



# MEMOIRE



présenté à

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

**en vue d'obtenir le diplôme**

**D'HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES**

par

**Bruno CAPOEN**

Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules (PhLAM)

---

## **MATRICES VITREUSES ET NANOPARTICULES SEMI-CONDUCTRICES POUR L'AMPLIFICATION OU L'OPTIQUE NON-LINEAIRE**

---

Soutenance publique le 6 novembre 2006 devant le jury composé de

<b>Pr. A. BOUKENTER</b>	Université de St Etienne	Rapporteur
<b>Pr. P. ETIENNE</b>	Université de Montpellier II	Rapporteur
<b>Dr. J.J. VIDEAU</b>	ICMCB Université de Bordeaux I	Rapporteur
<b>Pr. M. DOUAY</b>	Université de Lille I	
<b>Dr. L. GASCA</b>	Chercheur Alcatel Marcoussis	
<b>Pr. G. WLODARCZAK</b>	Université Lille I	
<b>Pr. M. BOUZAOU</b>	Université Lille I	Directeur de Recherche

<b>MATRICES VITREUSES ET NANOPARTICULES SEMI-CONDUCTRICES POUR L'AMPLIFICATION OU L'OPTIQUE NON-LINEAIRE</b>
--

**Introduction**..... 1

**A - Activités de recherche**

**A1. Synthèse des activités**

I - <i>La silice sol-gel : du matériau modèle au verre fibrable</i> .....	3
I.1. Introduction : notre équipe et l'IRCICA.....	3
I.2. Gélification et densification de la silice : influence d'un dopage.....	4
I.3. Vers une préforme de fibre optique.....	11
I.4. <i>Annexe publications</i> .....	13
II - <i>Nouveaux matériaux pour l'amplification optique</i> .....	23
II.1. Introduction : enjeux pour les futurs amplificateurs.....	23
II.2. Etude de matrices adaptées.....	24
II.2.1 Guides d'ondes aluminosilicates.....	24
II.2.2 Verres d'oxyde de tellure.....	26
II.3. Nanoparticules semi-conductrices et co-dopage.....	28
II.3.1 Caractéristiques optiques des nanoparticules.....	28
II.3.2 Apport des nanoparticules pour les amplificateurs.....	30
II.3.3 Guides d'onde ZrO <sub>2</sub> dopés par des nanoparticules.....	32
II.4. <i>Annexe publications</i> .....	34
III - <i>Nanoparticules semi-conductrices pour l'optique non-linéaire</i> .....	66
III.1. Introduction : des comportements à éclaircir.....	66
III.2. Influence de la méthode de synthèse et de la matrice sur les nanoparticules : exemples de CdS et PbS par voie chimique.....	68
III.3. Mesure des non-linéarités optiques sur films minces.....	68
III.3.1 Dépôts radiofréquence de silice dopée InSb.....	69
III.3.2 Dépôts sol-gel de nanoparticules de CdS.....	70
III.4. <i>Annexe publications</i> .....	70
<b>A2. Conclusions et perspectives</b> .....	90
<b>A3. Contrats de recherche et collaborations</b> .....	92
<b>A4. Encadrement</b> .....	94
<b>A5. Production Scientifique</b> .....	95

**B – Autres activités**

<b>B1. Activités d'enseignement</b> .....	103
<b>B2. Responsabilités collectives</b> .....	106

# Introduction

Ce document a pour objectif de décrire mon activité de recherche depuis septembre 1994, année de mon recrutement en tant que Maître de Conférence au Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne (LSH), devenu en 1998 Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules (PhLAM). Ce manuscrit reprend aussi très succinctement les points marquants de mes implications dans l'enseignement et la diffusion de la connaissance scientifique.

Afin de situer le contexte de mon engagement dans la thématique des « Nouveaux Matériaux pour l'Optique » au LSH puis au PhLAM, il faut préciser que ma formation doctorale est celle d'un physicien des matériaux. Ma thèse de doctorat fut en effet soutenue à Lille en 1993 sur le thème des « Phénomènes de transport électrique dans des semi-conducteurs dopés au voisinage de la transition métal-isolant » (transition de Mott ou d'Anderson). Dans ce travail fondamental, je me suis intéressé à l'action conjuguée des interférences quantiques et des interactions électron-électron sur les régimes de conduction basse température et sur la magnétorésistance négative dans des composés III-V tels que InP ou GaAs. Nous avons notamment pu mettre en évidence deux comportements universels dans ces matériaux dopés et compensés : celui de la transition progressive entre deux régimes de saut à distance variable du côté isolant ; celui de l'existence de boucles fermées de courants sur les chemins de diffusion ou de percolation et l'influence des interactions coulombiennes de part et d'autre de la transition métal-isolant.

J'ai ensuite effectué mon service national à l'Institut d'Electronique et de Micro-électronique du Nord (IEMN) en 1993-94, année pendant laquelle j'ai participé à la simulation du fonctionnement des diodes à avalanche et à temps de transit (diodes IMPATT) pour la génération de signal à 94 GHz. Il s'agissait alors essentiellement d'améliorer un programme de modélisation unidimensionnel aux différences finies et d'y intégrer l'équation de la chaleur afin de rendre compte des échanges thermiques entre le composant, son substrat et l'atmosphère.

Après cette année passée sous les drapeaux comme scientifique du contingent, j'ai bénéficié d'un demi-poste ATER puis de mon poste de maître de conférence dans l'équipe du LSH où j'avais passé mon doctorat. Entre 1994 et 1997, j'ai ainsi pu approfondir les conclusions de mon travail de thèse et participé à l'encadrement d'un doctorant en étendant les mesures à d'autres échantillons. L'ensemble des études menées pendant cette période et pendant ma thèse a donné lieu à 6 publications et 2 communications orales.

Entre 1996 et 1998, l'expérience acquise pendant mon cursus sur la physique des semi-conducteurs et la nécessité de renforcer la thématique émergente des « Matériaux pour l'Optique » m'ont amené à intégrer progressivement cette équipe du LSH en y ajoutant un nouveau terrain d'investigation : celui des verres dopés par les nanoparticules semi-conductrices. Une littérature foisonnante existait déjà depuis les années 80 à propos des nanocristaux ou autres *quantum dots*, et leurs propriétés optiques (effet de confinement quantique, forte luminescence, optique non-linéaire...) commençaient à être connues. Cependant, encore aujourd'hui, beaucoup d'interrogations subsistent en ce qui concerne l'influence de la taille, de la morphologie et de l'environnement des particules sur leurs réponses optiques non-linéaire. D'autre part, peu de travaux s'intéressent aux problématiques liées à leur incorporation dans des structures guidantes planaires ou fibrées. Il n'en reste pas moins que ces nano-objets présentent de nombreux intérêts potentiels dans le domaine des

télécommunications : effets d'indice ou d'absorption, transferts radiatifs, auto-organisation, effets non-linéaires sont autant de phénomènes pouvant être exploités dans des composants optiques pour l'amplification ou le traitement de l'information. Lors de la création du PhLAM en 1998, il était donc naturel que cette thématique rejoigne le groupe « Photonique » du nouveau laboratoire, tout en maintenant une étroite collaboration avec le LASIR et l'IEMN.

Par ailleurs, il était évident que ce travail sur les nanoparticules devait s'inscrire dans une réflexion plus générale sur les matériaux vitreux, matrices-hôtes de prédilection lorsqu'il s'agit de réaliser des guides optiques. Au moment où j'arrivais dans l'équipe, celle-ci commençait à maîtriser la technique sol-gel pour réaliser des guides d'onde alumino-silicates et germano-silicates ou des xérogels massifs de silice. On avait également amorcé l'étude de verres d'oxyde de tellure, produits par fusion, pour leur propension à élargir la bande d'émission de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  autour de 1550 nm. Mon activité s'est donc initialement située dans la continuité des préoccupations de l'équipe, ce qui m'a bien entendu permis d'acquérir une nouvelle culture sur les matériaux télécoms et d'en arriver au dopage des matrices par des nanoparticules de semi-conducteur, thème aujourd'hui prioritaire de cette équipe.

L'ensemble de mes activités de recherche est divisé en 3 chapitres relatifs à des applications différentes des matériaux produits ou des études réalisées, même si en fin de compte, de très fortes interactions existent ou existeront entre ces différents aspects.

Le premier volet concerne les études sur la gélification et la densification de la silice massive produite par voie sol-gel. Nous nous sommes intéressés dans un premier temps à l'effet du dopage par divers cations sur les cinétiques des réactions chimiques engagées dans les processus de la transition sol-gel, puis gel-verre. Puis, avec l'avènement de l'IRCICA et de sa centrale de technologie, nos ambitions se sont portées davantage sur l'obtention de barreaux de silice fibrables. Nous verrons comment un tel barreau sol-gel a pu être obtenu et nous décrirons les études connexes relatives au contrôle de la porosité, au dopage par imprégnation et à la contenance des matrices en groupements hydroxyles.

Le deuxième volet de ce document porte sur le développement de différents verres, dopés ou non, massifs ou en couches minces, dédiés à la réalisation d'amplificateurs optiques fonctionnant dans la 3<sup>e</sup> fenêtre des télécommunications à 1,5  $\mu\text{m}$ . Les efforts entrepris visent à augmenter la section efficace d'émission d'ions  $\text{Er}^{3+}$  ou à élargir la bande de gain de ces amplificateurs, en vue de leur utilisation en technologie WDM (« Wavelength Division Multiplexing »). Enfin, le codopage des matrices par des nanoparticules semi-conductrices a surtout pour objectif d'optimiser la section efficace d'absorption dans une zone spectrale large.

La troisième et dernière partie de ce bilan de recherche a pour objet le dopage, en utilisant différentes voies de synthèse, des verres d'oxydes par des nanocristaux semi-conducteurs et l'étude de leurs non-linéarités optiques. Une attention particulière a été portée sur les niveaux électroniques de surface qui, dans les objets nanométriques, deviennent prépondérants, se comportent comme des pièges pour les porteurs de charge et peuvent ainsi inhiber les performances non-linéaires du matériau. Outre les outils spectroscopiques conventionnels (absorption, émission, Raman) dont nous nous sommes équipés progressivement au laboratoire et qui nous ont permis de caractériser les nanoparticules produites par différentes méthodes et en différents milieux, il a fallu mettre en œuvre un banc de mesures des non-linéarités optiques. Ce banc, qui utilise la méthode « Z-scan », a donné quelques résultats en régime d'impulsions nanoseconde sur des films minces dopés, mais nous en attendons davantage avec la mise en place prochaine d'une chaîne femtoseconde. Nous verrons qu'en ce vaste domaine de l'optique non-linéaire, beaucoup reste à faire afin d'aboutir au composant de commande tout optique.

## **PARTIE A : ACTIVITES DE RECHERCHES**

### **SOUS-PARTIE A1 : SYNTHESE DES ACTIVITES**

## **I – LA SILICE SOL-GEL : DU MATERIAU MODELE AU VERRE FIBRABLE**

### **I.1. Introduction : notre équipe et l'IRCICA**

Depuis quelques dizaines d'années, le procédé sol-gel fait l'objet d'un intérêt croissant dans différents domaines scientifiques et industriels (revêtements, catalyse, encapsulation, électronique, optique...). Jusqu'aux années 80, les études de matériaux sol-gel pour l'optique concernaient essentiellement les couches minces à vocation de miroirs de Bragg<sup>1</sup>, de traitements antireflets ou de guides optiques<sup>2</sup>. La silice massive, quant à elle, est historiquement le premier oxyde inorganique à avoir été obtenu par voie sol-gel mais son utilisation en optique a été surtout limitée par la difficulté d'obtenir un verre monolithique dense, exempt de craquelures, de micro-cristallites et de groupements hydroxyles<sup>3</sup>. De fait, l'utilisation de ces matériaux massifs, à l'état de gels poreux, se cantonne généralement à celle de leur surface spécifique importante pour l'adsorption de gaz ou la catalyse.

Les objectifs de notre étude étaient, dans un premier temps, de mieux comprendre les processus de gélification et de densification de la silice à l'échelle moléculaire, ainsi que les interactions avec un ion dopant. Notre démarche était alors de considérer la silice sol-gel comme un matériau modèle pour étudier des phénomènes optiques ou structuraux éventuellement transposables à d'autres types de synthèse, tels que la fusion ou les procédés de dépôt en phase vapeur (CVD). Un autre aspect de notre travail concerne l'influence du dopage par des cations sur les cinétiques de gélification et de densification d'un gel. Cette étude se poursuit aujourd'hui, en étroite collaboration avec nos collègues du LASIR, afin de mieux cerner les mécanismes fondamentaux qui régissent ces transitions.

A partir de 2002, deux éléments nouveaux nous ont permis d'envisager le sol-gel dans la production de fibres optiques :

- L'implication croissante de notre groupe dans l'Institut de Recherche sur les Composants logiciels et matériels pour l'Information et la Communication Avancée (IRCICA), ainsi que la construction à Lille d'une centrale technologique pour la fabrication des préformes et le tirage des fibres optiques. Cette centrale, spécialement dédiée à la conception, à la production et à l'étude de nouvelles fibres micro-structurées, permet la réalisation de guides d'onde à base de silice pure. Dès lors, un barreau de silice sol-gel, même non-dopé mais placé au cœur d'une structure adéquate, puis étiré sous forme de fibre, peut guider la lumière à condition que ses propriétés optiques et thermomécaniques soient identiques à celles de la silice commerciale.
- Notre engagement dans le projet NANOSCOP (NANOparticules de Semi-Conducteur pour dispositif d'amplification à fibre Optique) du Réseau de recherche en Micro et Nanotechnologies (RMNT). Le but de ce projet est d'évaluer l'apport de l'insertion de nanocristaux dans une fibre optique pour l'amplification à 1,5  $\mu\text{m}$ . Notre rôle consiste à montrer la faisabilité d'un tel dopage dans un barreau de silice sol-gel. Ce barreau doit ensuite être densifié pour servir de cœur dans un assemblage de capillaires en vue de la réalisation d'une fibre micro structurée.

Nous avons donc entrepris d'optimiser tous les paramètres de la synthèse de xérogels pour répondre au cahier des charges en termes de porosité, de contenance en hydroxyles, de dimensions et de forme des échantillons. Il est évident que seule une meilleure connaissance

<sup>1</sup> P.J. Martin et al, Appl. Opt. **22** (1983) 17.

<sup>2</sup> C. Urlacher et al, J. Sol-Gel Sci. Technol. **8** (1997) 999.

<sup>3</sup> J.D. Wright and N.A.J.M Sommedijk, *Sol-Gel Materials Chemistry and Applications*, CRC Press (2001)

de la structure et de la texture des matériaux obtenus, à toutes les étapes de la synthèse, peut aboutir à relever un tel défi de manière fiable et reproductible. Les principaux outils mis en oeuvre pour caractériser nos échantillons sont les spectroscopies Raman et de luminescence, l'adsorption-désorption d'azote (BET), puis, par le biais de notre collaboration avec le Laboratoire de Structures et Propriétés de l'Etat Solide (LSPES), la microscopie électronique, la dilatométrie et la FTIR. Le traitement des matériaux, que ce soit la déshydratation ou le fibrage, et la caractérisation des fibres se font au sein de la centrale IRCICA avec nos collègues du groupe photonique. Ce sujet de recherche a donc été un vecteur particulièrement important pour notre insertion dans ce groupe et pour la mutualisation des moyens au sein de la centrale technologique.

## I.2. Gélification et densification de la silice : influence d'un dopage

Les travaux sur la densification de gels de silice avaient commencé dans l'équipe avant mon arrivée et avaient révélé la spectrométrie Raman comme une méthode pertinente pour le suivi, à l'échelle moléculaire, des transformations au sein du matériau lorsqu'on le traite thermiquement. En particulier, une continuation de la polycondensation des silanols et une destruction progressive des anneaux à quatre tétraèdres  $\text{SiO}_4$  (défauts  $D_1$ ), puis des anneaux à 3 tétraèdres (défauts  $D_2$ ) ont été mises en évidence lors de la densification, de sorte que la structure finale du gel dense s'apparente aux verres commerciaux (suprasil) avec moins de « défauts » et une distribution des domaines cohésifs plus larges. L'effet retardateur d'un dopage par l'ion  $\text{Mn}^{2+}$  avait également été décelé<sup>4</sup>. A partir de cette constatation, nous nous sommes intéressés davantage à l'influence de différents cations sur la matrice, contrairement à la démarche courante qui consistait à étudier l'effet de la matrice hôte sur les propriétés optiques des ions dopants.

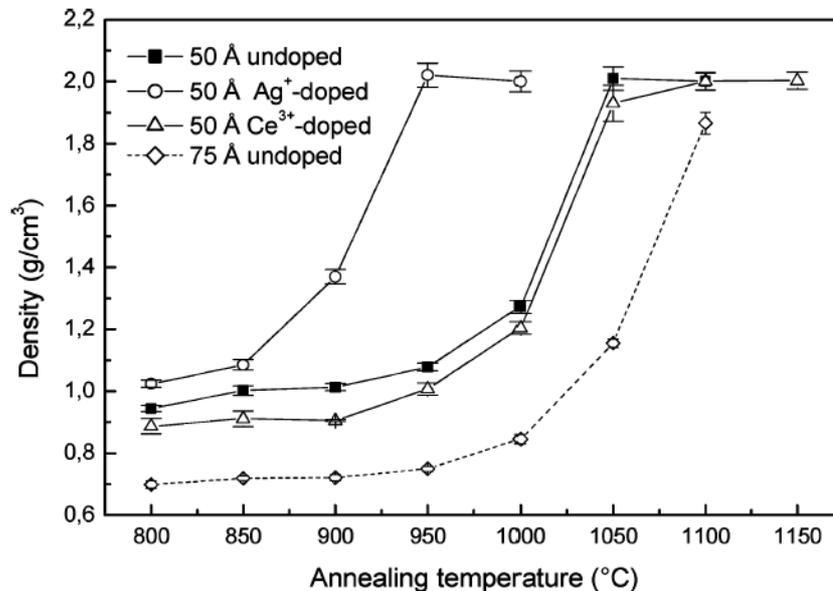


Figure I.1 : Densité d'échantillons 50 Å dopés ou non et d'un échantillon 75 Å non dopé en fonction de la température de traitement après un traitement d'1 heure.

Une analyse plus approfondie des effets du dopage sur la densification a été menée sur des xérogels commerciaux (Gelsil<sup>®</sup> de la société Geltech) de porosité très bien calibrée<sup>5</sup>. Les

<sup>4</sup> J.M. Nédélec, M. Bouazaoui and S. Turrell, J. Non-Cryst. Solids **243** (1999) 209.

<sup>5</sup> C. Kinowski, J. Sol-Gel Science **32** (2004) 345-348.

principaux changements ont lieu dans ces gels lorsqu'on les traite entre 950 et 1050°C. Nous avons donc entrepris de suivre, par spectroscopie Raman et par densimétrie, l'effet des ions  $\text{Ag}^+$  et  $\text{Ce}^{3+}$  sur la structure de gels dont les pores avaient initialement un diamètre de 50 Å ou de 75 Å lorsque ces gels étaient traités à différentes températures.

Sur la figure I.1, on remarque naturellement que les gels de plus grande porosité nécessitent une température supérieure pour atteindre la densité maximale. Par contre, il est moins intuitif de comprendre le décalage entre les températures de densification lorsque la silice est imprégnée par une solution dopante, d'autant que le sens de ce décalage semble dépendre du type d'ion utilisé.

Les spectres Raman, obtenus sur un gel non-dopé et sur des gels imprégnés d'une solution de nitrate (d'argent ou de cérium), ont été normalisés puis déconvolués dans le but d'analyser l'évolution des rapports des aires sous les bandes caractéristiques de la silice, définies selon les attributions suivantes<sup>6</sup> :

$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1})$	Désignation	Description
430	Si-O-Si	Déformation des Si-O-Si
490	D <sub>1</sub>	Cycles plans à 4 tétraèdres
606	D <sub>2</sub>	Cycles plans à 3 tétraèdres
980	Si-OH	Elongation des silanols

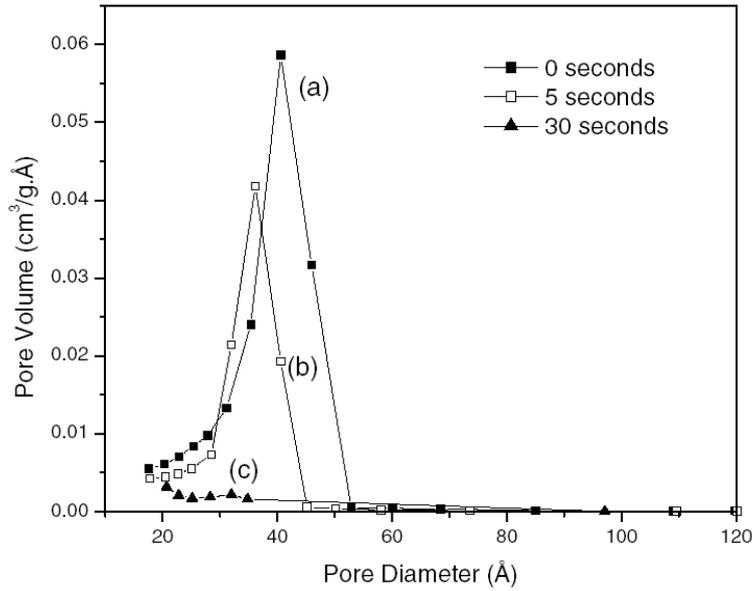
*Tableau I.1 : Attribution de quelques bandes caractéristiques de la silice*

Les aires normalisées, c'est-à-dire divisées par l'aire totale sous le spectre, sont représentatives du nombre des espèces sondées dans l'échantillon. Une comparaison de ces aires représentées en fonction de la température de recuit dans les différents échantillons montre que le retard à la densification observé dans les gels dopés  $\text{Ce}^{3+}$  est essentiellement dû à une stabilisation des silanols et donc de la porosité, alors que par ailleurs, les processus de destruction des cycles de tétraèdres et la formation du réseau « silice » se poursuit normalement. Par contre, lorsque l'échantillon est dopé  $\text{Ag}^+$ , non seulement ce dopage entraîne une diminution de la concentration en Si-OH dès 800°C, mais les cycles D<sub>1</sub> et D<sub>2</sub> sont détruits plus tôt également et les liaisons Si-O-Si se forment plus rapidement.

