa, et M. Nogami, *Enhanced fluorescence from Eu<sup>3+</sup>-doped silica gels by adsorbed CdS nanoparticles*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2001. **291**(1-2): p. 137-141.
55. T. Förster, *Comparative effects of Radiation*, Wiley, Editor. 1960: New-York. p. p. 313.

## CHAPITRE IV

## **Chapitre IV: Photo-croissance organisée de CdS dans les matrices vitreuses**

Nous avons optimisé jusqu'à présent l'élaboration des massifs de silice dopés par précipitation aléatoire des nanocristaux de CdS sous traitement thermique. L'objectif de ce chapitre est de tendre vers la synthèse de microstructures organisées à deux dimensions constituées de nanoparticules semiconductrices au sein même de nos matrices vitreuses.

Nous avons mis en œuvre de nouvelles techniques de fabrication pour contrôler le processus de formation des nanoparticules dans lequel des réactions de germination-croissance traditionnellement activées thermiquement sont remplacées ou complétées par un traitement optique. Nous avons ainsi étudié la synthèse de microstructures organisée composées de nanoparticules semiconductrices induites par irradiation UV ou par absorption à deux photons. Une telle localisation par irradiation laser constitue un des objectifs du programme scientifique de l'Agence Nationale de la Recherche intitulé: Photo-croissance Organisée de nano-objets MEtalliques et SemiConducteurs destinés aux applications Optiques (POMESCO).

### **IV.1 Objectifs**

À travers l'état de l'art qui suit, nous présentons les caractéristiques des méthodes de microstructuration existantes ainsi que les propriétés des matériaux synthétisés actuellement.

Le développement de la science et de la technologie pour les objets de tailles de plus en plus petites, micrométriques puis nanométriques, est en plein essor. D'un point de vue fondamental, des propriétés physiques nouvelles, invisibles dans le monde macroscopique, apparaissent lorsqu'on s'intéresse à des échelles plus petites. Dès la fin des années 70, des considérations plus pratiques de réduction d'échelle et de gain de vitesse sont à l'origine du développement de la nano-électronique avec par exemple la synthèse de nanofils semi-conducteurs. En optique aussi, les structures de petites tailles prennent une importance croissante. Différentes stratégies de confinement optique fondées sur la structuration de l'espace sont actuellement mises en œuvre et combinées entre elles.

La première utilise le phénomène de réfraction, les photons étant confinés par réflexion totale interne dans le matériau diélectrique de fort indice. La deuxième utilise le phénomène de diffraction, notamment dans le contexte des structures à bandes interdites photoniques (structuration périodique de l'indice optique à fort contraste). La troisième est basée sur l'interaction dite plasmonique entre la lumière et des électrons à la surface d'un métal ou d'un semi-conducteur.

Si la stratégie réfractive à fort contraste d'indice a bien été présente et continue de l'être sur le terrain de la microphotonique « guidée » (micro-guides de type « fils » photoniques, micro-cavités de type micro-disque, etc.), la stratégie diffractive tend à s'imposer dans le domaine de l'opto-électronique. On citera, les micro-lasers à très faible seuil, compatibles avec l'intégration photonique à large échelle, les dispositifs non-linéaires tout optiques à très faible énergie de commande optique (commutateurs bistables, amplificateurs optiques), une variété de composants passifs (guides d'onde [1], micro-réseaux [2, 3] et les éléments optiques diffractifs tels que les miroirs de Bragg en introduisant une microstructuration d'indice [4], séparateurs RVB routeurs), etc.

La stratégie de confinement associée à la plasmonique a progressé de façon remarquable ces dix dernières années grâce à la fabrication de nano-objets métalliques dont la forme et la taille ainsi que les arrangements sont contrôlés [5]. L'organisation des particules en structure périodique génère des résonances collectives liées au couplage particulier des ondes plasmoniques, ce qui conduit à des réponses optiques fortement dépendantes des paramètres géométriques de la structuration.

Les réseaux de Bragg dans les fibres et dans les guides planaires sont des matériaux à bande interdite photonique 1D. Basés sur la photosensibilité de matériaux vitreux, ils ont été largement étudiés. En revanche, peu d'équipes à ce jour ont cherché à tirer profit d'un fort contraste d'indice engendré par la présence de nano-cristallites dans un verre pour générer des structures à bande interdite photonique de manière contrôlée dans les trois directions de l'espace. D'autre part, des études très récentes montrent que l'organisation à l'échelle sub-micronique (quelques centaines de nanomètres) de ces particules nanométriques permet de générer des bandes d'absorption beaucoup plus étroites que celles obtenues en l'absence d'ordre [6].

Pour les applications dans le domaine de l'optoélectronique, il serait donc nécessaire de bien définir un assemblage et une distribution spatiale des nanoparticules. Ce type de

microstructure et/ou nanostructures peut être réalisé par voie chimique d'auto-assemblage au sein de matrices hôtes. Des réseaux de nanocristaux semi-conducteurs peuvent être auto-organisés en se basant sur les lois de l'hydrodynamique : par exemple, en contrôlant simplement l'évaporation des solvants de la solution contenant les nanoparticules [7] ou à l'aide de la technique de Langmuir-Blodgett. Cette dernière permet de déposer des monocouches structurées de nanoparticules de taille monodisperse sur différents substrats [8, 9].

Dans l'hypothèse où l'on disposerait d'un matériau hautement photosensible, l'idée de produire des microstructures par voie physique, et plus particulièrement par irradiation laser, a déjà été évoquée dans la littérature [10]. Mais l'augmentation du contraste d'indice par cristallisation locale par irradiation laser de nanoparticules semi-conductrices n'a pas encore été envisagée. Nous proposons d'explorer deux types d'irradiation laser pour la photo-croissance de nanoparticules de CdS dans les verres obtenues par procédé sol-gel. Dans un premier temps, nous présenterons les tests faits par irradiation UV en régime pulsé. Puis dans un second temps, nous discuterons de nos premières synthèses de nanoparticules de CdS par absorption à deux photons. Ces derniers travaux ont été réalisés en collaboration avec le Laboratoire de Spectrométrie Physique de l'Université Joseph Fourier de Grenoble. Nous étudierons plus précisément la composition des matériaux, les conditions d'insolation laser et de croissance dans le but d'optimiser la localisation des variations d'indice ou d'absorption.

## **IV.2 Synthèse de microstructures de CdS localisées par irradiation nanoseconde**

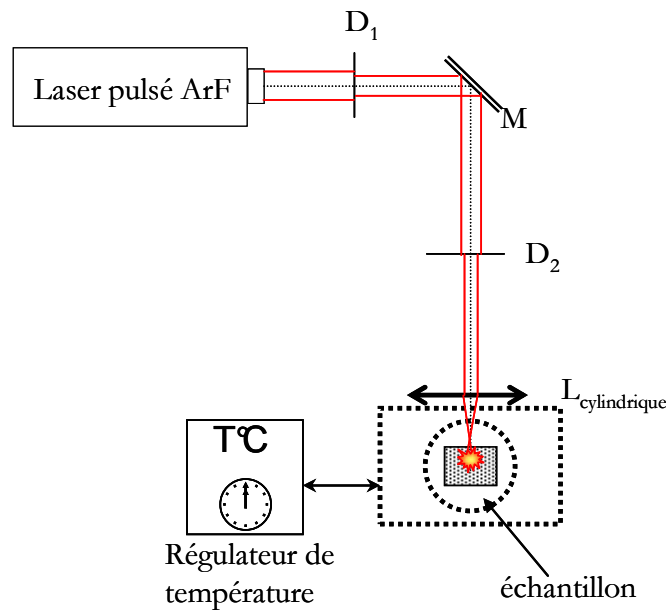
### **IV.2.1 Contexte de l'étude**

Pour la réalisation de dispositifs pratiques à l'état solide, les nanocristaux doivent être intégrés dans des matrices vitreuses stabilisées. Les matrices doivent réunir des critères de bonne résistivité mécaniques et optiques. C'est la raison pour laquelle nous avons choisi de créer les nanoparticules de CdS dans les matrices nanoporeuses à base de silice dont la synthèse par procédé sol-gel a été décrite dans le Chapitre II.

Récemment, quelques publications ont abordé la synthèse par irradiation UV des nanocristallites semiconductrices comme CdSe, PbSe et CdS avec une morphologie contrôlée mais uniquement en solution aqueuse [11-15]. Nous avons étudié la formation des lignes de nanoparticules de CdS dans les matrices de silice mésoporeuses transparentes en utilisant une irradiation UV combinée à un traitement thermique à basse température.

## IV.2.2 Dispositif expérimental : irradiation par Laser ArF pulsé

Le dispositif expérimental pour la fabrication des microstructures de CdS est illustré sur la Figure IV-1. Nous avons utilisé un laser à excimère ArF pulsé,  $\lambda_{\text{ex}}=193 \text{ nm}$  (Coherent, modèle Compass) d'impulsions nanosecondes dont le taux de répétition est de 10 Hz. Les xérogels sont introduits dans un four dont la température, comprise entre la température ambiante et 100°C, est contrôlée par un régulateur. Ils sont simultanément localement irradiés par le faisceau UV qui traverse une fenêtre en quartz intégrée sur l'une des faces du four.



**Figure IV-1:** Vue de dessus du montage pour l'irradiation laser des échantillons  $\lambda_{\text{ex}}=193 \text{ nm}$ .

Pour l'étape d'irradiation, le faisceau laser est focalisé à la surface des échantillons à l'aide d'une lentille cylindrique ( $f_L=30 \text{ mm}$ ), permettant ainsi la création des motifs géométriques simples : des lignes d'une largeur de  $45 \mu\text{m}$ . La densité d'énergie d'irradiation par impulsion utilisée est généralement de  $400 \text{ mJ.cm}^{-2}$ .

## IV.2.3 Synthèse de CdS localisée dans les monolithes de $\text{SiO}_2$

### IV.2.3.1 Préparation des gels de $\text{SiO}_2$ dopés

Pour cette étude, le sol est introduit dans une boîte rectangulaire afin d'obtenir des échantillons de forme rectangulaire pour que l'irradiation laser soit homogène sur des surfaces planes. Après le même processus de séchage que celui décrit dans le Chapitre II, les xérogels obtenus sont d'une

épaisseur de 1,65 mm. Ceux-ci sont alors imprégnés par une solution aqueuse contenant les précurseurs de CdS pendant 12 heures et sont ensuite séchés à 50°C pendant 24 heures (cf. Chapitre 3). Les précurseurs de CdS sont le nitrate de cadmium tétrahydraté et le thiocyanate d'ammonium. Nous avons systématiquement respecté un rapport molaire Cd:S= 1:2, comme dans la synthèse décrite au Chapitre III. Les gels de silice ont été dopés à hauteur de 1,5 % molaire par rapport au précurseur de silice.

#### **IV.2.3.2 Effet de l'irradiation sur la croissance des nanoparticules**

Nos matériaux absorbent à la longueur d'onde de 193 nm. Il y a alors absorption des photons et transformation d'énergie sous forme d'échauffement local. Les températures peuvent varier selon le coefficient d'absorption du matériau et les caractéristiques du laser (notamment puissance, longueur d'onde, fréquence de répétition, largeur et forme d'impulsions). Le premier constat est la formation des lignes de nanoparticules de CdS observables à l'œil nu pour un traitement thermique à partir de 70°C. Le processus de croissance des nanoparticules est donc assisté de l'énergie thermique locale apportée par l'irradiation laser. Sans irradiation, cette température est supérieure à 100°C.

#### **IV.2.3.3 Influence de l'irradiation sur la structure des xérogels de silice**

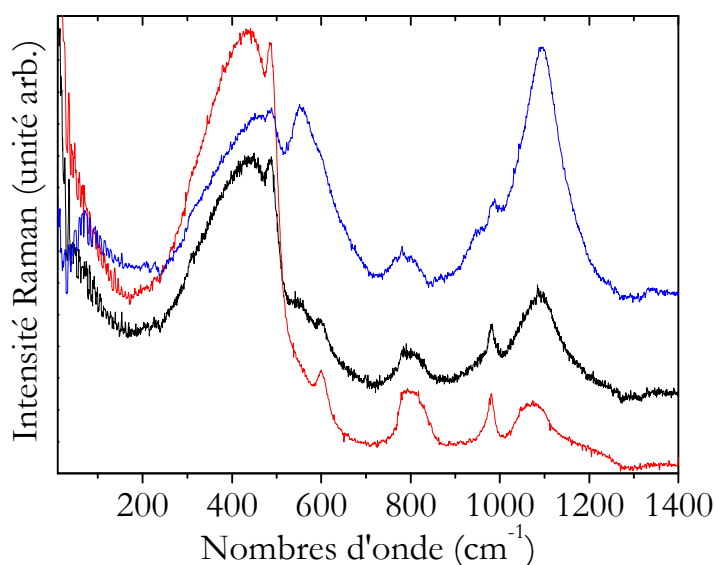
Pour étudier les modifications structurales de la matrice hôte de silice intervenant au cours de l'irradiation, un échantillon a été irradié jusqu'à obtention d'une ligne composée de nanoparticules nettement visible grâce à la couleur jaune caractéristique de CdS. Les spectres Raman ont été enregistrés à température ambiante en utilisant un spectromètre T64000 (Jobin-Yvon) en configuration microscopique. L'échantillon a été excité à 514,5 nm avec une puissance laser comprise entre 200 et 500 mW. L'énergie de l'onde incidente n'étant pas en résonance avec l'énergie du gap des nanoparticules formées, seul le spectre vibrationnel de la silice est alors détecté. La gamme spectrale étudiée pour un xérogel dopé avec les précurseurs de CdS est de 5 à 1500  $\text{cm}^{-1}$  avec une résolution de 0,5  $\text{cm}^{-1}$ .

Les spectres Raman d'une zone non-irradiée, d'une zone irradiée (5000 impulsions, densité d'énergie=400  $\text{mJ.cm}^{-2}$ ) et d'une zone intermédiaire sont présentés à la Figure IV–2. On observe un changement structural continu en comparant les intensités relatives de chaque bande caractéristique de la silice (spectre discuté dans le Chapitre II) de la zone non irradiée jusqu'à la zone irradiée. L'évolution du spectre Raman d'un verre de silice synthétisé par fusion pendant



irradiation UV a été décrite dans la littérature [16, 17]. En concordance avec ces observations, plusieurs changements caractéristiques dans le spectre de notre matrice sol-gel peuvent être observés en fonction de la distance par rapport à la région irradiée par UV.

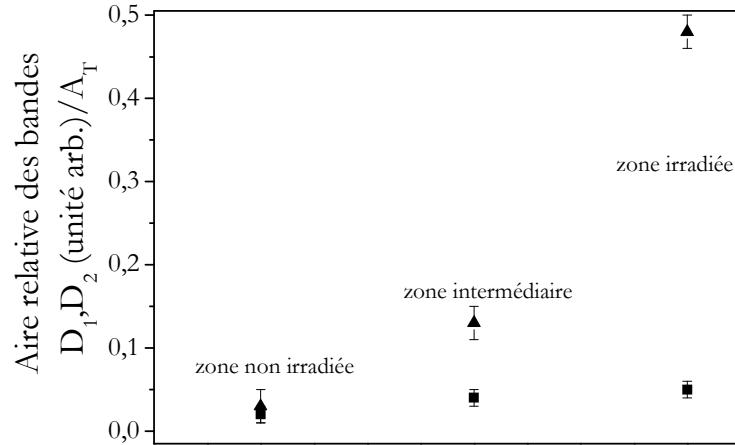
La principale caractéristique d'un spectre Raman de la silice est la bande observée autour de  $430\text{ cm}^{-1}$ , qui est attribuée à la vibration de déformation de l'angle Si-O-Si entre les tétraèdres. Il y a une diminution graduelle de l'intensité de cette bande, accompagnée d'un déplacement vers les nombres d'onde plus élevés indiquant une diminution des angles Si-O-Si [18] due à la rupture photo-induite des liaisons pontantes Si-O-Si. Le fait que la largeur augmente indique que la distribution des angles augmente



**Figure IV–2:** Spectres Raman de différents types de zone d'un échantillon irradié (laser ArF,  $\lambda_{\text{ex}}=193\text{ nm}$ ) ; — : zone non-irradiée, — : zone irradiée et — : zone intermédiaire.

Les bandes étroites à  $490\text{ cm}^{-1}$  ( $D_1$ ) et à  $606\text{ cm}^{-1}$  ( $D_2$ ), appelées « bandes de défaut », sont attribuées aux modes vibrationnels d'élongations symétriques des liaisons Si-O des anneaux composés de trois et quatre groupements de  $\text{SiO}_4$  respectivement) qui se trouvent à la surface des pores des gels de silice. Pour distinguer clairement l'évolution de ces bandes, nous procédons à une normalisation interne (cf. Chapitre II) permettant de calculer leurs aires relatives, les résultats sont présentés à la Figure IV–3. Lorsqu'on approche la zone irradiée les deux bandes augmentent en intensité. Cette observation est similaire aux observations faites dans le cas d'irradiations UV [16] ainsi que celle faite par Zoubir *et al.* dans le cas d'une irradiation femtoseconde IR [18]. Cela

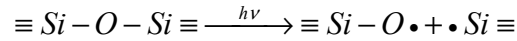
est attribué à un changement structural où les anneaux composés de six tétraèdres évoluent vers des anneaux à trois et quatre tétraèdres sous l'irradiation laser. L'augmentation de l'intensité de la bande de défaut  $D_1$  est bien plus faible par rapport à l'augmentation d'intensité de la bande  $D_2$ . Il y a donc destruction partielle du réseau constitué de liaisons Si-O-Si et une augmentation de pores dont la surface est constituée d'anneaux à trois et à quatre tétraèdres.



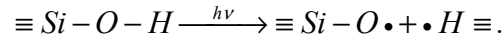
**Figure IV-3 :** Evolution des aires relatives des bandes de défauts (■)  $D_1$  et (▲)  $D_2$  par rapport à l'aire sous l'ensemble du spectre en fonction du type de zone irradiée.

Dans les xérogels de silice, nous observons un autre phénomène qui n'est pas observé dans le cas de l'irradiation de verres obtenus par fusion. Il y a création d'oxygène non pontants (NBO) dans les tétraèdres de silice  $SiO_4$  qui composent la structure des gels. La notation  $Q^n$ , où  $n$  est le nombre d'oxygènes pontants, est utilisée pour distinguer les différents types de tétraèdres dans le réseau. En effet, la bande autour de  $1080\text{ cm}^{-1}$  change complètement de profil et de nouvelles bandes apparaissent, dans le spectre Raman correspondant à la zone irradiée sous UV, à  $550$ ,  $950$  et  $1090\text{ cm}^{-1}$ . Ces bandes sont attribuées respectivement aux vibrations de déformation du groupement Si-O-Si dans les espèces  $Q^2$ , aux elongations [19] et aux vibrations de déformation des liaisons Si-O dans les espèces  $Q^3$  (tétraèdre à un NBO). L'apparition de ces composantes indique qu'un phénomène de dépolymérisation de la structure des xérogels est induit par l'irradiation. Des mécanismes ont été proposés dans la littérature pour expliquer la génération des défauts induits par irradiation laser. Y. Ikuta *et al.* et H. Nishikawa *et al.* ont suggéré que le réseau de la silice peut être dissocié sous irradiation UV selon deux types de processus [20, 21].

- Un mécanisme basé sur l'absorption des photons pour former un centre récepteur NBO, une liaison pendante  $\equiv Si-O\bullet$ , un défaut  $E'$  [22] sur un atome de silicium selon l'équation suivante (le symbole  $\equiv$  correspondant aux liaisons avec les oxygènes pontants) :



- Un autre mécanisme peut intervenir avec la rupture des liaisons silanols en formant un NBO:



Notre analyse ne permet pas de privilégier une hypothèse par rapport à l'autre.

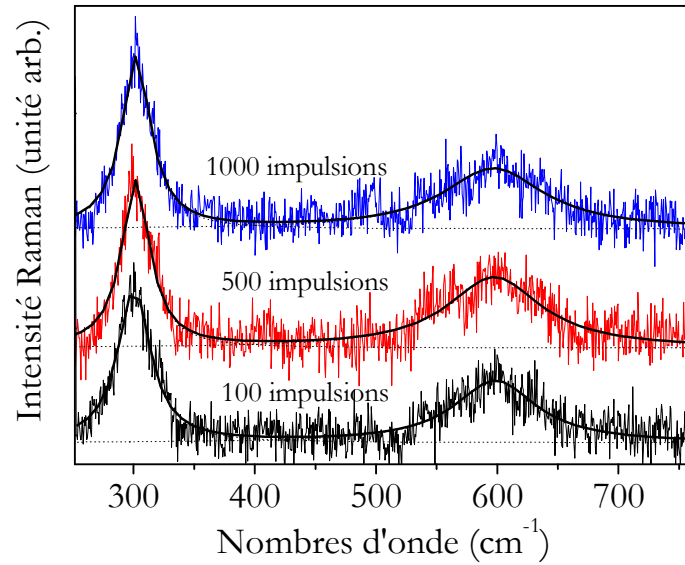
Parallèlement à ces phénomènes, la bande située à  $80 \text{ cm}^{-1}$ , correspondant au pic Boson caractéristique de l'état vitreux, apparaît dans le spectre de la zone irradiée. Cela signifie que le xérogel densifie sous irradiation UV.

Les deux phénomènes de dépolymérisation et de densification peuvent, paradoxalement, se produire en même temps. La densification pourrait créer des tensions entre la zone irradiée partiellement ablatée (présence d'espèces dépolymérisées) et la zone périphérique qui est restée à l'état de gel.

#### IV.2.3.4 Caractérisation par diffusion Raman des nanoparticules de CdS

Visuellement, le xérogel de silice dopé par les précurseurs de CdS devient, de manière caractéristique, jaune dans la zone irradiée. La présence de nanoparticules de CdS est confirmée par microspectrométrie Raman en étudiant la gamme spectrale de  $250 \text{ à } 750 \text{ cm}^{-1}$ . On y observe les modes collectifs de vibration dans les cristaux, les phonons optiques de type longitudinal, (abrégiés LO) attestant ainsi de la nature cristalline des nanoparticules de CdS [23].

La Figure IV-4 présente les spectres Raman de lignes irradiées par UV d'un xérogel dopé en fonction du nombre d'impulsions, autrement dit en fonction du temps d'exposition à l'irradiation laser. Ces spectres ont été réalisés grâce à un spectromètre HR 800 (Jobin-Yvon) sous excitation à  $\lambda_{\text{ex}}=325,02 \text{ nm}$  avec un laser He-Cd de puissance très faible (0,5 mW) pour éviter toute nouvelle formation de nanoparticules.



**Figure IV-4 :** Spectres Raman ( $\lambda_{\text{ex}}=325,02$  nm) d'un gel dopé par les précurseurs de CdS pour différents nombres d'impulsions laser à 193 nm.

