

THESE DE DOCTORAT

Présentée à

13 235

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

Spécialité: Spectrochimie, Molécules, Surfaces et Réactivité

Présentée par

Jean-Marie NEDELEC



**ÉLABORATION PAR VOIE SOL-GEL ET CARACTÉRISATION DE
GELS DE SILICE DOPÉS ET DE GUIDES D'ONDES PLANS
ALUMINOSILICATES PHOTOSENSIBLES**

Soutenue le 20 Novembre 1998

Devant la commission d'examen composée de:

PR. B. MACKÉ	(U.S.T.L, France)	Président
PR. B. CHAMPAGNON	(Université Claude Bernard, Lyon I, France)	Rapporteur
PR. L.L. HENCH	(Imperial College, London, England)	Rapporteur
PR. S. TURRELL	(U.S.T.L, France)	Co-Directrice
DR. M. BOUZAOUÏ	(U.S.T.L, France)	Co-Directeur
PR. M. DOUAY	(U.S.T.L, France)	Examinateur
PR. J. GRIMBLOT	(U.S.T.L., France)	Examinateur

Thèse effectuée au sein du Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (L.A.S.I.R), C.N.R.S
UPR A2631L, Bât C-5, CERLA, Université des Sciences et Technologies de Lille I,
59655 VILLENEUVE D'ASCQ CEDEX

Remerciements

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman à l'Université des Sciences et Technologies de Lille. Je remercie les deux directeurs successifs, J. Corset et D. Bougeard, de m'avoir accueilli dans leur laboratoire.

Madame S. Turrell m'a accueilli dans son équipe et a dirigé cette thèse avec compétence et bonne humeur. Elle a su me laisser une grande autonomie, j'espère qu'elle ne le regrette pas. Qu'elle reçoive ici l'expression de toute ma gratitude.

Cette thèse a été soutenue financièrement par une allocation de recherche attribuée dans le cadre d'un projet du Centre d'Etude et de Recherche sur les Lasers et Applications (CERLA). Le directeur du CERLA, B. Macke, a accepté de présider le jury de cette thèse, c'est un honneur pour moi et je l'en remercie très vivement.

Messieurs L. Hench, du Department of Materials de l'Imperial College of Science Technology and Medicine of London et B. Champagnon, du Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents de l'Université Claude Bernard de Lyon I, ont bien voulu juger ce travail et en être rapporteurs malgré leurs nombreuses occupations dans une période de l'année particulièrement chargée. Je les remercie vivement pour cela et pour toutes les discussions fructueuses que nous avons pu avoir ensemble.

M. M. Bouazaoui du Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne, a suivi ce travail au quotidien et m'a fait bénéficier de toute sa compétence dans des domaines très variés et notamment pour l'élaboration et la caractérisation des couches minces par voie sol-gel. Au delà des aspects scientifiques il a toujours soutenu et encouragé ce travail, qu'il soit ici profondément remercié.

M M. Douay m'a initié à la photosensibilité et a participé activement à ce travail, c'est une grande joie pour moi qu'il fasse partie de ce jury.

M J. Grimblot n'a cessé de croiser ma route depuis mon arrivée à Lille voilà 6 ans. C'est grâce à lui que l'étude XPS a pu être menée, je me réjouis qu'il fasse partie du jury de cette thèse.

Au laboratoire nombreuses sont les personnes qui ont contribué d'une façon ou d'une autre à ce travail. De l'atelier de mécanique à la reprographie, du Raman à l'assistance informatique, la liste serait trop longue, mais qu'elles soient toutes remerciées avec une mention spéciale pour toute l'équipe de R. de Jaeger.

Je voudrais adresser un remerciement particulier à toute l'équipe d'HEI, et tout particulièrement à M. Debacker et J-P Lelieur. L'accès à leur matériel et les nombreuses discussions enrichissantes que nous avons eues méritent plus que deux lignes sur cette page.

Je tiens à remercier tous les membres du LDMP qui m'ont aidé, Wenxiang pour l'inscription des réseaux de Bragg, Dominique pour les traitements hydrogénant, P. Bernage pour l'utilisation du laser à colorant.

Les analyses SPX ont pu être menées rapidement et de façon sûre grâce aux mains expertes de Léon Gengembre dont je salue ici la rigueur et la compétence.

Je tiens à remercier tous les enseignants avec qui j'ai pu m'initier à l'enseignement à l'université de Lille I, Franjo, Nacer, Alain, Michel et Gérard.

Je tiens également à remercier vivement Maurizio Ferrari du CNR italien. Il m'a procuré les premiers échantillons et a montré un vif intérêt pour mon travail tout au long de son déroulement. Il m'a sans cesse soutenu et conforté dans mes choix, nos discussions se sont révélées très enrichissantes.