Si l'on s'intéresse à la cinétique de densification des mêmes gels traités à 1050°C, l'effet accélérateur de l'ion  $\text{Ag}^+$  est encore plus flagrant<sup>7</sup>, comme le montre la figure I.2 pour la porosité initiale de 50 Å. Une porosité nulle et une stabilisation des aires sous les bandes Raman sont en effet obtenues en 30 secondes, alors que le même état physique nécessite 40 minutes pour un échantillon non-dopé et 1 heure environ pour un gel dopé  $\text{Ce}^{3+}$ . Les conclusions tirées de l'évolution des bandes Raman en fonction du temps de traitement sont les mêmes que précédemment : l'ion argent, par une déstabilisation des cycles à 4 et à 3 tétraèdres, accélère les processus de polycondensation des silanols alors que l'ion cérium stabilise les cycles D<sub>1</sub> et D<sub>2</sub>, c'est-à-dire inhibe leur augmentation comme leur diminution.

<sup>6</sup> A. E. Geissberger and F. L. Galeener, Phys. Rev. B **28** (1983) 3266

<sup>7</sup> C. Kinowski et al, J. Non-Cryst. Solids **345-346** (2004) 570-574



*Figure I.2 : Distributions des tailles de pores d'un échantillon de porosité initiale 50 Å dopé Ag<sup>+</sup> pour différents temps de traitement à 1050°C*

Nous avons ensuite voulu appliquer la même démarche expérimentale sur des gels « maison » préparés en catalyse basique à partir de TétraméthoxySilane (TMOS) et dopés dans le sol par 500 ppm de différents cations. Cela nous a permis de suivre et de comparer, dans les différents échantillons, les cinétiques de la transition gel-verre mais aussi celles de la transition sol-gel. Concernant la cinétique de densification, les résultats sont très similaires à ceux déduits de l'étude sur les xérogels commerciaux et nous avons pu montrer que les ions Cu<sup>2+</sup> et K<sup>+</sup> ont le même comportement accélérateur que l'ion Ag<sup>+</sup>. Par ailleurs, nous avons pu établir une corrélation entre la force électrostatique produite par le cation dopant M<sup>n+</sup> sur les ions O<sup>-</sup> et le comportement du gel dopé<sup>8</sup>. En effet, dans les réactions de polycondensation tardive qui participent à la densification d'un gel, les interactions coulombiennes ont une importance considérable car la structure locale de la silice est ionique. Lorsque les oxygènes non-pontants (silanols) se lient entre eux pour libérer une molécule d'eau et former un pont siloxane, ces oxygènes sont d'abord attirés par l'ion Si<sup>4+</sup>. Il est donc logique de penser que c'est la différence de force coulombienne moyenne entre M<sup>n+</sup> et Si<sup>4+</sup> qui agit sur O<sup>-</sup> et entrave ou favorise la condensation.

M <sup>n+</sup>	K <sup>+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Si <sup>4+</sup>	Ce <sup>3+</sup>
q/a (Å <sup>-1</sup> )	0.67	1.14	3.1	12.67	2.6
Δ(q/r <sup>2</sup> ) (Å <sup>-2</sup> )	1.261	1.1866	1.132	0	0.913
Temps (min)	1	3	15	60	180

*Tableau I.2 : Potentiels ioniques, différences de champ électrostatique et temps de densification pour différents cations dopants.*

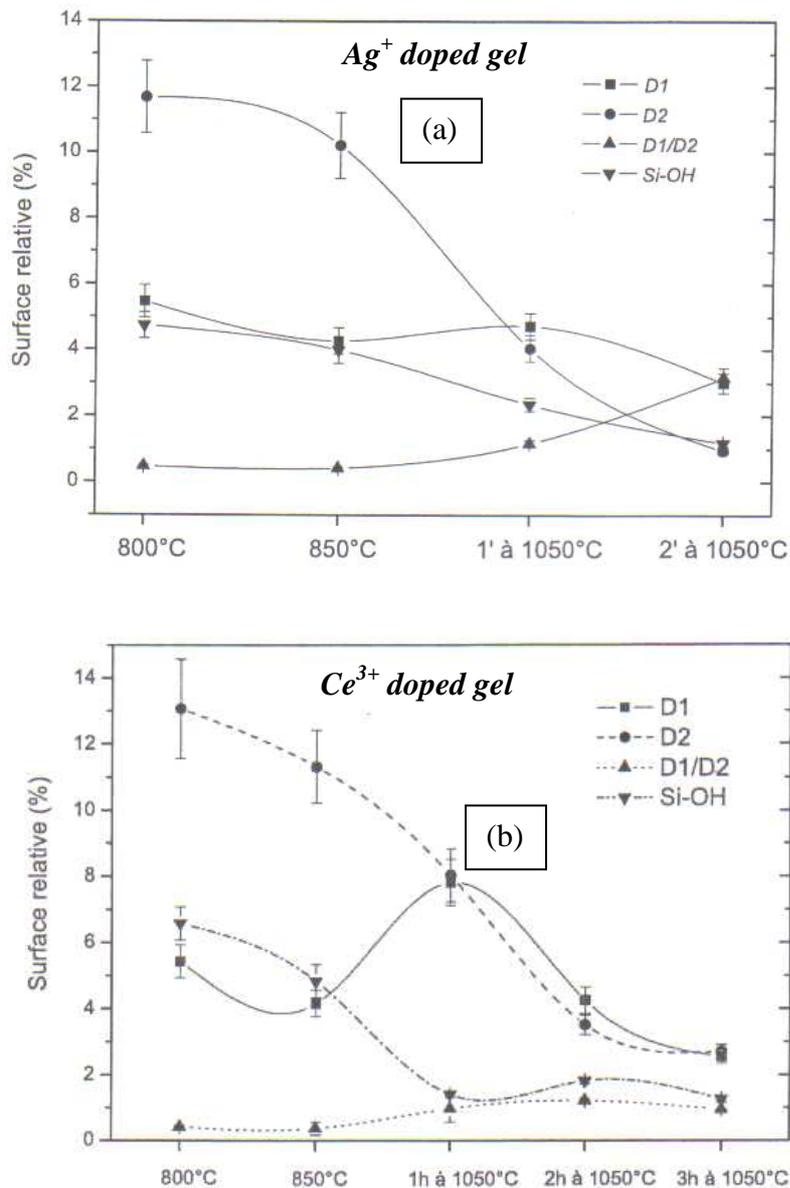
D'après le tableau I.2, on voit apparaître un critère sur la force électrostatique, pour que l'ion soit du type « accélérateur » :

$$\Delta\left(\frac{q}{r^2}\right) = \frac{q(Si^{4+})}{r_{SiO}^2} - \frac{q(M^+)}{r_{MO}^2} > 1 \text{ Å}^{-2} \quad (\text{Eq. I.1})$$

<sup>8</sup> E. Berrier et al, Glass Technology **46** (2005) 89-93

Le paramètre  $\Delta(q/r^2)$  donne également une prédiction sur l'amplitude du phénomène retardateur ou accélérateur.

Ci-dessous, sous donnons un exemple de l'analyse que l'on peut faire des spectres Raman obtenus après différents traitements thermiques des gels dopés par  $\text{Ag}^+$  et  $\text{Ce}^{3+}$ . Sur la figure I.3 se trouve représentée l'évolution des aires relatives sous les différentes bandes Raman caractéristiques de la silice, après réduction des spectres par le facteur de Bose-Einstein  $n(\omega) + 1$ , puis déconvolution en gaussiennes.



**Figure I.3 :** Evolution des aires sous les bandes Raman après différents traitements thermiques pour 2 gels sol-dopés par 500 ppm de  $\text{Ag}^+$  (a) et de  $\text{Ce}^{3+}$  (b), préalablement stabilisés à 800°C

Il apparaît que l'évolution dans les 2 types de gel est assez similaire, hormis les temps caractéristiques et quelques différences concernant les groupements silanols. Dans tous, les cas, on observe une diminution continue du nombre des cycles à 3 tétraèdres (bande D<sub>2</sub>) et des

groupements Si-OH jusqu'à la température de traitement de 1050°C. Par le passé et dans d'autres échantillons sol-gel, nous avons toujours observé<sup>4</sup> une croissance initiale du nombre des défauts D<sub>2</sub>, montrant une construction progressive de ces cycles à 3 tétraèdres, avant cette chute en fonction du traitement de densification. Nous pouvons attribuer cette différence de comportement entre 2 échantillons dans la gamme de température 800-850°C à leur histoire thermique. En particulier, les gels analysés dans la présente étude ont tous subi un traitement thermique sous vide assez long à 180°C. On remarque aussi sur la figure I.3 que cette décroissance des petits cycles se poursuit, dans l'échantillon dopé Ag<sup>+</sup>, au delà du temps nécessaire à sa densification, alors que les aires normalisées de D<sub>2</sub> et SiOH semblent se stabiliser après 1050°C dans le gel dopé Ce<sup>3+</sup> (de même que dans un échantillon non-dopé). On remarque également qu'entre 850 et 1050°C, la destruction des petits motifs (D<sub>2</sub>) se fait partiellement au profit des anneaux à 4 tétraèdres de silice (bande D<sub>1</sub>), et ce dans tous les échantillons avec un effet plus marqué pour les dopages « ralentisseurs » de type Ce<sup>3+</sup>. Ainsi, les processus de condensation participent à la formation du réseau principal tout en favorisant les motifs structuraux de grandes tailles. Notons encore que l'augmentation de la taille moyenne des cycles (le rapport D<sub>1</sub>/D<sub>2</sub> croît globalement) conduit naturellement à une augmentation de l'angle d'équilibre  $\theta = \langle \text{SiOSi} \rangle$ . Cela se traduit d'ailleurs par un élargissement vers les basses fréquences de la bande de vibration autour de 430 cm<sup>-1</sup>, témoignant aussi d'une augmentation du désordre dans l'état vitreux.

Un dernier volet de ces études sur l'influence du dopage par des cations concerne la transition sol-gel. Ce travail, en cours de publication, a consisté en l'exploitation résolue en temps de la spectroscopie Raman « multi-canal » pour suivre in situ les réactions d'hydrolyse et de condensation dans différents sols de TMOS, en catalyse basique, auxquels on a ajouté 500 ppm d'un cation dopant. L'analyse quantitative des bandes Raman associées à chaque espèce en solution a été permise grâce à l'ajout d'acétonitrile comme référence inerte pour la normalisation des spectres Raman.

De même que pour la densification, nous avons pu distinguer deux types de cations dopants dont peut dépendre très fortement le temps de gélification (tableau I.3).

M <sup>n+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Nd <sup>3+</sup>	Al <sup>3+</sup>
N	6	4	4	4	4	6	4
Z/r	2	1	0.73	2	3.5	3.05	7.69
(Z/r)/n	0.33	0.25	0.18	0.5	0.875	0.51	1.29
T <sub>gel</sub> /T <sub>ref</sub>	0.75	0.89	0.89	3	4	4	>100
pH	7.5 → 6.8	7.3 → 6.5	7.4 → 6.8	5.2 → 4.8	5.4 → 4.8	-	2.4 → 3.8

*Tableau I.3 : Temps de gélification, évolution de l'acidité, nombre de coordination et paramètres électrostatiques dans différents sols dopés par 500 ppm de cations.*

Ces cinétiques différentes pour la transition sol-gel sont à mettre en relation avec le caractère acide ou basique des solutions. Cela a été vérifié par la mesure du pH (tableau I.3) et en corrélant l'évolution temporelle des espèces n-fois hydrolysées Q<sub>0</sub><sup>n</sup>, suivies en Raman. Par exemple, on constate sur la figure I.4, dans le cas d'un dopage par l'ion K<sup>+</sup>, une décroissance très progressive du nombre des molécules de TMOS (Q<sub>0</sub><sup>0</sup>), une apparition très rapide suivie d'une quasi-stagnation de l'espèce hydrolysée 1 fois (Q<sub>0</sub><sup>1</sup>) et d'une absence totale des espèces les plus hydrolysées. Ce comportement où les phénomènes de condensation prennent le pas sur des réactions d'hydrolyse hautement réversibles, est caractéristique d'un sol simplement catalysé par une base sans dopage. Ce caractère que nous qualifions de « basique » a été retrouvé dans tous les sols de type accélérateurs, à savoir ceux dopés par les ions K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> et

Na<sup>+</sup>. Par ailleurs, on retrouve cette basicité dans les mesures de pH, avec des valeurs (avoisinant 7) proches de celle d'un sol basique non dopé.

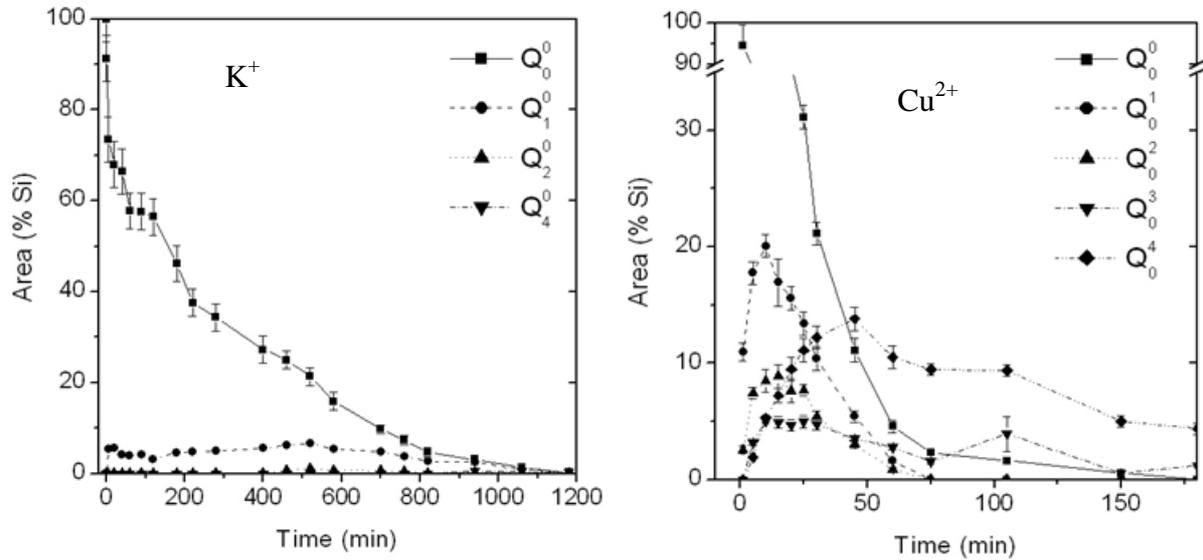


Figure I.4 : Evolution des aires sous les bandes Raman des espèces  $Q_n^0$  dans les sols TMOS dopés par 500 ppm de  $K^+$  et de  $Cu^{2+}$  (catalyse basique).

La deuxième partie de la figure I.4 montre l'évolution des espèces  $n$  fois hydrolysées dans un sol dopé par  $Cu^{2+}$ . Malgré la présence d'ammoniaque comme catalyseur, les spectres Raman révèlent un comportement de type « acide », avec néanmoins des constantes de temps sensiblement différentes d'un sol préparé en catalyse acide : le TMOS est assez vite consommé et tous les degrés d'hydrolyse sont présents pendant des temps assez longs. Dans le cas de  $Cu^{2+}$ , mais aussi des ions  $Pb^{2+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$  et de manière encore plus accentuée pour  $Al^{3+}$ , la gélification est limitée par la réversibilité des réactions de condensation, ce qui conduit à un retard de la transition sol-gel. Le caractère « acide » de ces solutions a été également repéré par la mesure du pH (tableau I.3). On remarque donc une très forte corrélation entre le pH et la cinétique de l'hydrolyse, assortie d'un impact plus qualitatif sur la cinétique de gélification. En effet, les solutions de pH les plus faibles sont celles qui gélifient le plus lentement, mais il est difficile de pronostiquer un classement à partir de la seule mesure du pH, surtout dans la gamme des pH proches de 7.

De même que pour expliquer les phénomènes de densification des gels, nous avons cherché à rendre compte de la cinétique de gélification par des considérations d'ordre électrostatique. Après avoir essayé différents modèles, il est apparu que la prise en compte des forces électrostatiques ou du potentiel ionique permettait de classer les ions retardateurs ou accélérateurs en deux groupes, avec cependant une exception pour l'ion  $Ca^{2+}$ . Afin de comprendre cette exception, il a fallu s'intéresser au nombre de coordination  $n$  du cation dopant au sein de la matrice dans laquelle il est inséré. En effet, il est aisé de comprendre qu'un ion donné polarise plus facilement ses proches voisins dans une coordination 4 qu'en coordination 6. Or de ce point de vue, l'ion  $Ca^{2+}$  est, parmi les retardateurs étudiés, le seul qui entre en coordination 6 dans le réseau de la silice. Même si le paramètre  $n$  utilisé est tiré de la littérature<sup>9</sup> concernant la silice solide, un bon accord a été trouvé entre la cinétique de gélification et le potentiel ionique réduit  $\xi = Z/nr$  avec une limite vers 0,4. Par contre, en utilisant ce paramètre  $\xi$ , il est toujours difficile d'établir un classement pour les ions

<sup>9</sup> P. Hudon and D.R. Baker, J. Non-Cryst. Solids **303** (2002) 299

accélérateurs. Ceci pourrait bien être dû à notre méconnaissance du nombre de coordination réel de ces ions dans un sol de silice.

De manière générale, même si la description des interactions est encore imparfaite, on peut se faire une idée des temps de gélification, puis de densification de la silice préparée à partir de TMOS pour différents cations dopants à condition que la concentration en soit faible (quelques centaines de ppm). Les effets de concentration sur la transition sol-gel ont été étudiés<sup>10</sup> dans le cas des ions  $\text{Cd}^{2+}$  et  $\text{Pb}^{2+}$  (Figure I.5).

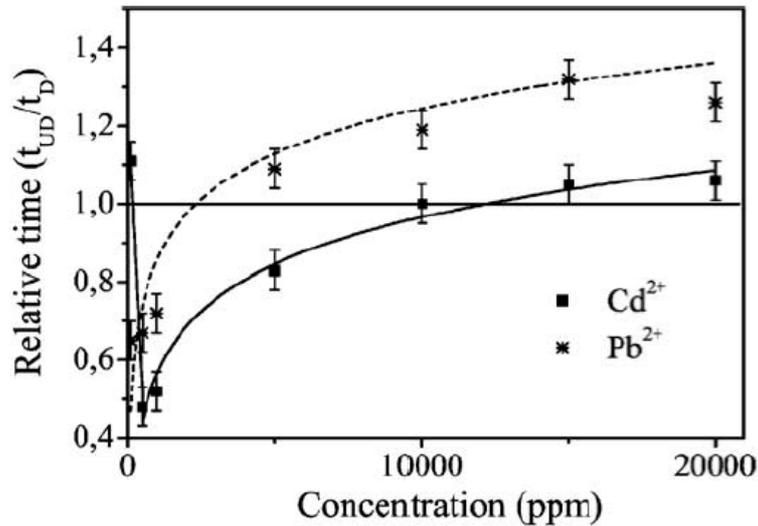


Figure I.5 : Temps de gélification  $T_{REF}/T_{GEL}$  en fonction de la concentration molaire en ions dopants dans un sol de TMOS dopé par  $\text{Cd}^{2+}$  ou  $\text{Pb}^{2+}$

Les ions  $\text{Pb}^{2+}$ , qui agissent comme retardateurs de la gélification à faible concentration, ont un effet accélérateur au-delà de 5000 ppm. Les ions  $\text{Cd}^{2+}$  produisent un effet encore plus étrange puisqu'ils sont accélérateurs à 100 ppm et au-delà de 1% alors que très nettement retardateurs entre ces deux concentrations. Pourtant, on ne peut corrélérer ces comportements à la cinétique des mécanismes d'hydrolyse.