Les deux bandes observées, correspondent à la vibration 1-LO à  $300 \text{ cm}^{-1}$  et à son harmonique 2-LO à  $600 \text{ cm}^{-1}$  [24]. Les intensités relatives des bandes 1-LO et 2-LO changent avec l'augmentation de la taille des particules. Grâce au rapport  $I_{2\text{LO}}/I_{1\text{LO}}$ , nous pouvons estimer la taille des nanoparticules de CdS formées sous irradiation et leur phase cristallographique en se basant sur les données empiriques obtenues par J. J. Shiang *et al.* [25]. Les résultats sont présentés dans le Tableau IV-1 suivant :

**Tableau IV-1 :** Estimation du diamètre des nanoparticules de CdS formées sous irradiation UV.

Nombre d'impulsions	$I_{2\text{LO}}/I_{1\text{LO}}$	Diamètre moyen des nanoparticules de CdS
100	0,41	$3,6 \pm 1,5 \text{ nm}$
500	0,64	$6,0 \pm 1,5 \text{ nm}$
1000	0,72	$8,0 \pm 2,0 \text{ nm}$

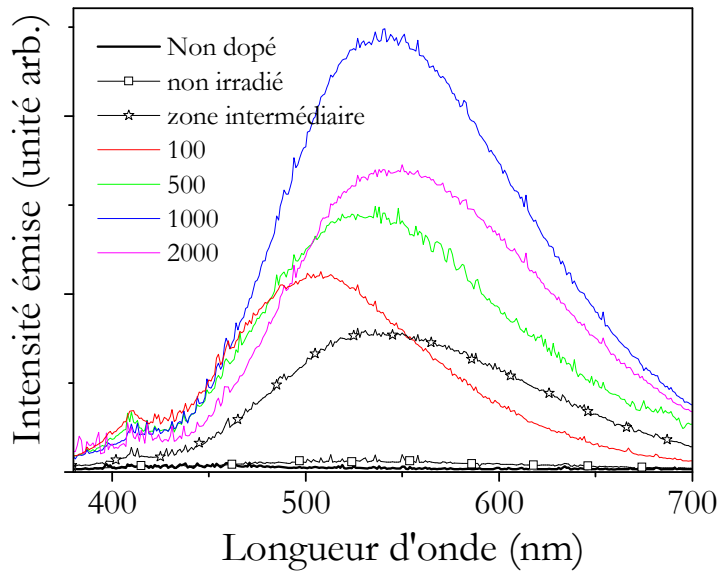
On note que plus le temps d'irradiation est long, autrement dit plus l'énergie thermique accumulée est importante, plus la taille des nanoparticules augmente pour atteindre un diamètre moyen maximal de 8 nm puisque même après 2000 impulsions nous obtenons des tailles de nanoparticules équivalentes. Pour une valeur de diamètre de nanoparticules de 8 nm nous

pouvons considérer que le confinement excitonique devient faible. Puisque, rappelons-le, le rayon de Bohr de l'exciton de CdS est de 2,9 nm d'où un diamètre équivalent à 5,8 nm.

De la même manière qu'au Chapitre III, à partir des résultats de Arora *et al.* [26] nous pouvons déterminer la phase des nanoparticules ici formées qui sont dans une phase cristallographique cubique Zenc-Blende.

#### IV.2.3.5 Propriétés optiques, caractérisation par photoluminescence

Les nanoparticules de CdS des différentes matrices de silice ont été étudiées par spectroscopie de photoluminescence sous irradiation à 351 nm par un laser Ar<sup>+</sup>. Ces spectres ont été enregistrés dans des conditions expérimentales identiques. On observe d'abord sur la Figure IV–5 l'émergence d'un signal d'émission lors du dopage et l'irradiation des gels, indiquant la formation des nanoparticules. On note que de 100 à 1000 impulsions, plus le nombre d'impulsions lasers augmente, plus l'émission est importante avec la formation des nanoparticules. Le signal décroît ensuite après 2000 impulsions montrant la dégradation des nanoparticules. Ces spectres montrent que les nanoparticules émettent un signal de luminescence centré aux environs de 510 nm après 100 impulsions puis se décale vers le rouge aux environs de 540 nm pour un nombre d'impulsions supérieure. Ce décalage peut s'expliquer par l'augmentation de défauts de surface des nanoparticules de CdS formées. On observe enfin dans la zone intermédiaire entre deux zones irradiées à 1000 impulsions laser qu'il existe un signal de luminescence, cela indique que la formation des nanoparticules ne se limite pas à la zone irradiée. Il est possible que ces nanoparticules se soient formées par diffusion thermique.



**Figure IV-5** : Spectres d'émission ( $\lambda_{\text{ex}}=351\text{nm}$ ) d'un gel de  $\text{SiO}_2$  non dopé et de zones de gels  $\text{SiO}_2$  imprégnés 1,5% ( $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NH}_4\text{SCN}$ ) pour 100 à 2000 impulsions laser ( $\lambda_{\text{ex}}=193\text{ nm}$ )  $70^\circ\text{C}$  sous air.

Le processus de micro-fabrication utilisant l'irradiation UV dans des matériaux massifs s'avère difficile à maîtriser à cause de la diffusion thermique inhérente au procédé. Pour faire face à ce problème nous avons tentés de limiter les paramètres pouvant provoquer cette diffusion. Au lieu de travailler dans un matériau monolithique poreux, nous nous sommes intéressés aux matériaux en couches minces. Malheureusement, la température à laquelle nous devons stabiliser notre matrice de silice ( $850^\circ\text{C}$ ) ne permet pas l'insertion des précurseurs de CdS sans que les nanoparticules soient formées. Nous avons donc étudié la synthèse de CdS par irradiation laser dans des films d'oxyde de zirconium ( $\text{ZrO}_2$ ) qui se densifie à plus basse température.

## IV.2.4 Synthèse de CdS localisée dans des couches minces de $\text{ZrO}_2$

### IV.2.4.1 Préparation des couches minces de $\text{ZrO}_2$

Cette partie porte sur la faisabilité de la croissance locale photo assistée des nano objets semi-conducteurs dans des matériaux sol-gel diélectriques de zircone. Ces films sont d'un grand intérêt en raison de leurs propriétés mécaniques, thermiques et optiques [27]. Nous apportons ici quelques précisions sur la préparation pratique des couches minces étudiées dans la suite de ce travail. La qualité optique de nos dépôts va dépendre essentiellement de la qualité de la solution

traitante. L'objectif alors fixé est la préparation d'un sol homogène et stable dans le temps. La stabilité du sol est primordiale pour la reproductibilité des dépôts lors de la réalisation de films multicouches.

La synthèse du sol de zircone a été développée par notre équipe et a été optimisée par Gilles Ehrhart *et al.* [27]. Celle-ci est schématisée à la Figure IV-6. La synthèse consiste dans un premier temps à mélanger une solution à 70% massique du n-propoxide de zirconium  $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$  dans le n-propanol (Fluka), et l'acide acétique (Aldrich 99,7%, ACS reagent). Cette réaction entre le précurseur de zirconium, le n-propoxide et l'acide acétique est exothermique, le mélange est alors maintenu sous forte agitation pendant 30 minutes. Après cet intervalle de temps, la solution commence à se troubler à température ambiante, puis un précipité blanc se forme. Alors, comme le suggère A. Balamurugan *et al.* [28], un large excès d'eau distillée est introduit avec du méthanol (Aldrich 99,8%, ACS reagent) et de l'éthanol absolu (Alcohol Society Flourent-Brahant) jusqu'à obtention d'un sol transparent stable pendant une période de six mois.

Les précurseurs des nanoparticules semi-conductrices ont été introduits directement dans le sol. Effectivement, le post-dopage des films n'est pas efficace pour l'obtention d'une concentration suffisante des précurseurs des nanoparticules et ne permet pas leur analyse une fois formées. Les nanoparticules de CdS sont obtenues à partir de l'acétate de cadmium dihydraté  $\text{Cd}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Acros Organics 98%) ou le nitrate de cadmium tétrahydraté (Fluka  $\geq 99,0\%$ ) et du thiocyanate d'ammonium (Riedel-de-Haën reagent ACS). Le sol polymérique de  $\text{ZrO}_2$  est passé à travers un filtre de  $0,2 \mu\text{m}$  afin d'éliminer toute impureté ou poussière éventuelle.

Les films sont ensuite déposés sur substrats en salle blanche afin de préserver les bonnes qualités optiques de  $\text{ZrO}_2$ . Les substrats ont été préalablement nettoyés avec un détergent optique (Neutracon®) et rincés avec de l'eau distillée et de l'éthanol. Les films sont déposés des deux côtés des lames de microscope de borosilicate (ISO 8037/1) en utilisant la technique du trempage-retrait avec une vitesse de dépôt de  $6 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ . Les avantages de cette technique sont la possibilité de déposer sur les deux faces du substrat, de recouvrir entièrement ses faces quelle que soit sa géométrie et d'obtenir un film homogène en épaisseur.

Pour éliminer les résidus organiques, les films sont traités thermiquement sous air dans un four tubulaire. Cependant, afin d'éviter la création spontanée des nanoparticules de CdS par traitement thermique, les films sont traités à une température inférieure à la température de décomposition des précurseurs de CdS qui est de l'ordre de  $250^\circ\text{C}$ . L'opération a été répétée trois fois dans le but d'obtenir un empilement plus épais.

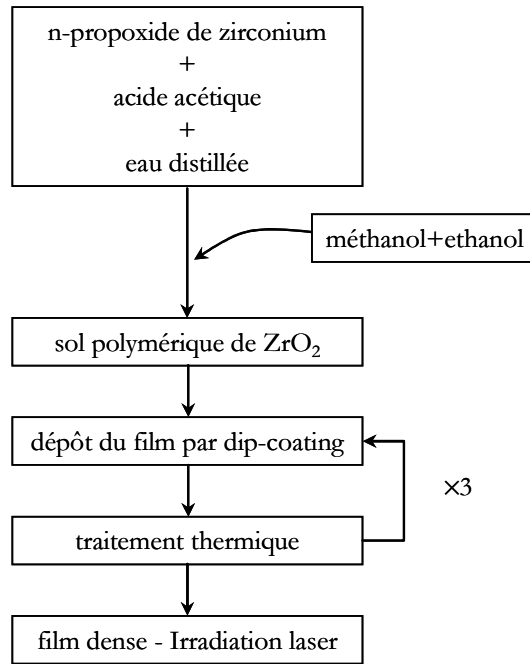


Figure IV–6 : Principe d’élaboration d’un film de ZrO<sub>2</sub> [27].

#### IV.2.4.2 Comportement des gels de ZrO<sub>2</sub> en fonction de la température de traitement

##### IV.2.4.2.1 Analyses thermogravimétriques

Nous avons cherché à optimiser le protocole de traitement thermique en se basant sur les études réalisées par analyses thermogravimétriques couplées à des analyses de spectroscopie de masse de G. Ehrhart *et al.* sur une poudre de ZrO<sub>2</sub> dopée à 20% de CdS. La Figure IV–7 présente les spectres de masse des espèces soufrées, telles que SO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>S, qui ont été libérées au cours du traitement thermique de 30°C à 800°C. Des paliers d’une heure ont été programmés afin de reproduire le traitement thermique appliqué à nos films.

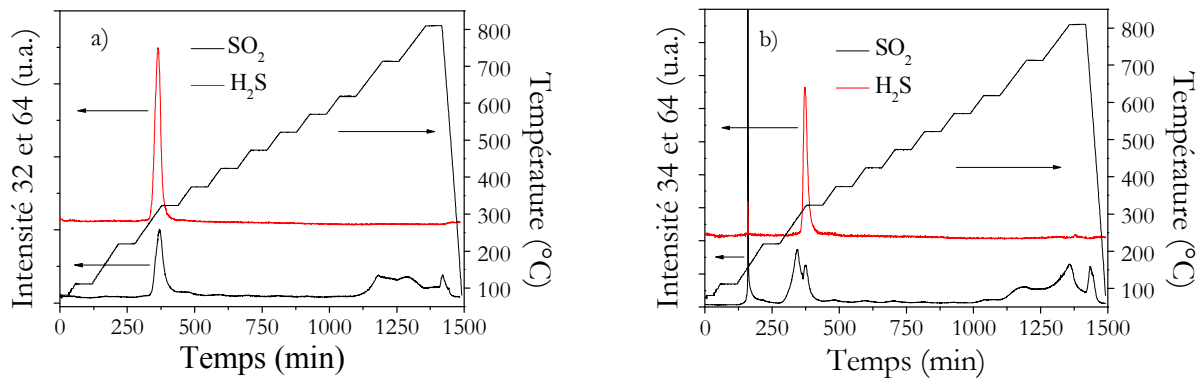
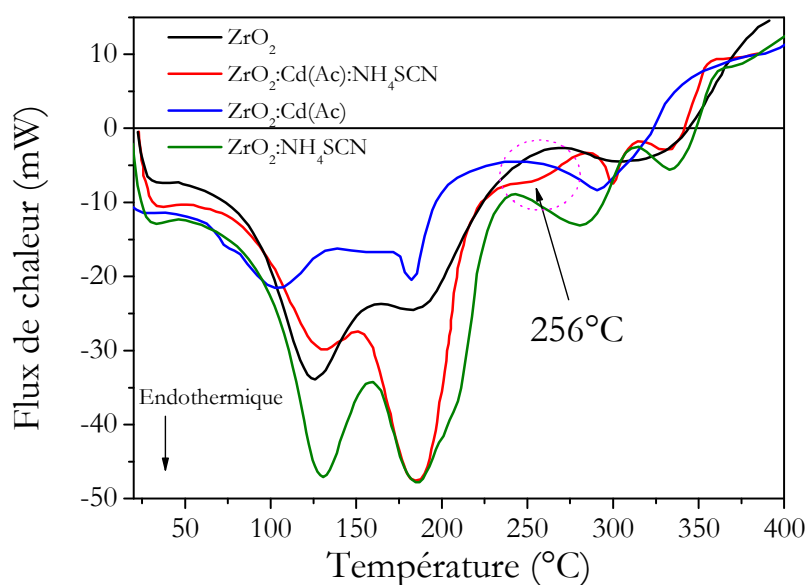


Figure IV–7 : Spectre de masses obtenus à partir des gaz libérés lors de l’analyse thermogravimétrique d’un gel de ZrO<sub>2</sub> dopé à 20% en (a) CdAc ou (b) CdNO [29].



La libération des espèces soufrées se fait entre 280 et 325°C lorsque l'acétate de cadmium est utilisé comme précurseur de cadmium. Cette libération a lieu en deux fois entre 150 et 325°C dans le cas du nitrate de cadmium. Nous supposons que l'évacuation de  $\text{H}_2\text{S}$  et de  $\text{SO}_2$  coïncide avec la dissociation des molécules de thiocyanate d'ammonium permettant la sulfuration du cadmium et la nucléation de CdS. On privilégiera donc pour la suite de l'étude, l'utilisation de l'acétate de cadmium permettant un traitement thermique à 200°C des gels de zircone dopés sans qu'aucune nanoparticule ne soit formée.

Ce choix est confirmé en analysant par calorimétrie différentielle à balayage (DSC) les gels utilisés pour notre étude, c'est-à-dire des matrices de  $\text{ZrO}_2$  dopées à hauteur de 10% en  $\text{Cd}(\text{Ac})$ . Cette teneur correspond à la concentration maximale au-delà de laquelle les nanoparticules de CdS se forment après traitement thermique à 200°C du premier dépôt. L'analyse DSC des poudres de  $\text{ZrO}_2$  nous permet d'accéder aux flux de chaleur liés aux réactions intervenant au cours du traitement thermique. Les thermogrammes de 25°C à 400°C qui en résultent sont présentés à la Figure IV-8.



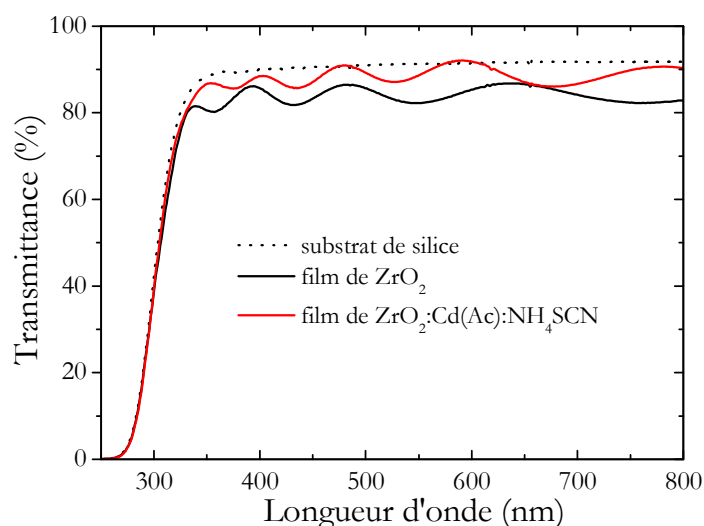
**Figure IV-8 :** Analyses calorimétrique différentielle de gel de  $\text{ZrO}_2$  non dopé et dopé avec les précurseurs de CdS à 10% mol./ $\text{ZrO}_2$ .

Jusqu'à 300°C nous observons de larges bandes correspondant à des effets endothermiques que subit la matrice non dopée et la matrice contenant les précurseurs de CdS. Il est difficile de préciser la nature des réactions impliquées mais ces effets sont néanmoins attribués au départ des solvants éthanol, méthanol, eau, n-propanol et acide acétique. A 300°C on distingue une large

bande attribuée à libération de produits organiques liés au Cd(Ac) si nous nous basons sur le thermogramme de  $\text{ZrO}_2:\text{Cd}(\text{Ac})$ . A 330 °C, il en est de même pour  $\text{NH}_4\text{SCN}$ . Cependant, un phénomène qui peut correspondre à la formation des nanoparticules de CdS se distingue autour de 256°C en présence des précurseurs des nanoparticules.

#### IV.2.4.2.2 Mesures d'absorption UV-visible

La Figure IV–9 présente le spectre en transmission UV-visible d'un film de  $\text{ZrO}_2$  déposé sur un substrat de silice. Ce film est composé de trois couches recuites chacune à 200°C sous air pendant 30 minutes. Il présente une bonne transparence dans le visible et le proche ultraviolet.



**Figure IV–9 :** Transmission UV-visible de films de  $\text{ZrO}_2$  non dopé (ligne noire) et dopé à 10% CdS (ligne rouge) déposés sur un substrat de  $\text{SiO}_2$  (ligne pointillée) après traitement thermique à 200°C.

Afin de suivre l'influence du traitement thermique après la synthèse des trois couches constituant le film final sur l'indice de réfraction et sur l'épaisseur du film, trois échantillons ont été traités à différentes températures. Les échantillons ont été recuits aux températures de 200°C, 225°C et 250°C. Les paramètres optogéométriques des films sont calculés selon la méthode décrite au Chapitre I à partir des oscillations d'interférence et des valeurs de transmission. Ils sont reportés en fonction de la température finale de recuit au Tableau IV-2.

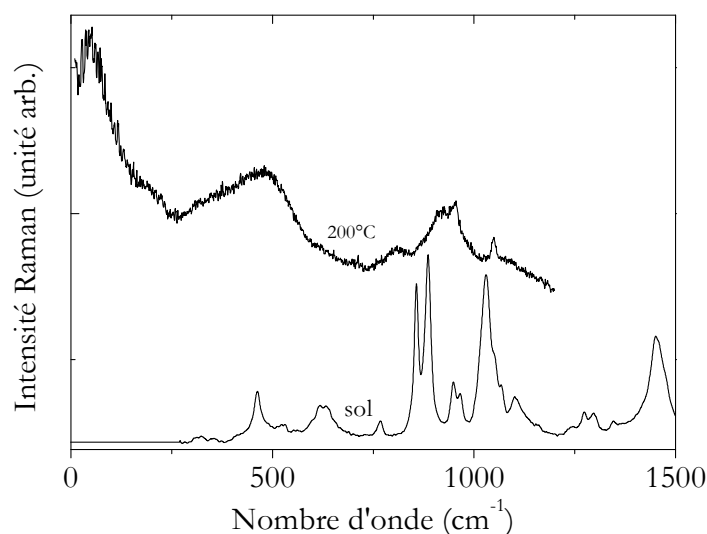
**Tableau IV-2 :** Indices de réfraction et épaisseurs calculés à partir des spectres de transmission UV-Visible des films non dopés et dopés pour différents traitements thermiques.

Température (°C) et durée de recuit	Indice de réfraction		Epaisseur du film (nm)	
	ZrO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub> :Cd(Ac):NH <sub>4</sub> SCN	ZrO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub> :Cd(Ac):NH <sub>4</sub> SCN
200 – 30 minutes	1,65	1,54	660	700
225 - 30 minutes		1,59		590
250 – 1 heure	1,79	1,65	420	545

Très logiquement, l'état de densification le plus avancé (épaisseur la plus faible et indice de réfraction le plus élevé) est obtenu pour la température de recuit final la plus élevée sur un film non dopé. Le procédé d'empilement à faible température nous permet d'avoir une épaisseur de film de 700 nm qui est fortement réduite jusqu'à 545 nm après traitement final. Cette contraction est due à l'élimination des solvants et la densification du film. Il semble que le dopage par les précurseurs de CdS retarde fortement ce phénomène de densification.

#### IV.2.4.2.3 Caractérisation structurale des films de ZrO<sub>2</sub>

Pour l'irradiation laser, des films de ZrO<sub>2</sub> traité thermique à 200°C pour éviter la formation des nanoparticules avant irradiation, nous avons étudié sa structure à cette température. La Figure IV-10 présente les spectres Raman du sol et d'un film constitué de trois couches de ZrO<sub>2</sub> (WRS) non dopé recuits à une température de 200°C.

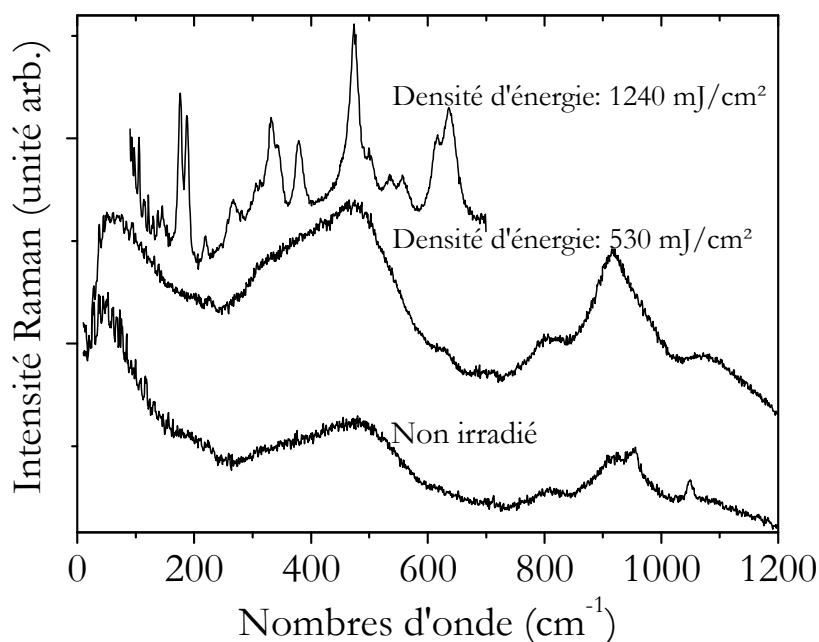


**Figure IV-10 :** Spectres Raman d'un sol et d'un film de ZrO<sub>2</sub> (en mode guidé) recuit à 200°C sous air.

La Figure IV–10 met en évidence le caractère amorphe de la matrice à 200°C. La large bande autour de 500  $\text{cm}^{-1}$ , caractéristique de la structure amorphe de la zircone [30], est attribuée aux modes de déformation  $\nu$  Zr-O-Zr entre les polyèdres  $\text{ZrO}_4$  adjacents. Les bandes localisées à 935 et 950  $\text{cm}^{-1}$  peuvent être attribuées aux vibrations de type  $\nu$  C-C. Elles sont reliées à des groupements résiduels acétates qui agissent comme ligands pontants ou bidentates comme représenté ci-dessous. Le pic Boson, localisé autour de 96  $\text{cm}^{-1}$ , est caractéristique de l'état vitreux du système, comme nous l'avons déjà décrit au Chapitre II.