Mes liens avec le Laboratoire de Cristallographie et Physicochimie du Solide de Lille se sont resserrés au fur et à mesure de mon séjour à Lille. Merci à Olivier, Murielle, Sophie (I), Anne-Claire et Sophie(II) de m'avoir apporté un peu d'oxygène le midi et d'avoir supporté mes calembours pendant trois ans.

En dehors de l'université, tous mes amis m'ont permis de décompresser suffisamment pour pouvoir tenir le cap et me réveiller le lundi matin sans trop de réticences. Merci à Isabelle, Cyril, Bill, Manue, François, Mélanie, Nico, Fabrice et Mickey, Roland et Jo, Belette, Audrey et Bruno, et à tous les autres.

Cette thèse a été sponsorisée par l'Aéronef, le Bout de Wazemmes, l'Illustration, l'UGC et la Brûgeoise, merci à eux.

Introduction.....	5
Chapitre I : Introduction aux procédés sol-gel.....	13
I.1 Définitions.....	14
I.2 Historique.....	16
I-3 Les gels de silice.....	18
I-3.1 Les précurseurs et leur chimie en solution.....	18
I-3.2 Description de la gélification.....	20
I-3.2.1 Description phénoménologique.....	20
I-3.2.2 La théorie de Flory et Stockmayer.....	21
I-3.2.3 La théorie de la percolation.....	24
I-3.3 Le vieillissement.....	27
I-3.3.1 Les processus du vieillissement.....	27
I-3.3.2 Effet de la synérèse.....	28
I-3.3.3 Effet du mûrissement.....	29
I-3.3.4 Effet de la cristallisation.....	32
I-3.4 Le séchage.....	32
I-3.4.1 Etape d'évaporation à vitesse constante.....	32
I-3.4.2 Période de vitesse décroissante.....	33
I-3.4.3 Comment éviter la fracturation pendant le séchage ?.....	34
Conclusion.....	35
Chapitre II : Etude de la densification de gels de silice dopés.....	39
Introduction.....	40
II-1 Préparation de gels de silice dopés avec des ions Mn^{2+}.....	41
II-1.1 Préparation du sol de silice.....	41
II-1.1.1 Les différents paramètres chimiques.....	41
II-1.1.2 Le protocole choisi.....	41
II-1.2 Gélification, vieillissement et densification des gels de silice dopés.....	44
II-2 Etude de l'ion Mn^{2+} dans les gels de silice.....	45
II-2.1 Spectroscopie de luminescence.....	45
II-2.1.1 Principe de la spectroscopie de luminescence.....	45
II-2.1.2 Résultats.....	45
II-2.2 Spectroscopie RPE.....	51
II-2.2.1 Spectroscopie RPE de l'ion Mn^{2+}	51
II-2.2.2 Interprétation des spectres RPE.....	54
Conclusion.....	57
II-3 Etude de la densification des gels $SiO_2:Mn^{2+}$.....	58
II-3.1 Mesures de densité sur les gels dopés.....	58
II-3.1.1 Principe du pycnomètre à hélium.....	58
II-3.1.2 Résultats obtenus.....	59
II-3.2 Etude de la densification de gels $SiO_2:Mn^{2+}$ par spectroscopie Raman.....	63
II-3.2.1 Spectre Raman des gels de silice et attribution des bandes.....	63
II-3.2.2 Evolution des spectres Raman en fonction de la température de traitement.....	65
II-3.2.3 Diffusion Raman basse fréquence.....	74
Conclusion.....	87