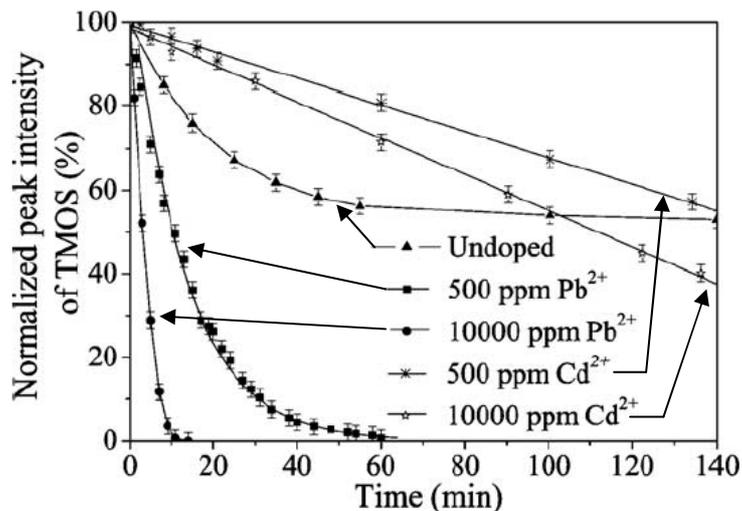


Figure I.6 : Evolution temporelle de la quantité de TMOS non hydrolysé, évaluée à partir de la bande Raman à  $645 \text{ cm}^{-1}$  dans des sols dopés ou non, à différentes concentrations en  $\text{Pb}^{2+}$  ou  $\text{Cd}^{2+}$

<sup>10</sup> O. Robbe et al, Thin Solid Films 515 (2006) 73

En effet, le suivi de l'aire réduite de la bande Raman à  $645\text{ cm}^{-1}$  liée au TMOS en fonction du temps (figure I.6), ainsi que l'apparition d'espèces hydrolysées n fois, nous indique le caractère « acide » des réactions sol-gel dans le cas d'un dopage par  $\text{Pb}^{2+}$ . Par contre, la diminution très progressive du TMOS dans le sol dopé par  $\text{Cd}^{2+}$  est caractéristique de réactions en condition « basique ». Ces deux comportements opposés dépendent de la concentration en dopant mais restent globalement soit acide, soit basique

Du point de vue de la densification des gels de silice, nous avons pu montrer<sup>10</sup> également que la concentration en ions  $\text{Cd}^{2+}$  ou  $\text{Pb}^{2+}$  avait une influence non-triviale sur la cinétique des processus. Ceci nous offre néanmoins un degré de liberté supplémentaire pour contrôler la surface spécifique de nos échantillons (variable de 5 à  $800\text{ m}^2/\text{g}$ ) ainsi que la taille des pores entre 32 et  $75\text{ \AA}$ .

### **I.3. Vers une préforme de fibre optique**

En parallèle de ces études fondamentales sur les gels de silice, il nous a fallu développer des méthodes pour obtenir, par voie sol-gel, de la silice fibrable, c'est-à-dire présentant des caractéristiques semblables à celles la silice CVD en terme de contenance en OH, de propriétés optiques et mécaniques, de formes géométriques (barreaux cylindriques de longueur centimétrique). Dans le cadre du projet Nanoscop, nous avons exploré deux voies de synthèse, basées sur deux alkoxydes différents. Le précurseur TMOS a tout d'abord été choisi en raison de notre savoir-faire acquis précédemment. Nous avons ensuite développé une silice à base de TEOS afin de diminuer la toxicité des produits utilisés (procédés industrialisables envisagés).

En optique pour les télécommunications, une des principales critiques formulées à l'encontre de la méthode sol-gel est la forte concentration en groupement hydroxyles dans les matériaux élaborés. Ceci est inhérent aux processus chimiques utilisés, où l'eau joue un rôle majeur. La présence de groupements OH est reconnue depuis longtemps pour limiter les performances des fibres de ligne ou des amplificateurs à erbium, à cause de l'absorption vers  $1,5\text{ }\mu\text{m}$  de ces entités. En outre, lors de la densification des gels en un traitement thermique trop brutal ou trop long, la condensation des silanols peut conduire à un phénomène de moussage (« foaming ») qui produit de la silice expansée. Ayant étudié en détail ce phénomène de moussage dans les gels TMOS, nous l'avons expliqué comme le résultat d'une compétition entre la cinétique de condensation et l'aptitude du matériau poreux à évacuer l'eau. Cela a mis en évidence la nécessité de prendre en compte non seulement la contenance en OH, la porosité initiale du gel, mais aussi la cinétique de chauffe, dans l'optimisation des procédés de densification. Nous avons montré également que le « foaming » se constituait de macro-pores séparés par des parois de silice parfaitement denses et globalement amorphes, même si des phases cristallisées de la silice (tridymite,  $\alpha$ -cristobalite) ont été localement observées par microscopie électronique. Ces résultats sont présentés en annexe dans l'article [Berrier2005].

Même lorsqu'on a évité le phénomène de moussage, la silice sol-gel présente un taux d'OH qui empêche a priori toute utilisation en tant que préforme de fibre. Afin de réduire au maximum la quantité d'OH dans le verre final, il a fallu adapter les traitements thermiques de densification. Bien avant l'étape de densification, une première déshydroxylation partielle est assurée par un traitement thermique long sous vide primaire. Loin d'être suffisante, cette assistance au départ des produits de condensation permet de diviser la quantité d'OH par un facteur 2. Les gels sont ensuite stabilisés par une montée progressive jusqu'à  $850^\circ\text{C}$  sous air.

Il a ensuite fallu optimiser un traitement sous atmosphère chlorée, ce qui a pu être mené à bien dans le four de rétreint de la centrale IRCICA. Ce traitement, inspiré de brevets existants<sup>11</sup>, consiste en une montée progressive à 700°C sous oxygène, suivie d'une montée et d'un palier de 2 heures à 900°C sous une atmosphère contenant 30% de Cl<sub>2</sub> et 70% d'O<sub>2</sub>. Lors de cette étape, les atomes de chlore se substituent aux groupements OH pour transformer les silanols en SiCl. L'échantillon est ensuite retraité sous oxygène afin d'éliminer le chlore (2SiCl + O<sub>2</sub> → 2SiO + Cl<sub>2</sub>) et de terminer la condensation de la silice. Cette étape est importante car le chlore résiduel peut donner lieu à un foaming de type II. Enfin, la fermeture des pores peut être effectuée par un traitement à 1300°C sous hélium. Nous avons ainsi obtenu des barreaux vitreux renfermant des quantités d'OH inférieures au seuil de détection du spectromètre infrarouge utilisé (< 5 ppm). Ce traitement est en outre utilisable pour nos deux méthodes de synthèse avec toutefois un succès moins reproductible pour les gels TEOS.

Dans le projet Nanoscop, l'idée initiale était d'introduire les nanoparticules semi-conductrices dans leur matrice le plus tard possible afin de leur éviter, autant que faire se peut, les traitements thermiques préjudiciables à leur intégrité. De ce point de vue, le post-dopage des gels par des solutions de nanoparticules semblait la technique la plus adaptée et notre objectif était donc d'augmenter au maximum la porosité des gels stabilisés pour permettre la pénétration d'objets nanométriques. La taille moyenne maximale des pores obtenus dans un gel TMOS traité à 850°C plafonnant à environ 7 nm, nous avons développé des solutions pour augmenter la porosité des gels TEOS. La voie explorée est celle du « lavage » qui a été adaptée de travaux antérieurs<sup>12</sup> : peu après gélification, l'échantillon est sorti de sa liqueur-mère et immergé dans une solution éthanol-eau. Puis après avoir passé 24 H en étuve à 50°C, il est transféré dans une solution éthanol-TEOS. On le laisse encore dans cette solution pendant 24 H avant de le sécher et de le laisser vieillir normalement en étuve. Après traitement thermique à 850°C, la taille moyenne des pores accessible, mesurée par adsorption-désorption d'azote, est d'environ 14 nm (au lieu de 5 nm sans lavage). La contrepartie est un taux d'échec démultiplié lors du traitement thermique de barreaux longs.

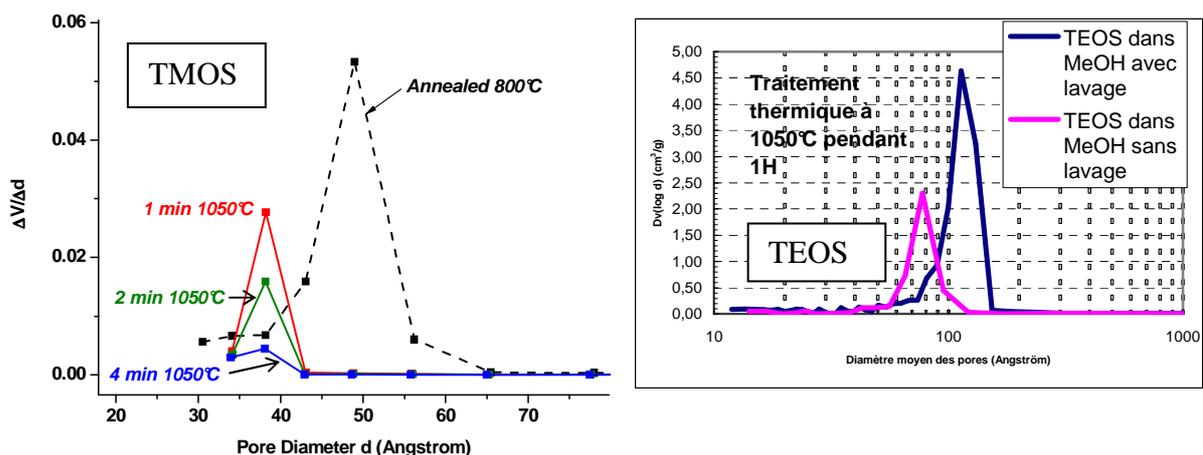


Figure I.7 : Distribution de tailles des pores dans différentes conditions de synthèse et de traitement.

Une fois déshydratés puis densifiés, les barreaux sol-gel possèdent des propriétés optiques semblables à celles de barreaux CVD, sauf en ce qui concerne la diffusion. En effet,

<sup>11</sup> Kirkbir et al, US Patent 5,254,508 (1993)

<sup>12</sup> Einarsrud M.A. et al., J. Sol-Gel Sc. and Technol. **13** (1998) 317

des mesures préliminaires on montré une très forte diffusion dans le visible, liée à la présence probable dans le verre de micro-bulles de chlore. Néanmoins, après avoir inséré un tel barreau sol-gel au cœur d'une structure d'autres barreaux (commerciaux ceux-là), il a été possible à plusieurs reprises d'obtenir une fibre micro-structurée dont les performances ne sont pas ridicules au voisinage de 1,5  $\mu\text{m}$ . Il s'avère cependant que la filière TMOS donne de meilleurs résultats en termes de pertes optiques que la voie TEOS.

Ces premiers résultats, fruits d'un réel travail d'équipe (une équipe élargie au groupe Photonique) ont consolidé notre partenariat avec Alcatel. Un brevet commun est d'ailleurs en cours de préparation à propos du concept de fibre à cœur sol-gel.

#### **I.4. Annexe publications**

- [Berrier2005] *Microstructures and structural properties of sol-gel silica foams*  
E. Berrier, C. Zoller, F. Beclin, S. Turrell, M. Bouazaoui and B. Capoen  
J. Phys. Chem. B. **109(48)** 22799-22807 (2005)



















## **II – NOUVEAUX MATERIAUX POUR L'AMPLIFICATION OPTIQUE**

### **II.1. Introduction : Enjeux pour les futurs amplificateurs**

Depuis l'avènement des amplificateurs à fibre dopés erbium (EDFA) à partir de 1985, de nombreux progrès ont été effectués pour en améliorer les performances en termes de niveau d'amplification et de largeur de bande. Dans le domaine de l'amplification tout optique à 1,5  $\mu\text{m}$  (3<sup>e</sup> fenêtre télécoms), les EDFA ont inondé le marché des systèmes de transmission à longues distances. Leurs performances dépendent de la concentration en ions de terre rare dans la fibre, de la puissance du signal et de la pompe à l'entrée de l'amplificateur, de la longueur d'onde du signal et de la pompe, de la longueur de la fibre... Avec des gains dans une fourchette de 25 à 45 dB, constants sur des plages de longueur d'onde entre 1530 et 1560 nm, des puissances de saturation de 1 à 10 mW, les EDFA répondent en effet à la plupart des critères de choix pour les systèmes de communication actuels. Cependant, trois raisons principales justifient de poursuivre les recherches sur les amplificateurs tout-optique :

- Les mêmes systèmes à fibre sont aujourd'hui utilisés pour desservir les longues distances et les réseaux de distribution locale. De plus, on peut imaginer que dans un avenir relativement proche (quelques décennies) où le traitement de l'information se fera de manière tout optique, des besoins en amplification dans les systèmes intégrés se feront ressentir. Dans le domaine de l'optique intégrée, la miniaturisation fait alors apparaître une limitation des fibres optiques à cause de leur encombrement. Au tournant des années 1990, il est ainsi apparu nécessaire d'orienter une partie des recherches sur les guides d'ondes amplificateurs en géométrie planaire. Parallèlement, la recherche de matrices capables d'accepter des dopages plus importants doit permettre de réduire la longueur de ces guides et de favoriser ainsi leur intégration.
- Avec un répéteur tous les 50 ou 100 km, les amplificateurs actuels doivent être nombreux sur les lignes à très longues distances. De plus, les modules de pompage des EDFA, qui sont des diodes lasers stabilisées en longueurs d'onde et fonctionnant à puissance élevée (300-400 mW), coûtent chers et représentent la majeure partie des risques de pannes. Par ailleurs, le coût du dépannage ou du remplacement de tels amplificateurs sur les réseaux sous-marins est prohibitif. L'augmentation du gain et celle de l'efficacité de pompage sont donc toujours deux enjeux d'actualité. Les solutions peuvent être de plusieurs types : augmentation de la concentration en dopants, augmentation de la section efficace d'absorption des espèces dopantes ( $5 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^2$  pour  $\text{Er}^{3+}$  à 1,5  $\mu\text{m}$ ), élargissement de la bande d'absorption.
- Une autre nécessité est apparue avec l'accroissement exponentiel du débit d'information véhiculé dans les fibres : celui d'envoyer simultanément plusieurs canaux à différentes longueurs d'onde dans une même fibre, principe de la technologie WDM (« Wavelength Division Multiplexing ») qui permet aujourd'hui d'atteindre des capacités de 4 Tb/s. Pour dépasser ces limites, on cherche notamment à élargir la bande de gain des amplificateurs. Cela peut être réalisé soit en changeant l'ion de terre rare (mais dans ce cas, on change de domaine spectral, ce qui n'est pas compatible avec les EDFA), soit en cherchant des matrices qui offrent une grande diversité de sites pour les ions  $\text{Er}^{3+}$ , élargissant ainsi leur émission autour de 1,5  $\mu\text{m}$ . L'augmentation de la bande spectrale peut également passer par la diffusion Raman stimulée. Depuis quelques années, les amplificateurs Raman prennent une part non négligeable dans les systèmes de télécommunications. Leur principe utilise un effet

non linéaire à deux photons dans lequel un photon de pompe est absorbé et un photon de plus faible énergie est émis en même temps qu'un phonon. Si l'énergie du photon émis coïncide avec celle du signal, l'amplification est alors réalisée. Comme les processus Raman ne nécessitent pas de dopage par des ions de terre rare, ces amplificateurs présentent l'avantage d'être accordables et on pourra donc amplifier simultanément plusieurs canaux par un pompage large bande (jusqu'à 100 nm). Cela permet également de gérer la platitude du gain en fonction du nombre de canaux grâce au contrôle des puissances de pompe. Afin de limiter dans ces fibres la saturation du signal qui s'accompagne inévitablement d'une dégradation du rapport signal sur bruit par effet de cascade Raman (les photons « signal » se décalant vers les basses énergies), on cherche à augmenter le coefficient de gain Raman du matériau constituant le cœur de fibre.

La plupart des matériaux étudiés visent à améliorer l'une ou l'autre, voire plusieurs de ces caractéristiques d'amplification. A chaque fois, nous nous sommes attachés à développer une méthode de synthèse (fusion, sol-gel) et nous avons essayé de corrélérer les effets observés à la structure de la matrice utilisée et à son interaction avec les espèces dopantes.

## **II.2. Etude de matrices adaptées**

### *II.2.1. Guides d'onde aluminosilicates*

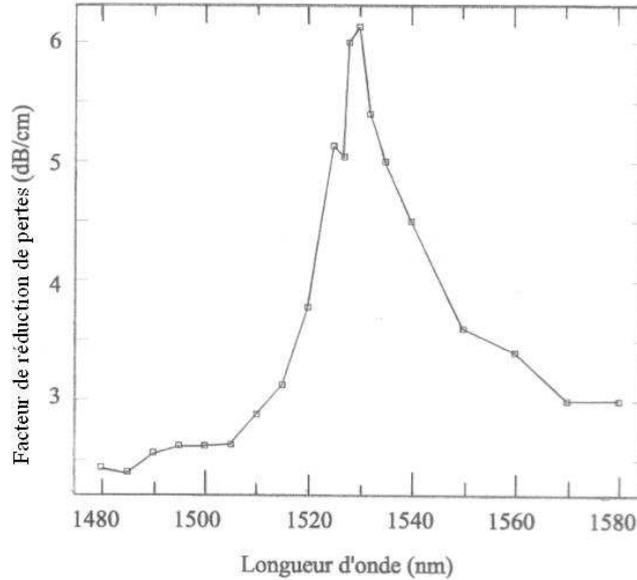
Parmi les techniques d'élaboration de films minces, et donc de guides d'ondes optiques, la méthode sol-gel est probablement la plus simple et la moins onéreuse. En outre, elle permet le contrôle de la composition des matériaux et le dopage facile en solution par des ions de terre rare. Afin de limiter les phénomènes d'agrégation des terres rares dans les matrices (verres lasers, fibres optiques), il est reconnu que l'introduction dans la silice d'éléments tels que l'aluminium ou le phosphore conduit à une meilleure dispersion de ces ions<sup>13</sup>. Ainsi, nous avons choisi de développer une matrice d'oxyde transparent fortement dopé en aluminium, qui permettrait l'insertion d'une grande quantité d'ions erbium. La structure planaire envisagée était d'une part beaucoup plus facile et rapide à réaliser qu'un verre aluminosilicate massif et devait répondre d'autre part aux exigences d'intégration des amplificateurs dans les années 1990.

Les meilleurs résultats ont été obtenus avec des films  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  comportant 50 % d'oxyde d'aluminium ( $\text{Al/Si} = 2$ ) et 0,5 at-% d'erbium trivalent. Le sol, préparé à partir d'alkoxydes de silicium (TEOS) et d'aluminium (Al sec-butoxyde), puis dopé par un nitrate d'erbium, est déposé en salle blanche sur un substrat de  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  par une technique de trempage-retrait. Chaque couche d'une épaisseur de 40 nm est traitée à 650°C sous oxygène et pour obtenir des films plus épais, on peut empiler les couches en opérant un traitement long à 900°C tous les 4 dépôts. Les films aluminosilicates ainsi obtenus sont exempts de craquelures et présentent des pertes optiques de l'ordre de 0,2 dB/cm à 633 nm. Une étude de la matrice par spectroscopie Raman, par microscopie AFM et spectroscopie d'émission de l'erbium, a montré son caractère vitreux pour un recuit final inférieur à 1000°C. Par contre, lorsque les films sont traités entre 1000 et 1200°C, la croissance de particules cristallisées apparaît. Ces résultats sont présentés en annexe dans la publication référencée [Benatsou1998]. Les propriétés spectroscopiques de ces guides dopés  $\text{Er}^{3+}$  ont été analysées de manière plus approfondie dans un autre article [Benatsou1997] également présenté en annexe. Nous avons confirmé le caractère dispersant de l'aluminium puisque la matrice

---

<sup>13</sup> K. Arai et al, J. Appl. Phys. **59** (1986) 3430

accepte jusque 0,5% d'ions  $\text{Er}^{3+}$  sans effet d'agrégation. Par ailleurs, une largeur à mi-hauteur de la transition  ${}^4\text{I}_{13/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$  égale à 47 nm révèle une grande répartition des sites d'accueil pour l'ion erbium. Enfin, la présence de groupement hydroxyles résiduels dans la matrice limite la durée de vie du niveau  ${}^4\text{I}_{13/2}$  à 3,5 ms.



*Figure II.1 : Spectre du gain on/off faible signal pour un guide aluminosilicate dopé par 0,5% d'ions  $\text{Er}^{3+}$  et pompé par un laser de 50 mW à 980 nm.*

L'optimisation de ces guides d'ondes dopés  $\text{Er}^{3+}$  a également été l'occasion d'entamer une collaboration avec le groupe « Opto-électronique » de l'IEMN (UMR CNRS 9929), ce qui a permis d'aboutir à un premier essai d'amplification optique à 1,5  $\mu\text{m}$ . Pour ce faire, des guides en arêtes ont été fabriqués par gravure RIE de nos films minces. En y injectant le faisceau à 980 nm d'un laser de pompe Sa :Ti et le signal à 1530 nm issu d'un laser fibré accordable Tunics, nous avons pu mesurer un facteur de réduction de pertes (gain on/off, cf figure II.1) autour de 6 dB/cm, soit un gain interne ( $g_{\text{on/off}} - \alpha_{\text{abs}} - \alpha_{\text{propag}}$ ) avoisinant 1 dB/cm. Par contre, le gain net est négatif à cause des pertes de couplages qui peuvent être nettement améliorées dans un guide d'épaisseur plus grande. On a pu en outre vérifier la bonne adéquation entre le spectre de gain et le spectre d'émission de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  dans la matrice aluminosilicate.