#### IV.2.4.3 Caractérisations spectroscopiques après irradiation UV

Après irradiation de l'échantillon de zircone dopé, la zone irradiée est d'apparence opaque et blanche. Aucune coloration jaune caractéristique du CdS n'est observée à l'œil nu. Pour comprendre ce phénomène, l'évolution structurale des matériaux irradiés a été étudiée. Les spectres Raman obtenus après irradiation sont reportés sur la Figure IV–11 pour différentes densités d'énergie du laser.



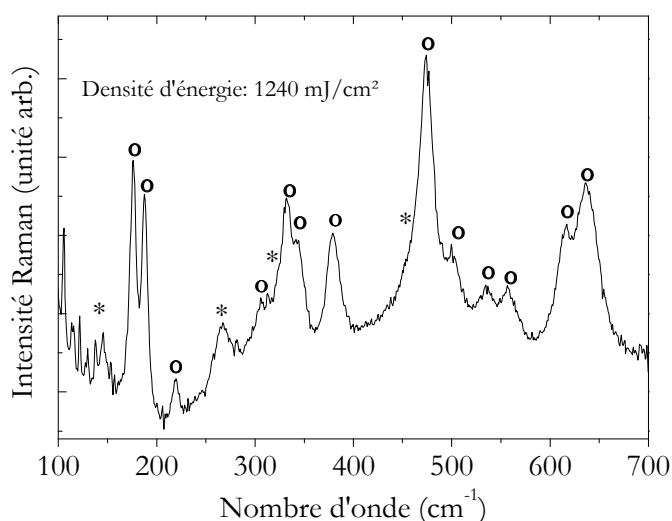
**Figure IV–11 :** Spectres Raman de film de  $\text{ZrO}_2$  dopés 10% en précurseurs de CdS et irradiés pour différentes densités d'énergie.

A la vue de ces spectres, quelle que soit l'énergie d'irradiation, ni la bande vibrationnelle 1-LO des nanoparticules de CdS à  $300\text{ cm}^{-1}$ , ni sa première harmonique à  $600\text{ cm}^{-1}$  n'apparaissent.

Pour une densité d'énergie de  $530\text{ mJ.cm}^{-2}$ , la structure du système reste amorphe. Toutefois, on note l'apparition d'une large bande centrée à  $950\text{ cm}^{-1}$ . Celle-ci peut être attribuée aux modes d'élongation  $\nu$  Zr-O-Zr induits par la présence d'oxygènes non-pontants (Non-Bridging Oxygen, NBO) dans les polyèdres. En effet, dans le cas de  $\text{SiO}_2$ , McMillan [31] associe respectivement les bandes dans l'intervalle  $1000\text{-}950\text{ cm}^{-1}$  et  $900\text{ cm}^{-1}$  aux vibrations des groupes  $=\text{SiO}_2$  ( $Q^2$ ) et  $\equiv\text{SiO}$  ( $Q^1$ ). On observe donc un effet de dépolymérisation sous irradiation laser de  $\text{ZrO}_2$ , ce qui est comparable à ce qui a été observé dans le cas de l'irradiation de la silice (cf. IV.2.3.3.).

Les deux phénomènes observés tendent à montrer une désorganisation de la matière avec la dépolymérisation au sein de la zone irradiée.

On remarque que la matrice de  $\text{ZrO}_2$  cristallise nettement pour une densité d'énergie élevée de  $1240\text{ mJ.cm}^{-2}$ . En effet, la zirconne pure existe sous trois formes cristallographiques principales monoclinique, quadratique et cubique [32]. La Figure IV-12 présente clairement la coexistence des phases monoclinique et quadratique. Les bandes à  $177$  ( $A_g$ ),  $189$  ( $A_g$ ),  $220$  ( $B_g$ ),  $306$  ( $A_g$ ),  $332$  ( $B_g$ ),  $345$  ( $A_g$ ),  $380$  ( $B_g$ ),  $475$  ( $A_g$ ),  $500$  ( $B_g$ ),  $536$  ( $B_g$ ),  $556$  ( $A_g$ ),  $615$  ( $B_g$ ) et  $637$  ( $A_g$ )  $\text{cm}^{-1}$  [32], sont caractéristiques de la formation d'une phase monoclinique et celles à  $145$  ( $B_{1g}$ ),  $265$  ( $E_g$ ),  $316$  ( $B_{1g}$ ) et  $460$  ( $E_g$ )  $\text{cm}^{-1}$  caractéristiques de la phase quadratique [33].



**Figure IV-12 :** Cristallisation de la zirconne sous forte irradiation UV : identification des phases quadratique (\*) et phase monoclinique (o) sur le spectre Raman.

Une estimation du pourcentage volumique des phases quadratique et monoclinique, basée sur les spectres Raman, a déjà été proposée par Kim *et al.* [34]. Une courbe de calibration a été établie avec des poudres contenant des mélanges de phases quadratique et monoclinique à partir de données Raman. Après une correction de ligne de base des spectres Raman, la proportion de phase monoclinique  $P_m$  dans les films est déterminée à partir du rapport  $X_m$  des intensités relatives des bandes à  $147 \text{ cm}^{-1}$  (phase quadratique) et  $178\text{-}189 \text{ cm}^{-1}$  (phase monoclinique) donné par :

$$X_m = \frac{I_m(178 \text{ cm}^{-1}) + I_m(189 \text{ cm}^{-1})}{I_m(178 \text{ cm}^{-1}) + I_m(189 \text{ cm}^{-1}) + I_q(147 \text{ cm}^{-1})} \quad (\text{IV-1})$$

La courbe de calibration calculée par Kim *et al.* correspond empiriquement à l'équation :

$$P_m = \left( \sqrt{0,19 - \frac{0,13}{X_m - 1,01}} - 0,56 \right) \times 100 \quad (\text{IV-2})$$

A partir de cette relation, nous obtenons une proportion de la phase monoclinique de 40 % dans le film dopé et irradié avec la densité d'énergie  $1240 \text{ mJ.cm}^{-2}$ .

En se basant sur les travaux de G. Ehrhart [27], on peut comparer cet état structural, induit par l'énergie thermique apportée par l'irradiation laser, à un traitement thermique entre  $800$  et  $900^\circ\text{C}$ . A cette température, il est envisageable de prendre en compte un phénomène de sublimation des nanoparticules de CdS [35], ce qui peut expliquer pourquoi celles-ci ne sont pas détectées. Toutefois, quelle que soit la densité d'énergie UV, et quelle que soit la longueur d'onde excitatrice utilisée, aucun signal Raman des nanoparticules de CdS n'a pu être observé (raies lasers  $\text{Ar}^+$  et  $\text{Kr}^+$  de  $454,5$  à  $676,4 \text{ nm}$ ). Il est donc envisageable que les nanoparticules, si elles existent, restent trop petites pour que leurs niveaux excitoniques soient en résonance avec ces longueurs d'onde du fait du confinement quantique.

Bien que la formation des nanoparticules de CdS par irradiation UV au sein des films de  $\text{ZrO}_2$  ne soit pas démontrée, le contrôle de la cristallisation locale de la matrice de zircone permettrait d'engendrer un contraste d'indice de réfraction local et représente ainsi un intérêt pour une application potentielle telle que la réalisation de réseaux de Bragg.

Dans la perspective de créer localement les nanoparticules semiconductrices de CdS dans les films de  $\text{ZrO}_2$  nous avons donc envisagé un autre type d'irradiation locale, l'irradiation par laser femtoseconde. Il s'agit de comprendre les mécanismes qui relient les conditions d'irradiation

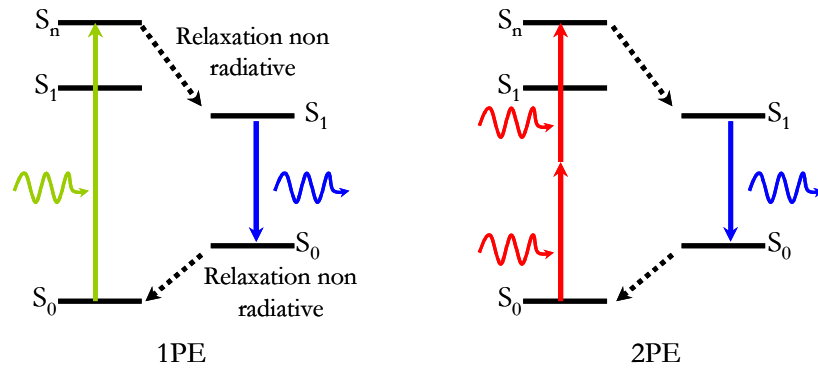
(intensité laser, distribution spatiale du faisceau incident, durée d'exposition) à la formation des nanoparticules afin d'optimiser la résolution et les propriétés des objets fabriqués par cette technique.

### **IV.3 Synthèse de nanostructures de CdS dans des films de $\text{ZrO}_2$ par irradiation femtoseconde**

Récemment, la micro fabrication laser par absorption à deux photons (ADP) s'est révélée être une technique de synthèse efficace pour réaliser des micro-structures 3D et la formation de réseau métallique en solution ou dans des matrices hôtes (verres, polymères). Au Laboratoire de Spectrométrie Physique à Grenoble, l'équipe Matériaux, Optique et Techniques Instrumentales pour le Vivant (MOTIV) a développé ce type de micro-fabrication par ADP permettant l'inscription laser directe d'un réseau de ligne ou de microstructures en trois dimensions pour satisfaire les demandes dans des applications modernes telles que les dispositifs photoniques, les microcomposants, les micro-lasers à très faible seuil et les guides d'onde optique intégrés [3, 36-40]. L'étude qui suit a donc été réalisée en commun avec ce laboratoire.

#### **IV.3.1 L'Absorption à Deux Photons (ADP)**

Le phénomène d'absorption multiphotonique, prédit par Maria Goppert-Mayer en 1929, permet d'atteindre un niveau d'excitation donné à l'aide de plusieurs photons en transitant par des niveaux virtuels. Dans le cas de l'absorption biphotonique, un photon de longueur d'onde double de celle nécessaire au passage à l'état excité par un seul photon fait atteindre un état virtuel (de très courte durée de vie) à la molécule. Un autre photon permet ensuite de passer de l'état virtuel à l'état excité. Le diagramme de Jablonski des transitions à un ou deux photons est présenté en Figure IV–13.



**Figure IV–13** : Diagramme de Jablonski des transitions à un et deux photons.

On peut exprimer la section efficace d'absorption à deux photons d'une molécule comme la probabilité de l'absorption d'un photon pendant l'existence de l'état virtuel soit :

$$\sigma_{2ph} = \sigma_{1ph}^2 \cdot \tau_{virtuel} \quad (IV.4)$$

où  $\sigma_{2ph}$  est la section efficace d'absorption à deux photons,  $\sigma_{1ph}$  la section efficace d'absorption à un photon et  $\tau_{virtuel}$  le temps d'existence de l'état virtuel. Le tableau ci-après présente des valeurs classiques pour ces grandeurs.

Valeurs typiques des grandeurs	
Grandeur	Valeur
$\tau_{virtuel}$	$10^{-15}$ s
$\sigma_{1ph}$	$10^{-16}$ cm <sup>2</sup>
$\sigma_{2ph}$	$10^{-47}$ cm <sup>4</sup> .s

On remarque donc que la section efficace à deux photons est considérablement plus petite que la section efficace à un photon. Concrètement cette observation implique qu'il faut disposer d'une source intense de photons adéquats pour observer des excitations multiphotoniques, c'est d'ailleurs la raison pour laquelle la confirmation de la prédiction de Goppert-Mayer n'est arrivée que trente ans après sa formulation ! Les phénomènes d'ADP ne se produisent donc que lorsque la densité photonique, proportionnelle à l'intensité, est forte. Nous donnons ci-dessous les expressions du nombre de molécules passant à l'état excité par absorption de deux photons par unité de volume et par seconde:

$$n = N\sigma_{2ph} \frac{I^2}{2(\hbar\omega)^2} \quad (IV.5)$$



(I irradiance lumineuse ( $\text{J} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) -  $\hbar\omega$  énergie d'un photon - N nombre de molécules par unité de volume ( $\text{cm}^{-3}$ ))

L'irradiance maximale est obtenue lorsque le faisceau laser est focalisé, par exemple par un objectif de microscope. Le rayon de col  $w_0$ , taille radiale minimale du faisceau focalisé, est définie par  $w_0 = \lambda / (2 \cdot \text{ON})$  avec  $\lambda$  la longueur d'onde utilisée et ON l'ouverture numérique de l'objectif.

### IV.3.2 Dispositif de microfabrication: Laser pulsé femtoseconde

Afin de fabriquer des objets de taille micrométrique par photocroissance de nanoparticules initiée à deux photons, il s'agit de focaliser le faisceau du laser impulsif à l'intérieur du film de  $\text{ZrO}_2$  dopé. Le montage est basé sur un microscope inversé Zeiss Axiovert qui sera utilisé à la fois pour la fabrication et la visualisation en direct des structures obtenues. Le montage global d'injection du laser dans le microscope est représenté sur la Figure IV-14.

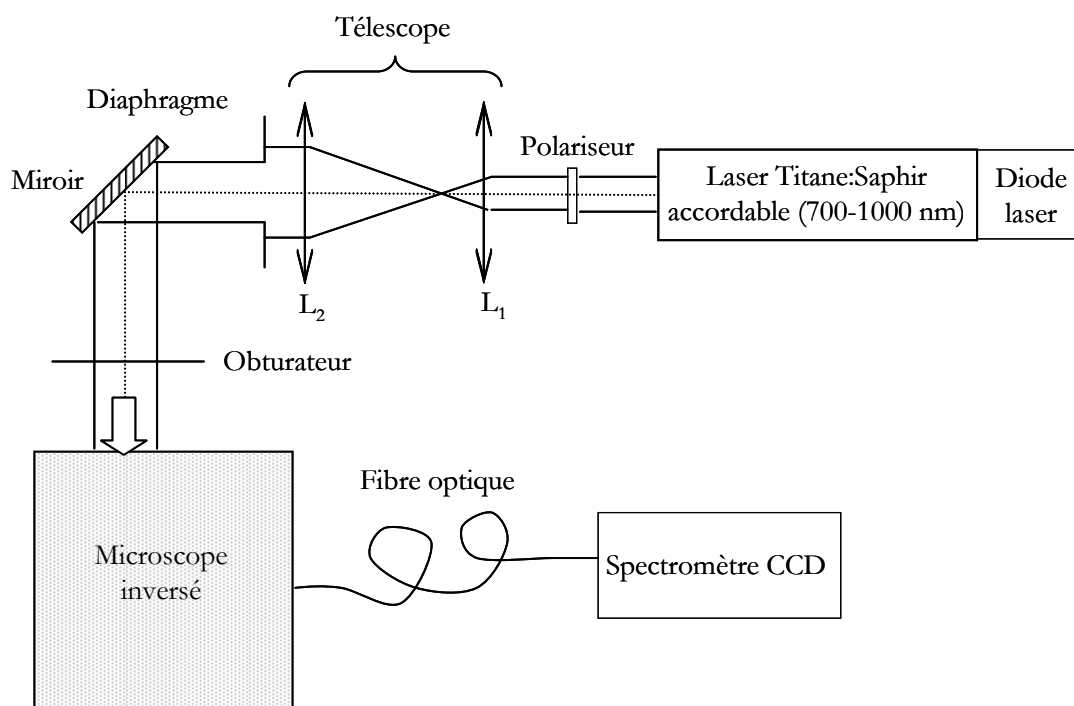


Figure IV-14 : Montage de microfabrication.

#### IV.3.2.1 Source laser

La source laser utilisée pour réaliser l'excitation des films est un laser Titane :Saphir (Ti :Sa) infrarouge Tsunami de Spectra-Physics. Ce laser produit des impulsions accordables en longueur

d'ondes de 700 à 1000 nm, d'une durée d'environ 100 femtosecondes en mode bloqué (mode locked) avec un taux de répétition de 80 MHz. La puissance moyenne en sortie de laser est d'environ 600 mW, soit une puissance crête d'environ 60 kW. Ce laser est pompé par un laser diode Millennia de Spectra-Physics.

La longueur d'onde d'excitation utilisée au cours de notre étude a été fixée à 740 nm.

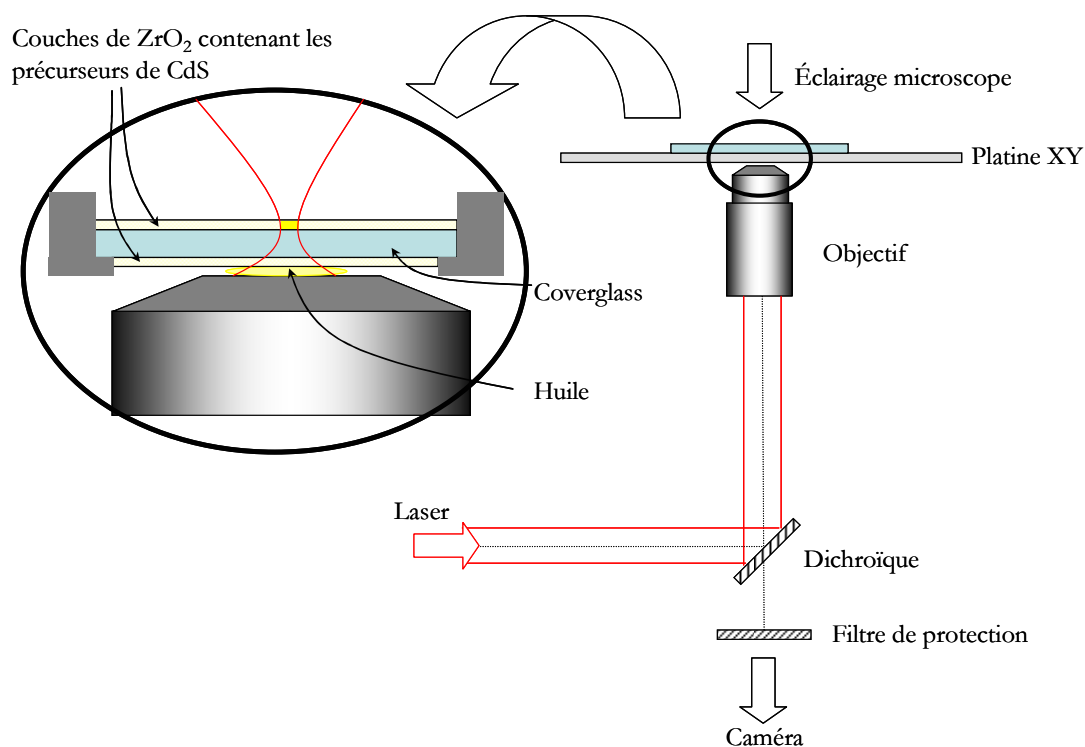
C'est le fonctionnement en mode bloqué qui permet d'obtenir le profil impulsionnel en sortie du laser. Pour faire varier la puissance en sortie de laser, on utilise un dispositif à polariseurs croisés en exploitant le fait que le faisceau de sortie du laser possède une polarisation linéaire vertical. Une lame demi-onde permet de faire tourner la polarisation du laser. En faisant tourner la lame demi-onde, on peut alors faire varier de façon fine la puissance en sortie du dispositif. Ce laser correspond parfaitement à une application utilisant l'absorption à deux photons dans le domaine UV-visible puisqu'il est accordable dans une gamme de 700 à 1000 nm et permet d'obtenir des puissances crêtes, et donc des densités photoniques importantes.

#### **IV.3.2.2 Injection dans l'échantillon**

La Figure IV–15 donne une vue du chemin du faisceau à l'intérieur du microscope pour atteindre l'échantillon.

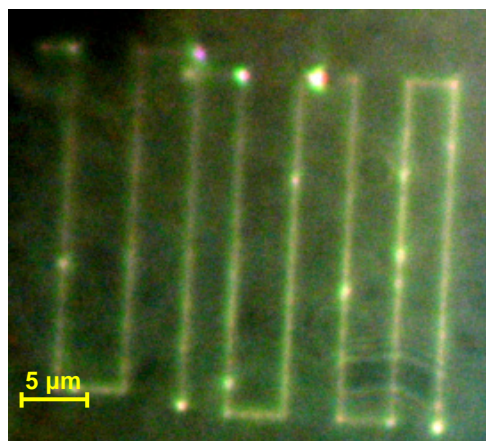
Les films sont insolés en focalisant les impulsions laser à travers un objectif à immersion de grossissement  $\times 100$  et de large ouverture numérique ( $ON = 1,3$ ). En effet, pour que l'objectif puisse focaliser dans une zone la plus petite possible, le faisceau laser doit couvrir une ouverture la plus grande possible (le rayon de la tâche d'Airy est égal en théorie à  $0,61.\lambda/ON$ , ici  $r=0,35\ \mu\text{m}$ ).

La formation des nanoparticules de CdS n'a lieu qu'au point focal du laser, nous pouvons déplacer l'échantillon par rapport à celui-ci afin de réaliser des objets de formes diverses. Des lignes irradiées peuvent être « gravées » en translatant l'échantillon de verre, ce déplacement est contrôlé par une translation XY de la platine sur des amplitudes de 0 et 100  $\mu\text{m}$ .



**Figure IV–15** : Injection du laser dans le microscope et focalisation sur l'échantillon.

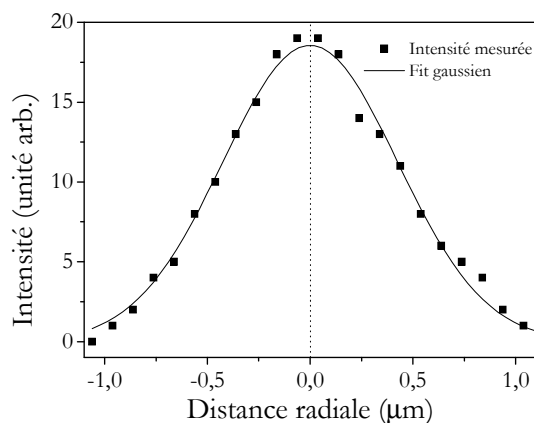
La microstructure présentée sur la Figure IV–16 a été réalisée avec une vitesse de balayage de  $0,5 \mu m.s^{-1}$ .



**Figure IV–16** : microstructure de CdS ( $ZrO_2$ : Cd(Ac),  $NH_4SCN$ ),  $P_{moy} = 30 \text{ mW}$ , vitesse de balayage:  $0,5 \mu m.s^{-1}$ .