Chapitre III : Elaboration de couches minces aluminosilicates dopées.....	95
III-1 Introduction sur les couches minces optiquement guidantes.....	96
III-1.1 Les guides d'ondes plan.....	96
III-1.2 Propagation dans un guide plan.....	97
III-1.3 Excitation des modes guidés : le couplage.....	99
III-1.3.1 Couplage par la tranche.....	99
III-1.3.2 Couplage par biseau.....	100
III-1.3.3 Couplage par réseau.....	101
III-1.3.4 Couplage par prisme.....	102
III-2 Elaboration des couches minces.....	104
III-2.1 Elaboration de couches minces par voie sol-gel.....	104
III-2.1.1 Conditions pour réaliser le dépôt.....	104
III-2.1.1.1 La surface du substrat.....	104
III-2.1.1.2 La solution de dépôt.....	105
III-2.1.1.3 Environnement.....	105
III-2.1.2 Les différentes méthodes de dépôt.....	105
III-2.1.2.1 La méthode par trempage-retrait (Dip-Coating).....	105
III-2.1.2.2 Méthode par centrifugation (Spin-Coating).....	108
III-2.1.2.3 Méthode du ménisque.....	110
III-2.2 Elaboration de guides aluminosilicates.....	112
III-2.2.1 Choix du système.....	112
III-2.2.2 Préparation de la solution.....	112
III-2.2.3 Dépôt des couches.....	115
III-2.2.4 Protocole de traitement des couches.....	115
III-2.2.5 Dopage des guides avec des ions Ce^{3+}	116
Chapitre IV : Etude de couches minces aluminosilicates dopées.....	121
IV-1 Caractérisation des couches minces.....	122
IV-1.1 La spectroscopie de lignes noires (m-lines).....	122
IV-1.1.1 Principe.....	122
IV-1.1.2 Dispositif expérimental.....	123
IV-1.1.3 Résultats expérimentaux.....	123
IV-1.2 Les pertes dans les guides d'ondes.....	126
IV-1.2.1 Les différents types de pertes.....	126
IV-1.2.2 Mesure des pertes dans les guides plans.....	129
IV-1.2.3 Résultats expérimentaux.....	130
IV-1.3 Spectroscopie de diffusion Raman en configuration guidée.....	132
IV-1.3.1 La spectroscopie Raman en configuration guidée.....	132
IV-1.3.3 Résultats obtenus.....	133
IV-1.3.3.1 Guide $Al_2O_3-SiO_2$ non dopé.....	133
IV-1.3.3.2 Effet du dopage avec Ce^{3+}	134
IV-1.3.3.3 Effet de la température.....	135
IV-1.4 Etude par Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X (SPX).....	138
IV-1.4.1 Analyse des surfaces.....	138
IV-1.4.2 Profils de concentration sur des films minces.....	146
IV-2 Etude de la photosensibilité des couches aluminosilicates.....	150
IV-2.1 Inscription de réseaux de Bragg dans les guides aluminosilicates.....	150
IV-2.1.1 Montage expérimental utilisé pour l'inscription.....	150
IV-2.1.2 Hydrogénation des guides avant irradiation.....	152
IV-2.1.3 Mesures des variations d'indice.....	153
IV-2.2 Résultats expérimentaux.....	154
IV-2.2.1 Réseaux photoinscrits avec des fluences élevées.....	154
IV-2.2.2 Réseaux photoinscrits avec des fluences faibles.....	157
IV-2.3 Etude des mécanismes de la photoréfractivité observée par SPX.....	158
IV-2.3.1 Protocole suivi.....	158

IV-2.3.2 Résultats expérimentaux.....	160
Conclusion.....	162
Conclusion	163
Conclusion générale.....	167
Annexe A.....	171
Annexe B.....	179
Annexe C.....	185
Liste des Figures.....	191
Liste des Tableaux.....	196
Liste des travaux scientifiques.....	197

Introduction

Télécommunications optiques et optique intégrée.

Au cours du 20^{ème} siècle, les outils de communication se sont développés de façon spectaculaire. La demande pour un débit sans cesse croissant a suscité de nombreuses recherches et innovations technologiques. La grande révolution eut lieu dans les années 1960 avec l'apparition du premier laser. En effet les fréquences des radiations électromagnétiques produites par les lasers sont 10 000 fois supérieures à celles des ondes radio utilisées généralement pour les communications. Ainsi la bande passante disponible augmente, elle aussi, d'un facteur 10 000 puisque la capacité d'information augmente directement avec la fréquence.

Si le problème de la source s'est vite trouvé résolu grâce à l'avènement du laser, il se posait alors le problème du milieu dans lequel se propage l'information. En effet, dans l'air ambiant, le signal optique est très rapidement atténué et perturbé par les conditions climatiques. Fût alors remise au goût du jour une idée de Lamb de 1830 qui consistait à transmettre de la lumière par l'intermédiaire d'une fibre de silice. Au début les pertes importantes limitaient l'emploi de telles fibres, et on a fixé à 20dB/km la limite à franchir pour arriver au stade des applications. Cette barrière fût franchie en 1970 [1]. Depuis, les pertes n'ont cessé de diminuer, pour atteindre 0.2 dB/km actuellement. Parallèlement au développement des fibres optiques, l'essor des lasers à semi-conducteur monomodes a permis de mettre au point des systèmes de télécommunication opérant à un taux de 2Mbits/s sur une distance de 130 km avec un taux d'erreur de 1 bit par million. Plus tard, l'utilisation d'amplificateurs optiques à base de fibres dopées à l'erbium a permis d'atteindre 10 Gbits/s sur une distance de 100 km [2]. Depuis, les performances n'ont cessé d'être améliorées.