Par ailleurs, ayant remarqué une cristallisation précoce dans les guides d'onde dopés  $\text{Er}^{3+}$  et traités à 960°C, nous nous sommes intéressés à l'influence du dopage par des ions de terres rares sur la cinétique de densification et de cristallisation des couches minces aluminosilicates. Premièrement, il est apparu que l'ajout de 0,5 à 1 at-% d'ions  $\text{Er}^{3+}$  ou  $\text{Ce}^{3+}$  dans le sol conduit à des dépôts sensiblement moins denses une fois ceux-ci recuits à 900°C. Lors de traitements thermiques ultérieurs entre 920 et 1060°C, ce retard à la densification est comblé par apparition prématurée et la compaction de cristallites dont la taille moyenne finit par dépasser celle trouvée dans un échantillon non-dopé. Ce type de comportement, en cohérence avec d'autres observations sur des ions trivalents tels que  $\text{Eu}^{3+}$  ou  $\text{Cr}^{3+}$  dans des matrices aluminosilicates, est détaillé dans l'article [Nédélec2001] donné en annexe.

### II.2.2. Verres d'oxyde de tellure

En 1998, un élargissement sensible de la bande de gain autour de 1,5  $\mu\text{m}$  fut observé dans des EDFA à base d'oxydes de tellure<sup>14</sup>. Des largeurs à mi-hauteur de l'ordre de 80 nm, soit le double de ce qui est habituellement observé dans les silicates, ont effectivement été enregistrées avec, de surcroît, des sections efficaces d'émission supérieures. Les verres de tellures, matériaux fibrables à basse température (fusion vers 900°C) et fortement non-linéaires (coefficient Kerr de 2 ordres de grandeur supérieur à celui de la silice), entraînent alors également dans la catégorie des matériaux candidats à la technologie WDM.

Notre équipe s'est associée au LASIR dans cette quête de la compréhension des phénomènes liés à l'élargissement de l'émission de l'ion  $\text{Er}^{3+}$  pour développer les méthodes de synthèse de ces tellurites par fusion. Les systèmes vitreux binaires tels que  $(1-x)\text{TeO}_2-x\text{ZnO}$ ,  $(1-x)\text{TeO}_2-x\text{PbO}$ ,  $(1-x)\text{TeO}_2-x\text{MgO}$  ou  $(1-x)\text{TeO}_2-x\text{WO}_3$  avec  $0,1 < x < 0,4$  ont fini par donner des verres monolithiques, transparents dans le visible et homogènes. Le caractère formateur ou modificateur de l'oxyde dopant a pu être vérifié par spectroscopie Raman. Un exemple de l'évolution des spectres Raman avec la concentration en oxyde modificateur MgO est montré sur la figure II.2.

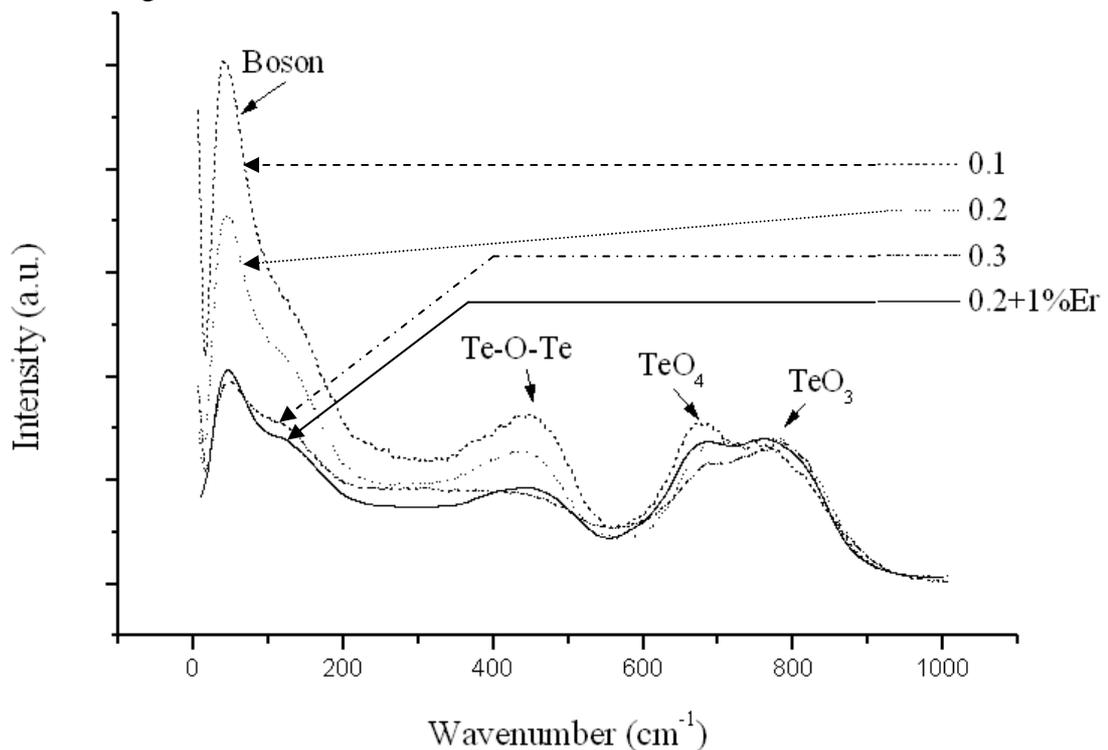
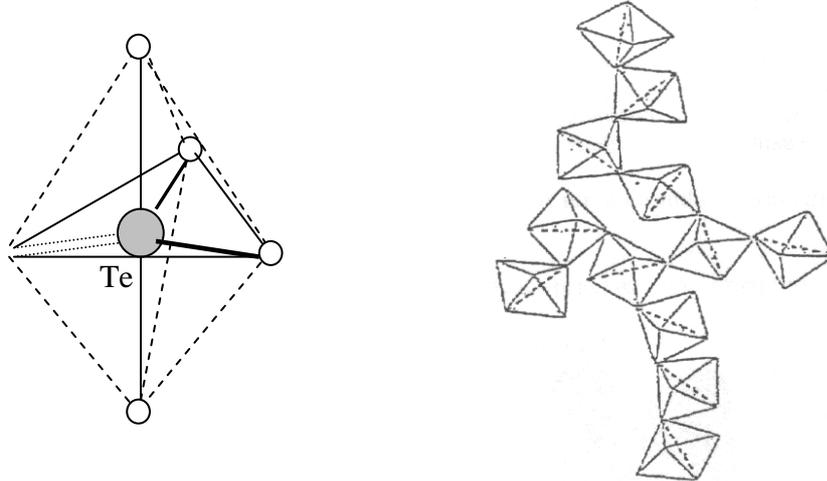


Figure II.2 : Spectres Raman de verres  $(1-x)\text{TeO}_2-x\text{MgO}$  avec  $0,1 < x < 0,3$  et effet d'un dopage par les ions  $\text{Er}^{3+}$ .

Quoique désordonnée à longue distance, la structure des verres de tellurites est basée sur un réseau tridimensionnel de bi-pyramides trigonales de  $\text{TeO}_4$  (voir figure II.3). Le plan équatorial de ces entités est formé par 2 liaisons Te-O et un doublet électronique non-liant. Les 2 liaisons Te-O restantes sont axiales. Les bi-pyramides sont enchaînées entre elles par

<sup>14</sup> Y. Ohishi et al, Opt. Lett. **23** (1998) 274

des ponts Te-O-Te, où O est un atome équatorial pour l'un des motifs et axial pour l'autre. Lorsqu'un oxyde métallique MO est ajouté à TeO<sub>2</sub>, il est communément admis que les cations M<sup>2+</sup> s'insèrent dans le réseau en brisant une liaison Te-O axiale. C'est ce qui est observé sur la figure II.2 : le nombre de ponts Te-O-Te (vibration de déformation vers 450 cm<sup>-1</sup>) diminue sensiblement lorsqu'on augmente la concentration de dopants.



*Figure II.3 : Bipyramide de TeO<sub>4</sub> et arrangement moléculaire en chaînes.*

Ce mécanisme conduit à une modification de la structure qui peut être progressive avec tout d'abord un allongement de la liaison axiale Te-O et la transformation des motifs TeO<sub>4</sub> (vibration d'élongation vers 680 cm<sup>-1</sup>) en TeO<sub>3+1</sub> (décalage vers les hautes fréquences). Dans le cas du dopage par MgO, ce décalage n'est pas réellement observé et l'on voit directement une diminution des motifs TeO<sub>4</sub> au profit de la formation de tétraèdres TeO<sub>3</sub> (vibration d'élongation vers 760 cm<sup>-1</sup>). Cependant, cette décroissance est limitée et il semblerait que les oxygènes apportés avec les ions Mg<sup>2+</sup> soient utilisés pour reformer des groupements TeO<sub>4</sub>. Ce comportement est caractéristique des oxydes modificateurs. Nous avons pu montrer également que les oxydes ZnO et PbO commencent par détruire les liaisons Te-O, puis lorsqu'ils sont introduits en plus fortes concentration ( $x > 0,3$ ), ils commencent à reformer des ponts Te-O-Zn ou Te-O-Pb et sont alors formateurs du réseau. De telles conclusions sont confirmées par l'analyse de la partie basse fréquence des spectres Raman. En effet, utilisant un modèle de structure de réseau discontinu en domaines cohésifs (domaines d'inhomogénéités nanométriques) pour interpréter le « pic de boson », cette fameuse bande basse-fréquence, nous avons remarqué que la taille moyenne de ces domaines diminue si l'on augmente la concentration en oxyde modificateur (MgO). Cela traduit la présence de chaînes brisées, donc plus courtes dans un verre qui est globalement plus désordonné. Notons enfin que la présence d'ions Er<sup>3+</sup> dans ces matrices a toujours un effet retardateur sur les processus de modification ou de formation du verre.

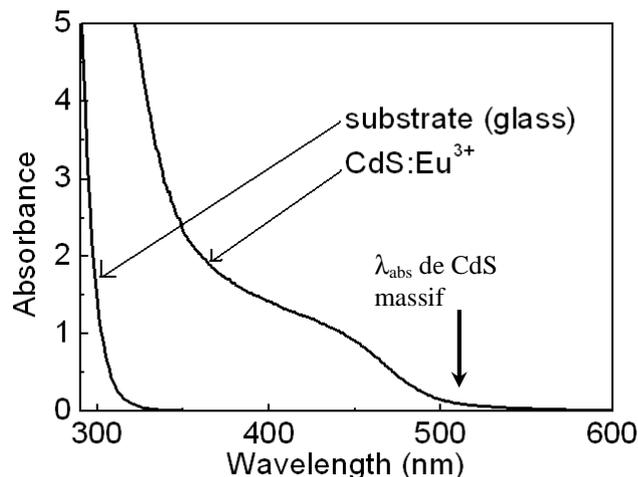
Ayant utilisé ce type d'analyse pour montrer que l'oxyde de zinc avait, davantage que PbO, les propriétés d'un formateur du verre, nous avons remarqué ensuite que la matrice la moins perturbée par l'oxyde formateur accepte d'autant mieux l'insertion d'ions Er<sup>3+</sup>. Ainsi la matrice 0,9TeO<sub>2</sub>-0,1ZnO dopée par 2 at%-Er<sup>3+</sup> présente les meilleures propriétés d'émission autour de 1,5  $\mu\text{m}$ , avec une largeur à mi-hauteur de 85 nm et l'absence d'agrégation. Ce résultat est présenté dans l'article [Khatir2001].

### II.3. Nanoparticules semi-conductrices et co-dopage

#### II.3.1. Caractéristiques optiques des nanoparticules

Les systèmes semi-conducteurs de dimensions réduites sont étudiés depuis bien longtemps pour leurs propriétés optiques liées au confinement quantique des porteurs de charge. Depuis les années 1980, la recherche sur les nanocristaux semi-conducteurs combine les efforts des chimistes, des physiciens des matériaux, des théoriciens et même des biologistes. Lorsqu'on réduit un semi-conducteur dans les 3 dimensions de l'espace, l'effet de confinement se caractérise par un élargissement de la bande interdite et une discrétisation des niveaux énergétiques<sup>15</sup>. Ce phénomène a donné lieu à nombre d'applications potentielles (optique non-linéaire, effet laser, marqueurs luminescent...) dont certaines sont aujourd'hui éprouvées et commercialisées (marqueurs en biologie). Actuellement, on maîtrise assez bien la croissance, la distribution de tailles de ces nanoparticules, notamment par voie chimique. On peut également contrôler la largeur d'émission en passivant les niveaux électroniques de surface dans des structures cœur-coquille<sup>16</sup>. Mais les recherches sont toujours très actives en ce domaine tant il est difficile d'insérer puis de stabiliser de telles nanoparticules dans une matrice vitreuse.

Pour décrire l'énergie des porteurs dans ces boîtes quantiques, les modèles développés différencient généralement trois régimes de confinement en comparant le rayon moyen  $R$  des particules avec les rayons de Bohr  $a_e$  de l'électron,  $a_h$  du trou et  $a_B$  de l'exciton dans le semi-conducteur considéré : on distingue les régimes de confinement faible ( $R > a_B$ ), intermédiaire ( $a_h < R < a_e$ ) ou fort ( $R < a_B$ ). Dans les trois régimes, le bord du spectre d'absorption présente un décalage vers le bleu par rapport au semi-conducteur massif, assorti quelquefois d'un épaulement (voir figure II.4), voire d'une bande fine caractéristique de la première transition bande à bande  $1S_h-1S_e$  (exciton en régime de confinement faible). En fait, dans certains cas, à cause de la dispersion en tailles des particules et de par leur interaction avec la matrice, la structuration de l'absorption peut ne pas apparaître, bien que l'effet de confinement quantique existe.



*Figure II.4 : Absorption d'une couche de  $ZrO_2$  dopée par des nanoparticules de CdS (15%) et 5% d'ions  $Eu^{3+}$ . Comparaison avec le substrat.*

<sup>15</sup> A.D. Yoffe, Adv. Phys. **42** (1993) 173

<sup>16</sup> M. Brumer et al, Adv. Func. Mater. **15** (2005) 1111

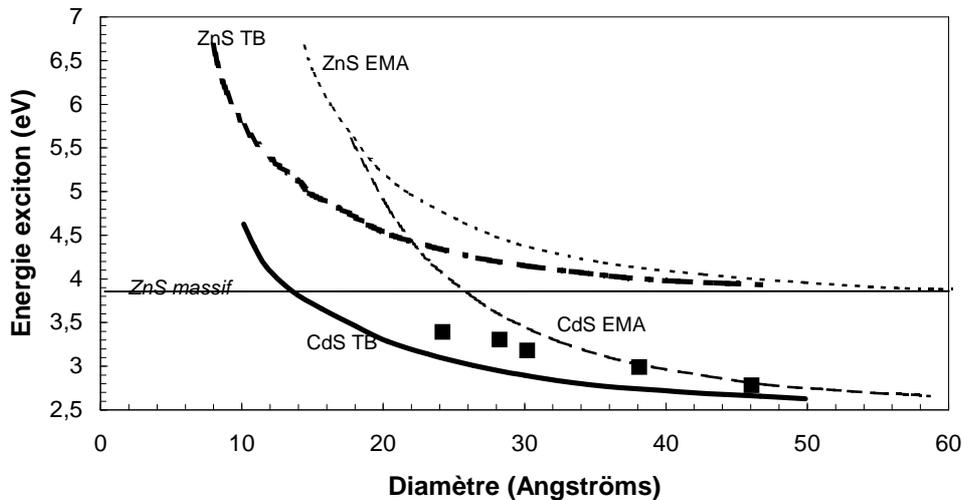
Plusieurs modèles font état de cet effet de confinement quantique et tentent de décrire l'évolution du gap avec la taille des nanocristaux. Le plus ancien et le plus utilisé de ces modèles considère simplement l'exciton comme une particule en mouvement dans une boîte quantique sphérique de potentiel infini en lui attribuant une masse effective  $M = m_e + m_h$ , où  $m_e$  et  $m_h$  sont les masses effectives respectives de l'électron et du trou. En régime de confinement faible l'énergie d'un tel exciton est<sup>17</sup>

$$E = E_g - E_b + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2MR^2} \quad (1)$$

où  $E_b$  est son énergie de liaison. En régime de confinement intermédiaire ou fort dans cette approximation de la masse effective (EMA), la variation de l'énergie est toujours en  $1/R^2$

mais on remplace  $M$  par une masse réduite  $\mu^*$  telle  $\frac{1}{\mu^*} = \frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}$  et l'on ne parle plus

d'exciton puisque l'interaction électrostatique devient négligeable devant l'énergie de confinement. L'approximation de la masse effective conduit généralement à une bonne prédiction de la taille des nanoparticules semi-conductrices, sauf dans le régime de confinement fort où il faut alors introduire des corrections au modèle. Les corrections consistent à considérer la particule dans sa matrice comme un puits de potentiel de hauteur finie, éventuellement des masses effectives différentes à l'intérieur et à l'extérieur du puits, ainsi que des bandes électroniques non-paraboliques<sup>18</sup>. En ce qui concerne les nanocristaux de plus petites tailles, une autre solution peut consister à utiliser une méthode de liaisons fortes<sup>19</sup>. Une comparaison de ces modèles est donnée pour CdS et ZnS sur la figure II.5.



*Figure II.5 : Energie de bande interdite en fonction de la taille des particules dans les modèles de la masse effective (EMA : traits fins) et des liaisons fortes (TB : traits épais) pour les nanocristaux de CdS et ZnS. Des points expérimentaux concernant CdS sont également représentés (D'après Lippens et Lannoo<sup>19</sup>)*

En ce qui concerne la photoluminescence, on observe généralement une ou plusieurs bandes décalées vers le rouge par rapport au front d'absorption. Ces bandes peuvent être attribuées à la recombinaison radiative des porteurs directement ou via des états intermédiaires qui peuvent être des niveaux électroniques de surface, ancrés dans le gap de manière plus ou moins profonde. De tels états sont attribuables à des liaisons pendantes, des

<sup>17</sup> A.L. Efros and A.I. Efros, Sov. Phys. Semicond. **16** (1982) 808

<sup>18</sup> J.L. Marín et al, J. Phys. Condens. Matter **10** (1998) 1349

<sup>19</sup> P.E. Lippens and M. Lannoo, Phys. Rev. B **39** (1989) 10935

lacunes ou au contraire des atomes en excès. A ce titre, l'environnement des nanoparticules, c'est-à-dire la matrice dans laquelle elles sont insérées, la façon dont elles sont préparées (enrobage, greffage moléculaire), sera déterminant pour la nature des défauts de surface. En ce qui concerne les nanocristaux de CdS, nous avons mené une étude de ces états de surface par spectroscopie d'émission dans différents échantillons sol-gel. Ce travail, en collaboration avec T. Gacoin du Laboratoire de Physique de la Matière Condensée à l'Ecole Polytechnique de Palaiseau, a consisté à proposer un modèle pour les variations observées dans la luminescence sous différentes conditions d'excitation. Le balayage en longueur d'onde de l'excitation donne lieu à une sélection en taille des particules qui permet de remonter à la distribution de taille. Les résultats correspondants sont reportés en annexe dans l'article [Capoen2001].

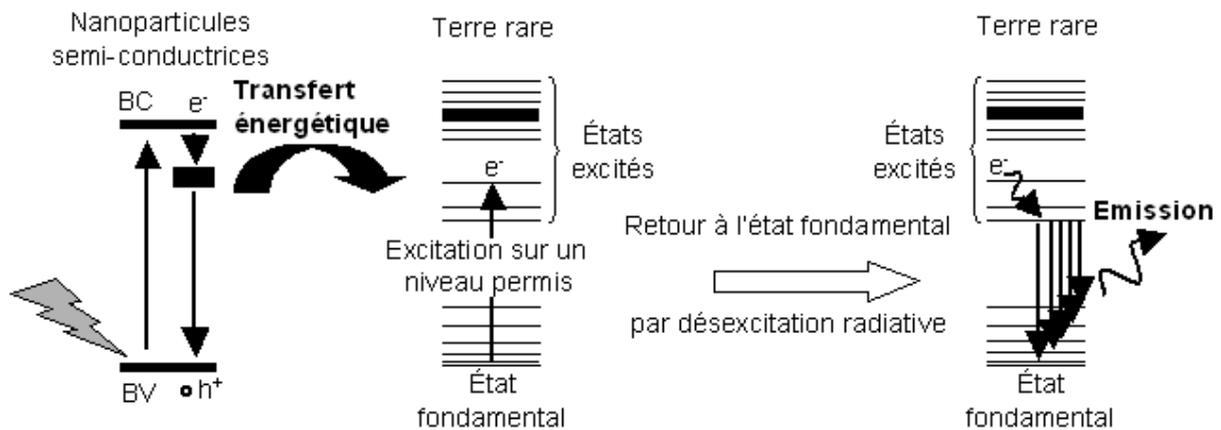
Dans le même article, nous avons également mis en évidence l'effet Raman résonant des modes de vibration longitudinaux optiques (LO) dans les nanoparticules. Nous allons voir au prochain paragraphe comment ce phénomène de résonance peut être exploité pour l'amplification optique. Evidemment, nous utilisons aussi ces modes de vibrations pour identifier la présence de CdS dans une matrice. Par ailleurs et conformément aux observations de plusieurs auteurs, aucun décalage Raman dû au confinement des phonons n'a pu être enregistré.