### IV.3.2.3 Résolution spatiale

La distribution d'intensité dans le plan focal du microscope doit être déterminée puisqu'il s'agit par la suite de fabriquer des structures avec la meilleure résolution possible. Dans le cas de faisceaux fortement focalisés, la dépendance quadratique de l'ADP en fonction de l'intensité entraîne le confinement de l'absorption dans un petit volume autour du point focal, ce qui assure une grande résolution en trois dimensions des structures fabriquées. On suppose que le faisceau laser en sortie est gaussien. Nous avons estimé la largeur de la ligne formée selon la méthode suivante : les intensités de la bande d'émission à 475 nm de la micro-structure (comme nous le verrons dans la suite du chapitre) sont mesurées de manière transversale par rapport à l'axe de la ligne.



**Figure IV-17** : Profil d'intensité mesuré et son fit gaussien.

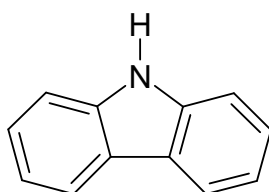
On observe que l'intensité dans le plan focal est très bien ajustée par une gaussienne. La largeur à mi-hauteur de cette bande étant de  $0,85 \mu\text{m}$ , on estime la largeur moyenne de nos lignes tracées de  $1 \mu\text{m}$  aux incertitudes près.

### IV.3.3 Optimisation de la synthèse des films de $\text{ZrO}_2$ pour l'irradiation femtoseconde

La synthèse du sol dopé est identique à la synthèse destinée à l'irradiation UV. L'acétate de cadmium et le thiocyanate d'ammonium ont été utilisés respectivement comme source des ions métalliques et comme précurseur de soufre à hauteur de 10 mol % de  $\text{Cd}(\text{Ac})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  par rapport au précurseur de zirconium. Ensuite, trois couches sont déposées en utilisant la technique du trempage-retrait sur des lames de borosilicate d'une épaisseur de  $155 \mu\text{m}$ . Cette fine épaisseur

nous permet de focaliser le faisceau laser sur la face supérieure de l'échantillon posé sur une goutte d'huile optique. Les films sont traités thermiquement à 200°C, température inférieure à la température de décomposition des précurseurs.

Pour favoriser l'effet d'ADP, on peut utiliser un photoinitiateur pour les effets non linéaires du 2<sup>nd</sup> ordre, c'est-à-dire une molécule non-centrosymétrique ayant une forte hyperpolarisabilité (les groupements donneur et accepteur assurent une distribution de charges asymétrique). Nous avons donc testé un photoinitiateur commercial tel que le carbazole (Sigma, ≥95 %), la molécule est représentée sur la Figure IV–18. Cette molécule est dispersée dans le sol de ZrO<sub>2</sub> avec une teneur de 0,5% massique par rapport à l'ensemble des précurseurs.



**Figure IV–18** : Molécule de carbazole : photoinitiateur pour une excitation biphotonique dans le visible.

Cette molécule est habituellement utilisée pour déclencher les réactions de photo-réduction d'ions métalliques pour former des nano-objets métalliques par ADP. Le processus d'excitation est la suivant : après excitation dans l'infra-rouge ( $\lambda_{\text{ex}}=740$  nm), il y a délocalisation des électrons  $\pi$  des systèmes conjugués, augmentant les effets non-linéaires. La présence d'un hétéroatome tel que l'atome d'azote permet, après ADP, de créer un radical cation  $N^+$  qui va se désexciter de manière non radiative, ce qui élimine tout signal de luminescence dû à l'ajout du photoinitiateur. Ainsi le carbazole ne perturbe pas l'étude de la formation des nanoparticules de CdS.

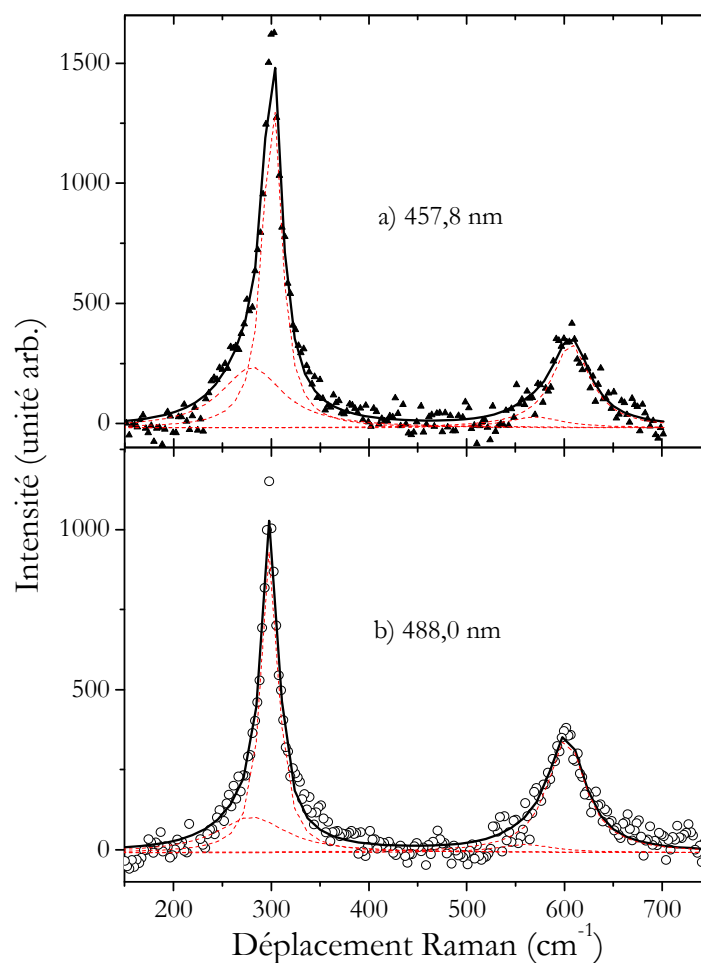
#### IV.3.4 Caractérisation structurales des films de ZrO<sub>2</sub> irradiés

Les spectres Raman des microstructures, telles que celles formées avec une puissance laser d'irradiation de 30 mW (cf Figure IV–16), ont été enregistrés à température ambiante en utilisant un microspectromètre Jobin-Yvon Horiba XY de Dilor. Le laser d'excitation Ar<sup>+</sup> émet son rayonnement à 457,9 et 488,0 nm avec une puissance allant de 50 à 100 mW pour éviter d'altérer les nanoparticules de CdS formées. La gamme spectrale examinée est comprise entre 100 et 700

$\text{cm}^{-1}$  pour observer le signal diffusé par CdS. A ces longueurs d'onde d'excitation, la formation des nanoparticules est confirmée par l'observation des spectres typiques de CdS présentés à la Figure IV–19, c'est-à-dire, par la présence de la bande de vibration du phonon optique longitudinal (1-LO) à  $300 \text{ cm}^{-1}$  et de sa première harmonique à  $600 \text{ cm}^{-1}$ .

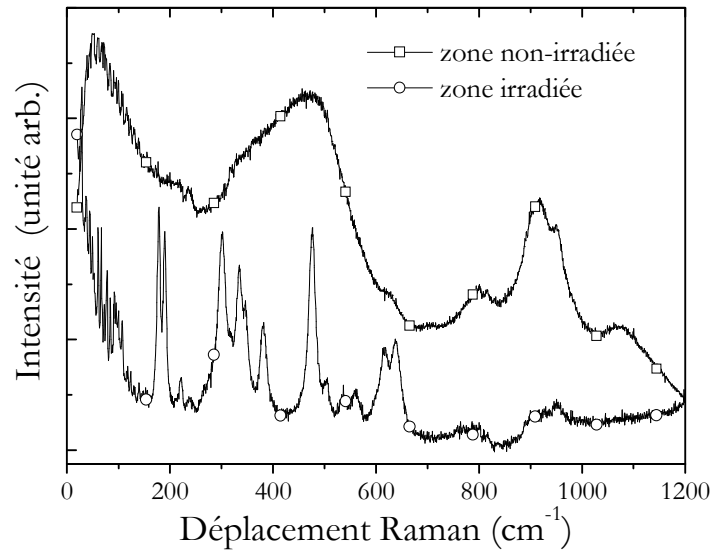
Grâce aux données expérimentales de J. J. Shiang *et al.* [25], le rapport d'intensité des deux bandes (2-LO/1-LO) peut-être utilisé pour estimer la taille des clusters comme cela a été effectué jusqu'à présent. A partir de leurs données empiriques et des mesures par diffraction des RX, ils ont pu aussi mettre en relation ce rapport avec la phase cristalline des nanoparticules, la phase des nanoparticules est de manière prédominante de type cubique Zenc-Blende. La comparaison des spectres de la Figure IV–19 montre enfin que la longueur d'onde d'excitation a un effet sur le rapport d'intensité des bandes 1-LO et 2-LO. Dans notre cas, les rapports (2-LO/1-LO) obtenus pour les films irradiés mènent à une gamme de tailles allant de 2 nm à 4 nm pour les longueurs d'onde d'excitation de 457,9 et 488 nm respectivement. Cette différence de taille de nanoparticules en fonction de la longueur d'onde excitatrice peut s'expliquer par la sélectivité de la résonance Raman des tailles de particules [41]. En se basant sur ce principe,  $\lambda_{\text{ex}}=488 \text{ nm}$  peut coïncider avec la queue de la bande d'absorption qui est associée aux nanoparticules de CdS de taille plus élevée. Par contre,  $\lambda_{\text{ex}}=457,9 \text{ nm}$  peut être comprise dans la bande d'absorption, se rapprochant ainsi des conditions de résonance, avec une plus large gamme de nanoparticules donc de plus petites nanoparticules sont alors sondées et la taille moyenne apparente se trouve réduite.

On note que la bande 1-LO de la Figure IV–19 est légèrement asymétrique vers les basses fréquences. Chacune des bandes a donc été ajustée par deux fonctions Lorentziennes [42], résultant en deux composantes centrées à  $301 \text{ cm}^{-1}$  et  $265 \text{ cm}^{-1}$  pour la 1-LO. Cette dernière est attribuée à un mode de phonon de surface (PS) dû au confinement des phonons optiques. Comme on peut le voir sur le spectre enregistré avec  $\lambda_{\text{ex}}=457,9 \text{ nm}$ . Ce mode PS est plus prononcé pour les nanocristaux de plus petit rayon (Figure IV–19-a).



**Figure IV–19:** Spectres microRaman de nanoparticules de CdS créées dans les films de  $\text{ZrO}_2$  pour deux longueurs d'onde d'excitation.

Un changement de structure de la matrice de  $\text{ZrO}_2$  peut être aussi détectée avec  $\lambda_{\text{ex}} = 514,5$  nm. Les spectres Raman sont obtenus en utilisant un microspectromètre Jobin-Yvon Horiba T64000. De la zircone stabilisée à  $200^\circ\text{C}$  à la zone irradiée, la Figure IV–20 montre une transition de la phase amorphe vers la phase cristalline monoclinique ( $\text{C}_{2h}$ ), qui est normalement la forme stable à température ambiante. A partir de la courbe de calibration calculée par Kim *et al.* [34] et du pourcentage de phase monoclinique qui est proche de 98% dans le film dopé et irradié. En se basant sur les travaux de G. Ehrhart [27], on peut comparer cet état structural, induit par l'énergie thermique apportée par l'irradiation laser, à un traitement thermique autour de  $1000^\circ\text{C}$ . La cristallisation de la matrice  $\text{ZrO}_2$  a donc lieu, même sous irradiation femtoseconde. Celle-ci peut être le signe d'une absorption à deux photons par la matrice elle-même, une partie de l'énergie absorbée étant transférée aux précurseurs de CdS.



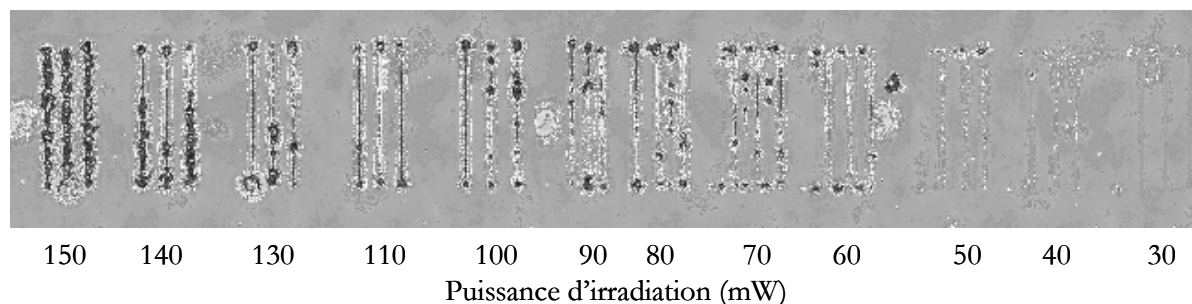
**Figure IV-20:** Spectres Raman de  $\text{ZrO}_2$  avant et après irradiation femtoseconde ( $\lambda_{\text{ex}}=514 \text{ nm}$ )  
 $P=30 \text{ mW}$ .

Contrairement au cas de l'irradiation UV des échantillons dopés, dans le cas de l'irradiation femtoseconde, nous observons le signal du mode 1-LO de CdS à  $300 \text{ cm}^{-1}$ .

### IV.3.5 Morphologie des microstructures

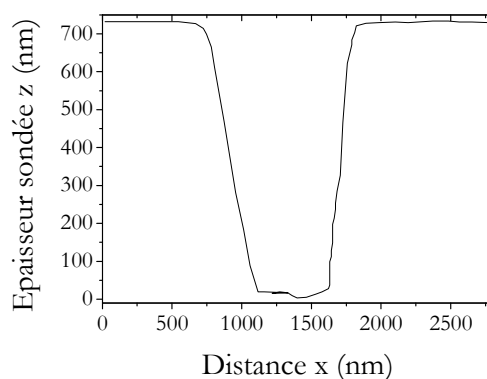
Les échantillons irradiés ont été analysés par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) au Laboratoire de Spectrométrie Physique par Patrice Baldeck. La Figure IV-21 montre l'aspect des microstructures en fonction de la puissance moyenne utilisée. On observe que pour les puissances d'irradiation les plus élevées, la matrice de  $\text{ZrO}_2$  est dégradée et non homogène amenant à des microstructures non régulières contrairement aux puissances allant de 30 à 50 mW où les structures sont sans défaut apparent.





**Figure IV-21 :** Analyse MEB des microstructures en fonction de la puissance d'irradiation utilisée.

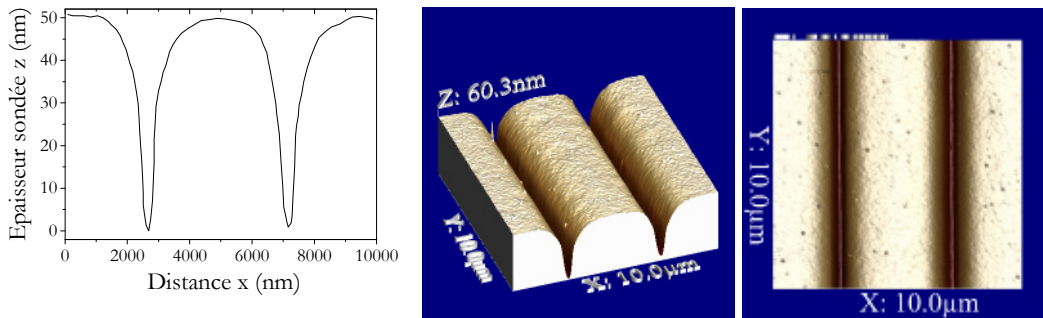
Les analyses de Microscopie à Force Atomique (AFM) réalisées par Guy Vitrant, montre qu'il est possible de sonder le profil morphologique des microstructures. La Figure IV-22 montre le profil d'une structure obtenue pour une irradiation de puissance laser moyenne de 150 mW.



**Figure IV-22 :** Profil AFM d'un film de  $\text{ZrO}_2$  dopé irradié avec  $P=150$  mW.

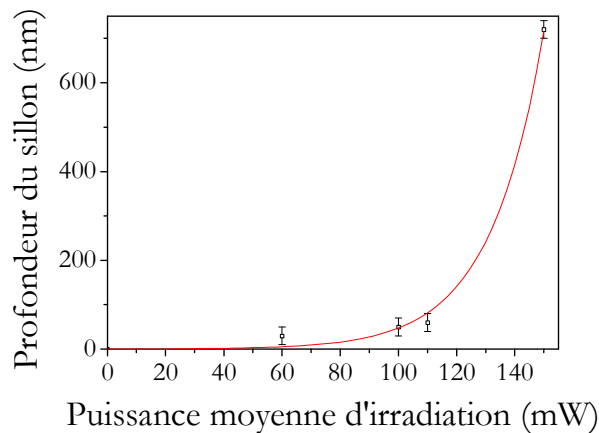
On remarque que la couche de  $\text{ZrO}_2$  a été creusée sous forme de sillon d'une largeur à mi-hauteur de  $0,8 \mu\text{m}$  jusqu'au substrat de verre car le fond de la structure est bien plat, on peut donc en déduire l'épaisseur de la couche qui est de 720 nm. Ce résultat est en accord avec les résultats obtenus à partir des spectres de transmission UV-visible établies dans le Tableau IV-2. Outre cette observation, ce profil de structure montre que l'on grave des sillons à la surface des films et qu'il s'agit d'un phénomène d'ablation pour ces très hautes puissances. Par contre, pour les puissances intermédiaires, par exemple, pour une puissance moyenne de 110 mW, nous observons sur la Figure IV-23 qu'il est possible de contrôler la profondeur du sillon à 50 nm avec une largeur à mi-hauteur de  $0,5 \mu\text{m}$ . En effet, nous avons vu dans le paragraphe IV.2.4.2.2

que, par traitement thermique l'épaisseur du film diminue, il est donc tout à fait envisageable que, sous l'irradiation laser, le film de  $\text{ZrO}_2$  se contracte par densification.



**Figure IV-23 :** Profil AFM d'un film de  $\text{ZrO}_2$  dopé irradié avec  $P=110$  mW.

Une telle profondeur est compatible avec les diminutions d'épaisseur liées à la densification. Nous avons reporté sur la Figure IV-24. Cette figure montre pour les faibles puissances une diminution lente de l'épaisseur associée à la concentration du film. Cependant, au-delà de 120 mW, un creusement plus profond du matériau ne peut s'expliquer que par l'ablation de la surface.



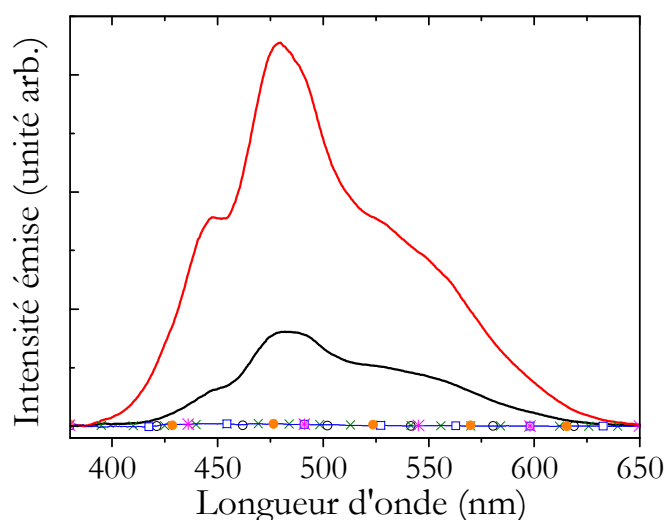
**Figure IV-24 :** Profondeur du sillon formé par irradiation femtoseconde ( $\lambda_{\text{ex}}=740$  nm) en fonction de la puissance moyenne d'irradiation.

#### IV.3.6 Caractérisation de la formation de CdS par photoluminescence

La cinétique de formation des nanoparticules de CdS a été suivie par spectroscopie de photoluminescence. La fluorescence biphotonique a été collectée à travers le même objectif de microscope que celui utilisé pour l'insolation par le faisceau laser pulsé, puis refocalisée à l'aide

d'une fibre optique vers un spectromètre portable équipé d'une camera CCD (CVI Spectral Products). L'intensité de photoluminescence a été corrigée par la sensibilité du détecteur de la camera CCD pour l'ensemble de l'étude qui suit.

Notons tout d'abord que pour un film de  $\text{ZrO}_2$  dopé ou non, aucune émission apparente n'a été observée avant irradiation dans la région spectrale de 375 à 650 nm, comme le montre la Figure IV-25. De la même manière, on n'observe pas de signal de luminescence après cinq secondes d'irradiation (puissance laser de 15 mW) pour les films non dopés ou dopés avec un seul des précurseurs de CdS. En revanche, pour un échantillon dopé avec l'ensemble des précurseurs présentant une teneur de 10% molaire par rapport à  $\text{ZrO}_2$ , on peut détecter nettement un signal de luminescence centré à 480 nm lié à la formation des nanoparticules de CdS.

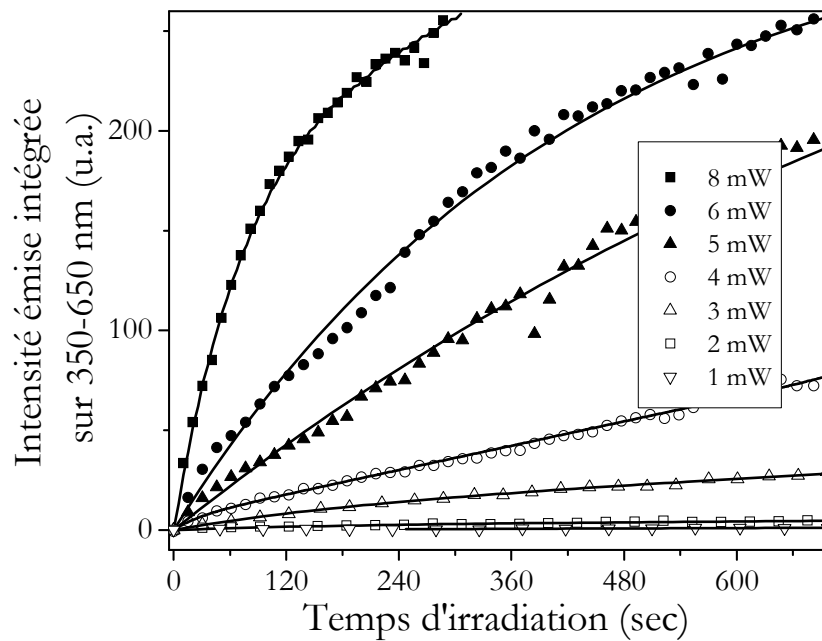


**Figure IV-25:** Spectres de photoluminescence des films de  $\text{ZrO}_2$  contenant les différents précurseurs de CdS (—\*— : film dopé Cd :S non irradié; films irradiés (P=15 mW) : —o— :film non dopé; films dopés : —×— : carbazole, —□— : Cd(Ac), —●— :  $\text{NH}_4\text{SCN}$ , — : précurseurs de CdS, — : précurseurs de CdS et carbazole)

La présence de carbazole a un effet d'amplification sur le signal d'émission. Celui-ci absorbant à deux photons l'énergie incidente, cette dernière est transférée en partie aux précurseurs de CdS via des processus thermiques.