Pour répondre au besoin de miniaturisation et pour s'affranchir des problèmes d'alignements rencontrés en optique classique, S.E. Miller [3] a proposé de réaliser simultanément plusieurs composants optiques sur une même puce et de les connecter entre eux par des petits guides d'ondes. Ainsi est née l'optique intégrée, qui permet de

reproduire la quasi-totalité des composants optiques classiques dans une structure de quelques microns d'épaisseur.

Les matériaux utilisés pour la réalisation de ces composants optoélectroniques doivent satisfaire plusieurs critères : faibles pertes de propagation, et faible dispersion à la longueur d'onde utilisée. La silice répond bien à ces critères (Fig. 0-1).

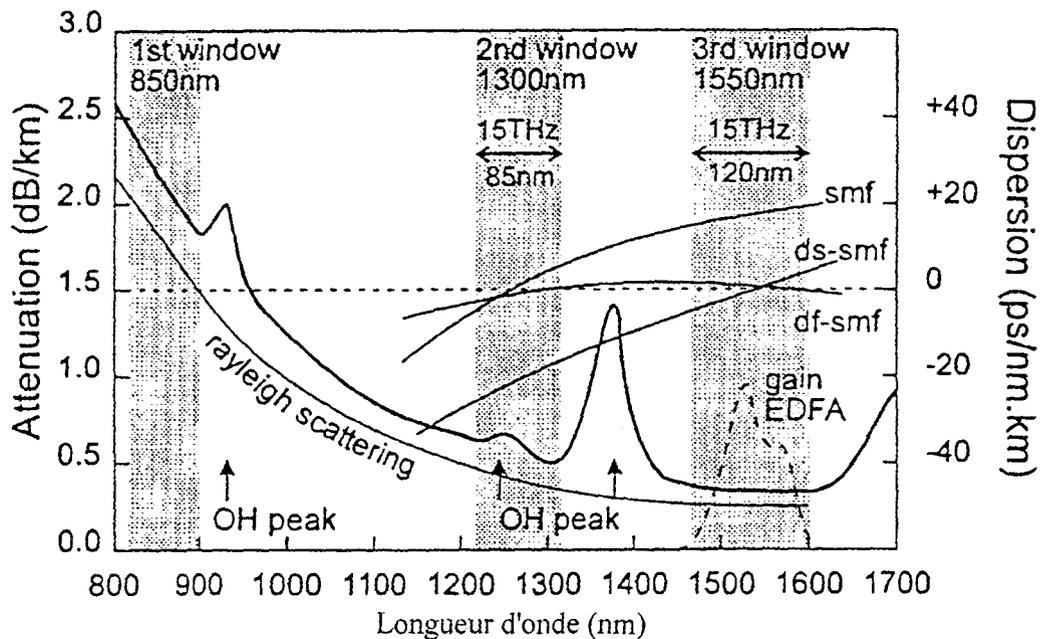


Figure 0-1 : Spectre d'atténuation et de dispersion d'une fibre de silice monomode d'après [4]

Comme les pertes de propagation sont minimales autour de $1.55 \mu\text{m}$, c'est cette longueur d'onde qui est utilisée pour les télécommunications sur des grandes distances. Cette longueur d'onde appartient à un domaine spectral appelé troisième fenêtre des télécommunications. Les domaines de longueur d'onde situés autour de $0.8 \mu\text{m}$ et $1.3 \mu\text{m}$, sont appelés respectivement première et deuxième fenêtres des télécommunications. La dispersion est minimale dans ces zones qui sont utilisées dans les réseaux locaux.

Parmi les matériaux utilisés pour les communications optiques, les matériaux photosensibles jouent un rôle très important puisqu'ils permettent la photoinscription au sein du matériau de composants optiques. Nous allons développer cet aspect dans le paragraphe suivant.

Matériaux photosensibles, application aux télécommunications optiques.

Un verre exposé à une radiation électromagnétique peut, si l'insolation est réalisée dans les conditions adéquates, voir son indice de réfraction se modifier. Ce phénomène, appelé photoréfractivité, a été mis en évidence pour la première fois en 1978 par K.O. Hill et al. [5] dans une fibre germanosilicate. Si l'on irradie le verre, non plus de façon uniforme, mais par un champ de franges d'interférences, la variation d'indice photoinduite n'est plus homogène mais périodique avec la même période que celle des franges. Cette modulation périodique locale de l'indice de réfraction constitue un réseau d'indice de type Bragg qui va, à l'instar d'un réseau classique, se comporter comme un filtre sélectif en fréquence. La fréquence du filtre pourra être ajustée en choisissant convenablement le pas du réseau. La possibilité de photoincrire de tels réseaux dans des fibres optiques ouvre tout un domaine d'applications incluant les communications optiques, les lasers à fibre et les capteurs.