### *II.3.2. Apport des nanoparticules pour les amplificateurs*

Les nanoparticules semi-conductrices peuvent théoriquement augmenter les performances des amplificateurs par deux mécanismes totalement différents : l'exacerbation résonante de l'effet Raman ou le transfert énergétique entre une nanoparticule et des ions de terre rare. Dans les deux cas cependant, l'accordabilité du gap semi-conducteur en fonction de la taille des particules sera exploitée. Ces aspects sont au cœur des préoccupations du consortium Nanoscop, même si notre contribution principale dans ce projet n'est pas de répondre à ces préoccupations.

L'application de l'effet Raman stimulé pour amplifier le signal de fréquence  $\nu_S$  dans une fibre optique est basée sur la génération d'une radiation à la fréquence  $\nu_P - \nu_R = \nu_S$  par une onde de pompe de fréquence  $\nu_P$ . La fréquence  $\nu_R$  est le décalage Raman du matériau : il correspond au décalage fréquentiel de la lumière suite à l'interaction avec les modes propres de vibration du matériau. L'efficacité d'un amplificateur Raman à fibre (LRFA) dépend de la structure de la fibre via sa surface effective et de la nature du matériau constituant le cœur de la fibre via le coefficient de gain Raman  $g_R$  du matériau. Pour jouer sur le coefficient  $g_R$ , seul paramètre qui permet d'obtenir de nouvelles bandes Raman et donc d'augmenter la largeur de bande en aplanissant le gain, on peut envisager d'introduire dans la matrice des nanoparticules. Les semi-conducteurs amorphes ou cristallins sont souvent caractérisés par des coefficients non-linéaires importants et présentent ainsi de grandes polarisabilités. Le germanium, par exemple, est un candidat de choix car il possède une section efficace de diffusion Raman 28000 fois supérieure à celle du silicium et son gap est ajustable, par confinement quantique, autour de 1,5  $\mu\text{m}$ . Si l'on ajoute les effets de superposition des réponses Raman de la matrice et des nanoparticules à l'effet de résonance Raman lorsqu'on excite le matériau au voisinage du gap semi-conducteur, on peut envisager l'augmentation de  $g_R$  par un ordre de grandeur lors de l'insertion de nanoparticules de diamètres inférieurs à  $\lambda/20$  (pas de diffusion de Mie).

L'autre voie, celle que nous avons choisie d'étudier plus particulièrement, est celle du transfert non-radiatif entre un semi-conducteur et une terre rare. Cet effet a fait l'objet de nombreux travaux depuis quelques années<sup>20</sup>, s'agissant surtout du silicium associé à l'ion  $\text{Er}^{3+}$ . Des prototypes d'amplificateurs dopés  $\text{Si-Er}^{3+}$  ont même déjà été testés mais aucun gain net n'a pu être établi. Dans cette approche de co-dopage, il s'agit de profiter de la section efficace d'absorption du semi-conducteur, qui est jusqu'à 6 ordres de grandeurs au-dessus de celle de l'erbium, pour augmenter l'efficacité de pompage de ces ions. Cette idée n'est pas nouvelle puisque le co-dopage  $\text{Er}^{3+}\text{-Yb}^{3+}$  a déjà été adopté comme exemple de transfert efficace d'un ion absorbant environ 10 fois plus vers un autre émettant à la bonne longueur d'onde. Dans le cas des semi-conducteurs néanmoins, non seulement la section efficace d'absorption est encore supérieure à celle de l'ytterbium, mais le pompage peut se faire à une longueur d'onde choisie en fonction de la taille des nanocristaux et surtout l'absorption reste large bande. Cet atout est primordial quand on sait que la moitié du coût d'un EDFA actuel réside dans son module de pompe, lequel doit être stabilisé à une longueur d'onde bien précise.



*Figure II.6 : Principe de transfert entre une nanoparticule semi-conductrice et une terre rare.*

A l'heure actuelle, on sait peu de choses à propos de la nature exacte du transfert d'énergie entre les nanoparticules semi-conductrices et les ions de terres rares. Suivant la taille des nanoparticules et la concentration en ions  $\text{Er}^{3+}$ , des processus de type Forster (dipôle-dipôle) ou des recombinaisons Auger ont été évoquées<sup>21</sup>. Dans le cas du silicium avec  $\text{Er}^{3+}$ , plusieurs travaux théoriques<sup>22</sup> et expérimentaux<sup>23</sup> ont montré l'importance de la taille des nanoparticules ( $< 5$  nm) et de leur proximité avec les ions  $\text{Er}^{3+}$  ( $< 2$  nm) sur l'efficacité du transfert. Par contre, en fonction des nanoparticules et des matrices utilisées, la nécessaire adéquation entre le gap du semi-conducteur et les niveaux des ions de terre rare n'a pas été clairement établie. A ce sujet, l'exemple du silicium est frappant, puisque les nanoparticules émettent généralement entre 600 et 900 nm et le transfert doit donc se faire via des états intermédiaires. Par ailleurs, les partenaires du consortium Nanoscop sont en charge de définir les conditions pour lesquelles l'erbium pourrait être sensibilisé par des nanoparticules de germanium. En marge de cette partie fondamentale du projet Nanoscop, nous avons choisi de nous intéresser à  $\text{Eu}^{3+}$ , un ion de terre rare dont l'émission se situe dans le visible et qui pourrait donc être sensibilisé par des semi-conducteurs à grand gap, tels que CdS ou ZnS. De

<sup>20</sup> A.J. Kenyon et al, J. Phys. Condens. Matter **6** (1994) L319

<sup>21</sup> M. Fujii et al, J. Appl. Phys. **95** (2004) 272 & V.Y. Timoshenko et al, J. Appl. Phys. **96** (2004) 2254

<sup>22</sup> I.N. Yassievich et al., Opt. Mater. **28** (2006) 810

<sup>23</sup> F. Gourbilleau et al, Opt. Mater. **27** (2005) 868

par sa faible température de densification, la matrice  $ZrO_2$  nous a semblé particulièrement adaptée pour accueillir et conserver de telles nanoparticules en films minces.

### II.3.3. Guides d'onde $ZrO_2$ dopés par des nanoparticules

Il faut tout d'abord noter que l'insertion de nanoparticules de CdS dans une couche mince sol-gel de  $ZrO_2$  avait déjà été reportée par plusieurs équipes<sup>24,25</sup>. Par ailleurs, un phénomène de transfert entre CdS et  $Eu^{3+}$  dans de telles couches a déjà été observé<sup>26</sup>. Nous avons voulu approfondir ces investigations en nous dotant de nos propres méthodes de synthèse pour la matrice et pour les particules. La première étape a donc été de définir les précurseurs et le procédé sol-gel qui permettrait d'obtenir un sol suffisamment stable et homogène pour la réalisation de guides d'ondes optiques. Une méthode basée sur un n-propoxyde de zirconium, préalablement stabilisé par réaction avec l'acide acétique, s'est avérée apte à produire un sol non-dopé stable pendant des mois, puis des guides optiques très performants (pertes inférieures à 0,3 dB/cm) une fois le sol déposé par trempage-retrait sur un substrat et traité à 400°C. Cette température optimale de recuit a été définie à l'issue d'une étude complète de cette matrice, présentée dans l'annexe [Ehrhart2006]. Par ailleurs, la cristallisation dans une phase tétragonale a été mise en évidence par spectroscopie d'émission de l'ion  $Eu^{3+}$  avec l'apparition d'une composante de la transition  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  à 606 nm qui témoigne d'un changement de symétrie. Ce travail, qui sera prochainement publié, montre au passage que le dopage de notre matrice  $ZrO_2$  par l'euporium retarde sa densification et surtout que cette matrice est capable d'accepter l'ion  $Eu^{3+}$  jusqu'à une concentration molaire de 10% sans présenter d'agréation.

Le dopage des films de  $ZrO_2$  par des nanocristaux de CdS ou ZnS se fait en introduisant dans le sol un sel de cadmium et le thiocyanate d'ammonium  $NH_4SCN$ , puis en adaptant le traitement thermique des couches déposées pour éviter l'oxydation des particules. Après traitement sous atmosphère d'azote, des nanoparticules de CdS de diamètre 3 à 4 nm ont pu être maintenues dans les films de  $ZrO_2$  jusqu'à 550°C, bien que leur distribution en taille soit plus large que dans la solution-mère (cf figure II.7).

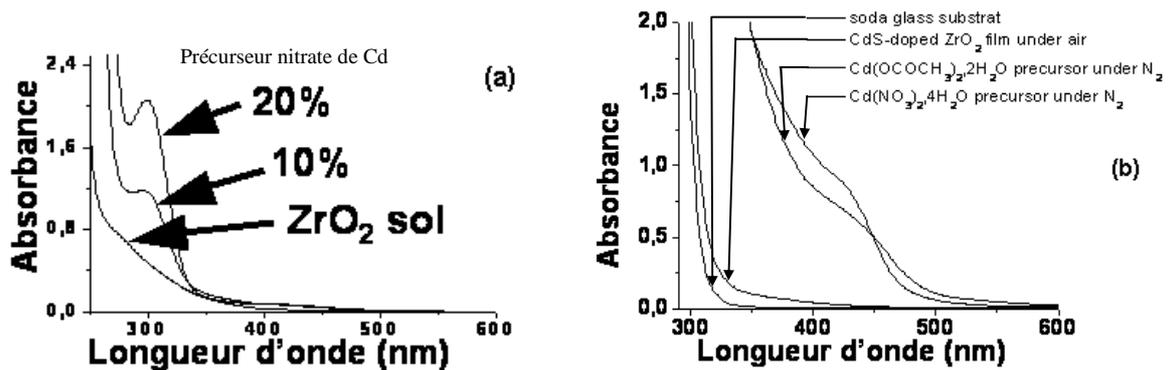


Figure II.7 : Spectres d'absorption des nanoparticules de CdS à différentes concentrations (a) dans le sol de  $ZrO_2$  et (b) dans un film mince traité à 350°C

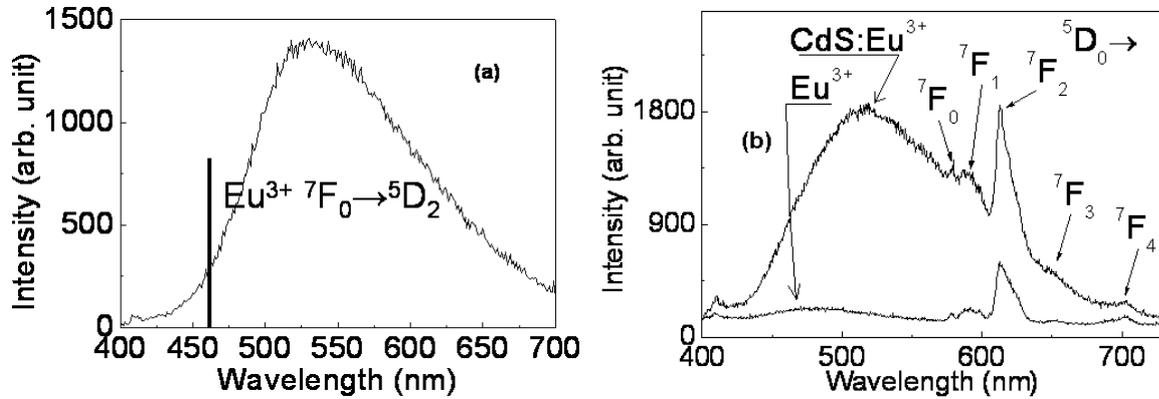
Afin d'étudier le transfert énergétique du semi-conducteur vers  $Eu^{3+}$ , on ajoute encore au sol initial un sel d'euporium. Nous avons trouvé, concernant les nanoparticules de CdS, que les

<sup>24</sup> I. Mikulskas et al, Mater. Res. and Engineer. B **69-70** (2000) 418

<sup>25</sup> M. Zelner et al, Chem. Mater. **9** (1997) 2541

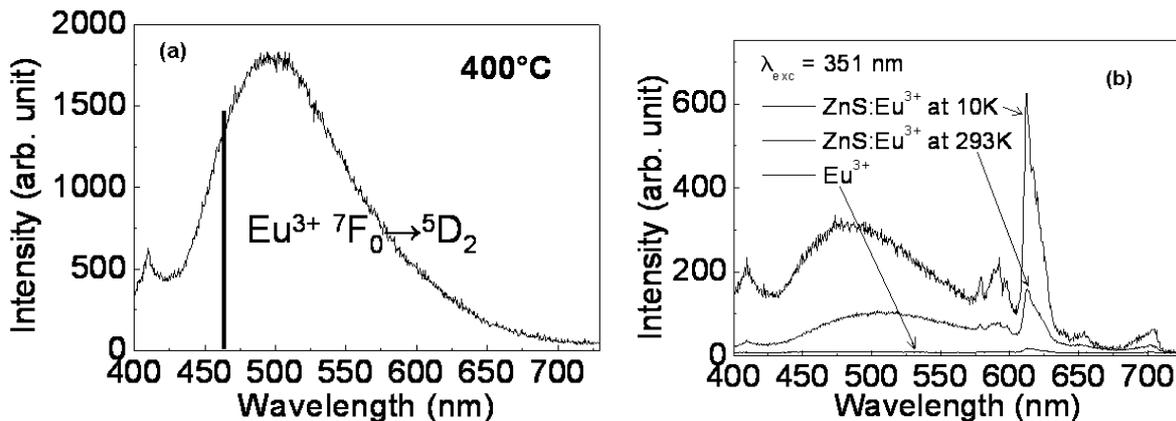
<sup>26</sup> R. Reisfeld, Mater. Lett. **45** (2000) 154

états de surface par lesquels les porteurs sont relaxés après excitation à 350 nm sont trop nombreux et trop profonds (décalés vers le rouge) pour qu'un transfert efficace se produise. De fait, l'intensité de luminescence pour la transition  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  n'est augmentée que d'un facteur 2 par l'ajout du CdS (voir figure II.8).



*Figure II.8 : Luminescence sous excitation à 351 nm (a) d'un film  $ZrO_2$  comportant des nanoparticules de CdS seules, (b) de films de  $ZrO_2$  dopés par 5%  $Eu^{3+}$  et 15% CdS*

La figure II.8.a montre clairement que, pour faire correspondre davantage l'émission du semi-conducteur avec la position spectrale des niveaux excités de l'euporium, il faut décaler la bande d'émission vers le bleu. Cela peut être envisagé soit en diminuant la taille moyenne des nanoparticules, soit en passivant leur surface de manière à rendre plus efficace l'émission excitonique. Malheureusement, la technique que nous utilisons ici pour produire les nanocristaux de CdS en matrice de  $ZrO_2$  limite la possibilité de contrôler leur taille et leurs états de surface. Par ailleurs, comme le gap du semi-conducteur n'est jamais parfaitement adapté à un transfert direct, il n'est pas exclu que des niveaux intermédiaires de surface soient nécessaires aux processus de transfert. Nous avons donc opté pour un dopage par ZnS, un semi-conducteur de plus grand gap. Sur la figure II.9.a, l'adéquation entre la transition  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$  et l'émission par les niveaux de surface des nanoparticules de ZnS n'est pas encore parfait, mais la sensibilisation de l'euporium est cette fois indiscutable (figure II.9.b) : on observe une augmentation du signal par un facteur 12 à la température ambiante et 42 à  $T = 10$  K.



*Figure II.9 : Luminescence sous excitation à 351 nm (a) d'un film  $ZrO_2$  comportant des nanoparticules de ZnS seules, (b) de films de  $ZrO_2$  dopés par 5%  $Eu^{3+}$  et 15% ZnS*

Nous ne pouvons encore expliquer l'ensemble de ces résultats mais la spectroscopie d'excitation réalisée à 613 nm nous enseigne que ce sont bien les nanoparticules de ZnS qui transfèrent leur énergie et que les états de surface, donc les interactions avec la matrice, jouent

un rôle prépondérant. L'exacerbation du phénomène à basse température peut être attribuée à une augmentation du gap semi-conducteur qui rapproche l'énergie d'émission d'un niveau excité de l'euporium.

#### **II.4. Annexe publications**

- [Benatsou1997] *Preparation and characterization of sol-gel derived Er<sup>3+</sup>: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> planar waveguides* M. Benatsou, B. Capoen, M. Bouazaoui, W. Tchana and J. P. Vilcot  
Appl. Phys. Lett. **71** 428-430 (1997)
  
- [Benatsou1998] *Structural and optical characterisation of sol-gel derived aluminosilicate planar waveguides* M. Benatsou, W. Tchana, B. Capoen, J.P. Vilcot and M. Bouazaoui  
J. of Sol-gel Sci. and Techn. **13** 529-533 (1998)
  
- [Nédélec2001] *Densification and crystallization processes of aluminosilicate planar waveguides doped with rare-earth ions* J. M. Nedelec, B. Capoen, S. Turrell and M. Bouazaoui  
Thin Solid Films **382** 81-85 (2001)
  
- [Khatir2001] *Raman spectroscopic characterization of Er<sup>3+</sup> doped tellurite-based glasses* S. Khatir, J. Bolka, B. Capoen, S. Turrell and M. Bouazaoui  
J. Mol. Struct. **563-564** 283-287 (2001)
  
- [Capoen2001] *Spectroscopic Investigations of CdS Nanoparticles in Sol-Gel Derived Polymeric Thin Films and Bulk Silica Matrices* B. Capoen, T. Gacoin, J. M. Nedelec, S. Turrell and M. Bouazaoui  
Journal of Materials Science **36** 2565-2570 (2001)
  
- [Ehrhart2006] *Structural and optical properties of n-propoxide sol-gel derived ZrO<sub>2</sub> thin films* G. Ehrhart, B. Capoen, O. Robbe, Ph. Boy, S. Turrell and M. Bouazaoui  
Thin Solid Films **496** 227-233 (2006)































































### III – NANOPARTICULES SEMI-CONDUCTRICES POUR L'OPTIQUE NON-LINEAIRE

#### III.1. Introduction : Des comportements à éclaircir

De nos jours encore, la recherche de matériaux présentant de fortes non-linéarités optiques est motivée par la promesse d'une augmentation significative du débit dans le traitement de l'information et par l'arrivée sur le marché des futurs systèmes à commande tout-optique. La commutation tout-optique est effectivement une des applications possibles pour les matériaux Kerr, c'est-à-dire présentant une non-linéarité d'ordre 3. L'autre aspect de cette quête est la non-linéarité d'absorption qui a un rôle à jouer dans les composants lasers ou télécom. La limitation optique ultra-rapide est par exemple un domaine d'investigation toujours actif<sup>27</sup>. L'effet inverse, à savoir l'absorption saturée, est par ailleurs à la base des processus de traitement du signal tels que la régénération 2R. La demande des concepteurs de lasers pulsés se fait également sentir pour obtenir des absorbants saturables rapides et bon marché.

A ce dernier besoin, les verres dopés par des nanocristaux semi-conducteurs sont en voie d'apporter une réponse adéquate et des prototypes de lasers à impulsions générés par Q-switch ou par blocage de mode ont déjà été réalisés<sup>28,29,30</sup>. Plusieurs paramètres entrent en ligne de compte dans l'obtention d'une absorption saturée et il apparaît que la position relative entre la longueur d'onde du laser et la première transition bande à bande du semi-conducteur soit déterminante<sup>31</sup>. Cependant, le type de semi-conducteur et la méthode de synthèse utilisée se révèlent également importants puisque des impulsions femtosecondes ont pu être générées par blocage de mode en utilisant une couche de silice dopée InAs déposée en pulvérisation radio-fréquence<sup>28</sup>. De telles couches comportent des nanoparticules ayant une distribution de taille très large, de sorte qu'il est impossible de définir un maximum de la bande d'absorption. D'autres exemples ont montré que ce maximum n'était finalement pas nécessaire pour obtenir un effet d'absorption saturée, mais il semblerait que si ce maximum existe, il y a alors compétition entre les phénomènes de saturation et d'absorption dans l'état excité. Ce point est à éclaircir par des mesures sur différents types de verres dopés.

L'effet Kerr optique provient de la partie réelle de la susceptibilité non-linéaire  $\chi^{(3)}$ . Il consiste en une variation de l'indice de réfraction  $n$  en fonction de l'irradiance lumineuse  $I$  vue par l'échantillon sous la forme :

$$n(I) = n_0 + \gamma I \quad (\text{Eq. III.1})$$

où  $n_0$  est l'indice linéaire,  $\gamma$  l'indice Kerr. Le pendant pour l'absorption non-linéaire, qui provient de la partie imaginaire du coefficient  $\chi^{(3)}$ , est une variation en :

$$\alpha(I) = \alpha_0 + \beta I \quad (\text{Eq. III.2})$$

où  $\alpha_0$  et  $\beta$  sont les coefficients d'absorption linéaire et non-linéaire respectivement.