### IV.3.6.1 Caractéristiques cinétiques

Le signal de photoluminescence des nanoparticules croît avec le temps d'irradiation. Pour interpréter la cinétique de création des nanoparticules de CdS, à chaque acquisition de spectre l'aire sous la bande d'émission a été intégrée pour être étudiée en fonction du temps. Cette intensité intégrée est proportionnelle à la concentration de nanoparticules de CdS formées au cours du temps. Les données obtenues sont présentées sur la Figure IV–26 pour chaque puissance moyenne d'irradiation utilisée entre 1 et 8 mW. Ces faibles puissances permettent de limiter les effets thermiques ainsi que la rugosité de surface qui peut influencer la collection du signal.



**Figure IV–26:** Intensité émise intégrée sur l'ensemble de la bande centrée à 480 nm en fonction du temps d'irradiation pour des films de  $\text{ZrO}_2$  sans carbazole et pour différentes puissances laser.

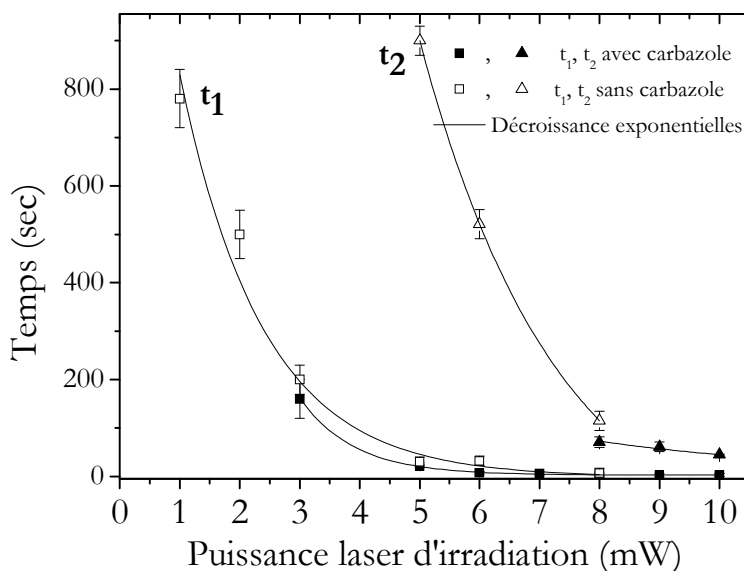
Pour les puissances laser inférieures à 4 mW, l'intensité émise évolue avec un comportement mono-exponentiel qui peut être attribué à la consommation des précurseurs de CdS, cette évolution est ajustée par l'équation suivante :

$$I = A_i(1 - e^{-t/t_i}) \quad (\text{IV.6})$$

où  $I$  est l'intensité de fluorescence intégrée,  $A_1$  le facteur pré-exponentiel et  $t_1$  la constante de temps. Pour des puissances laser supérieures à 4 mW, un second terme est nécessaire pour ajuster le comportement temporel de l'intensité, la fonction est décrite alors comme suit :

$$I = A_1(1 - e^{-t/t_1}) + A_2(1 - e^{-t/t_2}) \quad (\text{IV.7})$$

L'évolution de la constante de temps  $t_1$  en fonction de la puissance laser d'irradiation est reportée sur la Figure IV-27. On note que  $t_1$  tend vers zéro à partir de 4-5 mW, démontrant la saturation du premier processus d'émission vers une constante. A partir de ces valeurs de puissance, un second processus est donc impliqué. Ce comportement est observé pour les deux types d'échantillons avec ou sans addition du carbazole. L'existence de cette puissance seuil ne remet pas en cause le processus d'ADP mais celui-ci permet de révéler une transition due à un changement d'environnement structural des nanoparticules de CdS au sein de la matrice de zircone. En effet, comme nous l'avons vu au paragraphe IV-3-4, la matrice peut absorber l'énergie incidente. Et pour des puissances laser élevées, cette absorption conduirait à une transformation structurale de la matrice. Ce changement aurait ainsi une incidence sur la cinétique de création des nanoparticules.

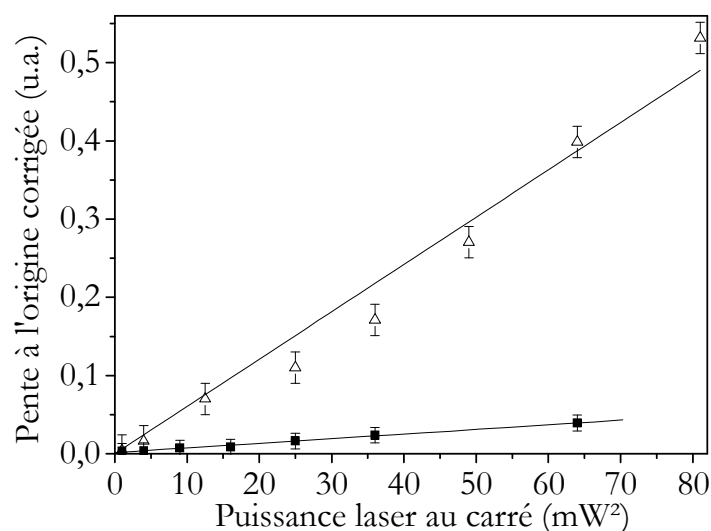


**Figure IV-27 :** Résultats obtenus pour les constantes de temps après ajustement des courbes cinétiques.  $\blacksquare$ ,  $\blacktriangle$  :  $t_1$  et  $t_2$  avec carbazole ;  $\square$ ,  $\triangle$  :  $t_1$  et  $t_2$  sans carbazole, lignes pleines : ajustement par une fonction décroissante exponentielle.

De même, l'évolution du paramètre  $t_2$  a été représentée sur la Figure IV–27 en fonction de la puissance laser à partir de 5 mW. Les valeurs observées sont initialement importantes, à savoir du même ordre de grandeur que  $t_1$ , pour des faibles puissances. Cela indique que le processus de création des nanoparticules comporte de nouveau une partie lente liée à la cristallisation de la matrice. Pour les puissances supérieures à 7 mW, la décroissance rapide de  $t_2$  montre que l'énergie est suffisante pour aboutir à une saturation attendue et déterminée par la consommation totale des précurseurs de CdS.

#### IV.3.6.2 Identification des phénomènes mis en jeu

Les phénomènes d'ADP dépendent quadratiquement de l'intensité du faisceau incident. Par conséquent, nous avons vérifié la dépendance de la cinétique de création des nanoparticules en  $P^2$ . Dans cette optique, les pentes à l'origine des courbes de la Figure IV–26 ont été déterminées et reportées en fonction de  $P^2$  sur la Figure IV–28. Pour tenir compte du fait que le signal de fluorescence est lui-même détecté par un processus à deux photons, les pentes ont été préalablement corrigées en les divisant par le carré de la puissance laser.

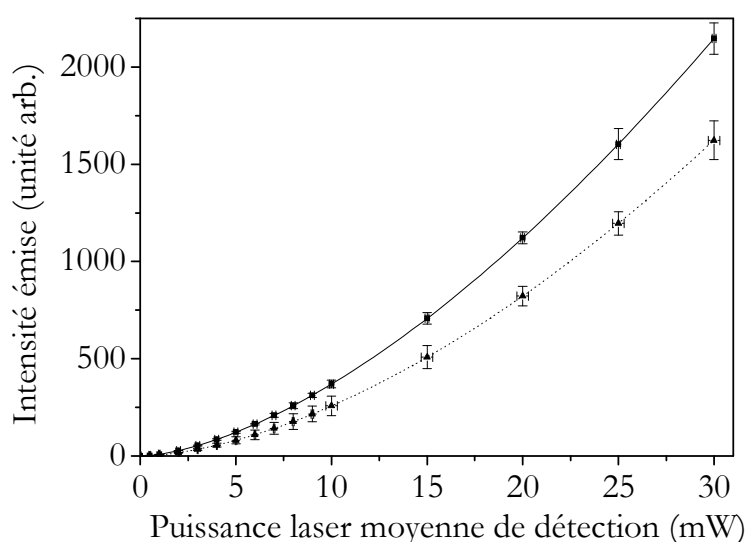


**Figure IV–28:** Pente à l'origine des courbes de  $I/P^2=f(\text{temps})$  en fonction de  $P^2$ .  $\Delta$  : en présence de carbazole,  $\blacksquare$  : sans carbazole. Lignes pleines : ajustement par des droites.

Comme le montre la Figure IV–28, les pentes à l'origine corrigées dépendent linéairement de la puissance moyenne incidente au carré dans tout les cas (en présence ou non d'un photoinitiateur).

Cela démontre que les nanoparticules CdS au sein des matrices de zircone sont créées par ADP. Cette linéarité est validée uniquement jusqu'à des puissances d'irradiation de 10 mW. Au-delà de cette puissance, l'évolution de la pente n'est plus quadratique, ce qui pourrait être lié à l'ablation de la couche. On constate par ailleurs que l'addition du carbazole accroît la cinétique de formation par un facteur 10.

Après une certaine durée d'irradiation, on peut estimer que la totalité des précurseurs contenus dans la zone irradiée a réagi. L'intensité du signal tend alors vers une valeur de saturation ce qui implique l'absence de migration des précurseurs des zones voisines non irradiées. Pour étudier cette saturation, correspondant à l'émission maximale des nanoparticules formées, les échantillons ont été irradiés pendant 15 minutes avec une puissance laser de 30 mW. Nous avons alors reporté sur la Figure IV-29 l'intensité émise par cette zone irradiée en fonction de la puissance moyenne du laser dans une gamme de puissance comprise entre 0 et 30 mW.

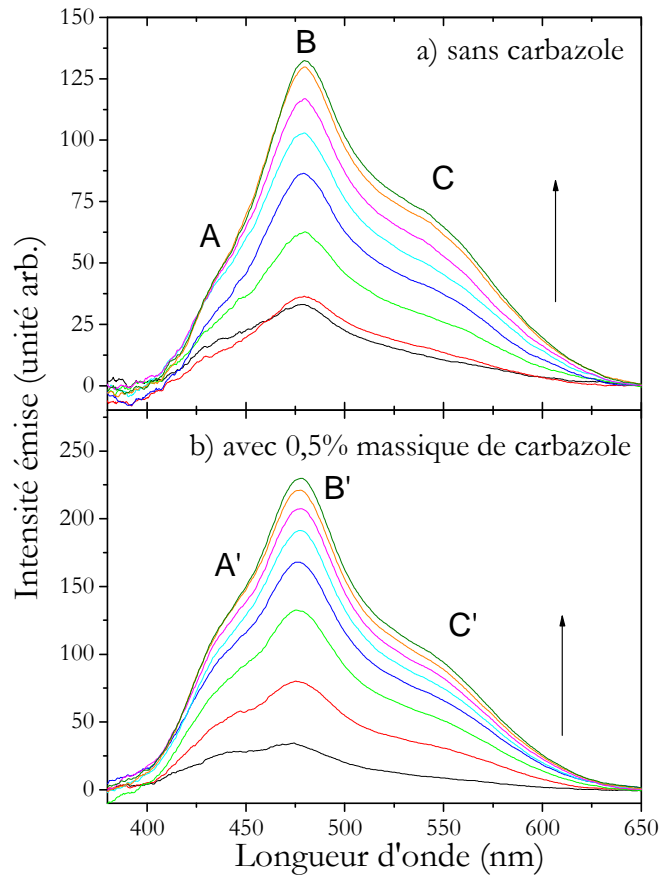


**Figure IV-29 :** Evolution de l'intensité émise par les nanoparticules déjà formées en fonction de la puissance moyenne. Ligne pleine  $\text{ZrO}_2 : \text{Cd}(\text{Ac}) : \text{NH}_4\text{SCN}$  en présence de carbazole et ligne pointillée, sans carbazole.

L'intensité du spectre de fluorescence que l'on détecte étant proportionnelle au nombre de photons de fluorescence émis après absorption à deux photons, l'évolution de l'émission de CdS doit donc suivre une loi quadratique en fonction de la puissance laser. Dans le cas des échantillons ne contenant pas de photoinitiateur, la courbe peut être ajustée par l'équation :  $y = 5,5 \cdot x^{1,7}$ , et en présence de carbazole par l'équation :  $y = 9,3 \cdot x^{1,6}$ . Ces dépendances proches

de  $x^2$ , nous assurent logiquement que l'ADP est bien le processus dominant. La différence entre ces deux dépendances quasi-quadratiques pourrait être due aux incertitudes expérimentales. De plus, la formation des nanoparticules n'est peut-être pas totalement achevée après 15 minutes d'irradiation surtout dans le cas de l'échantillon sans photoinitiateur. Cette étude nous permet tout de même de négliger les phénomènes liés aux processus à 3 photons ou plus.

L'évolution temporelle des spectres de photoluminescence des échantillons de  $\text{ZrO}_2\text{:CdS}$  irradiés avec  $P=6 \text{ mW}$ , en présence ou non de carbazole, est donnée sur la Figure IV–30. Les spectres ont été décomposés et ajustés en trois bandes gaussiennes notées A, B et C (A', B' et C' en présence de carbazole).



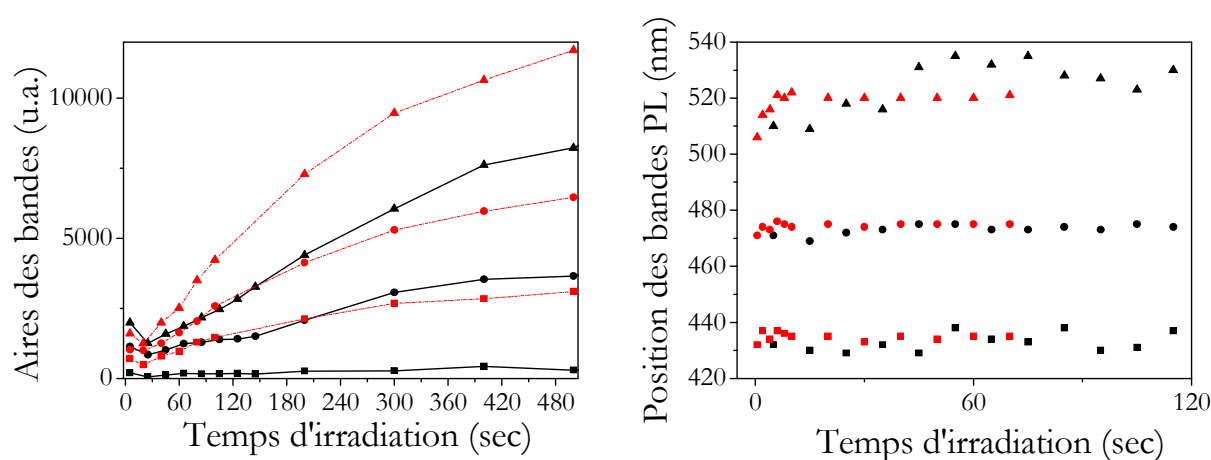
**Figure IV–30:** Spectres de photoluminescence des échantillons  $\text{ZrO}_2\text{:CdS}$ , sous irradiation à  $P=6\text{mW}$ , au temp initial,  $t_0 : 500\text{ms}$ , puis acquisition toute les secondes.

La variation des aires de ces différentes bandes et de leur position ont été représentées en fonction du temps d'irradiation sur la Figure IV–31. On remarque, dans les vingt premières



secondes d'irradiation, une diminution de l'intensité émise. Ce phénomène résulte probablement d'une défocalisation liée à un effet de lentille thermique transitoire créé par accumulation de chaleur après chaque impulsion laser dans le film de  $\text{ZrO}_2$ . Les évolutions de l'intensité et de la position des trois bandes sont similaires, et l'on pourrait les superposer à un facteur multiplicatif près. Cela suggère que la photoluminescence est générée par une même espèce, en l'occurrence les nanoparticules de CdS.

La position en longueur d'onde des bandes de photoluminescence est relativement stable pour les deux types d'échantillons à 435, 475 et 520 nm pour les bandes A, B et C respectivement.



**Figure IV-31:** Dépendance de l'aire et de la position de chaque bande de photoluminescence ( $P=6\text{mW}$ ). ■, ●, ▲ : bandes A, B, C respectivement (■, ●, ▲ : bandes A', B' et C' en présence de carbazole).

Il est difficile d'identifier sans ambiguïté la nature des bandes de luminescence des nanoparticules. Le signal de photoluminescence peut être engendré par différents états d'énergie (défauts, états de surface, ...) existant entre la bande de valence et la bande de conduction du semi-conducteur, responsables de recombinaisons non-radiatives.

Il existe une large variété d'états de surface dont les niveaux d'énergie se situent dans la bande interdite du semi-conducteur. Ces états peuvent être dus à la non-stœchiométrie des nanoparticules, à la présence d'impureté interstitiel ou lacunaire (soufre interstitiel : niveau proche de la bande de conduction, lacunes de cadmium : niveau proche de la bande valence, soufre lacunaire, etc.) [43].

Plusieurs rapports font état de la fluorescence des états de surface, qui sont des pièges profonds dont l'énergie ne dépend pas de la taille des nanoparticules [44-46]. Les travaux de Bhattacharjee *et al.* démontrent par exemple, que les états de surface dus aux liaisons pendantes sont des pièges profonds [47].

Etant donné que les positions des bandes de photoluminescence dans nos spectres sont stables, une première hypothèse consiste à suggérer que celles-ci sont attribuables à des liaisons pendantes. La vibration de ces liaisons devrait être identifiable par spectroscopie Raman. Nous observons effectivement sur la Figure IV-20, le spectre de la zircone excitée par  $\lambda_{\text{ex}} = 514$  nm avant insolation, les bandes à 915 et 950  $\text{cm}^{-1}$ . Ces bandes associées aux vibrations d'élongation  $\nu$  C-C, sont attribuées d'une part aux résidus organiques dus à l'utilisation de l'acide acétique, mais aussi au mode de déformation des groupements d'acétate pontants avec les précurseurs de cadmium. Ces groupements organiques ne sont pas complètement éliminés après l'insolation. Il y a donc un large nombre de liaisons pendantes dans nos nanomatériaux. De ce fait, la concentration des niveaux inter-bande est assez élevée, pouvant ainsi expliquer la nature des bandes de photoluminescence.

Nous envisageons une autre hypothèse pour l'attribution des bandes. Nous l'avons déjà vu, le rapport d'intensité des bandes Raman LO permet d'estimer la taille moyenne des nanoparticules entre 2 et 4 nm. En se basant sur le modèle de Lippens [48], ces tailles sont corrélées à l'énergie de la bande interdite des nanoparticules semi-conductrices de CdS. Celle-ci est alors comprise entre 375 et 420 nm. La bande à 435 nm, nommée A et A', pourrait donc correspondre à la bande excitonique pour des particules de 4 nm. Dans ce cas, la taille des nanoparticules n'augmente pas avec le temps d'irradiation. Les germes donnent lieu très rapidement à des nanoparticules de CdS de 4 nm dont seule la concentration augmente avec le temps d'irradiation.

Ces résultats, qui décrivent la précipitation et le contrôle de la taille des nanoparticules semi-conductrices au sein des matrices de  $\text{ZrO}_2$ , démontre qu'il est possible d'inscrire directement des structures à deux dimensions en se basant sur des processus à deux photons.

## **IV.4 Conclusion**

Dans ce chapitre, une autre méthode de dopage des matrices sol-gel par des nanocristaux de CdS a été étudiée. Nous nous sommes intéressés à la croissance *in situ* de CdS dans les matériaux sol-gel par irradiation laser. Nous avons exploré deux l'irradiation laser en régime nanoseconde et en

régime femtoseconde. Nous avons montré la difficulté de maîtriser la résolution spatiale de la synthèse dans les gels massifs de silice. Nous avons alors orienté notre recherche vers l'étude de l'irradiation de films de  $\text{ZrO}_2$ . L'irradiation nanoseconde s'est révélée infructueuse pour l'obtention de microstructures de CdS, ou du moins, leur détection.

Nous avons montré que la synthèse de nanoparticules semi-conductrices initiée par absorption à deux photons dans au sein de matrice sol-gel de  $\text{ZrO}_2$  est une méthode prometteuse de fabrication de micro-structure bidimensionnelles de nanoparticules semi-conductrices. Par cette méthode, la résolution spatiale est nettement meilleure que dans le cas de l'irradiation nanoseconde, des objets de taille micrométrique et de résolution  $1\ \mu\text{m}$  ont été fabriqués. Nous avons montré l'importance que revêt la méthode de dopage dans la luminescence, en effet dans ce cas l'émission des nanoparticules est décalée vers des énergies plus élevées. Ces nanoparticules ainsi formées pourrait alors avoir des états de défaut résonnants avec les états excités de l' $\text{Eu}^{3+}$  et permettrait ainsi un transfert d'énergie plus efficace vers l' $\text{Eu}^{3+}$  que dans le cas du co-codopage homogène  $\text{CdS}:\text{Eu}^{3+}$  dans les massifs de silice lors des traitements thermiques. Ces mesures méritent d'être approfondies car la connaissance du comportement de ces matériaux est primordiale pour leur potentiel technologique.

## IV.5 Bibliographie

1. A.B. Chris B. Schaffer, José F. García, and Eric Mazur *Micromachining bulk glass by use of femtosecond laser pulses with nanojoule energy*. Optics Letters, 2001. **26**(2): p. 93-95.
2. S. Qu, J. Qiu, C. Zhao, X. Jiang, H. Zeng, *et al.*, *Metal nanoparticle precipitation in periodic arrays in Au<sub>2</sub>O-doped glass by two interfered femtosecond laser pulses*. Applied Physics Letters, 2004. **84**(12): p. 2046-2048.
3. K. Kaneko, H.-B. Sun, X.-M. Duan, et S. Kawata, *Two-photon photoreduction of metallic nanoparticle gratings in a polymer matrix*. Applied Physics Letters, 2003. **83**(7): p. 1426-1428.
4. J.-R.Q. Quan-Zhong Zhao, Xiong-Wei Jiang, En-Wen Dai, Chang-He Zhou, and Cong-Shan Zhu *Direct writing computer-generated holograms on metal film by an infrared femtosecond laser*. Optics Express, 2005. **13**(6): p. 2089-2092.
5. P.W. Wu, W. Cheng, I.B. Martini, B. Dunn, B.J. Schwartz, *et al.*, *Two-Photon Photographic Production of Three-Dimensional Metallic Structures within a Dielectric Matrix*. Advanced Materials, 2000. **12**(19): p. 1438-1441.
6. S. Zou, et G.C. Schatz, *Narrow plasmonic/photonic extinction and scattering line shapes for one and two dimensional silver nanoparticle arrays*. The Journal of Chemical Physics, 2004. **121**(24): p. 12606-12612.
7. D.V. Talapin, E.V. Shevchenko, A. Kornowski, N. Gaponik, M. Haase, *et al.*, *A New Approach to Crystallization of CdSe Nanoparticles into Ordered Three-Dimensional Superlattices*. Advanced Materials, 2001. **13**(24): p. 1868-1871.
8. V.L. Colvin, A.N. Goldstein, et A.P. Alivisatos, *Semiconductor nanocrystals covalently bound to metal surfaces with self-assembled monolayers*. J. Am. Chem. Soc., 1992. **114**: p. 5221-5230.
9. B.O. Dabbousi, C.B. Murray, M.F. Rubner, et M.G. Bawendi, *Langmuir-Blodgett*. Chemical material, 1994. **6**: p. 216-219.
10. V.N. Smolyaninova, M. Rajeswari, R. Kennedy, M. Overby, S.E. Lofland, *et al.*, *Photoinduced resistivity changes in Bi<sub>0.4</sub>Ca<sub>0.6</sub>MnO<sub>3</sub> thin films*. Applied Physics Letters, 2005. **86**(7): p. 071922-3.