Les fibres germanosilicates très employées dans les télécommunications optiques, sont de loin les fibres qui ont été le plus étudiées. En 1993 quand Lemaire et al [6] montrent qu'il est possible d'augmenter l'effet photoréfractif en hydrogénant la fibre sous haute pression (50-500 atm) préalablement à l'insolation, l'amplitude de modulation d'indice (Δn) atteint la valeur de quelques 10^{-3} . Ces valeurs records ont longtemps donné aux fibres germanosilicates une position de monopole. Néanmoins la compréhension précise des mécanismes responsables de la photorefractivité n'était pas établie. La recherche de nouveaux matériaux photosensibles dont l'étude pourrait apporter des éclaircissements sur les mécanismes mis en jeu, a commencé dès le début des années 1990. Diverses équipes ont alors mis en évidence un effet photoréfractif dans différents matériaux autres que germanosilicates. Citons notamment les travaux sur des verres silicates dopés par des terres rares, Pr^{3+} , Eu^{3+} et Tb^{3+} [7],[8],[9] des fibres aluminosilicates dopées par des ions $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ [10], ou Ce^{3+} [11],[12],[13], des guides silicates dopés par de l'oxyde de titane [14] et des guides borosilicates [15] préalablement irradiés par rayonnement γ .

Enfin, un effet photoréfractif a également été mis en évidence dans des verres non-silicates. Behrens et al. ont étudié la photosensibilité de verres de phosphate dopés

avec des ions Eu^{3+} [16]. Des études récentes menées à Lille au Laboratoire de Dynamique Moléculaire et Photonique portant sur l'étude de verres fluorés, ont également mis en évidence une variation d'indice dans des verres et des fibres fluorozirconate dopées avec des ions Ce^{3+} [17],[18] et des guides d'ondes plan PZG dopés par des ions Ce^{3+} ou Eu^{2+} [19].

Ainsi, il s'avère que parmi les systèmes non germanosilicates pour lesquels une photosensibilité a été mise en évidence, les systèmes silicates dopés (particulièrement par les ions Ce^{3+}) sont nombreux. De plus, des études récentes [20],[21] ont montré que l'hydrogénation préalable de fibres aluminosilicates dopées par des ions de terres rares permettait d'obtenir des valeurs de Δn élevées, jusqu'à 1.5×10^{-3} .

Le présent travail

Notre projet de recherche s'inscrit dans ce cadre général. C'est un projet fédérateur qui regroupe trois laboratoires, le Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman dirigé par D. Bougeard, le Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne dirigé par le Professeur P. Glorieux et le Laboratoire de Dynamique Moléculaire et Photonique dirigé par le Professeur J.M. Robbe.

Ces trois laboratoires font partie du Centre d'Etudes et de Recherche sur les Lasers et Applications (CERLA) dirigé par B. Macke, qui est soutenu par le CNRS, le FEDER, et la Région Nord/Pas de Calais. Le projet intitulé VIRGIL, pour Variation d'Indice de Réfraction dans les Guides d'ondes par Insolation Laser, est arrivé en 1995 à sa troisième phase. Ce projet s'est donné pour objectif d'élaborer de nouveaux matériaux photosensibles et de comprendre les mécanismes microscopiques à l'origine de cette photosensibilité. Comme nous l'avons vu précédemment, les matériaux à base de silice présentent de nombreux avantages et potentialités, nous avons donc choisi d'étudier ce type de matériaux.

Pour élaborer ces matériaux nous avons décidé d'utiliser la méthode sol-gel qui allie un faible coût et une grande versatilité. Cette méthode sol-gel sera décrite dans le premier chapitre de ce manuscrit.

L'étude de gels de silice dopés nous a rapidement conduit à nous intéresser d'un point de vue fondamental à la densification de ces matériaux. Le second chapitre porte donc sur l'étude de la densification de ces gels de silice dopés.

Soucieux de combiner les propriétés remarquables des matériaux photosensibles avec les avantages de l'optique intégrée, nous avons décidé d'étudier la viabilité du procédé sol-gel pour l'élaboration de guides d'ondes plans photosensibles. Le choix du système s'est porté sur des guides aluminosilicates dopés par des ions cérium. La photosensibilité des fibres optiques équivalentes ayant déjà été démontrée, cela nous permettait de débiter sur une base connue, tout en conservant le caractère général grâce à la versatilité du procédé sol-gel.

Le chapitre trois présente des généralités sur les couches minces optiquement guidantes et l'utilisation du procédé sol-gel pour l'élaboration de telles couches.