<sup>27</sup> L. Brzozowski and E. H. Sargent, J. Opt. Soc. Am. B **17** (2000) 1360

<sup>28</sup> I.P. Bilinski et al, Opt. Lett. **23** (1998) 1766

<sup>29</sup> K. Wundke et al, Appl. Phys. Lett. **76** (2000) 10

<sup>30</sup> S.A. Zolotovskaya et al, Opt. Mater. **28** (2006) 919

<sup>31</sup> G. Tamulaitis et al, J. Appl. Phys. **88** (2000) 178

Concernant les semi-conducteurs, il est aujourd'hui admis que la non-linéarité Kerr est beaucoup plus forte au voisinage d'une transition électronique qu'hors résonance. En contrepartie, les non-linéarités résonantes, que l'on peut relier à des phénomènes de remplissage de bandes, sont réputées plus lentes et donc moins intéressantes pour les applications. Au contraire, les non-linéarités non-résonantes sont attribuables aux mouvements anharmoniques des électrons liés, dont les temps de réponses sont quasi-instantanés<sup>32</sup>. L'augmentation expérimentale de  $n_2$  (ou de  $\text{Re}\chi^{(3)}$ ) hors résonance lorsqu'on dope une matrice vitreuse avec un semi-conducteur reste pourtant incertaine<sup>33</sup>. Le débat concerne aussi l'apport du confinement quantique dans l'exacerbation de cette non-linéarité. Dans les années 1990, le problème fut soulevé par une équipe italienne qui mesura  $\chi^{(3)}$  dans des verres commerciaux (filtres Schott) ou préparés par fusion et contenant des nanoparticules de  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  ou de  $\text{CdTe}$ . La mesure, effectuée par une technique de mélange à quatre ondes, ne révéla aucune augmentation significative de  $|\chi^{(3)}|$  par rapport à un verre non dopé<sup>33</sup> et les variations de cette non-linéarité avec la taille moyenne des particules, si l'on tient compte de la fraction volumique du semi-conducteur dans le verre, sont négligeables<sup>34</sup>.

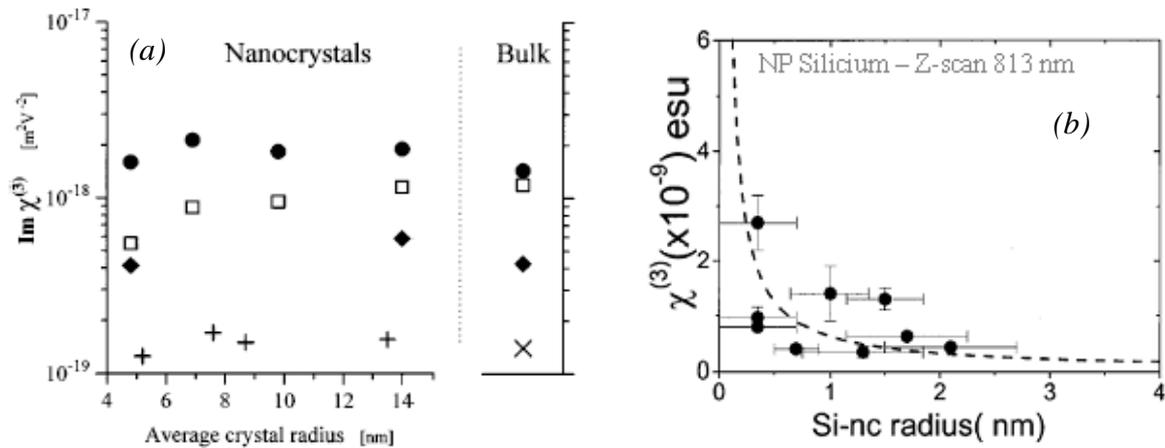


Figure III.1 : Exemples de mesures du paramètre  $\chi^{(3)}$  en fonction de la taille des particules dans deux systèmes différents : (a) verres borosilicates dopés  $\text{CdTe}$  ou  $\text{CdS}_x\text{Se}_{1-x}$  par fusion, mesure par DFWM<sup>34</sup> et (b) couches de silice dopées Si par PECVD, mesure par Z-scan<sup>35</sup>.

Depuis lors, plusieurs auteurs ont relevé des évolutions contradictoires, mesurant la non-linéarité sur une grande variété de matrices et de nanoparticules avec différentes techniques<sup>35</sup>, dans différentes conditions de résonance ou d'impulsions lasers. On est donc loin d'avoir établi une règle générale pour les non-linéarités dans ces systèmes dopés par des nanoparticules semi-conductrices et il sera encore longtemps nécessaire de vérifier les comportements, au cas par cas en fonction des échantillons, grâce à des mesures systématiques et reproductibles.

Notre démarche consiste donc, pour chaque type de semi-conducteur, de matrice et de méthode de synthèse, à caractériser les nanoparticules produites par leur morphologie, ainsi que par leurs propriétés spectroscopiques, avant de mesurer leurs non-linéarités par la méthode Z-scan.

<sup>32</sup> D. Cotter et al, Phys. Rev. Lett. **68** (1992) 1200

<sup>33</sup> G.P. Banfi et al, Appl. Phys. Lett. **67** (1995) 13

<sup>34</sup> G.P. Banfi et al, Opt. Lett. **21** (1996) 1490

<sup>35</sup> G.V. Prakash et al, J. Appl. Phys. **91** (2002) 4607

### **III.2. Influence de la méthode de synthèse et de la matrice sur les nanoparticules : exemples de CdS et de PbS par voie chimique**

Depuis nos premiers travaux sur la caractérisation des états de surfaces de nanoparticules de CdS<sup>36</sup>, nous cherchions une méthode de synthèse chimique simple qui nous permettrait d'insérer des nanocristaux de CdS, mais aussi de PbS, dans une matrice de silice ou dans un film de TiO<sub>2</sub>. A l'occasion d'une collaboration avec A. Martucci, de l'université de Padoue (Italie), nous avons pu tester la compatibilité d'un ligand de surface, le MPTMS, avec la matrice TiO<sub>2</sub> en solution, puis sur films minces.

Dans cette méthode colloïdale, des nanoparticules de PbS de dimension bien calibrée sont préparées par réaction de d'acétate de plomb avec la thioacétamide. La croissance des nanocristaux est limitée par le MPTMS qui vient se greffer à leur surface. Le colloïde est ensuite simplement mélangé à un sol de SiO<sub>2</sub> ou de TiO<sub>2</sub>. En étudiant l'impact de ce mélange sur les propriétés spectroscopiques des nanoparticules, nous avons tout d'abord constaté un effet de stabilisation et de passivation de surface par leur environnement. Cet effet, probablement dû à la substitution des ligands par les longues chaînes moléculaires du sol, est plus marqué dans le cas de TiO<sub>2</sub>. Nous avons pu montrer que le sol à base de TEOS réduisait uniquement les niveaux de surface profonds alors que le sol de TiO<sub>2</sub> passivait complètement la surface des nanoparticules de PbS. Cette analyse spectroscopique est présentée dans l'annexe [Capoen2003].

L'effet stabilisateur de la solution TiO<sub>2</sub> sur la taille des nanoparticules de CdS et sur leur longévité a été observé également. Par contre, les états de surfaces dans la solution colloïdale de CdS sont initialement peu profonds, probablement attribuables à des sulfures interstitiels : après mélange avec le sol de TiO<sub>2</sub>, on n'observe en photoluminescence aucune modification importante de ces états de surface. Ceci est exposé au début de l'article [Lam2006] reporté en annexe.

Notre objectif étant d'étudier ces nanoparticules dans des films inorganiques densifiés, nous avons déposé les solutions de TiO<sub>2</sub> dopées sur des substrats de verres, lesquels ont ensuite subi des traitements thermiques sous atmosphère neutre. Il s'est avéré que les nanoparticules de PbS, avec ou sans TiO<sub>2</sub> et une fois déposées sur verre, n'ont jamais pu être observées alors que les nanocristaux de CdS préparés et déposés dans les mêmes conditions sont visibles à l'œil et en absorption. Qui plus est, ces particules de CdS résistent sous forme nanométrique au traitement thermique jusqu'à 500°C, même si leur distribution en tailles évolue en fonction de la température. L'article [Lam2006] montre que les états de surface, quant à eux, sont modifiés par le traitement thermique des films minces.

### **III.3. Mesure des non-linéarités optiques sur films minces**

La technique Z-scan a été utilisée pour mesurer les non-linéarités d'absorption et de réfraction sur des solutions ou des films minces contenant des nanoparticules semi-conductrices. Cette méthode mono-faisceau, de principe très simple<sup>37</sup>, donne théoriquement accès au signe et à l'amplitude de la non-linéarité dans ses parties réelle et imaginaire. Le principe en est schématiquement représenté sur la figure III.2. Un faisceau laser impulsionnel

<sup>36</sup> B. Capoen et al, J. Mater. Sci. **36** (2001) 2565 [cf annexe Capoen2001 du chapitre II]

<sup>37</sup> M. Sheik-Bahae et al, IEEE J. Quantum Electron. **26** (1990) 760

est nécessaire afin d'obtenir les puissances crêtes suffisantes à l'excitation des faibles non-linéarités.

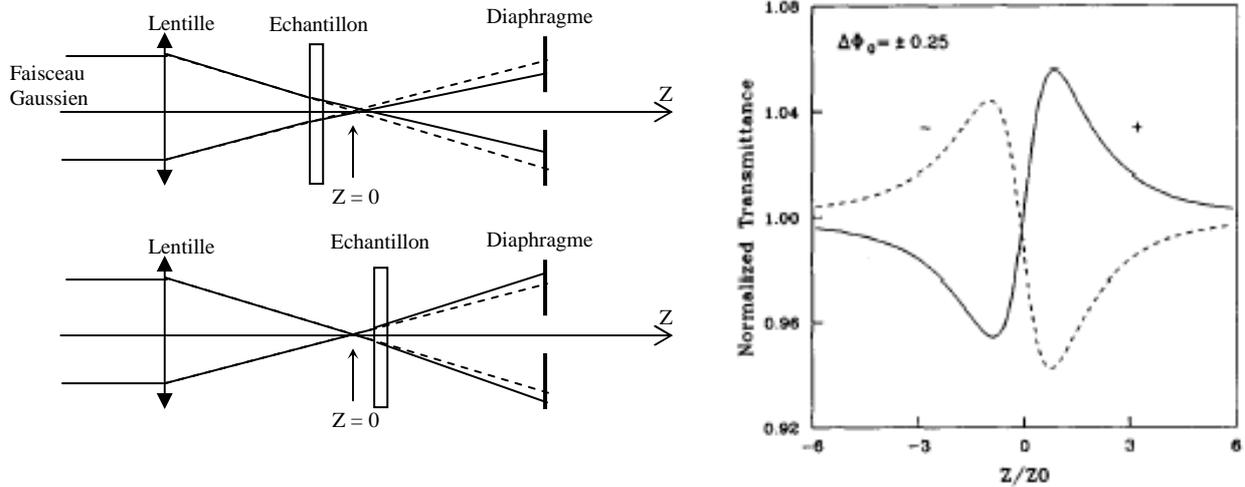


Figure III.2 : Schéma de principe du Z-scan dans le cas d'une non-linéarité réfractive de signe négatif (effet Kerr avec  $\gamma < 0$ ) et courbe de transmission associée (en pointillé pour  $\gamma < 0$ )

Le faisceau parfaitement gaussien (filtrage spatial préalable) est focalisé par une lentille convergente sur le point défini comme origine de l'axe de propagation  $z$ . Lorsqu'on déplace un échantillon autour de ce point focal (waist), la densité de puissance passe par un maximum qui active les non-linéarités. Si le matériau présente une non-linéarité purement réfractive, l'effet d'auto-focalisation ( $\gamma > 0$ ) ou d'auto-défocalisation ( $\gamma < 0$ ) est analysé par un détecteur derrière une ouverture quasi-fermée : les variations d'irradiance sur le diaphragme se traduisent en variations de transmittance apparente de cette ouverture (voir courbe de la figure III.2). Si, au contraire, on cherche à mesurer la non-linéarité d'absorption, il suffit d'enlever le diaphragme pour obtenir un pic ( $\beta < 0$ ) ou une vallée ( $\beta > 0$ ) centré sur  $z = 0$ . Les courbes obtenues en champs lointain sont analysées par un modèle<sup>37</sup> qui suppose l'échantillon suffisamment mince ( $L < z_0$  longueur de Rayleigh) pour que l'approximation de l'enveloppe lentement variable soit satisfaite et qui modélise la propagation du champ par décomposition en gaussiennes.

Le banc de mesure a été monté au laboratoire derrière un laser Nd :YAG délivrant des impulsions de 8 ns à 1064 ou 532 nm. La configuration des lentilles est telle qu'on peut ajuster  $z_0$  à environ 1 mm, de manière à pouvoir travailler avec des échantillons ayant cette épaisseur (en particulier les cuves optiques pour les solutions) aussi bien qu'avec des films minces.

### III.3.1. Dépôts radiofréquence de silice dopée InSb

Suite à différentes démonstrations de la saturation d'absorption dans des couches minces dopées par InAs<sup>28</sup> ou InSb<sup>38</sup>, notre ambition fut de reproduire de telles couches déposées par rf-sputtering et de les optimiser afin de les confier à nos collègues du groupe ONL au laboratoire PhLAM. L'objectif est de les utiliser pour réaliser le blocage de mode dans un laser Sa :Ti et étudier ses propriétés dynamiques. Les dépôts de silice dopée par InSb furent réalisés à l'IEMN et la caractérisation microscopique au LSPES. Plusieurs échantillons, déposés dans des conditions similaires, ont été traités thermiquement à différentes

<sup>38</sup> K. Zhu et al, Chin. Phys. Lett. **18** (2001) 779

températures et selon 2 protocoles différents référencés RTA (traitement rapide) et LTA (traitement long). Globalement, les meilleurs résultats ont été obtenus avec les échantillons traités en LTA en termes d'homogénéité, de densité et de concentration finale en espèces dopantes, une diffusion atomique engendrant perte de matière et zones d'inhomogénéité en RTA. Cependant, contrairement à ce qui avait été reporté dans la littérature<sup>38</sup>, seuls les traitements RTA ont conduit à une croissance de nanoparticules d'InSb qui arrivent à maturité après un recuit à 900°C. De plus, seules les couches traitées à 900°C furent capables de supporter les fortes puissances crêtes en régime nanoseconde lors de la mesure de l'absorption non-linéaire. Dans la couche recuite en RTA à 900°C, une absorption induite très forte ( $\beta \approx 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ cm/W}$ ) a été mesurée. Ce résultat, radicalement opposé à celui précédemment obtenu dans les mêmes conditions de résonance mais avec un laser continu<sup>38</sup>, souligne l'importance d'utiliser une source impulsionnelle la plus courte possible si l'on veut s'affranchir des effets thermiques sur la réponse Z-scan et sonder les composantes non-linéaires rapides. Comme nous l'expliquons dans l'article [Capoen2005] (voir en annexe), ce sont ces composantes rapides qui présentent un intérêt pour les applications.

### *III.3.2. Dépôts sol-gel de nanoparticules de CdS*

Notre ambition étant de comprendre l'interaction des nanoparticules avec leurs environnement, nous avons tenté de comparer les propriétés non-linéaires de nanocristaux de CdS en solution et en films minces sol-gel. Cela représente une différence importante puisque l'augmentation de la taille moyenne des particules, une fois celles-ci déposées et traitées thermiquement, change la condition de résonance. Ainsi les mesures Z-scan effectuées à 532 nm sur la solution colloïdale de CdS et sur la solution de TiO<sub>2</sub> sont des mesures non-résonantes, alors qu'une absorption linéaire existe à cette longueur d'onde pour les films minces dopés CdS. Nous avons vu également au paragraphe III.2 que les états de surfaces étaient similaires entre les 2 types de solutions alors qu'ils avaient été modifiés lors du dépôt sur substrat et du recuit. De ce fait, les expériences sur solutions donnent des résultats très comparables entre eux, à savoir une non-linéarité purement réfractive avec un indice  $\gamma$  négatif, ce qui est compatible avec d'autres résultats pris dans la littérature<sup>39</sup>. Concernant le film mince TiO<sub>2</sub>:CdS traité à 500°C, une très forte absorption induite ( $\beta = 16 \cdot 10^{-5} \text{ cm/W}$ ) est encore une fois observée, qui masque les autres effets. Cela semble se produire systématiquement en régime quasi-résonant dès lors que des niveaux électroniques de surfaces ou liés à une forte distribution en taille apparaissent en bordure de gap. Dans l'article [Lam2006] présenté en annexe, nous remarquons que beaucoup de ces niveaux proviennent également d'une combustion incomplète des molécules organiques lors du traitement à 500°C sous atmosphère d'azote. D'autre part, les films traités à plus basse température se sont révélés insuffisamment densifiés pour résister aux irradiations lasers dans le domaine impulsionnel des nanosecondes, probablement à cause d'une ablation d'origine thermique.

### **III.4. Annexe publications**

- [Capoen2003] *Effects of the sol-gel solution host on the chemical and optical properties of PbS quantum dots* B. Capoen, A. Martucci, S. Turrell and M. Bouazaoui  
J. Mol. Struct. **651-653** (2003) 467

---

<sup>39</sup> R.A. Ganeev et al, J. Opt. A **5** (2003) 409

- [Capoen2005] *Structural and Optical Characterization of InSb-doped SiO<sub>2</sub> Thin Films* B. Capoen, V Q. Lam, S. Turrell, J P. Vilcot, F. Beclin, Y. Jestin and M. Bouazaoui

J. Non-Cryst. Solids **351** (2005) 1819

- [Lam2006] *Synthesis and optical properties of MPTMS-capped CdS quantum dots embedded in TiO<sub>2</sub> thin films for photonic applications* V. Q. Lam, S. Turrell, A. Martucci, M. Bouazaoui and B. Capoen

J. Non-Cryst. Solids (2006) , à paraître





































## SOUS-PARTIE A2 : CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Afin de conclure cette partie, il faut souligner que le développement des méthodes adéquates pour la synthèse des matériaux est un travail qui demande énormément de temps et de patience. Depuis 1995, en s'appuyant sur des collaborations, des encadrements de thèse ou de post-docs, l'équipe NMO du laboratoire PhLAM s'est doté des moyens pour réaliser des verres dopés par différentes voies. En cela, nous nous sommes enrichis de certaines compétences des chimistes du solide. Par ailleurs, nous avons largement mis en œuvre les outils de caractérisation spectroscopique qui nous ont permis de mieux comprendre la relation entre les propriétés optiques et structurales de nos matériaux. Plus récemment, des moyens de caractérisation complémentaires ont été acquis (porosimétrie, Z-scan, viscosimétrie, ATG-ATD) et nous collaborons plus étroitement avec les équipes de recherches locales (IEMN, IRCICA, LSPES).

Nous avons ainsi beaucoup avancé dans le domaine des matériaux sol-gel et en particulier dans la connaissance des processus physico-chimiques qui interviennent lors des transitions sol-gel et gel-verre. Par exemple, les recherches fondamentales relatives à l'influence du dopage sur la densification des gels de silice nous permettent aujourd'hui de mieux contrôler toutes les étapes de cette densification, d'ajuster la porosité à convenance et d'obtenir finalement un barreau vitreux apte à être tiré sous forme de fibre optique. Le dopage par imprégnation des gels stabilisés est un nouveau domaine que nous voulons explorer davantage afin de générer des nanoparticules semi-conductrices (CdS, PbS, Ge, Si) ou métalliques (Ag, Au) dans les matrices de silice. La conservation de l'intégrité de ces nano-objets, lors des traitements thermiques de densification du gel, reste un véritable challenge et un des enjeux majeurs pour le projet Nanoscop.

La méthode sol-gel nous a également amené à produire des films minces et à développer les techniques de mesure par ondes guidées. De nombreuses matrices peuvent être étudiées sous forme de films minces d'oxydes : nous sommes maintenant capables de déposer sur différents types de substrats des couches de germano-silicates, alumino-silicates, oxyde de titane, oxyde de zirconium et tout récemment de l'ITO (oxyde d'indium et d'étain). Les matrices silicates ont été étudiées pour la dispersion d'ions de terres rares ou pour la photosensibilité. Les oxydes  $\text{TiO}_2$  et  $\text{ZrO}_2$  présentent un indice de réfraction élevé et sont densifiés à basse température : ils sont par conséquent bien adaptés au guidage et peuvent servir comme matrices pour les nanocristallites semi-conductrices. Par ailleurs, nous avons mis en évidence un effet de transfert énergétique entre les nanoparticules de ZnS et l'ion  $\text{Eu}^{3+}$  dans  $\text{ZrO}_2$ . C'est d'ailleurs par de tels processus de transfert nanoparticule-terre rare que les partenaires du consortium Nanoscop espèrent améliorer les performances des amplificateurs EDFA actuels. Que ce soit pour leurs propriétés non-linéaires ou leurs performances en tant qu'absorbants/émetteurs, les nanoparticules semi-conductrices continueront donc à être développées par voie chimique. Par exemple, nous cherchons actuellement une méthode simple pour fabriquer des nanoparticules de PbS enveloppées dans une coquille de CdS afin de les insérer dans nos matrices. Ces systèmes cœur/coquille présentent généralement une photoluminescence très monochromatique et il serait donc intéressant de les associer avec une terre rare. Enfin, l'ITO est un oxyde transparent conducteur très utilisé en opto-électronique, dans les afficheurs et les cellules photovoltaïques. Les techniques les plus utilisées pour créer une couche d'ITO sur un substrat sont la pulvérisation ou l'évaporation, mais le sol-gel présente, entre autres avantages, celui de pouvoir réaliser un dépôt sur une surface complexe.