11. C.Y. Wang, X. Mo, Y. Zhou, Y.R. Zhu, H.T. Liu, *et al.*, *A convenient ultraviolet irradiation technique for in situ synthesis of CdS nanocrystallites at room temperature* Journal of Materials Chemistry, 2000. **10** p. 607 - 608.
12. X. Mo, C. Wang, L. Hao, M. You, Y. Zhu, *et al.*, *Convenient microemulsion route to star-shaped cadmium sulfide pattern at room temperature*. Materials Research Bulletin, 2001. **36**(11): p. 1925-1930.
13. S. Yao, Y. Han, W. Liu, W. Zhang, et H. Wang, *Synthesis of CdS nanocrystals with different morphologies via an ultraviolet irradiation route*. Materials Chemistry and Physics, 2007. **101**(2-3): p. 247-250.
14. Y.-l. Yan, Y. Li, X.-f. Qian, J. Yin, et Z.-k. Zhu, *Preparation and characterization of CdSe nanocrystals via Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-assisted photochemical route*. Materials Science and Engineering B, 2003. **103**(2): p. 202-206.
15. N. Taghavinia, I.-z. Azam, S.M. Mahdavi, et M. Reza-esmaili, *Photo-induced CdS nanoparticles growth*. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 2005. **30**(1-2): p. 114-119.
16. F.X. Liu, J.Y. Qian, X.L. Wang, L. Liu, et H. Ming, *UV irradiation-induced defect study of GeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> glasses by Raman spectroscopy*. Physical Review B, 1997. **56**(6): p. 3066.
17. S. Xu, X. Yuan, X. Zu, H. Lv, X. Jiang, *et al.*, *Laser-induced defects in fused silica by UV laser irradiation*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2007. **353**(44-46): p. 4212-4217.
18. C.R. Arnaud Zoubir, Rachel Grodsky, Kathleen Richardson, Martin Richardson, Thierry Cardinal, and Michel Couzi, *Laser-induced defects in fused silica by femtosecond IR irradiation*. Physical Review B, 2006. **73**: p. 224117-224122.
19. L. Robinet, K. Eremin, C. Coupry, C. Hall, et N. Lacombe, *Effect of organic acid vapors on the alteration of soda silicate glass*. Journal of Non-Crystalline Solids, 2007. **353**(16-17): p. 1546-1559.
20. H. Nishikawa, R. Nakamura, Y. Ohki, et Y. Hama, *Correlation of preexisting diamagnetic defect centers with induced paramagnetic defect centers by ultraviolet or vacuum-ultraviolet photons in high-purity silica glasses*. Physical Review B, 1993. **48**(21): p. 15584.

21. Y. Ikuta, S. Kikugawa, M. Hirano, H. Hosono, *Defect formation and structural alternation in modified SiO<sub>2</sub> glasses by irradiation with F<sub>2</sub> laser or ArF excimer laser*. Journal of Vacuum Science and Technology B, 2000. **18**(6): p. 2891-2895.
22. J.J.G. Castle, et D.W. Feldman, *Temperature Dependence of Paramagnetic Relaxation at Point Defects in Vitreous Silica*. Journal of Applied Physics, 1965. **36**(1): p. 124-128.
23. N. Romcevic, R. Kostic, M. Romevic, *Off-resonance Raman spectroscopy of Cd<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>S nanoparticles*. physica status solidi (c), 2006. **3**(5): p. 1295-1297.
24. R. Kostic, N. Romevic, *Raman spectroscopy of CdS nanoparticles*. physica status solidi (c), 2004. **1**(11): p. 2646-2649.
25. J.J. Shiang, S.H. Risbud, et A.P. Alivisatos, *Resonance Raman studies of the ground and lowest electronic excited state in CdS nanocrystals*. The Journal of Chemical Physics, 1993. **98**(11): p. 8432-8442.
26. A.K. Arora, M. Rajalakshmi, T. R. Ravindran, V. Sivasubramanian, *Raman spectroscopy of optical phonon confinement in nanostructured materials*. Journal of Raman Spectroscopy, 2007. **38**(6): p. 604-617.
27. G. Ehrhart, B. Capoen, O. Robbe, P. Boy, S. Turrell, et al., *Structural and optical properties of n-propoxide sol-gel derived ZrO<sub>2</sub> thin films*. Thin Solid Films, 2006. **496**(2): p. 227-233.
28. A. Balamurugan, S. Kannan, et S. Rajeswari, *Structural and electrochemical behaviour of sol-gel zirconia films on 316L stainless-steel in simulated body fluid environment*. Materials Letters, 2003. **57**(26-27): p. 4202-4205.
29. G. Ehrhart, *Elaboration et caractérisation de films vitreux nanostructurés par voie sol-gel. Mise en évidence du transfert d'énergie entre les nanoparticules semi-conductrices de CdS ou de ZnS et les ions Eu<sup>3+</sup>*. 2006, thèse de l'Université des Sciences et Technologies de Lille 1, France.
30. V.G. Keramidas, et W.B. White, *Raman Scattering Study of the Crystallization and Phase Transformations of ZrO<sub>2</sub>*. Journal of the American Ceramic Society, 1974. **57**(1): p. 22-24.
31. P. MacMillan, *A Raman spectroscopic study of glasses in the système CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>*. American Mineralogist, 1984. **69**: p. 645-659.
32. A. Feinberg, et C.H. Perry, *Structural disorder and phase transitions in ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1981. **42**(6): p. 513-518.

33. E. Djurado, et E. Meunier, *Synthesis of Doped and Undoped Nanopowders of Tetragonal Polycrystalline Zirconia (TPZ) by Spray-Pyrolysis*. Journal of Solid State Chemistry, 1998. **141**(1): p. 191-198.
34. B.-K. Kim, J.-W. Hahn, et K. Han, *Quantitative phase analysis in tetragonal-rich tetragonal/monoclinic two phase zirconia by Raman spectroscopy*. Journal of Materials Science Letters, 1997. **16**(8): p. 669-671.
35. R.C. Weast, S. M. Selby, C. D. Hodgman, Handbook of Chemistry and Physics. 1964: p. B-160.
36. J. Qiu, K. Miura, et K. Hirao, *Femtosecond laser-induced microfeatures in glasses and their applications*. Journal of Non-Crystalline Solids. In Press, Corrected Proof.
37. G. Lemerrier, J.-C. Mulatier, C. Martineau, R. Anemian, C. Andraud, *et al.*, *Two-photon absorption: from optical power limiting to 3D microfabrication*. Comptes Rendus Chimie, 2005. **8**(8): p. 1308-1316.
38. E. Botzung-Appert, J. Zaccaro, C. Gourgon, Y. Usson, P.L. Baldeck, *et al.*, *Spatial control of organic nanocrystal nucleation in sol-gel thin films for 3-D optical data storage devices or chemical multi-sensors*. Journal of Crystal Growth, 2005. **283**(3-4): p. 444-449.
39. T. Tanaka, A. Ishikawa, et S. Kawata, *Two-photon-induced reduction of metal ions for fabricating three-dimensional electrically conductive metallic microstructure*. Applied Physics Letters, 2006. **88**(8): p. 081107-3.
40. Z. Guo, S. Qu, Y. Han, et S. Liu, *Multi-photon fabrication of two-dimensional periodic structure by three interfered femtosecond laser pulses on the surface of the silica glass*. Optics Communications, 2007. **280**(1): p. 23-26.
41. Y.M. Azhniuk, A.G. Milekhin, A.V. Gomonnai, V.V. Lopushansky, V. Yukhymchuk, *et al.*, *Resonant Raman studies of compositional and size dispersion of CdS<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub> nanocrystals in a glass matrix*. Journal of Physics: Condensed Matter, 2004. **16**(49): p. 9069-9082.
42. A. Roy, et A.K. Sood, *Surface and confined optical phonons in CdS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub> nanoparticles in a glass matrix*. Physical Review B, 1996. **53**(18): p. 12127.

43. J.J. Ramsden, S.E. Webber, et M. Graetzel, *Luminescence of colloidal cadmium sulfide particles in acetonitrile and acetonitrile/water mixtures*. Journal of Physical Materials, 1985. **89**(13): p. 2740-2743.
44. T. Fujii, Y. Hisakawa, E.J. Winder, et A.B. Ellis, *Effect of heat and gases on the photoluminescence of CdS quantum dots confined in silicate glasses prepared by the sol-gel method*. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1995. **68**: p. 1559-1564.
45. M. Agata, H. Kurase, S. Hayashi, et K. Yamamoto, *Photoluminescence spectra of gas-evaporated CdS microcrystals*. Solid State Communications, 1990. **76**(8): p. 1061-1065.
46. T. Arai, T. Yoshida, et T. Ogawa, *Photoacoustic and luminescence spectra of CdS fine particles*. Japanese Journal of Applied Physics, 1987. **26**(3): p. 396-404.
47. B. Bhattacharjee, D. Ganguli, et S. Chaudhuri, *Growth Behavior of CdS Nanoparticles Embedded in Polymer and Sol-Gel Silica Matrices: Relationship with Surface-State Related Luminescence*. Journal of Fluorescence, 2002. **12**(3): p. 369-375.
48. P.E. Lippens, et M. Lannoo, *Calculation of the band gap for small CdS and ZnS crystallites*. Physical Review B, 1989. **39**(15): p. 10935.



CONCLUSION GENERALE

PERSPECTIVES

## CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Au cours de ce travail, nous avons utilisé le procédé sol-gel pour synthétiser des xérogels et verres de silice. Sur la base d'études antérieures, les conditions de séchage et de traitement thermique ont été déterminées afin d'obtenir, de manière reproductible, des gels résistants et de bonne qualité optique. Notre objectif est de réaliser des matériaux sol-gel pour la photonique en les dopant avec des ions actifs et/ou des nanoparticules semi-conductrices. Cela suppose une connaissance approfondie de l'effet du dopage sur la matrice.

Dans ce but, nous avons étudié l'évolution des propriétés structurales de ces matériaux en fonction de la concentration en ions dopants  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Eu}^{3+}$  au cours des deux transitions sol-gel et gel-verre. Un cation ajouté, même en petite quantité dans le sol, peut influencer sur les comportements mécanistiques d'hydrolyse et de condensation. Nous avons généralisé ces comportements et observé que plus la réaction d'hydrolyse est rapide, plus la gélification tend à être longue. Toutefois, le « pH » varie fortement avec le dopage et cet effet reste prépondérant dans la cinétique de gélification. Pour autant, celle-ci est influencée par la présence de cations dopants même en faible concentration. Ces deux effets combinés (pH et concentration) peuvent conférer au même cation dopant un caractère retardateur ou accélérateur de la gélification. Il s'agirait de dissocier clairement ces effets pour mieux maîtriser les mécanismes lors de la gélification.

Concernant la transition gel-verre, l'analyse détaillée des spectres Raman et des mesures d'absorption-désorption d'azote au cours de la densification a permis de caractériser les modifications structurales que subit le réseau de silice. La vitrification des gels de silice non dopés a été mise en évidence à partir de 9 heures de traitement à 1000°C. L'insertion de dopants modifie la cinétique de densification sans pour autant modifier le réseau final de la silice. Ce phénomène nous amène à conclure que les cations dopants se trouvent principalement dans les pores de la matrice. Toutefois, un dopage par certains ions à cette température entraîne la cristallisation avancée de la silice, comme il a été observé dans le cas du  $\text{Pb}^{2+}$ .

En utilisant l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  comme sonde structurale de son propre environnement dans la matrice de silice, les spectres de photoluminescence ont été étudiés en fonction de la concentration de l'ion et de la température de recuit des gels. Nous avons montré l'aggrégation des ions europium à

faible concentration (0,1% à 850°C) et ce d'autant plus que la densification est avancée (0,005% à 1000°C pendant une minute).

Nous nous sommes ensuite intéressés au post-dopage des xérogels par des nanoparticules semi-conductrices de CdS. Après une imprégnation des gels par une solution aqueuse des précurseurs de CdS, les nanoparticules ont été formées de manière homogène par traitement thermique du gel. Les spectres d'absorption UV-visible ont montré l'effet de confinement des porteurs de charge. Les mesures de photoluminescence nous ont renseigné sur l'absence d'émission excitonique, mettant en évidence l'importance des états de surface des nanoparticules. Ces états de surface jouent un rôle important dans les propriétés optiques des matériaux préparés dans ces conditions. La luminescence provient de niveaux électroniques supplémentaires résultant des défauts de stœchiométrie (sans doute un manque important de soufre pour le CdS), d'une interface mal définie entre la matrice et la nanoparticule ou bien des liaisons chimiques parasites, mémoires de la méthode de préparation telle que la présence résiduelle de composés organiques.

Nous avons ensuite élaboré et caractérisé les systèmes co-dopés CdS :Eu<sup>3+</sup>. L'objectif était l'étude des mécanismes de transfert d'énergie entre ces deux entités. Nous avons montré une exaltation de l'émission de l'ion Eu<sup>3+</sup> d'un facteur 3,5 à température ambiante. Ce transfert résulte du recouvrement entre les états de défaut et les transitions dipolaires électriques de l'Eu<sup>3+</sup>. Nous pensons donc que pour nos systèmes, les états de défaut jouent un rôle très important dans les processus de transfert d'énergie. Le contrôle de ces états de défaut par les méthodes de synthèses ou des procédés de traitement thermique permettrait vraisemblablement d'améliorer de manière notable les rendements du transfert d'énergie des nanoparticules vers les ions de terre rare.

Dans la dernière partie de ce manuscrit, nous nous sommes intéressés à la croissance *in situ* de CdS dans les matériaux sol-gel assistée par irradiation laser. Nous avons utilisé deux régimes d'impulsion laser : le régime nanoseconde et le régime femtoseconde. Nous avons montré la difficulté de maîtriser la résolution spatiale de la synthèse dans les gels massifs de silice par irradiation UV nanoseconde. Nous nous sommes alors orientés vers l'étude de l'irradiation de films minces de ZrO<sub>2</sub> sol-gel dopés par les précurseurs de CdS. Suite à l'irradiation nanoseconde nous n'avons pas pu détecter la présence de CdS. Par contre, on a constaté la cristallisation locale et relativement stable de la matrice de ZrO<sub>2</sub>, qui pourrait être mise à profit dans la photoinscription de réseaux. Par la suite, nous avons montré que la synthèse de nanoparticules semi-conductrices initiée par absorption à deux photons au sein de ZrO<sub>2</sub> est une méthode prometteuse de fabrication de micro-structures bidimensionnelles de nanoparticules. Par cette méthode, la résolution spatiale est nettement meilleure que dans le cas de l'irradiation

nanoseconde. Des objets de largeur 1  $\mu\text{m}$  ont été fabriqués. L'émission des microstructures constituées de CdS a pu être suivie au fur et à mesure de leur formation. Dans ce cas, la luminescence est décalée vers les faibles longueurs d'onde en comparaison de celle des nanoparticules formées uniquement par traitement thermique. Les nanoparticules photo-générées ont des états de défaut en meilleur recouvrement avec les états excités de l' $\text{Eu}^{3+}$ , ce qui permettrait un transfert d'énergie plus efficace. Pour une meilleure maîtrise de cette synthèse, il serait nécessaire de mieux comprendre le rôle de l'absorption à deux photons dans la formation des nanoparticules photo-induites.

L'ensemble de ces travaux a donc permis de dégager un certain nombre de résultats préliminaires, mais il faut poursuivre ce travail d'optimisation en ce qui concerne la production et le maintien de nanoparticules dans les matrices vitreuses. Pour éliminer ou utiliser les états de défaut des nanoparticules à bon escient, il paraît nécessaire de mieux comprendre les bandes de photoluminescence et d'identifier leurs origines.

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

# LISTE DES TABLEAUX

## CHAPITRE I

<b>Tableau I-1 :</b> Longueurs d'onde $\lambda_0$ et énergies $E_0$ des différentes raies d'émission des lasers à gaz argon ionisé (Ar <sup>+</sup> , Spectra Physics) ou à gaz atomique Helium-Cadmium (He-Cd, Kimmon IK series), utilisées comme sources lumineuses excitatrices continues pour la spectroscopie Raman.....	30
---	----

## CHAPITRE II

<b>Tableau II-1 :</b> Attribution des modes de vibration dans un sol de TMOS.....	51
<b>Tableau II-2 :</b> Mécanisme favorisé et temps de gélification par classe d'ion .....	58
<b>Tableau II-3 :</b> Valeurs de la différence d'interactions coulombiennes entre un cation M <sup>n+</sup> et Si <sup>4+</sup> .....	61
<b>Tableau II-4 :</b> Attribution des bandes Raman observées dans les gels de silice. ....	64
<b>Tableau II-5 :</b> Valeurs de R obtenues à partir des spectres de photoluminescence pour différentes concentrations en ions Eu <sup>3+</sup> et dans différentes conditions de recuit. ....	87

## CHAPITRE III

<b>Tableau III-1 :</b> Grandeurs caractéristiques pour le CdS [15].....	101
<b>Tableau III-2 :</b> Largeur de bande interdite et diamètres calculés de nanocristaux de CdS en fonction des précurseurs utilisés et au cours du traitement thermique.....	108
<b>Tableau III-3 :</b> Estimation de la taille des nanoparticules à partir des spectres obtenus pour différentes longueurs d'onde excitatrices et deux traitements thermiques différents, en utilisant les courbes de J.J. Shiang <i>et al.</i> ....	112

## CHAPITRE IV

<b>Tableau IV-1 :</b> Estimation du diamètre des nanoparticules de CdS formées sous irradiation UV. ....	149
<b>Tableau IV-2 :</b> Indices de réfraction et épaisseurs calculés à partir des spectres de transmission UV-Visible des films non dopés et dopés pour différents traitements thermiques. ....	156

# LISTE DES FIGURES

## CHAPITRE I

<b>Figure I-1</b> : Mécanisme d'hydrolyse des alkoxydes $M(OR)_n$ .	9
<b>Figure I-2</b> : Mécanisme d'hydrolyse par catalyse acide des alkoxydes $M(OR)_n$ .	10
<b>Figure I-3</b> : Mécanisme d'hydrolyse par catalyse basique des alkoxydes $M(OR)_n$ .	10
<b>Figure I-4</b> : Mécanisme d'alcoxolation des alkoxydes $M(OR)_n$ .	12
<b>Figure I-5</b> : Mécanisme d'oxolation des alkoxydes $M(OR)_n$ .	12
<b>Figure I-6</b> : Le procédé sol-gel et ses produits [5].	14
<b>Figure I-7</b> : Représentation schématisée des cinq types d'isothermes d'adsorption physique selon Brunauer <i>et al.</i>	20
<b>Figure I-8</b> : Classification selon De Boer des cinq types d'hystérésis.	21
<b>Figure I-9</b> : Représentation de l'interface adsorbant/adsorbat dans le modèle B.E.T. Un équilibre dynamique existe entre la couche $i$ , occupant une surface $S_i$ , et ses voisines.	23
<b>Figure I-10</b> : Schéma de principe de la diffusion Raman.	27
<b>Figure I-11</b> : Branches optique et acoustique de dispersion d'un cristal.	29
<b>Figure I-12</b> : Montage d'un guide d'onde pour une mesure en spectroscopie Raman.	31
<b>Figure I-13</b> : Diagramme représentant les différentes transitions possibles entre l'état fondamental ( $S_0$ ) et quelques états excités singulets ( $S_1$ ) et triplets ( $T_1$ ).	32
<b>Figure I-14</b> : Dispositif expérimental de spectroscopie d'émission (photoluminescence) à température ambiante: $M_1$ et $M_2$ sont des miroirs, $L_1$ , $L_2$ et $L_3$ sont des lentilles convergentes et PM est un photomultiplicateur.	33
<b>Figure I-15</b> : Dispositif expérimental de spectroscopie d'excitation à température ambiante; $M_{1,2}$ un montage de miroir sur pivot pour amener le faisceau de la lampe dans un plan parallèle, $M_3$ est un autre miroir, $L_1$ - $L_2$ - $L_3$ et $L_4$ sont des lentilles convergentes et PM est un photomultiplicateur.	34
<b>Figure I-16</b> : Caractérisation de systèmes multicouches (2 faces traitées). Description des paramètres.	35

## CHAPITRE II

<b>Figure II-1</b> : Section de pore cylindrique de rayon $r$ dans un gel.	45
<b>Figure II-2</b> : Rampe de température utilisée pour les traitements de densification.	47
<b>Figure II-3</b> : Distribution de la taille des pores pour des xérogels obtenus après différentes températures de gélification de 30 à 80°C.	48
<b>Figure II-4</b> : Evolution de la viscosité du sol de $SiO_2$ en catalyse basique en fonction du temps.	49
<b>Figure II-5</b> : Evolution du spectre Raman d'un sol non dopé au cours de sa gélification (le temps de gélification est de 240 minutes).	51
<b>Figure II-6</b> : Temps relatifs de gélification en fonction de la concentration des ions $Pb^{2+}$ et $Cd^{2+}$ dans les sols à base de TMOS.	52
<b>Figure II-7</b> : Evolution dans le temps des spectres Raman d'un sol de silice dopé à 0,05% et 1% d'ions $Pb^{2+}$ .	53
<b>Figure II-8</b> : Evolution relative des vitesses de réaction en fonction du pH dans le cas d'alkoxysilanes [19].	54
<b>Figure II-9</b> : Evolution dans le temps des spectres Raman d'un sol de silice dopé à 0,05% et 1% d'ions $Cd^{2+}$ .	55
<b>Figure II-10</b> : Evolution avec le temps du pourcentage de TMOS restant dans les sols à base de silice non-dopée et dopée par les cations pendant la gélification (lignes pleines : ajustement par une fonction exponentielle décroissante ou par une fonction linéaire).	56
<b>Figure II-11-a</b> : Temps relatif de gélification en fonction de la concentration des cations dopants : cas des métaux alcalins.	57