Le chapitre quatre, quant à lui, traite de la caractérisation des couches minces obtenues et l'étude de leur photosensibilité.

- [1] F.P. Kapron, D.B. Keck and R.D. Maurer, *Radiation losses in glass optical waveguides*, Appl. Phys. Lett., 17 (1970) 423.
- [2] B. Wedding and B. Franz, *Unregenerated optical transmission at 10 Gbits/s via 204 km standard single-mode fibre using a directly modulated laser diode*, Elec. Lett., 29 (1993) 402.
- [3] S.E. Miller, *Integrated optics : an introduction*, The Bell System Technical Journal, 18 (1969) 2059.
- [4] T. Hoekstra, *Erbium-doped Y_2O_3 integrated optical amplifiers*, Thèse de Doctorat, Université de Twente, Pays Bas (1994).
- [5] K.O. Hill, Y. Fujii, D.C. Johnson and B.S. Kawasaki, *Photosensitivity in optical fiber waveguides : application to reflection filter fabrication*, Appl. Phys. Lett., 32 (1978) 647.
- [6] P.J. Lemaire, R.M. Atkins, V. Mizrahi and W.A. Reed, *High pressure H_2 loading as a technique for achieving ultrahigh UV photosensitivity in GeO_2 doped optical fibers*, Elec. Lett., 29 (1993) 1191.
- [7] G.M. Williams, J.A. Ruller and E.J. Friebele, *Permanent photoinduced refractive index changes in rare earth doped glasses*, Mat. Res. Symp. Proc., Ed. Materials Research Society, 244 (1992) 59.
- [8] E.G. Behrens, R.C. Powell and D.H. Blackburn, *Characteristics of laser-induced gratings in Pr^{3+} and Eu^{3+} -doped silicate glasses*, J. Opt. Soc. Am. B, 7 (1990) 1437.
- [9] M.M. Broer, A.J. Bruce and W.H. Grodkiewicz, *Photoinduced refractive-index changes in several Eu^{3+} -, Pr^{3+} -doped oxide glasses*, Phys. Rev. B, 45 (1992) 7077.

- [10] K.O. Hill, B. Malo, F. Bilodeau, D.C. Johnson, T.F. Morse, A. Kilian and L. Reinhart, *Photosensitivity in Eu^{2+} : Al_2O_3 -doped-core fiber: preliminary results and application to mode converters*, OFCo 91, (1991) 14.
- [11] M.M. Broer, R.L. Cone and J.R. Simpson, *Ultraviolet-induced distributed-feedback gratings in Ce^{3+} -doped silica optical fibers*, Opt. Lett., 16 (1991) 1391.
- [12] L. Dong, P.J. Wells, D.P. Hand and D.N. Payne, *Photosensitivity in Ce^{3+} -doped optical fibers*, J. Opt. Soc. Am. B, 10 (1993) 89.
- [13] L. Dong, J.L. Archambault, L. Reekie, P. St. J. Russel and D.N. Payne, *Bragg gratings in Ce^{3+} -doped fibers written by a single excimer pulse*, Opt. Lett., 18 (1993) 861.
- [14] Y. Hibino, M. Abe, T. Kominato and Y. Ohmori, *Photoinduced refractive-index changes in TiO_2 -doped silica optical waveguides on silicon substrate*, Elec. Lett., 27 (1991) 2294.
- [15] J.E. Roman and K.A. Winick, *Photowritten gratings in ion-exchanged glass waveguides*, Opt. Lett., 18 (1993) 808.
- [16] E.G. Behrens, F.M. Durville, R.C. Powell and D.H. Blackburn, *Properties of laser-induced gratings in Eu -doped glasses*, Phys. Rev. B, 39 (1989) 6076.
- [17] H. Poignant, S. Boj, E. Delevaque, M. Monerie, T. Taunay, P. Niay, P. Bernage and W.X. Xie, *Efficiency and thermal behaviour of cerium doped fluorozirconate glass fiber Bragg gratings*, Elec. Lett., 30 (1994) 1339.
- [18] H. Poignant, S. Boj, E. Delevaque, M. Monerie, T. Taunay, P. Niay, P. Bernage and W.X. Xie, *Ultraviolet induced permanent Bragg gratings in cerium-doped fluorozirconate glasses or optical fibers*, J. Non-Cryst. Solids, 184 (1995) 282.

[19] W.X. Xie, P. Bernage, D. Ramecourt, M. Douay, T. Taunay, P. Niay, B. Boulard, Y. Gao, C. Jacobini, H. Poignant and M. Monerie, *Ultraviolet induced permanent efficient photosensitivity in Ce^{3+} and Eu^{2+} -doped PZG glasses optical planar waveguides*, Opt. Comm., 134 (1997) 36.