Depuis un an, nous avons démarré une collaboration avec une équipe de l'IEMN afin de réaliser des couches sol-gel d'ITO pour des applications dans le textile : les premiers résultats, en cours de publication, sont intéressants puisqu'une résistivité inférieure à  $2.10^{-2} \Omega.cm$  a été obtenue pour une température de traitement thermique de  $300^{\circ}C$ . Notons encore que la possibilité de déposer un film conducteur sur un barreau de silice ouvre des perspectives pour réaliser des effets « main gauche » dans les fibres microstructurées. Cet objectif est l'un des thèmes porteurs du groupe Photonique au sein de l'IRCICA.

Hormis les matériaux sol-gel et suite à nos travaux sur la dispersion de l'erbium dans les oxydes de tellures, nous avons acquis une expérience intéressante dans la technique du mélange surfondu pour fabriquer ces verres. Plusieurs codopants (Zn, Pb, W, Mg) ont été testés et selon ces dopants, des verres de bonne qualité optique peuvent être obtenus. En outre, cela n'a pas été reporté dans ce mémoire car aucun résultat n'est encore publiable, mais nous nous intéressons aussi à la génération de nanoparticules semi-conductrices dans des verres silicates produits par fusion. L'idée est de retrouver les conditions pour lesquelles une nucléation-croissance de ces cristallites peut avoir lieu une fois que l'on a dispersé les précurseurs du semi-conducteur dans la matrice considérée. Nous avons, comme d'autres chercheurs<sup>40</sup>, observé ce type de croissance « limitée par la diffusion » dans les verres dopés utilisés pour les filtres de la marque Schott. Certains de ces filtres, une fois refondus, sont parfaitement transparents mais un recuit au voisinage de leur température de transition vitreuse précipite à nouveau les nanoparticules. Notre ambition est de localiser cette croissance en complétant le traitement thermique par un apport énergétique sous forme d'irradiation laser. Une autre méthode pour réaliser le même objectif serait d'engendrer par irradiation d'un laser UV des défauts dans la matrice, lesquels serviraient de centres de nucléation pour la croissance des nanocristaux. Ce type de croissance spatialement contrôlée ouvrirait des horizons sur différents composants structurés où les nanoparticules seraient utilisées pour leur indice de réfraction élevé, comme absorbant ou émetteur, ou encore pour leur potentiel en optique non-linéaire. Notre ambition est donc de photo-inscrire localement une nano-cristallisation de particules métalliques ou semi-conductrices dans des verres dopés préparés par fusion, mais aussi par voie sol-gel. Ce dernier point fait l'objet d'un projet tout récemment sélectionné par l'ANR en partenariat avec le LTSI de St Etienne, le LMI de Lyon, l'IMEP de l'INPG et le LSP à Grenoble.

Pour terminer, je voudrais évoquer les perspectives concernant nos investigations des non-linéarités optiques dans les verres dopés par des semi-conducteurs. A cause de l'endommagement des matériaux sous l'effet des impulsions nanosecondes, nous n'avons pu accomplir l'étude extensive qui consistait à mesurer les coefficients non-linéaires  $\gamma$  et  $\beta$  dans toutes les configurations initialement envisagées (différentes tailles de particules, matrices et longueurs d'onde). Nous avons vu de plus que dans ce régime d'impulsions, on sondait principalement les contributions lentes de la non-linéarité et ce même pour sa partie absorptive. Nous espérons beaucoup de la mise en place d'une chaîne laser femtoseconde au laboratoire afin de relancer ces recherches fondamentales et d'aboutir à des conclusions plus tranchées.

---

<sup>40</sup> M.H. Yükselici, J. Phys. Condens. Matter **14** (2002) 1153

## SOUS-PARTIE A3 : CONTRATS DE RECHERCHE ET COLLABORATIONS

### I. Participations à des contrats de recherche

#### Contrat européen GLAMOROUS

« Glass-based modulators, routers and switches »

Durée : 3 ans (2000-2003)

Coordinateur local : G. Martinelli

Personnalité scientifique

#### ACI Nanostructures LUNATIC

« Luminophores nano-structurés pour la visualisation et l'éclairage : couches minces et poudres sub-microniques préparées par voie sol-gel »

Durée : 2 ans (2002-2004)

Coordinateur : J.M. Nédélec, LMI Clermont-Ferrand

Personnalité scientifique

#### Contrat RMNT NANOSCOPE

« Nanoparticules semi-conductrices pour l'amplification optique dans les fibres »

Durée : 3 ans (Sept 2004-Sept 2007)

Coordinateur : L. Gasca, Alcatel CIT

Responsable scientifique local

Budget 129 k€ (budget total Nanoscop 980 k€)

### II. Collaborations

1996 – Aujourd'hui : Pr Sylvia Turrell, Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LASIR, UMR 8516, USTL, Lille)

*Spectroscopies, Synthèses sol-gel, Tellures*

1996 – 2005 : Dr Jean-Pierre Vilcot, Institut d'Electronique, de Micro et Nanotechnologies (IEMN, UMR 9929, Lille)

*Guides aluminosilicates dopés  $Er^{3+}$ , Dépôts radio-fréquences  $SiO_2:InSb$*

1998 – 2000 : Dr Thierry Gacoin, Laboratoire de Physique de la Matière Condensée (UMR 7643, Ecole Polytechnique, Palaiseau)

*Nanoparticules CdS par micelles inverses*

1999 – 2004 : Dr Jean-Marie Nédélec, Laboratoire des Matériaux Inorganiques (UPRESA 6002, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand)

*Influence des cations sur la densification et la cristallisation de couches minces et massifs sol-gel, imprégnation de gels commerciaux*

2002 – 2005 : Dr Alessandro Martucci, Département d'Ingénierie Mécanique (Université de Padoue -Italie)

*Nanoparticules de CdS et de PbS par méthode colloïdale*

2004 – 2005 : Pr Anatoly Trukhin, Institute of Solid State Physics (Université de Lettonie, Riga)

*Coordination dans les verres silicates et germanates*

2004 – Aujourd'hui : Collaborations **Nanoscop**

- Alcatel CIT, Marcoussis : *fibres sol-gel, coordination du projet*
- LPCML, Lyon I : *Spectroscopie de matrices dopées semi-conducteur*
- INSP, Paris VI : *Couches minces dopées semi-conducteurs*
- LCMC, Paris VI : *Traitements de gels dopés semi-conducteurs*
- DGTec, Moirans, Isère : *Nanoparticules par voie physique*
- CEA/SPAM, Saclay : *Nanoparticules de Si par pyrolyse laser*

2005 – Aujourd'hui : Dr Claude Dufour, Institut d'Electronique, de Micro et Nanotechnologies (IEMN, UMR 9929, Lille)

*Couches d'ITO par voie sol-gel*

2005 – Aujourd'hui : Dr Maurizio Ferrari, Istituto di Fotonica e Nanotecnologie-CNR (Trento, Italie)

*Films de tellures dopés terres rares et déposés par pulvérisation laser*

2005 – Aujourd'hui : Pr Aziz Boukenter, Laboratoire de Traitement du Signal et Instrumentation (UMR 5518, Université Jean Monnet, St Etienne)

*Cristallisation photo-induite de matériaux vitreux*

## SOUS-PARTIE A4 : ENCADREMENT

- Sept 1993 – Déc 1996 : Co-encadrement (G. Biskupski) de la thèse de **Jean-Marc Monsterleet**  
*Contribution à l'étude de la magnéto-résistance négative dans GaAs et InP dopés au voisinage de la transition métal-isolant*
- Juin-Juillet 2001 : Stage de fin de licence de **Orri Jónsson** (université d'Islande)  
*Nonlinear optical materials*
- Janvier - Mars 1998 : Projet DESS Lasers de **Valérie Onteniente**  
*Caractérisation structurale de guides planaires actifs et passifs élaborés par voie sol-gel*
- Oct 1998 – Sept 1999 : Co-encadrement (S. Turrell) du DEA de **Aurore Féron**  
*Etude par Micro-spectrométrie Raman de matériaux amorphes réalisés par procédé sol-gel*
- Oct 2002 – Déc 2005 : Co-encadrement (M. Bouazaoui) de la thèse de **Elise Berrier**  
*Elaboration par voie sol-gel et étude structurale de verres de silice destinés à la fabrication de fibres microstructurées*
- Avril-Août 2003 : Stage DESS Laser de **Babacar Ba**  
*Fusion de verres et mesure de coefficients optiques non-linéaires*
- Avril 2003 – Oct 2006 : Co-encadrement (S. Turrell) de la thèse de **Vinh Lam Quang**  
*Elaboration et caractérisation de couches minces vitreuses dopées par des nano-particules semi-conductrices*
- Juil – Sept 2006 : Stage Master 1 de **Justin Habinshuti**  
*Croissance de nanocristaux dans des verres préparés par fusion*

## SOUS-PARTIE A5 : PRODUCTION SCIENTIFIQUE

### I – Publications

- *Crossover in variable range hopping conduction of GaAs in strong magnetic fields*

G. Biskupski and B. Capoen

Proceedings of the 5<sup>th</sup> International Conference on Hopping and Related Phenomena, Ed. World Scientific (1993), 234-238

- *Low temperature conductivity and weak localization effect in barely metallic GaAs*

B. Capoen, G. Biskupski and A. Briggs

J. Phys. : Condens. Matter **5** (1993) 2545-2552

- *Negative magnetoresistance in insulating n-type GaAs and localized moments*

J.M. Monsterleet, B. Capoen and G. Biskupski

Solid State Comm. **101** (1997) 525-529

- *The importance of electron interaction to the negative magnetoresistance of metallic n-GaAs close to the metal-insulator transition*

J.M. Monsterleet, B. Capoen and G. Biskupski

J. Phys. : Condens. Matter **9** (1997) 8657-8668

- *Preparation and characterization of sol-gel derived  $Er^{3+}$ :  $Al_2O_3$ - $SiO_2$  planar waveguides*

M. Benatsou, B. Capoen, M. Bouazaoui, W. Tchana and J. P. Vilcot

Appl. Phys. Lett. **71** (1997) 428-430

- *Structural and optical characterisation of sol-gel derived aluminosilicate planar waveguides*

M. Benatsou, W. Tchana, B. Capoen, J.P. Vilcot and M. Bouazaoui

J. of Sol-gel Sci. and Techn. **13** (1998) 529-533

- *Waveguide-Raman Characterisation of Sol-Gel Thin Films*

J.M. Nedelec, M. Benatsou, C. Duverger, B. Capoen, M. Bouazaoui and S. Turrell

Asian Journal of Physics **7** (1998) 357-363

- *Crossover phenomenon for variable range hopping conduction in strong magnetic field*

B. Capoen, G. Biskupski and A. Briggs

Solid State Comm. **113** (1999) 135-139

- *Waveguide Raman Spectroscopy : a Non-Destructive Tool For The Characterisation Of Amorphous Thin Films"*

C. Duverger, J. M. Nedelec, M. Benatsou, M. Bouazaoui, B. Capoen, M. Ferrari and S. Turrell

Journal of Molecular Structure **480-481** (1999) 169-178

- *Spectroscopic Investigations of CdS Nanoparticles in Sol-Gel Derived Polymeric Thin Films and Bulk Silica Matrices*

B. Capoen, T. Gacoin, J. M. Nedelec, S. Turrell and M. Bouazaoui

Journal of Materials Science **36** (2001) 2565-2570

- *Raman spectroscopic characterization of Er<sup>3+</sup> doped tellurite-based glasses*

S. Khatir, J. Bolka, B. Capoen, S. Turrell and M. Bouazaoui

J. Mol. Struct. **563-564** (2001) 283-287

- *Densification and crystallization processes of aluminosilicate planar waveguides doped with rare-earth ions*

J. M. Nedelec, B. Capoen, S. Turrell and M. Bouazaoui

Thin Solid Films **382** (2001) 81-85

- *On the nature of Quantum Interference in the Variable Range Hopping regime*

B. Capoen and G. Biskupski

Physica Scripta **65** (2002), 119-123

- *Effects of the sol-gel solution host on the chemical and optical properties of PbS quantum dots*

B. Capoen, A. Martucci, S. Turrell and M. Bouazaoui

J. Mol. Struct. **651-653** (2003) 467-473

- *Raman spectroscopic investigations of the effects of Ag<sup>+</sup> and Ce<sup>3+</sup> doping on the densification of nanoporous silica xerogels*

C. Kinowski, S. Turrell, M. Bouazaoui, B. Capoen, J M. Nedelec and LL. Hench

J. Sol-Gel Science **32** (2004) 345-348

- *Structural and textural study of the effects of metal ions on the densification kinetics of nanoporous silica xerogels*

C. Kinowski, B. Capoen, L L. Hench, J M. Nedelec, R. Bechara, S. Turrell and M. Bouazaoui

J. Non-Cryst. Solids **345-346** (2004) 570-574

- *Optical spectroscopy of Er<sup>3+</sup> and Ce<sup>3+</sup>-codoped TeO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O glasses*

M. Mattarelli, M. Bouazaoui, B. Capoen, S. Turrell, A. Chiasera, M. Ferrari, L. Zampedri, M. Montagna, H. Portales, G. Nunzi-Conti and G C. Righini

SPIE Proceedings **5451** (2004) 337-346

- *How does metal-ion doping influence the densification kinetics of silica xerogels*

E. Berrier, B. Capoen, M. Bouazaoui and S. Turrell

Glass Technology **46** (2005) 89-93

- *Microstructures and structural properties of sol-gel silica foams*

E. Berrier, C. Zoller, F. Beclin, S. Turrell, M. Bouazaoui and B. Capoen

J. Phys. Chem. B. **109** (2005) 22799-22807

- *Structural and Optical Characterization of InSb-doped SiO<sub>2</sub> Thin Films*

B. Capoen, V Q. Lam, S. Turrell, J P. Vilcot, F. Beclin, Y. Jestin and M. Bouazaoui

J. Non-Cryst. Solids **351** (2005) 1819-1824

- *Raman and optical reflection spectra of germanate and silicate glasses*

A. Trukhin and B. Capoen

J. Non-Cryst. Solids **351** (2005) 3640-3643

- *Structural and optical properties of n-propoxide sol-gel derived ZrO<sub>2</sub> thin films*

G. Ehrhart, B. Capoen, O. Robbe, Ph. Boy, S. Turrell and M. Bouazaoui  
Thin Solid Films **496** (2006) 227-233

- *UV-assisted crystallisation of tellurite and germanate-based glasses*

F. Goutaland, M. Mortier, B. Capoen, S. Turrell, M. Bouazaoui, A. Boukenter, Y. Ouerdane  
Optical Mater. **28** (2006) 1276-1279

- *Raman spectroscopic investigations on the kinetics of gelation and densification of Cd<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> doped silica glasses under basic conditions*

O. Robbe, K. Woznica, E. Berrier, G. Ehrhart, B. Capoen, M. Bouazaoui and S. Turrell  
Thin Solid Films **515** (2006) 73-79

- *Synthesis and optical properties of MPTMS-capped CdS quantum dots embedded in TiO<sub>2</sub> thin films for photonic applications*

V. Q. Lam, S. Turrell, A. Martucci, M. Bouazaoui and B. Capoen  
J. Non-Cryst. Solids **352** (2006) 3315-3319

- *Pulsed Laser Deposition of Er-doped tellurite films on large area*

M. Bouazaoui, B. Capoen, A. P. Caricato, A. Chiasera, A. Fazzi, M. Ferrari, G. Leggieri, M. Martino, M. Mattarelli, M. Montagna, F. Romano, T. Tunno, S. Turrell and K. Vishnubhatla  
J. Physics : Conf. Series (2006), à paraître

- *Non-linear Raman effects and photodarkening in chalcogenide glass As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>*

V K. Tikhomirov, M. Barj, S. Turrell, J. Kobelke, N. Idrissi, M. Bouazaoui, B. Capoen, A B. Seddon  
Europhys. Lett. (2006), soumis pour publication

- *Effect of Eu<sup>3+</sup> and Ce<sup>3+</sup> codoping on the relaxation of Er<sup>3+</sup> in silica-hafnia and tellurite glasses*

M. Mattarelli, M. Montagna, L. Zampedri, M. Bouazaoui, B. Capoen, S. Turrell, M. Ferrari and G. C. Righini  
Phys. Stat. Sol. (c) (2006), soumis pour publication

## II – Communications orales

- *Magnéto-résistance négative et temps de diffusion inélastique dans les semi-conducteurs dopés (InP, GaAs)*

B. Capoen, G. Biskupski  
Physique en Herbe, Poitiers, 1991

- *Millimeterwave high power pulsed silicon IMPATT oscillator modelling*

C. Dalle, B. Capoen, M.R. Friscourt, B. Campoli, M. Dorel and C. Dua  
24th European Microwave Conference, Cannes, 1994

- *Quantum interference analysis of the negative magnetoresistance in the variable range hopping regime of III-V compounds*

G. Biskupski, B. Capoen and J. M. Monsterleet  
Hopping and Related Phenomena, Rackeve, Hongrie, 1997

- *Structural and Optical properties of sol-gel derived Alumino-silicate planar waveguides doped with Er<sup>3+</sup> ions*

M. Benatsou, B. Capoen, M. Bouazaoui, W. Tchana and J.P. Vilcot  
SOL-GEL '97, Sheffield, UK, 1997

- *Matériaux pour l'optique élaborés par voie sol-gel*

M. Benatsou, J M. Nedelec, C. Duverger, B. capoen, D. Razafimahatratra, W. Xie, M. Douay, S. Turrell et M. Bouazaoui

Réunion du Club Optique et Microondes, Lille, 24 Mars 1998

- *Sol-gel elaboration of photosensitive inorganic planar waveguides*

J.M. Nedelec, B. Capoen, S. Turrell and M. Bouazaoui

4<sup>th</sup> French-Israeli workshop on optical properties of inorganic materials, Lyon, 1999

- *Effect of temperature and composition variations on low-frequency Raman scattering in amorphous systems*

C. Kinowski, S. Turrell, B. Capoen, S. Khatir, C. Duverger, M. Ferrari, J. M. Nedelec and M. Bouazaoui

Vibrational Spectroscopy in Materials Science , Cracovie (Pologne), 2000

- *Modification des propriétés de nanoparticules de PbS lors de l'incorporation dans une matrice sol-gel*

B. Capoen, A. Martucci, S. Turrell et M. Bouazaoui

GdR MATFON, Aber Vrac'h, Finistère, 2002

- *Structural and textural study of the effects of metal ions on the densification kinetics of nanoporous silica xerogels*

C. Kinowski, B. Capoen, L L. Hench, J M. Nedelec, R. Bechara, S. Turrell and M. Bouazaoui

X<sup>th</sup> International conference on the physics of non-crystalline solids, Parme (Italie), 13

- 17 juillet 2003

- *How does Metal Ions Doping Influence the Densification Kinetics of Silica Xerogels*

E. Berrier, B. Capoen, S. Turrell and M. Bouazaoui

7th ESG Conference HYALOS, Athenes, 25-28 Avril 2004

- *Optical spectroscopy of Er<sup>3+</sup> and Ce<sup>3+</sup>-codoped TeO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O glasses*

M. Mattarelli, M. Bouazaoui, B. Capoen, S. Turrell, A. Chiasera, M. Ferrari, L. Zampedri, M. Montagna, H. Portales, G. Nunzi-Conti and G C. Righini

Photonics Europe, Strasbourg, 26-30 Avril 2004

- *Structural and Optical Characterization of InSb-doped SiO<sub>2</sub> Thin Films*

B. Capoen, V L. Quang, S. Turrell, J P. Vilcot, F. Beclin, Y. Jestin and M. Bouazaoui

5th Symposium SiO<sub>2</sub>, Advanced Dielectrics and Related Devices, Chamonix, 21-23  
Juin 2004

- *Caractérisation par spectroscopie Raman des transitions sol-gel et gel-verre*

E. Berrier, B. Capoen, M. Bouazaoui et S. Turrell

Journées Jeunes Chercheurs (Société Française de Chimie), Villeneuve d'Ascq, 2004

- *Use of spectroscopic methods for the design of functional nanostructured materials*

S. Turrell, O. Robbe, E. Berrier, V. Deram, G. Ehrhart, V L. Quang, L L. Hench, P. Embanga, B. Capoen, M. Bouazaoui

3rd International Conference on Advanced Vibrational Spectroscopy, Delevan (Wisconsin, USA), 14-19 August 2005

- *Influence of the cation dopant on the formation of nanoporous silica gels and glasses*

O. Robbe, K. Woznica, E. Berrier, G. Ehrhart, B. Capoen, M. Bouazaoui and S. Turrell

International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials, Aveiro (Portugal), 7-9 September 2005

- *Feeding the  $^4I_{13/2}$   $Er^{3+}$  lasing level by increasing the  $^4I_{11/2}$  decay rate through  $Eu^{3+}$  and  $Ce^{3+}$  energy transfer*

M. Mattarelli, M. Montagna, L. Zampedri, M. Bouazaoui, B. Capoen, S. Turrell, M. Ferrari, G. C. Righini

10th Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials EURODIM 2006, Milano (Italy), 10-14 juillet 2006

- *Waveguide Raman and photoluminescence studies of zirconium and titanium oxide thin films doped with semiconductor nanocrystals*