<b>Figure II-12-b</b> : Temps relatif de gélification en fonction de la concentration des cations dopants : cas des cations lanthanides. ....	58
<b>Figure II-13</b> : Diagramme charge-électronégativité proposé par J. P. Jolivet indiquant les cinq classes de comportement de la forme non chargée $\text{MO}_n\text{H}_{2n-z}$ d'un cation $\text{M}^{Z+}$ [20]. ....	59
<b>Figure II-14</b> : Temps relatif de gélification à pH variable et à pH=8,5 d'un sol dopé en ions $\text{Eu}^{3+}$ en fonction de leur concentration. ....	60
<b>Figure II-15</b> : Evolution de la densité d'un gel (a) en fonction de la température de recuit, (b) en fonction de la durée du traitement à 1000°C. ....	62
<b>Figure II-16</b> : Représentation schématique de l'ordre local adopté dans un verre de formule générale $\text{AX}_2$ [23]. ....	63
<b>Figure II-17</b> : Modélisation de l'arrangement des cycles dans une structure vitreuse. ....	63
<b>Figure II-18</b> : Spectre Raman d'un gel de silice traité à 1000°C pendant 10 heures. ....	64
<b>Figure II-19</b> : Densification d'un gel basique pendant 1h pour différentes températures de recuit. ....	65
<b>Figure II-20</b> : (a) Isothermes d'adsorption-désorption d'azote obtenu après un recuit de 1 heure à différentes température pour un gel basique non dopé ; (b) distribution de la taille des pores obtenues à partir des isothermes d'adsorption-désorption. ....	67
<b>Figure II-21</b> : Spectres Raman d'un gel de $\text{SiO}_2$ non dopé en fonction du temps de recuit à 1000°C. ....	68
<b>Figure II-22</b> : (a) Exemple de spectre Raman réduit, (b) décomposition par des fonctions gaussiennes, (c) spectre Raman réduit simulé. ....	69
<b>Figure II-23</b> : Rapports des aires des bandes (Si-O-Si, $\text{D}_1$ , $\text{D}_2$ et Si-OH) / $A_T$ d'un xérogel de $\text{SiO}_2$ non dopé en fonction du temps de recuit à 1000°C. ....	70
<b>Figure II-24</b> : Distribution de la taille des pores en fonction du temps de recuit à 1000°C pour un xérogel de $\text{SiO}_2$ non dopé. ....	71
<b>Figure II-25</b> : (a) Volume poreux et surface spécifique, (b) Densité d'un xérogel de $\text{SiO}_2$ non dopé en fonction du temps de recuit à 1000°C. ....	71
<b>Figure II-26</b> : Spectres Raman de xérogels de $\text{SiO}_2$ dopés de 0,01% à 1% en ions $\text{Cd}^{2+}$ traités thermiquement à 850°C -1 heure puis à 1000°C - 10 minutes. ....	73
<b>Figure II-27</b> : Spectres Raman de xérogels de $\text{SiO}_2$ dopés de 0,05% à 0,5% en ions $\text{Pb}^{2+}$ , traités thermiquement à 850°C-1 heure puis à 950°C -30 minutes. ....	74
<b>Figure II-28</b> : Distribution de la taille des pores de gels dopés de 0,01% à 1% en ions $\text{Cd}^{2+}$ traités thermiquement à (a) 850°C pendant 1 heure et à (b) 1000°C pendant 10 minutes. ....	75
<b>Figure II-29</b> : Distribution de la taille des pores de gels dopés de 0,05% à 0,5% en ions $\text{Pb}^{2+}$ traités thermiquement de 850°C 1 heure à 950°C 30 minutes. ....	76
<b>Figure II-30</b> : Schéma des niveaux d'énergie de la sous-couche 4f de l'ion $\text{Eu}^{3+}$ [37]. ....	79
<b>Figure II-31</b> : Spectres Raman d'un xérogel de silice dopé à 0,005 % en $\text{Eu}^{3+}$ pour différents temps de recuit à 1000°C. ....	80
<b>Figure II-32</b> : Rapports d'aires des bandes (Si-O-Si, $\text{D}_1$ , $\text{D}_2$ et Si-OH) / $A_T$ de xérogels de $\text{SiO}_2$ dopés de 0,005% à 0,1% en ions europium en fonction du temps de recuit à 1000°C. ....	82
<b>Figure II-33</b> : Densité apparente (a) des gels dopés de 0,005% à 0,1% molaire en fonction du temps de recuit à 1000°C. ....	83
<b>Figure II-34</b> : Taille moyenne des pores de gels dopés par l'ion $\text{Eu}^{3+}$ à 850°C (a) puis en fonction du temps de recuit à 1000°C (b). ....	83
<b>Figure II-35</b> : Spectres de photoluminescence de l'ion europium inséré dans les xérogels de $\text{SiO}_2$ dopé à 0,005 et à 0,1% en ions $\text{Eu}^{3+}$ pour différents traitement thermiques. ....	85
<b>Figure II-36</b> : Spectres de photoluminescence de l'ion $\text{Eu}^{3+}$ inséré dans les xérogels de $\text{SiO}_2$ dopé à 2% en ions $\text{Eu}^{3+}$ à après un traitement thermique à 850°C et recuit à 1000°C pendant 10 heures. ....	86
<b>Figure II-37</b> : Spectres de photoluminescence de l'ion $\text{Eu}^{3+}$ inséré dans les xérogels de $\text{SiO}_2$ dopé de 0,005 à 0,1% en ions $\text{Eu}^{3+}$ recuits à 850°C pendant une heure et à 1000°C pendant 10 heures. ....	88

### CHAPITRE III

<b>Figure III-1</b> : Courbes de dispersion représentant l'élargissement du gap et la discrétisation des niveaux électroniques lorsque la taille du semi- conducteur diminue. ....	99
--	----



<b>Figure III-2 :</b> Variation de la position du pic excitonique en fonction du diamètres des cristallites de CdS : (□) modèle de Rama Krishna (pseudopotentiel) [12], (□) modèle des masses effectives [6], (□) modèle de Nosaka (puits fini) [13], (□) modèle de Lippens [10].	102
<b>Figure III-3 :</b> Epaisseur des parois des pores en fonction de leur taille pour différentes densités. Frontière de stabilité des gels de silice lors de la diffusion de l'eau du matériau [22].	104
<b>Figure III-4 :</b> Distribution de tailles des pores d'un xérogel avant et après imprégnation par de l'eau ou de l'éthanol.	105
<b>Figure III-5 :</b> Spectres d'absorption UV-Visible de gels de SiO <sub>2</sub> dopés 0,1% CdS (thiocyanate d'ammonium) en fonction de la température de traitement.	107
<b>Figure III-6 :</b> Spectres d'absorption UV-Visible de gels de SiO <sub>2</sub> dopés 0,1% CdS (thiourée) en fonction de la température de traitement.	107
<b>Figure III-7 :</b> Exemple de détermination de l'énergie du gap pour les nanoparticules de CdS formées à 100°C avec la thiourée et Cd(Cl).	108
<b>Figure III-8 :</b> Spectres de diffusion Raman corrigés d'un gel de SiO <sub>2</sub> dopé 0,1% CdS.	109
<b>Figure III-9 :</b> Largeur à mi-hauteur de la bande de vibration du mode LO en fonction de 1/r en utilisant le modèle de confinement d'un phonon [29].	111
<b>Figure III-10 :</b> Rapport 2LO/1LO en fonction de la taille des nanoparticules de CdS. Les symboles vides indiquent que les échantillons ont été déposés sur un substrat métallique, les symboles pleins correspondent à des poudres ou des échantillons solvatés. ■ : nanoparticules stabilisées avec du thiophénol, ● : nanoparticules stabilisées avec du thioglycolate, ▲ échantillons préparés dans des verres borosilicate. [29].	112
<b>Figure III-11 :</b> Spectres d'absorption et d'émission ( $\lambda_{ex}=351nm$ ) de gels de SiO <sub>2</sub> dopés a) 0,1% CdS, b) 1% CdS (précurseur S: Thiourée) 100°C 1h sous air.	114
<b>Figure III-12 :</b> Schéma des niveaux d'énergie des nanoparticules semi-conductrices intervenant dans le mécanisme de photoluminescence montrant la recombinaison radiative via les états pièges.	115
<b>Figure III-13 :</b> Spectres d'absorption et d'émission ( $\lambda_{ex}=351 nm$ ) de gels de SiO <sub>2</sub> dopés a) 0,1% CdS, b) 1% CdS (précurseur S: NH <sub>4</sub> SCN) 100°C 1h sous air.	117
<b>Figure III-14 :</b> Spectres d'absorption et d'émission ( $\lambda_{ex}=351 nm$ ) de gels de SiO <sub>2</sub> dopés 0,1% CdS (a) Cd(NO), (b) Cd(Ac).	118
<b>Figure III-15 :</b> Spectres d'émission ( $\lambda_{ex}= 351 nm$ ) des gels de SiO <sub>2</sub> dopés 0,1% CdS (NH <sub>4</sub> SCN+Cd(NO)) en fonction des différentes porosités de la matrice et du traitement thermique.	120
<b>Figure III-16 :</b> Spectres d'excitation ( $\lambda_{em}\approx 510 nm$ ) de gels de SiO <sub>2</sub> dopés 0,1% CdS (Cd(NO), NH <sub>4</sub> SCN) et recuits à a) 200°C sous air et b) 300°C sous N <sub>2</sub> .	121
<b>Figure III-17 :</b> Evolution de la photoluminescence ( $\lambda_{exc} = 351 nm$ ) de films de ZrO <sub>2</sub> dopés (—) Eu <sup>3+</sup> , (—) CdS et (—) co-dopés CdS:Eu <sup>3+</sup> recuits à 400°C [55].	123
<b>Figure III-18 :</b> Schéma du principe de transfert d'énergie entre une nanoparticule semi-conductrice et un ion de terre rare.	124
<b>Figure III-19 :</b> Superposition (—) du spectre d'excitation ( $\lambda_{em} = 614 nm$ ) d'un gel massif de SiO <sub>2</sub> sol-dopé 1% Eu <sup>3+</sup> et (—) du spectre d'émission ( $\lambda_{ex} = 351 nm$ ) d'un gel post-dopé 0,1% CdS recuit à 200°C.	126
<b>Figure III-20 :</b> Spectres d'émission ( $\lambda_{ex} = 351 nm$ ) de (—) gels de SiO <sub>2</sub> recuits à 200°C dopés (—) 1% Eu <sup>3+</sup> , (—) 1% CdS, et co-dopés (—) 1% CdS-1% Eu <sup>3+</sup> .	127
<b>Figure III-21 :</b> Spectres d'émission ( $\lambda_{ex} = 351 nm$ ) de l'Eu <sup>3+</sup> dans des gels de SiO <sub>2</sub> recuits à 200°C dopés (—) 1% Eu <sup>3+</sup> , et co-dopés (—) 1% CdS-1% Eu <sup>3+</sup> corrigés.	128
<b>Figure III-22 :</b> Spectres d'excitation ( $\lambda_{em} = 614 nm$ ) de gels de SiO <sub>2</sub> dopés (○) 1% CdS – 1% Eu <sup>3+</sup> , et (□) 1% Eu <sup>3+</sup> recuits à 200°C.	129
<b>Figure III-23 :</b> Spectres d'émission ( $\lambda_{ex} = 351 nm$ ) de gels de SiO <sub>2</sub> (taille de pore de 4 nm) recuits à 200°C dopés (—) 1% Eu <sup>3+</sup> , (—) 1% CdS, et co-dopés (—) 1% CdS-1% Eu <sup>3+</sup> .	130
<b>Figure III-24 :</b> Spectres d'émission ( $\lambda_{ex} = 351 nm$ ) de gels de SiO <sub>2</sub> recuits à 200°C dopés (—) 1% Eu <sup>3+</sup> , et co-dopés (—) 1% CdS-1% Eu <sup>3+</sup> corrigés.	130
<b>Figure III-25 :</b> Spectres d'excitation ( $\lambda_{em} = 614 nm$ ) de gels de SiO <sub>2</sub> dopés (□) 1% CdS – 1% Eu <sup>3+</sup> , et (□) 1% Eu <sup>3+</sup> recuits à 200°C.	131

## CHAPITRE IV

<b>Figure IV-1:</b> Vue de dessus du montage pour l'irradiation laser des échantillons $\lambda_{\text{ex}}=193$ nm.	144
<b>Figure IV-2:</b> Spectres Raman de différents types de zone d'un échantillon irradié (laser ArF, $\lambda_{\text{ex}}=193$ nm) ; — : zone non-irradiée, — : zone irradiée et — : zone intermédiaire.	146
<b>Figure IV-3 :</b> Evolution des aires relatives des bandes de défauts (■) D <sub>1</sub> et (▲) D <sub>2</sub> par rapport à l'aire sous l'ensemble du spectre en fonction du type de zone irradiée.	147
<b>Figure IV-4 :</b> Spectres Raman ( $\lambda_{\text{ex}}=325,02$ nm) d'un gel dopé par les précurseurs de CdS pour différents nombres d'impulsions laser à 193 nm.	149
<b>Figure IV-5 :</b> Spectres d'émission ( $\lambda_{\text{ex}}=351$ nm) d'un gel de SiO <sub>2</sub> non dopé et de zones de gels SiO <sub>2</sub> imprégnés 1,5% (Cd(NO), NH <sub>4</sub> SCN) pour 100 à 2000 impulsions laser ( $\lambda_{\text{ex}}=193$ nm) 70°C sous air.	151
<b>Figure IV-6 :</b> Principe d'élaboration d'un film de ZrO <sub>2</sub> [27].	153
<b>Figure IV-7 :</b> Spectre de masses obtenus à partir des gaz libérés lors de l'analyse thermo-gravimétrique d'un gel de ZrO <sub>2</sub> dopé à 20% en (a) CdAc ou (b) CdNO [29].	153
<b>Figure IV-8 :</b> Analyses calorimétrique différentielle de gel de ZrO <sub>2</sub> non dopé et dopé avec les précurseurs de CdS à 10% mol./ZrO <sub>2</sub> .	154
<b>Figure IV-9 :</b> Transmission UV-visible de films de ZrO <sub>2</sub> non dopé (ligne noire) et dopé à 10% CdS (ligne rouge) déposés sur un substrat de SiO <sub>2</sub> (ligne pointillée) après traitement thermique à 200°C.	155
<b>Figure IV-10 :</b> Spectres Raman d'un sol et d'un film de ZrO <sub>2</sub> (en mode guidé) recuit à 200°C sous air.	156
<b>Figure IV-11 :</b> Spectres Raman de film de ZrO <sub>2</sub> dopés 10% en précurseurs de CdS et irradiés pour différentes densités d'énergie.	157
<b>Figure IV-12 :</b> Cristallisation de la zircone sous forte irradiation UV : identification des phases quadratique (*) et phase monoclinique (o) sur le spectre Raman.	158
<b>Figure IV-13 :</b> Diagramme de Jablonski des transitions à un et deux photons.	161
<b>Figure IV-14 :</b> Montage de microfabrication.	162
<b>Figure IV-15 :</b> Injection du laser dans le microscope et focalisation sur l'échantillon.	164
<b>Figure IV-16 :</b> microstructure de CdS (ZrO <sub>2</sub> : Cd(Ac), NH <sub>4</sub> SCN), P <sub>moy</sub> = 30 mW, vitesse de balayage: 0,5 $\mu\text{m.s}^{-1}$ .	164
<b>Figure IV-17 :</b> Profil d'intensité mesuré et son fit gaussien.	165
<b>Figure IV-18 :</b> Molécule de carbazole : photoinitiateur pour une excitation biphotonique dans le visible.	166
<b>Figure IV-19:</b> Spectres microRaman de nanoparticules de CdS créées dans les films de ZrO <sub>2</sub> pour deux longueurs d'onde d'excitation.	168
<b>Figure IV-20:</b> Spectres Raman de ZrO <sub>2</sub> avant et après irradiation femtoseconde ( $\lambda_{\text{ex}}=514$ nm) P=30 mW.	169
<b>Figure IV-21 :</b> Analyse MEB des microstructures en fonction de la puissance d'irradiation utilisée.	170
<b>Figure IV-22 :</b> Profil AFM d'un film de ZrO <sub>2</sub> dopé irradié avec P=150 mW.	170
<b>Figure IV-23 :</b> Profil AFM d'un film de ZrO <sub>2</sub> dopé irradié avec P=110 mW.	171
<b>Figure IV-24 :</b> Profondeur du sillon formé par irradiation femtoseconde ( $\lambda_{\text{ex}}=740$ nm) en fonction de la puissance moyenne d'irradiation.	171
<b>Figure IV-25:</b> Spectres de photoluminescence des films de ZrO <sub>2</sub> contenant les différents précurseurs de CdS (—*— : film dopé Cd :S non irradié; films irradiés (P=15 mW) : —o— :film non dopé; films dopés : —x— : carbazole, —□— : Cd(Ac), —●— : NH <sub>4</sub> SCN, — : précurseurs de CdS, — : précurseurs de CdS et carbazole).	172
<b>Figure IV-26:</b> Intensité émise intégrée sur l'ensemble de la bande centrée à 480 nm en fonction du temps d'irradiation pour des films de ZrO <sub>2</sub> sans carbazole et pour différentes puissances laser.	173
<b>Figure IV-27 :</b> Résultats obtenus pour les constantes de temps après ajustement des courbes cinétiques. ■, ▲ : t <sub>1</sub> et t <sub>2</sub> avec carbazole ; □, Δ : t <sub>1</sub> et t <sub>2</sub> sans carbazole, lignes pleines : ajustement par une fonction décroissante exponentielle.	174
<b>Figure IV-28:</b> Pente à l'origine des courbes de I/P <sup>2</sup> =f(temps) en fonction de P <sup>2</sup> . Δ : en présence de carbazole, ■ : sans carbazole. Lignes pleines : ajustement par des droites.	175

<b>Figure IV–29 :</b> Evolution de l'intensité émise par les nanoparticules déjà formées en fonction de la puissance moyenne. Ligne pleine $\text{ZrO}_2 : \text{Cd}(\text{Ac}) : \text{NH}_4\text{SCN}$ en présence de carbazole et ligne pointillée, sans carbazole. ....	176
<b>Figure IV–30:</b> Spectres de photoluminescence des échantillons $\text{ZrO}_2\text{:CdS}$ , sous irradiation à $P=6\text{mW}$ , au temp initial, $t_0 : 500\text{ms}$ , puis acquisition toute les secondes. ....	177
<b>Figure IV–31:</b> Dépendance de l'aire et de la position de chaque bande de photoluminescence ( $P=6\text{mW}$ ). <span style="display: inline-block; width: 1em; height: 1em; background-color: black; margin-right: 0.5em;"></span> , <span style="display: inline-block; width: 1em; height: 1em; background-color: black; border-radius: 50%; margin-right: 0.5em;"></span> , <span style="display: inline-block; width: 1em; height: 1em; background-color: black; transform: rotate(45deg); margin-right: 0.5em;"></span> : bandes A, B, C respectivement ( <span style="display: inline-block; width: 1em; height: 1em; background-color: black; margin-right: 0.5em;"></span> , <span style="display: inline-block; width: 1em; height: 1em; background-color: black; border-radius: 50%; margin-right: 0.5em;"></span> , <span style="display: inline-block; width: 1em; height: 1em; background-color: black; transform: rotate(45deg); margin-right: 0.5em;"></span> : bandes A', B' et C' en présence de carbazole). ....	178

# ANNEXE

# **ANNEXE :**

## **Un nouveau chapitre de la thèse - Valorisation des compétences**

Mentor : Viviane Reboud (Consultante en ressources humaines)

### **1. Cadre général et enjeux de ma thèse**

---

#### ***1.1. Pourquoi une thèse ?***

Passionnée par l'étude des matériaux de l'art et l'archéologie, je me suis spécialisée au cours de ma formation de chimiste à l'Université de Lille 1 dans la Chimie physique et la Chimie analytique. Dans le cadre de ma maîtrise de Chimie, j'ai réussi à obtenir un stage de trois mois au laboratoire ARC Nucléart au CEA de Grenoble où j'ai pu découvrir ce qu'est la recherche à l'interface de la chimie et de l'archéologie en travaillant sur l'élaboration d'une nouvelle formule de résine pour l'imprégnation des bois archéologiques. Cette expérience a confirmé mon goût pour la recherche scientifique, et l'idée de me diriger vers une thèse dans le domaine des matériaux a alors germé.

J'ai découvert dans ce même laboratoire l'existence du Groupe de Recherche ChimArt qui travaille sur la physico-chimie des objets du patrimoine. Sylvia Turrell, professeur à l'université de Lille 1, fait partie de ce groupe de recherche. J'ai souhaité réaliser mon stage de Master Recherche avec son équipe du Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LASIR). Elle m'a proposé un stage sur l'étude des verres synthétisés par voie « sol-gel ». Cette technique innovante permet d'obtenir des matériaux vitreux d'une grande pureté à basse température. Cette expérience représentait pour moi une réelle occasion de mener un projet de recherche de manière plus aboutie.

J'ai obtenu une allocation de recherche ministérielle permettant de réaliser ma thèse avec l'équipe du LASIR. Ayant travaillé lors de mon Master dans ce laboratoire, c'est naturellement que nous avons orienté le sujet de ma thèse dans la continuité de mes travaux vers l'étude du dopage des verres sol-gel par des nanoparticules semi-conductrices pour des applications principalement optiques.

#### ***1.2. Présentation succincte et enjeux de la thèse***

La demande croissante de débit dans les réseaux de télécommunication motive fortement les études dans le domaine des matériaux voués au guidage optique et aux technologies d'affichage, ce qui nécessite une nouvelle génération de composants.

Les enjeux de nos études résident dans le besoin d'une méthode d'élaboration plus souple de ces matériaux, la méthode sol-gel offre une direction séduisante par rapport aux méthodes d'obtention par fusion en permettant d'élaborer, à basse température, des matrices d'oxydes de textures très diverses qui peuvent être obtenues particulièrement pures. De plus, la porosité des matrices obtenues s'adapte bien à l'insertion de nanoparticules semi-conductrices. Ce dopage confère aux matrices vitreuses des effets non-linéaires et des propriétés luminescentes. Les propriétés de ces verres dopés peuvent évoluer en contrôlant l'organisation et la croissance des

nanoparticules à l'intérieur même du matériau, et ainsi synthétiser des microstructures, elle-même composée de nanoparticules, dans les matrices vitreuses. La microstructuration à des échelles voisines ou inférieures à la longueur d'onde optique est, ou va devenir, un passage obligé pour des produits plus compacts et/ou plus performants.

Ainsi, durant mon travail de thèse intitulé « ***Elaboration et caractérisation de matériaux vitreux dopés par des nanostructures semi-conductrices ou ions actifs pour la photonique*** », je me suis concentrée d'abord sur la synthèse de gels de silice dopés par des nanoparticules semi-conductrices de sulfure de cadmium (CdS) et la compréhension des mécanismes intervenants dans les propriétés optiques des matériaux obtenus. Puis je me suis intéressée à la mise en évidence de phénomènes d'amplification des propriétés d'émission de ces matériaux codopés avec des terres rares. Enfin j'ai étudié la photo-croissance organisée des nanoparticules dans les massifs de silice d'une part et dans des couches minces de zircone d'autre part.

L'originalité du projet à caractère fondamental et fortement interdisciplinaire est basée sur la croissance photo-induite de nano-cristallites en matrice sol-gel et la maîtrise de leur localisation et leur organisation. Ces deux aspects constituent un des défis actuels pour une plus large utilisation des systèmes nanostructurés. Les enjeux économiques sont de fournir des matériaux performants à moindre coût.

### ***1.3. La thèse dans son contexte***

Ce projet est porté par deux laboratoires qui sont des unités mixtes CNRS dépendant en même temps de l'Université des Sciences et technologies de Lille 1 (USTL) :

- d'une part, le **Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LASIR, chimie)** employant 43 personnes et 21 non permanents,
- d'autre part le **Laboratoire de Physiques des Lasers, Atomes et Molécules (PhLAM, physique)** composé de 80 personnes et de 22 non permanents.

Mes deux laboratoires d'accueil, représentent la mutualisation des compétences et des connaissances entre la chimie et la physique au sein d'une fédération appelée **Centre Etudes et Recherche Lasers et Applications (CERLA)**. Ces laboratoires sont financés en partie dans le cadre d'un Contrat Plan Etat Région (CPER) intitulé *Technologies Avancées pour les téléCommunications* (projet TAC) en s'intégrant dans le projet *matériaux et DISpositifs avancés pour les Communications Optiques et hertzienne* (DISCO).