[20] T. Taunay, P. Bernage, M. Douay, P. Niay, G. Martinelli, J.F. Bayon and H. Poignant, *UV enhanced photosensitivity in terbium doped aluminosilicate fibers through high pressure H_2 loading*, Opt. Comm. 133 (1997) 454.

[21] T. Taunay, P. Bernage, M. Douay, W.X. Xie, G. Martinelli, P. Niay, J.F. Bayon, E. Delevaque and H. Poignant, *UV enhanced photosensitivity in cerium doped aluminosilicate fibers and glasses through high pressure H_2 loading*, J. Opt. Soc. Am. B, 14 (1997) 1.

Chapitre I

Introduction aux procédés sol-gel

Après quelques définitions, nous présenterons un bref historique des procédés sol-gels. Lors de l'élaboration d'un matériau par voie sol-gel, différentes étapes interviennent. Tout d'abord il y a la préparation du sol qui après gélification conduit au gel. Nous décrirons la nature des précurseurs chimiques utilisés pour préparer ce sol ainsi que les réactions s'y déroulant. La gélification est un phénomène très particulier. Nous en donnerons une description phénoménologique puis présenterons deux modèles pour l'expliquer. Vient ensuite l'étape de vieillissement, essentielle à l'obtention de matériaux de bonne qualité. Les différents processus se déroulant au cours de cette étape seront décrits. Enfin vient l'étape de séchage qui sera décrite dans la dernière partie.

I.1 Définitions

Un **sol** est défini comme une dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide. Pour que ces particules restent en suspension, il faut que leur taille soit suffisamment petite pour que les forces responsables de la dispersion compensent les forces de gravitation. Néanmoins, si la taille est trop petite, on a affaire à des molécules en solution et on ne parle plus de colloïdes. Typiquement, la taille de ces particules varie entre 2 nm et 0.2 μm .

Un **gel** peut être défini comme un réseau solide tridimensionnel expansé à travers un solvant. On distingue les gels colloïdaux des gels polymériques selon que le réseau est constitué de particules colloïdales ou de macromolécules. Le gel ainsi défini est un gel dit humide. Lorsque le solvant est évacué, on parle alors de **gel sec**. Si le séchage est réalisé dans des conditions normales de température et de pression on parle de **xérogel** et d'**aérogel** si on réalise un séchage hypercritique (i.e. dans des conditions thermodynamiques au delà du point critique du solvant).

Le passage entre un sol et un gel est appelée **gélification**; celle-ci a lieu lorsque la formation du réseau est telle qu'aucun écoulement n'est plus observé. On passe alors d'un liquide visqueux à un solide: le gel.

Précisons enfin qu'il n'existe pas un seul, mais un très grand nombre de procédés sol-gel. Une définition satisfaisante d'un tel procédé pourrait être la suivante: un procédé sol-gel est une voie de synthèse de matériaux (céramiques, verres, etc..) dans laquelle les étapes intermédiaires comportent un sol et/ou un gel. Cette diversité des procédés sol-gel peut être illustrée par la Figure I-1 proposé par A.C. Pierre [1].