G. Ehrhart, V. Lam Quang, B. Capoen, M. Bouazaoui, O. Robbe and S. Turrell

XXVIIIth European Congress on Molecular Spectroscopy (EUCMOS), Istanbul (Turquie), 3-8 Septembre 2006

### III – Communications par affiches

- *Localisation faible et interactions électron-électron dans GaAs métallique*

B. Capoen et G. Biskupski

SFP 3èmes Journées de la Matière Condensée, Lille, 1992

- *Comportement universel de la conductivité dans le régime de saut à distance variable : exemple de GaAs*

B. Capoen et G. Biskupski

SFP 4èmes Journées de la Matière Condensée, Rennes, 1994

- *Différentes contributions des interactions électron-électron sur la magnétoconductivité du GaAs métallique proche de la transition métal-isolant*

J.M. Monsterleet, B. Capoen et G. Biskupski

SFP 4èmes Journées de la Matière Condensée, Rennes, 1994

- *Elaboration par voie sol-gel et caractérisation optique de guides d'ondes planaires aluminosilicates dopés Er<sup>3+</sup>*

M. Benatsou, B. Capoen, M. Bouazaoui, W. Tchana and J.P. Vilcot  
Journées Nationales d'Optique Guidée, Nice, 1996

- *Properties of Erbium doped Aluminosilicates waveguides prepared via sol-gel processing*

M. Benatsou, W. Tchana, B. Capoen, J.P. Vilcot et M. Bouazaoui  
Miniature coherence light in dielectric media, Les Houches, 1997

- *Spectroscopic Investigations of CdS Nanoparticles*

B. Capoen, T. Gacoin, J. M. Nedelec, S. Turrell and M. Bouazaoui  
XIV<sup>th</sup> International School-Seminar "Spectroscopy of Molecules and Crystals",  
Odessa Ukraine, 1999

- *Effect of temperature and composition variations on low-frequency Raman scattering in amorphous systems*

C. Kinowski, S. Turrell, B. Capoen, S. Khatir, C. Duverger, M. Ferrari, J. M. Nedelec and M. Bouazaoui  
Vibrational Spectroscopy in Materials Science, Cracovie, Pologne, 2000

- *Raman studies of composition and thermal treatment effect on the structure of sol-gel derived GeO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> thin films*

C. Kinowski, P. Olivier, B. Capoen, C. Duverger, L. Pillier, S. Turrell and M. Bouazaoui  
25th European Congress on Molecular Spectroscopy, Coimbra, Portugal, 2000

- *Raman spectroscopic characterisation of Er<sup>3+</sup> doped oxide tellurite glasses*

S. Khatir, J. Bolka, B. Capoen, M. Bouazaoui and S. Turrell  
25th European Congress on Molecular Spectroscopy, Coimbra, Portugal, 2000

- *Caractérisation Raman des guides d'onde planaires germanosilicates : effet de composition et de traitement thermique sur la structure vitreuse*

C. Kinowski, P. Olivier, B. Capoen, C. Duverger, L. Pillier, S. Turrell et M. Bouazaoui  
Spectrométries Raman : Innovations et perspectives - Journées ANRT, Paris, 2000

- *Caractérisation structurale et optique de verres d'oxyde de tellure dopés aux ions Er<sup>3+</sup>*

B. Capoen, J. Bolka, S. Turrell et M. Bouazaoui  
Journées Nationales d'Optique Guidée, Toulouse, 2000

- *Caractérisation par spectroscopie Raman de guides d'ondes germanosilicates photosensibles*

B. Capoen, C. Duverger, C. Kinowski, L. Pillier, M. Douay, S. Turrell et M. Bouazaoui  
Journées Nationales d'Optique Guidée, Toulouse, 2000

- *Effet de la composition et de la nature des oxydes métalliques sur la structure des verres de tellure*

J. Bolka, S. Khatir, B. Capoen, S. Turrell and M. Bouazaoui  
Congrès Général de la SFP, Strasbourg, 2001

- *Effects of the sol-gel solution host on the chemical and optical properties of PbS quantum dots*

B. Capoen, A. Martucci, S. Turrell and M. Bouazaoui

XXVI<sup>th</sup> European Congress on Molecular Spectroscopy, Villeneuve d'Ascq, 2002

- *High pressure Raman study of (1-x)TeO<sub>2</sub>-xZnO Glasses*

Y S. Boulmetis, A. Perakis, M. Bouazaoui, B. Capoen, C. Raptis and S. Turrell

XXVI European Congress On Molecular Spectroscopy, Villeneuve d'Ascq, 2002

- *Propriétés physiques et optiques de nanoparticules de PbS stabilisées dans un sol-gel*

B. Capoen, A. Martucci, S. Turrell et M. Bouazaoui

Galerie 2002, Matériaux nanostructurés, Chambon sur lac, Puy-de Dôme, 2002

- *Growth of Semiconductor Nanoparticles in a Glass Matrix*

B. Capoen, S. Turrell and M. Bouazaoui

7<sup>th</sup> Workshop on Nonlinear Optics and Excitation Kinetics in Semiconductors, Karlsruhe, Allemagne, 2003

- *Croissance de nanoparticules dans une matrice vitreuse*

B. Capoen, S. Turrell et M. Bouazaoui

Congrès général SFP, Lyon, 7-10 Juillet 2003

- *Raman spectroscopic investigations of the effects of Ag<sup>+</sup> and Ce<sup>3+</sup> doping on the densification of nanoporous silica xerogels*

C. Kinowski, S. Turrell, M. Bouazaoui, B. Capoen, J.M. Nedelec and L L. Hench

XII International Workshop on Sol-Gel Science and Technology, Sydney (Australie), 24-29 Aout 2003

- *Making and investigating optical characteristics of waveguides TiO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> by m-line method, using prism-coupling technique*

N T. Thanh, V X. Quang, N T Q. Hai, T T. Cuong, S. Turrell, B. Capoen and M. Bouazaoui

4th National Physics of the Solid State Conference, Nui Coc (Nord Vietnam), 5-7 Novembre 2003

- *Caractérisation par spectroscopie Raman des transitions sol-gel et gel-verre dans la silice*

E. Berrier, B. Capoen, S. Turrell et M. Bouazaoui

Journées thématiques GFSV, Paris, 26-28 novembre 2003

- *Etude par spectroscopie Raman des cinétiques d'estérification et de condensation lors de la réaction de l'isopropoxide de titane avec l'acide acétique et l'isopropanol*

V. Q. Lam, E. Berrier, M. Bouazaoui, B. Capoen et S. Turrell

Journées thématiques GFSV, Paris, 26-28 Novembre 2003

- *Sol-gel derived silica foams : structural approach*

E. Berrier, B. Capoen, S. Turrell, C. Zoller, F. Beclin and M. Bouazaoui

4th International Conference on Inorganic Materials, Anvers (Belgique), 19-21 Septembre 2004

- *Structural and optical study of pure and CdS-doped sol-gel zirconia thin films for non-linear applications*

G. Ehrhart, B. Capoen, M. Bouazaoui and S. Turrell

4th International Conference on Inorganic Materials, Anvers (Belgique), 19-21  
Septembre 2004

- *Spectroscopic properties of  $Er^{3+}$  ions in Sol-Gel derived Lutetium*

C. Mansuy, M. Oubaha, J.M. Nedelec, R. Mahiou, M. Bouazaoui and B. Capoen

"Photoluminescence in Rare Earths: Photonic Materials and Devices", PRE'05, Trento  
(Italie), 2-3 May 2005

- *Mésoporosité contrôlée de gels de silice*

V.N. Nguyen, C. Zoller, F. Beclin, E. Berrier, M. Bouazaoui et B. Capoen

JFJPC 8 - 8èmes Journées Francophones des Jeunes Physico-Chimistes, Marly le roi,  
28-30 Septembre 2005

- *Synthesis and optical properties of MPTMS capped CdS quantum dots embedded in  $TiO_2$  thin films for photonic applications*

Q. V. Lam, S. Turrell, A. Martucci, M. Bouazaoui et B. Capoen

Advances In Optical Materials, Tucson (Arizona), 12-15 Octobre 2005

- *Optical and structural properties of  $ZrO_2: Eu^{3+}$  thin films prepared via the sol-gel route*

G. Ehrhart, B. Capoen, S. Turrell, V. Ferreiro, O. Robbe and M. Bouazaoui

Advances In Optical Materials, Tucson (Arizona), 12-15 Octobre 2005

- *Spectroscopic investigation of post-doping of porous silica gels with CdS nanoparticles*

K. Woznica, S. Turrell, G. Ehrhart, E. Berrier, B. Capoen, M. Bouazaoui and O. Robbe

XXVIIIth European Congress on Molecular Spectroscopy (EUCMOS)  
Istanbul (Turquie), 3-8 Septembre 2006

- *Raman spectroscopic investigations of  $Eu^{3+}$  doped silica gels and glasses: Influence of the  $Eu^{3+}$  concentration on pore structure.*

S. Turrell, K. Woznica, G. Ehrhart, E. Berrier, B. Capoen, M. Bouazaoui, V. L. Quang, M.  
Renard and O. Robbe

20th International Conference on Raman Spectroscopy (ICORS), Yokohama (Japon),  
20-25 Août 2006

## **PARTIE B : AUTRES ACTIVITES**

### **SOUS-PARTIE B1 : ACTIVITES D'ENSEIGNEMENT**

## **I – De la physique pour les biologistes**

Depuis mon recrutement à l'Université des Sciences et Technologies de Lille comme maître de conférences en Septembre 1994, j'effectue une partie importante de mon service d'enseignement en première année de formation généraliste de la filière « Biologie ». Si l'intitulé de cette filière a évolué du « DEUG B » à la « licence Biologie », en passant par le « DEUG SV », le contenu des enseignements a été également sensiblement modifié. En une dizaine d'années, nous sommes effectivement passés d'un programme émané de celui des filières « Sciences Physiques » un peu allégé, à un enseignement sur mesure, plus adapté à la biologie et à un public relativement faible en Physique. Dans ce cadre, je me suis tout d'abord investi dans le remaniement d'un TP sur les capteurs, dans le but de l'adapter aux critères pédagogiques assez exigeants de cette formation. A la rentrée 1998, pour répondre au nouveau schéma directeur de la réforme « Bayrou » en DEUG SV, ce TP a été inclus dans l'unité de méthodologie où il a contribué directement au contrôle des connaissances. La forme en avait été profondément modifiée : bien que l'essentiel du contenu soit préservé, un accent avait été mis sur la préparation du compte-rendu et l'exploitation des données. Plus d'autonomie était laissée à l'étudiant quant à l'interprétation de ses mesures. En délégation au CNRS pendant l'année universitaire 1999-2000, je suis cependant resté co-responsable de ce TP afin de le faire évoluer pour la rentrée 2000. La rénovation portait sur l'étude des capteurs en régime statique. L'objectif étant de susciter la motivation des étudiants, le capteur de déplacement initialement utilisé a été remplacé par un instrument présentant un réel intérêt pour les sciences de la vie : le colorimètre.

A la même époque, j'ai initialement pris une part active dans la conception des TD de cette unité de méthodologie, ainsi que dans le choix et la mise en place d'exposés thématiques. Ces exposés, dont les sujets se voulaient généralistes dans les domaines proches de la physique, étaient présentés par tous les étudiants du DEUG SV, avec l'aide d'une équipe pédagogique dont je faisais partie en 1998-99. Enfin, toujours dans le cadre de la méthodologie et en connexion avec la gestion du TP Capteurs, j'ai assuré la promotion du Laboratoire d'Enseignement MultiMédia (LEMM) et de ses outils auprès des étudiants de ce DEUG. Pour ce faire, j'ai été chargé de la conception d'une séance de découverte et de recherche documentaire organisée au LEMM en début d'année. La séance de découverte permettait aussi d'aborder « l'atelier d'optique », un logiciel de simulation utilisé ensuite lors des séances de TD multimédia en optique géométrique. Au sein de l'équipe pédagogique responsable d'une section dite « multimédia », nous veillons également à la bonne connexion entre les séances au LEMM et les séances de TD classiques.

Par ailleurs, en 2001-2002, les étudiants de DEUG SV ont bénéficié avant chaque devoir surveillé d'un QCM d'auto-évaluation. Celui-ci leur permettait de se positionner par rapport à l'examen tout en faisant émerger leurs lacunes et en leur proposant des solutions. Depuis 2002-03, ces QCM sont disponibles en ligne, ce qui autorise un traitement automatique des résultats sous forme de statistiques.

Au fil des années, le programme de ce module « Physique pour la biologie » a inclus, outre une unité de méthodologie, des Travaux Dirigés d'optique géométrique, de mécanique, de mécanique des fluides, d'électrocinétique et d'électrostatique ainsi que des Travaux Pratiques associés au cours, en électrocinétique, en mécanique et en optique. En 2002-2003, la mécanique du point a été remplacée par de la magnétostatique. Je me suis investi cette année-là dans la conception d'un nouveau TP Electrostatique-Magnétostatique. Je me suis plus particulièrement chargé de la partie Magnétostatique dans laquelle on s'attache à mettre en évidence les phénomènes d'aimantation, les ordres de grandeurs des champs magnétiques et à évaluer la perméabilité magnétique du vide.

Depuis 2003, le module BG1 de la licence de Biologie propose de l'optique et de la mécanique des fluides en cours-TD et en travaux pratiques. Au sein d'une section « Multimédia », j'ai contribué à développer un cours sous forme de diaporama dans lequel est inséré nombre d'animations et de films tirés de sites internet ou de la base de donnée du SEMM à l'USTL. De même, certains exercices sont assortis d'une démonstration par l'expérience virtuelle (applet ou vidéo). Dans la limite du temps disponible, quelques séances d'exercices multimédia sont organisés dans les centres de ressources.

## **II – Préparation des futurs enseignants**

Ma participation à la préparation du CAPES Physique-Chimie/Physique Appliquée a commencé par une vingtaine d'heures de TD à la rentrée 1995. Entre 1997 et 1999, j'ai effectué la moitié de mon service dans cette formation, où j'ai participé à toutes les activités, hormis le cours :

- TD de mécanique, optique, propagation des ondes, électrocinétique, électromagnétisme
- Préparation et organisation des TD d'optique géométrique et ondulatoire, de mécanique des fluides.
- Encadrement des TP et critiques des présentations de montage
- Colles de mécanique et d'optique
- Organisation, correction des Devoirs Surveillés de mécanique et d'optique.

La préparation au CAPES regroupe des étudiants d'horizons divers (licences, ingénieurs, employés...) ayant eu des parcours quelque fois atypiques. La formation incombant à l'UFR de Physique comporte deux missions majeures : combler les lacunes sur les connaissances en Physique lorsque cela est nécessaire et faire acquérir aux candidats une démarche scientifique empreinte de rigueur. J'ai cependant progressivement diminué mon implication dans la préparation au CAPES, car je me suis convaincu que l'apport d'un universitaire à ce milieu ne pouvait être efficace, à moins de connaître parfaitement le fonctionnement des concours et du secondaire en général. Cela demandait un investissement incompatible avec mes activités de recherche.

En 2000-2001, ma contribution à cette formation s'est limitée à quelques séances de montage et entre 2001-2005, j'y ai assuré une vingtaine d'heures de TD par an ainsi que la mise en œuvre et la correction de quelques DS. J'ai quitté le CAPES en 2005.

## **III – Physique de base pour l'ingénierie**

Depuis la rentrée 2000, j'assure des enseignements à l'ENIC (« Ecole Nouvelle des Ingénieurs en Communication » rebaptisée récemment « TELECOM Lille 1 »). Cette école de statut mixte France-Télécom/USTL forme des ingénieurs pour les opérateurs et les équipementiers du domaine des télécommunications, mais aussi pour les utilisateurs dans les domaines les plus variés. La formation technique doit reposer sur des bases solides en Physique et plusieurs modules de Physique sont inscrits dans le programme des années dites « préparatoires ». Dans le cadre de la formation initiale, j'assure donc un enseignement de Travaux dirigés, de Travaux pratiques et de séances de travail tutoré en première et deuxième année ainsi qu'en formation continue. L'enseignement est réparti en modules dont la durée varie entre 1 et 4 semaines. Pendant ces modules, étudiants et enseignants sont immergés dans un même bain à raison de 3 à 8 heures par jour. Les matières enseignées sont l'optique géométrique et physique, l'électrocinétique, l'électrostatique et la magnéto-statique, ainsi que l'électromagnétisme dans les matériaux et un peu de physique du solide.

## **IV – Enseignement de spécialité**

Lorsqu'on exerce le passionnant métier de chercheur, on aspire naturellement à transmettre une partie des connaissances acquises à des étudiants motivés au plus haut niveau, c'est-à-dire en DESS ou en DEA (actuellement en Master). La mise en place du LMD en 2004 m'a donné cette chance de pouvoir communiquer un peu des fruits de mon activité de recherche en participant à une unité du Master « Sciences de la Matière », spécialité « Optique, Molécules, Réactivité ». Le module en question, qui reprend les thématiques du groupe Photonique du laboratoire PhLAM, a été scindé en 2 modules de l'école doctorale « Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement ». L'un d'eux s'intitule « Propagation linéaire » : j'y effectue 8h de cours sur la technique sol-gel, la fabrication de guides plans par diffusion ionique, la caractérisation de guides planaires par les techniques d'optique guidée et par ellipsométrie. Dans le deuxième module, intitulé « Optique non-linéaire », je présente en 8h de cours les propriétés ainsi que les techniques de fabrication de nanoparticules métalliques et semi-conductrices, les moyens de caractérisation de la susceptibilité non-linéaire d'ordre 3 (Méthode Z-scan et autres). Avant la scission, mon cours comprenait également une partie sur les techniques spectroscopiques (Absorption, photoluminescence, Raman, FTIR). Ces cours sont toujours présentés sous forme de diaporamas comportant l'essentiel des connaissances devant être acquises et que je distribue aux étudiants, l'examen portant sur un exemple d'application arrangé de la littérature.

## SOUS-PARTIE B2 : RESPONSABILITES COLLECTIVES

### I – Diffusion du savoir

- Responsable des séminaires du laboratoire PhLAM depuis Janvier 2000

Cette tâche, a priori essentiellement administrative puisqu'il s'agit de coordonner le planning des séminaires (plus d'une centaine depuis l'année 2000), celui des intervenants et des salles, n'en est pas moins jalonnée de négociations et de compromis divers pour satisfaire l'ensemble des chercheurs et faire augmenter l'audience. Depuis cette année 2006 toutefois, j'espère promouvoir les interventions de qualité par un classement des séminaires en deux labels : « laboratoire » et « équipe ». Ainsi, le séminaire dit « de laboratoire » bénéficie d'une publicité accrue, à condition que l'orateur et son hôte s'engagent à ce que la présentation comporte une large partie didactique destinée à la majorité des scientifiques. Les premiers séminaires étiquetés « laboratoire » ont en effet connu un regain d'audience, même s'il est toujours difficile de mobiliser les chercheurs sur une thématique qui leur est étrangère.

- Organisateur de conférences grand public

Ce qui est vrai des chercheurs l'est infiniment plus encore du grand public et c'est à l'occasion de l'Année Internationale de la Physique (AIP) en 2005 que j'ai pu expérimenter l'intérêt relatif de la population pour les sciences. Au sein de l'association « AIP Nord-Pas de Calais », j'étais plus particulièrement chargé d'organiser des conférences s'inscrivant complètement dans une démarche de vulgarisation de la science et donc susceptibles de toucher le grand public. Elles ont eu lieu en ville : soit à la Maison de l'Education Permanente de Lille, soit au Forum des Sciences, soit encore à la mairie de Tourcoing. La plupart des thématiques pouvait aussi intéresser un public plus averti (ayant une formation universitaire à dominante scientifique). Le débat qui suivait la conférence permettait de poser des questions, d'échanger des points de vues différents, d'approfondir ainsi le sujet en menant une vraie réflexion.

Ce travail consiste bien entendu en premier lieu à trouver les orateurs locaux ou nationaux capables de proposer un exposé vivant et de mettre leur science à la portée du premier venu. En cela, je n'ai quasiment jamais été déçu : sur les 19 conférences proposées cette année 2005, du public présent, je n'ai globalement reçu que des remarques positives. La partie du travail la plus ingrate me revenait aussi, du moins partiellement : celle de trouver les salles et d'assurer la promotion des événements par des mailings, par la production d'articles dans les journaux locaux ou d'affiches. Cela m'a cependant permis d'approfondir les sujets abordés et de préparer plus efficacement la présentation des conférenciers.

Ce type d'action est appelé à se pérenniser (à un rythme moins soutenu) par le biais d'une collaboration avec le Forum Départemental des Sciences. L'objectif est toujours de sensibiliser le public à l'utilité de la Physique dans notre société, autour des thématiques liées aux expositions en cours sur le plateau du Forum. Deux conférences Grand Public ont déjà vu le jour en 2006 et d'autres sont prévues pour la prochaine saison.

## **II – Divers**

- Membre du Conseil du laboratoire PhLAM depuis 1998
- Membre du GdR « Matériaux pour l'optique non-linéaire », rebaptisé « Matériaux et Fonctions de l'Optique Non-linéaire » entre 1998 et 2002
- Rapporteur occasionnel pour différents journaux scientifique et, de manière régulière pour « Material Research Bulletin »