Lors de ma deuxième année de thèse, j'ai eu l'occasion de participer à un projet financé par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR) impliqué dans le programme national en nanosciences et nanotechnologies (PNANO), lui-même adossé au programme Atelier des Technologies de Microstructuration pour les applications Optiques sur Surfaces et Substrats non conventionnels (ATMOSS). Ce projet, coordonné par l'équipe du PhLAM, s'intitule : ***Photo-croissance de nano-objets métalliques et semi-conducteurs destinés aux applications optiques*** (POMESCO).

Pour ce projet de 4 ans, un consortium entre 5 partenaires a été constitué : nos deux laboratoires de l'USTL au sein du CERLA, le laboratoire TSI de l'Université Jean Monnet de St Etienne, le laboratoire LMI de l'université Claude Bernard à Lyon 1, le laboratoire IMEP de l'institut National de Physique de Grenoble (INPG) et le laboratoire LSP de l'Université Joseph Fourier. Ce projet ambitionne le contrôle du procédé de réalisation *in situ* de nano-objets dans des matrices diélectriques en vue de nouvelles applications dans le domaine de l'optique.

Les objectifs de ma thèse ont donc été réorientés et intégrés à ce projet POMESCO. Faire partie de ce projet, présentait pour moi une occasion de travailler dans le cadre d'un réseau scientifique multidisciplinaire et collaborer avec plusieurs laboratoires. J'ai eu alors l'occasion de travailler sur de nouvelles techniques de synthèse avec notre partenaire de Grenoble, le LSP, pour y étudier la synthèse microstructurée de nanoparticules par irradiation laser femtoseconde.

## **2. Déroulement, gestion et coût du projet**

---

### ***2.1. Préparation et conduite du projet***

On peut considérer que le projet a virtuellement commencé en 2004, avec mon année de Master Recherche. J'ai pu définir mes objectifs et le sujet en fonction des projets de recherche auxquels mes tuteurs participaient. Le début de thèse a découlé naturellement de ce que j'avais initié lors de mon stage de Master. Cependant, le sujet a évolué vers l'activation optique des matériaux élaborés lors de mon Master par des nanoparticules de CdS.

J'ai eu la liberté de choisir la manière de mener le début du projet. A l'aide de recherches bibliographiques, j'ai choisi d'explorer diverses synthèses de nanoparticules afin de doper au mieux mes matériaux. Je me suis alors lancée dans la réalisation et la caractérisation de matériaux à base de silice vitreuse dopés par des nanoparticules de CdS.

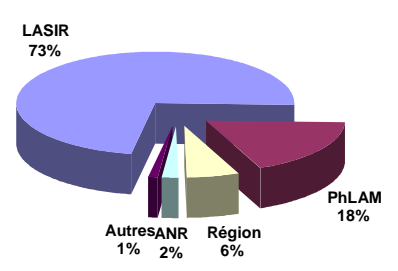
La particularité de ma thèse se trouve dans l'occasion qui m'a été présentée au cours de ma deuxième année de thèse, le projet ANR : POMESCO. Le projet de thèse a été alors légèrement réorienté et guidé par les besoins et les avancées des différents travaux auxquels j'ai participé. Nous avons développé la synthèse de différents matériaux vitreux pour l'adapter aux objectifs du projet.

La phase de début de rédaction a commencé avec un retard dû à un problème de reproductibilité des résultats, à ma participation à deux congrès internationaux et à la réalisation de dossiers nécessaires pour préparer l'après-thèse.

Les jalons ont été posés pour chacune de ces tâches par l'intermédiaire de la gestion du projet ANR. Ainsi, c'est au cours des réunions bisannuelles que je pouvais faire le point avec les différents partenaires. Cependant, j'ai pu bénéficier d'un suivi continu en devenant l'intermédiaire entre les deux équipes avec qui j'ai principalement travaillé, le LASIR et le PhLAM, en initiant des interactions entre les différents acteurs du projet.

Tout au long de ma thèse, je me suis m'intéressée à d'autres ouvertures possibles de mon domaine en participant systématiquement aux séminaires organisés au sein de mon laboratoire et de l'école doctorale. Je me suis également beaucoup impliquée dans les enseignements que j'ai dispensés en thèse à l'IUT de chimie, ce qui m'a permis de m'ouvrir l'esprit à d'autres aspects de ma discipline et de réaliser un travail de vulgarisation afin d'expliquer aux étudiants mes travaux de recherche.

## 2.2. Evaluation et prise en charge du coût de mon projet

Dépenses estimées		Financements
<i>Toutes charges et taxes comprises sur la durée totale de la thèse (en euros)</i>		
<b>Ressources humaines</b> (Total salaires chargés $\approx$ salaires nets $\times 2,5$ ) Total salaires bruts	<b>(302 385)</b> <b>157 114</b>	<b>Charges financières des différents contributeurs (RH : salaires bruts)</b>
- Allocation de recherche (+ vacances) - 2 directeurs de thèse (15% temps) - + (2 primes d'encadrement) - 1 maître de conférence encadrant (25% temps) - Ingénieurs, techniciens (5% temps) - 3 secrétaires (5% temps)	56 989 50 046 13 930 21 870 7 574 737	
<b>Frais de représentation</b>	<b>1 370</b>	
- SFC 2005-2006 - ICG 2007 - ISNOG 2008 - EUCMOS 2008 - Journées ChimArt 2005-2006	40 400 380 550 160	LASIR 169 095
<b>Formations</b>	<b>3 200</b>	PhLAM 44 283
- Frais d'inscription à la Faculté - Sécurité laser, 2006 - Labview 2007 - Journées photonique (Lannion) 2006 - Ecole physico-chimie des objets du patrimoine (Agelonde) 2007	1 350 100 100 140 600	Région Nord pas de Calais 14 531
Formations Ecole doctorale : - Mener sa thèse en mode projet - Projet professionnel - Nouveau chapitre de thèse	115 265 750	ANR 4 875
<b>Déplacements</b>	<b>1 230</b>	Autres 3 240
Manipulations Grenoble 2007 (5 semaines) Réunions St Etienne, Lyon	650 200	
<b>Frais d'analyse internes aux laboratoires</b>	<b>17 000</b>	
- Raman T64000, XY, Labram, (azote et électricité, eau refroidissant le Laser), - U1000 (eau pour le Laser) - Lasers excimères (eau, hélium, KrF, électricité) - Lampe xénon (électricité, eau) - Salle blanche (azote...) - Adsorption-désorption d'azote (azote et électricité) - Fours (eau, électricité)		
<b>Frais d'analyses externes</b>	<b>60</b>	
ICP AES CNRS		



<b>Nouveaux appareils (partagés avec mon équipe)</b>	<b>52 000</b>		
Pycnomètre à Hélium	15 000		
Etuve	2 116		
2 fours tubulaires	4 715		
tubes	4 200		
pompe	3 390		
Lasers accordables	7 500		
Banc optique d'excitation	13 100		
Bain-marie thermostaté	1 965		
<b>Infrastructure et frais de documentation</b>	<b>50</b>		
Téléphone, Internet			
Portails de documentation			
<b>Matériel consommable</b>			
matériel de bureau, produits chimiques	<b>4 000</b>		
<b>Total estimé du projet</b>	<b>236 024 €</b>	Total des financements	<b>236 024 €</b>

## Détails des Ressources humaines

Acteurs du projet	Temps passé	salaire net	Salaire brut	coût total net	coût total brut	Coût total chargé (salaires nets*2,5)	financement
<b>1 Allocation de recherche</b>							
Katarzyna Raulin	36 mois	1 226 €	1 495 €	46 751 €			Ministère
vacations	144 heures	18/heure	22/heure	2 601 €			Ministère
total				<b>49 352 €</b>	<b>59 962 €</b>	<b>123 379 €</b>	LASIR
<b>2 professeurs</b>							
Sylvia Turell	6 mois	4 065 €	4 939 €	24 390 €	29 634 €	60 975 €	Ministère
prime d'encadrement	1,16	6600/an		7 660 €		7 660 €	Ministère
Mohamed Bouazaoui	2 semaines	3 700 €	4 495 €	1 850 €	2 248 €	4 625 €	Ministère
total				<b>33 900 €</b>	<b>41 189 €</b>	<b>73 260 €</b>	
<b>2 maîtres de conférence</b>							
Odile Cristini-Robbe	9 mois	2 000 €	2 430 €	18 000 €	21 870 €	45 000 €	Ministère
Bruno Capoen	6 mois	2 800 €	3 402 €	16 800 €	20 412 €	42 000 €	Ministère
prime d'encadrement	1,8	3482/an		6 270 €		6 270 €	Ministère
total				<b>41 070 €</b>	<b>49 900 €</b>	<b>93 270 €</b>	
<b>1 Chargé de Recherche</b>							
Patrice Baldeck	1 mois	3 000 €	3 645 €	<b>3 000 €</b>	<b>3 645 €</b>	<b>7 500 €</b>	CNRS
<b>3 Ingénieurs</b>							
Julien Rehault-Etude	1 semaine	1 500 €	1 823 €	375 €	456 €	938 €	CNRS
Myriam Moreau-Etude	3 jours	1 800 €	2 187 €	270 €	328 €	675 €	CNRS
Jacky Laureyns-Recherche	3 jours	3 025 €	3 675 €	454 €	551 €	1 134 €	CNRS
total				<b>1 099 €</b>	<b>1 335 €</b>	<b>2 747 €</b>	
<b>1 Technicien</b>							
Jean-Pierre Verwaerde (Technicien)	3 jours	1 900 €	2 309 €	<b>285 €</b>	<b>346 €</b>	<b>713 €</b>	CNRS
<b>3 secrétaires</b>							
Cécile Willems (Technicienne)	3 jours	1 700 €	2 066 €	255 €	310 €	638 €	CNRS
Brigitte Layous (Assitant ingénieur)	1 jour	2 029 €	2 465 €	101 €	123 €	254 €	CNRS
Marie-Thérèse Ledee (Technicienne)	1 jour	1 700 €	2 066 €	85 €	103 €	213 €	CNRS
Marie-Josée Lloret (agent technique)	3 jours	1 100 €	1 337 €	165 €	200 €	413 €	Ministère
total				<b>606 €</b>	<b>737 €</b>	<b>1 516 €</b>	
<b>7 Stagiaires</b>							
Maxime Renard	3 mois		-			-	-
Florence Delchambre	2 semaines		-			-	-
Nourredine Damene	5 mois		-			-	-
Skander Randja	1 mois		-			-	-
Mawussé Dovi-Akon	2 semaines		-			-	-
Françis Obembe	2 semaines		-			-	-
Yan Wang	2 semaines		-			-	-
total				<b>129 312 €</b>	<b>157 114 €</b>	<b>302 385 €</b>	

### 3. Compétences et savoir-faire

---

Je tiens à souligner ma conviction quant à la nécessité de permettre aux doctorants d'accéder à des formations telles que le Nouveau Chapitre de Thèse. Elles sont un réel exercice d'introspection amenant ainsi à une meilleure valorisation des compétences. Ce travail m'a beaucoup aidée pour la préparation des entretiens d'embauche, notamment pour clarifier les différents types de compétences que j'ai acquises ces trois dernières années.

Les compétences scientifiques sont classées ci-dessous en deux catégories distinctes, les expertises techniques transposables à tous domaines scientifiques et les expertises technologiques propres au domaine de recherche dans lequel j'ai travaillé :

---

<b>Expertises techniques</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>- Organisation et exploitation des données</li><li>- Rédaction de rapports et conception de supports de communication (posters, diaporama)</li><li>- Maîtrise des programmes informatiques : Microsoft Office, OriginPro 7.5, SCi Finder, EndNote, Labview, Autosorb 1, LabSpec, Lambda 19</li><li>- Anglais scientifique</li><li>- Veille bibliographique</li></ul>
<b>Expertises technologiques</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>- Savoir-faire expérimental : élaboration d'oxydes mésoporeux (monolithes de silice, couches minces de zircone) par procédé de polymérisation sol-gel. Synthèse <i>in situ</i> de nanoparticules semiconductrices par traitement thermique, insolation UV (par laser pulsé) ou par absorption à deux photons (par laser femtoseconde).</li><li>- Maîtrise des techniques de revêtement de surface sol-gel par la méthode du dip-coating et spin-coating, travail en salle blanche.</li><li>- Caractérisation structurale par spectroscopie Raman (mode guidé pour la caractérisation des films) et micro-Raman, de photoluminescence, d'excitation, d'absorption UV-Vis et IR.</li><li>- Caractérisation texturale : adsorption-désorption d'azote et utilisation d'un pycnomètre à hélium (mesure de porosité), mesures rhéologiques, calorimétrie différentielle (DSC), analyse thermique différentielle (ATD/ATG).</li><li>- Utilisation de Lasers continus et pulsés accordables ou non.</li><li>- Conception et exploitation d'un appareillage de spectroscopie d'excitation.</li></ul>

---

Au cours de ces trois années de thèse, j'ai pu acquérir différents savoir-faire organisationnels et méthodologiques, ainsi que des savoir-être qui seront transposables dans ma future activité professionnelle.

J'ai été amenée à gérer un projet de moyen terme de trois ans comprenant lui-même des sous-projets. Ayant bénéficié d'une certaine autonomie, il m'a fallu apprendre à gérer le temps et les

priorités entre mes activités d'enseignement et mon travail au laboratoire, l'organisation se faisant en partie en fonction de la disponibilité des équipements, des congrès...

Cette organisation passe aussi par la programmation de réunions pour identifier les problématiques et les solutions techniques. Etant déjà communicative et appréciant le travail d'équipe, j'ai pu développer cette qualité en assurant la communication des résultats entre les différents laboratoires avec lesquels j'ai travaillé. Je suis devenue l'intermédiaire entre ces différentes équipes, et j'ai appris à faire preuve d'adaptabilité au cours de ce projet pluridisciplinaire (chimie, physique). J'ai développé cet esprit d'équipe en travaillant avec des techniciens et des ingénieurs à l'occasion d'élaboration et d'installation de nouveaux équipements.

J'ai dû également m'adapter à un autre public non expérimenté durant les séances de travaux pratiques en chimie générale et analyse quantitative. J'ai pu ainsi acquérir des méthodes pédagogiques dans mon domaine de recherche et développer un sens de l'écoute nécessaire à l'échange avec les étudiants. Durant ces séances, j'ai pu approfondir différentes approches d'enseignement et sentir et prévenir des personnes en difficultés. J'ai également été amenée à encadrer sept étudiants stagiaires, d'école d'ingénieur (1<sup>ère</sup> année), de dernière année d'IUT (Bac+2), de licence (Bac+3) et de master professionnel (Bac+5). Cela m'a appris de déléguer des responsabilités et de m'adapter à différentes personnalités. J'ai défini moi-même les sujets et les objectifs des stages avec l'accord de ma tutrice. Je les ai ensuite encadrés jusqu'à leur soutenance et j'ai participé à leur jury.

J'ai eu à rédiger différents types de communications scientifiques. D'une part des rapports d'activités pour le projet POMESCO ou des bilans pour présenter des résultats dans mon laboratoire d'accueil, et d'autre part des communications plus approfondies telles que des articles publiés dans des revues scientifiques à comité de lecture, ou encore la création de posters dédiés à un public très diversifié lors de congrès. Ces différents travaux m'ont permis de développer des capacités d'analyse et d'interprétation, de synthèse et de respect des contraintes.

Curieuse d'esprit, j'ai pris au cours de ma thèse l'initiative de participer à des activités diverses, proposées par deux écoles différentes, dont une assez éloignée de ma thématique, à savoir une école sur la physico-chimie des objets du patrimoine. A cela s'ajoutent différents projets qui m'ont aidée à développer un réseau personnel et nouer des contacts professionnels au niveau expérimental ou au niveau de l'enseignement.

#### **4. Résultats, impact de la thèse**

L'équipe possédait déjà des connaissances et des compétences dans la réalisation de matériaux vitreux dopés par des nanoparticules semi-conductrices ou métalliques par le procédé sol-gel ; mais grâce à ce travail, de nouvelles perspectives s'ouvrent à elle. Le travail de microstructuration de nos matériaux a été initié et sera ensuite encore développé pendant les deux années à venir jusqu'à la fin du projet POMESCO. Un doctorant doit être prochainement recruté au PhLAM pour la poursuite des travaux engagés. L'équipe pourra aussi utiliser le dispositif de caractérisation que j'ai monté et motorisé avec l'aide d'un ingénieur d'étude.

Mes travaux représentent une nouvelle étape dans les interactions de mes laboratoires d'accueil, dans de nouveaux systèmes étudiés, des connaissances supplémentaires qui seront peut-être un jour à l'origine de nouveaux systèmes basés sur les matériaux optiques développés.

Aidée par mes tuteurs, j'ai éclairci tout au long de ma thèse mes objectifs professionnels à long terme. Aujourd'hui, je recherche un emploi selon trois axes principaux.

Mon premier choix est de devenir maître de conférence. J'ai actuellement des notions dans toutes les compétences du cœur de métier (enseigner auprès d'étudiants, poursuivre et publier des travaux de recherche, dispenser des méthodes de travail, assister et conseiller des étudiants) excepté l'élaboration des programmes de recherche. J'ai également la compétence associée de maîtriser l'anglais technique. Afin d'améliorer mon dossier, j'envisage de prendre le temps de postuler à un poste d'ATER (poste constitué principalement d'enseignements) ou d'effectuer un post-doctorat pour élargir mes compétences techniques.

Ma seconde piste consiste à briguer un poste d'Ingénieur d'Application chez Jobin Yvon, société internationale, qui commercialise les outils les plus utilisés dans notre laboratoire. Pour ce travail, je maîtrise déjà la totalité des compétences du cœur de métier (spécialisée dans le domaine d'étude, bonnes qualités relationnelles et aptitude à la manipulation d'instruments optiques). Cela représenterait pour moi une occasion d'intégrer un contexte industriel et me permettrait de découvrir de nouvelles méthodes de travail.

Enfin, le dernier axe de recherche comprend deux postes d'Ingénieur de Recherche. Le premier serait au sein de mon laboratoire actuel dont le profil est de piloter et de développer la plateforme du LASIR de caractérisations infra-rouge, le deuxième poste serait dans un autre laboratoire de l'université de Lille 1 à l'IRCICA (Institut de Recherche sur les Composants, logiciels et matériels pour l'Information et la Communication Avancée) dont la mission est d'élaborer, caractériser et contrôler la synthèse de fibres optiques. J'ai, pour ces postes, des connaissances dans la plus grande partie des compétences requises (savoir décliner une demande d'analyse en choix technique, interaction entre différentes équipes, maîtrise de l'anglais technique), même s'il existe quelques lacunes dans les connaissances techniques demandées.

---

**Titre : Etude du dopage par des ions actifs et des nanoparticules semi-conductrices de matériaux sol-gel pour l'optique. Interaction dopant-matrice et croissance localisée de nanoparticules par irradiation laser.**

---

**Résumé :**

Ce travail concerne le dopage par des ions actifs et/ou des nanoparticules semi-conductrices de CdS et la caractérisation de xérogels de SiO<sub>2</sub> poreux obtenus par voie sol-gel. Le but de cette étude est de contribuer à la compréhension de l'effet du dopage sur les propriétés structurales, texturales et optiques du matériau final.

Nous avons montré par spectroscopie Raman et absorption-désorption d'azote que l'incorporation d'ions actifs, tels que Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> ou Eu<sup>3+</sup>, modifie les cinétiques et les mécanismes de la gélification et la densification du réseau de SiO<sub>2</sub>. La nature même de ces modifications est fonction de la concentration en ions dopants. Dans le cas de l'ion Eu<sup>3+</sup>, l'analyse a été complétée par la spectroscopie d'émission utilisant cet ion comme sonde luminescente pour décrire son environnement dans la matrice.

Des xérogels de SiO<sub>2</sub> ont aussi été post-dopés avec des nanoparticules de CdS. La méthode consiste à laisser diffuser dans la matrice poreuse une solution aqueuse contenant les précurseurs de cadmium et du soufre. Les nanoparticules cristallisent ensuite *in situ* de manière homogène sous l'effet d'un traitement thermique. La taille des nanoparticules et leurs propriétés d'émission ont été déterminées par spectroscopies d'absorption UV-visible, d'émission et d'excitation. Ces techniques ont montré l'influence des niveaux pièges liés à des défauts de surface des nanocristaux sur leurs propriétés optiques et ont mis en évidence un transfert d'énergie lors du co-dopage de SiO<sub>2</sub> par CdS :Eu<sup>3+</sup>. Une deuxième technique de croissance cristalline a été utilisée. Elle consiste à irradier, par un faisceau laser pulsé, les matrices sol-gel contenant les précurseurs de CdS pour former localement des microstructures de nanoparticules. Nous montrons notamment que l'absorption à deux photons permet d'envisager la structuration à l'échelle submicronique des nanocristaux de CdS.

**Mots clés :** procédé sol-gel, silice poreuse, nanoparticules semi-conductrices, ions métalliques, densification, irradiation, microstructuration, spectroscopie Raman, photoluminescence

---

**Title: Study of doping by active ions and semiconducting nanoparticles of sol-gel material for optic. Interaction doping-matrix and localized growth of nanoparticles by laser irradiation.**

---

**Abstract:**

This work concerns the elaboration by sol-gel process and the characterization of porous SiO<sub>2</sub> xerogels doped with active ions and/or with semiconducting nanoparticles of CdS. The aim of the study was to contribute to the comprehension of the doping effects on structural and optical properties of the final material.

We showed by Raman spectroscopy and nitrogen absorption-desorption that the insertion of active ions, such as Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> or Eu<sup>3+</sup>, changes the kinetics and the mechanisms of the gelation and densification of the network of SiO<sub>2</sub>. The choices of the pH and of the concentration of the doping ion have distinct effects on the kinetics. This study was completed by emission spectroscopy using Eu<sup>3+</sup> ion as luminescent probe to describe the environment of this ion in the porous matrix.

The SiO<sub>2</sub> xerogels were post-doped with CdS nanoparticles. The post-doping technique consists in the diffusion of an aqueous solution containing cadmium and sulphur precursors in the porous matrix. The nanoparticles crystallize *in situ* by heat treatment. The nanoparticle size and their emission properties were determined by UV-visible absorption as well as emission and excitation spectroscopies. The results showed the influence on optical properties of trap levels introduced by the surface defects of nanoparticles and an enhancement of the Eu<sup>3+</sup> emission in SiO<sub>2</sub> xerogel co-doped with CdS :Eu<sup>3+</sup>. A second method for the formation of CdS nanoparticles was used. CdS microstructures were created locally by pulsed laser irradiation of sol-gel matrices containing the CdS precursors.

**Keywords:** sol-gel process, porous silica, semiconducting nanoparticles, metal ions, densification, irradiation, microstructuration, Raman spectroscopy, photoluminescence

---

**Discipline :** Optique et Lasers – Physico-Chimie – Atmosphère

**Laboratoire :** Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman, LASIR, CNRS UMR 8516, USTL, Bât. C-5, 59655 Villeneuve d'Ascq