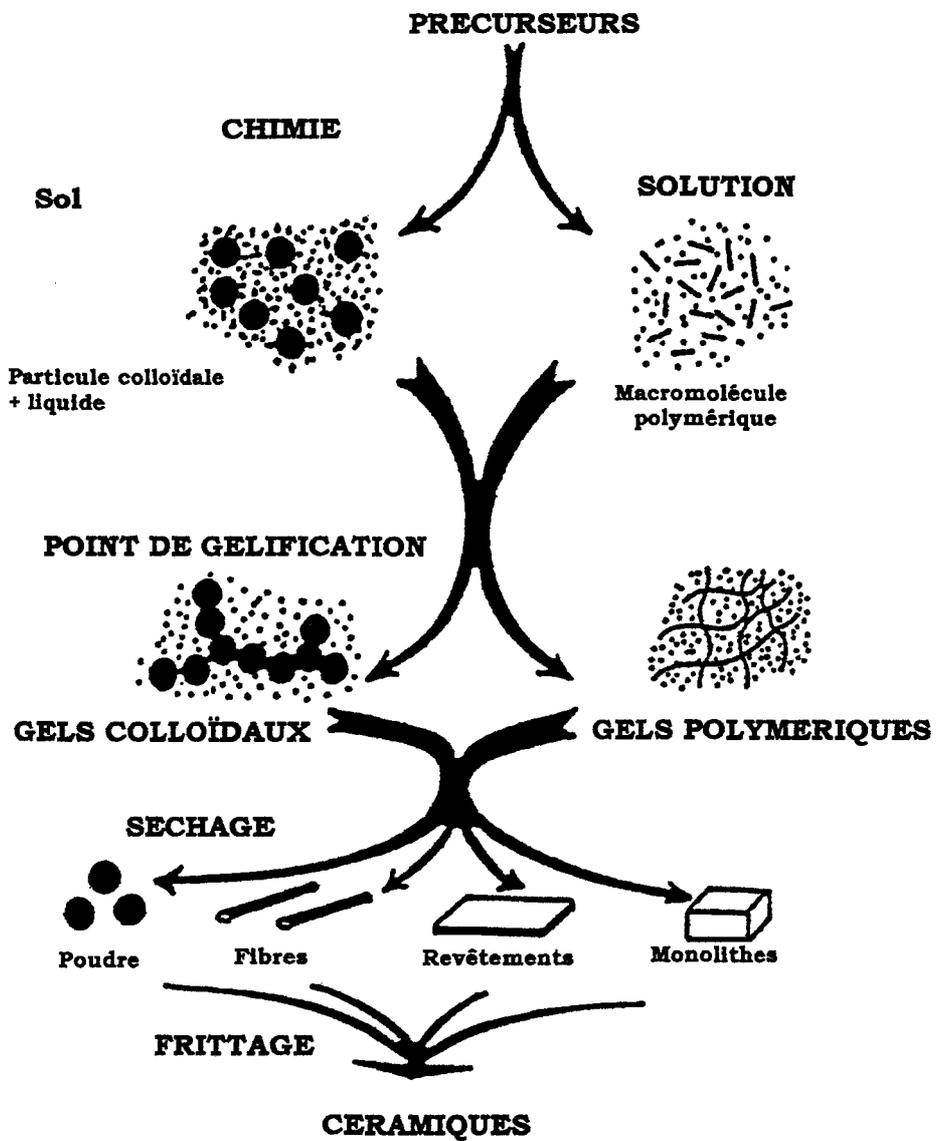


Figure I-1 : Diagramme simplifié des procédés sol-gel d'après Pierre [1].

I.2 Historique

Sols et gels représentent deux états de la matière répandus dans la nature et connus depuis fort longtemps. C'est le cas par exemple des argiles, des encres, de la vitrée de l'œil ou encore du lait. Néanmoins, le monde scientifique n'a commencé à s'intéresser à ces deux formes de la matière que depuis un peu plus d'un siècle. On considère en effet que Graham (1861) est le fondateur de la science des colloïdes.

Les sols les plus anciens sont les sols de particules d'or préparés par Faraday en 1853. Si la préparation de ces sols est connue depuis longtemps, il a fallu attendre la théorie DLVO ou théorie électrostatique pour comprendre de façon satisfaisante leur nature et leurs propriétés.

En ce qui concerne les gels, les premiers travaux portant sur les gels de silice sont rapportés par Dislich [2] et datent de 1846. A partir de ce moment, des travaux de plus en plus nombreux ont été consacrés à la préparation et l'étude des propriétés d'un très grand nombre de gels.

Une percée très importante du point de vue théorique fût réalisée par Flory (1941) lorsque celui-ci jeta les bases de la compréhension de la structure du réseau d'un gel et de la cinétique de sa formation. Bien qu'appliquée initialement aux gels de polymères, cette théorie fût bien vite étendue aux gels inorganiques grâce à Hammersley (1957) et sa théorie de la percolation. Plus récemment l'introduction de la géométrie fractale par Mandelbrot (1977) a permis de comprendre la structure de ces matériaux.

Si l'intérêt pour les sols et les gels est resté longtemps confiné au niveau académique, un premier domaine d'application est apparu en catalyse grâce aux surfaces spécifiques très élevées de ces matériaux. Puis dans les années 1960, suite aux travaux sur les argiles, les silicates et les oxydes nucléaires, leur utilisation s'est tournée vers des applications de plus en plus techniques. Depuis 1970 le nombre de travaux consacrés aux procédés sols-gels et l'intérêt des industries céramiques n'ont cessés de croître. La véritable explosion eut lieu lorsque Yoldas et Yamane et al. démontrèrent la possibilité de produire des monolithes de taille appréciable. Dès lors les procédés sol-gel n'ont cessé d'attirer l'attention de la communauté scientifique dans des domaines très variés. La Figure I-2, montre une augmentation importante et continue du nombre de publications

relatives au sol-gel de 1991 à 1997. Ces données ont été obtenues en utilisant la base de données de l'INIST et utilisant comme mot clé sol-gel, ainsi le nombre de publications donné ne correspond qu'à un minimum, par contre l'évolution est représentative.

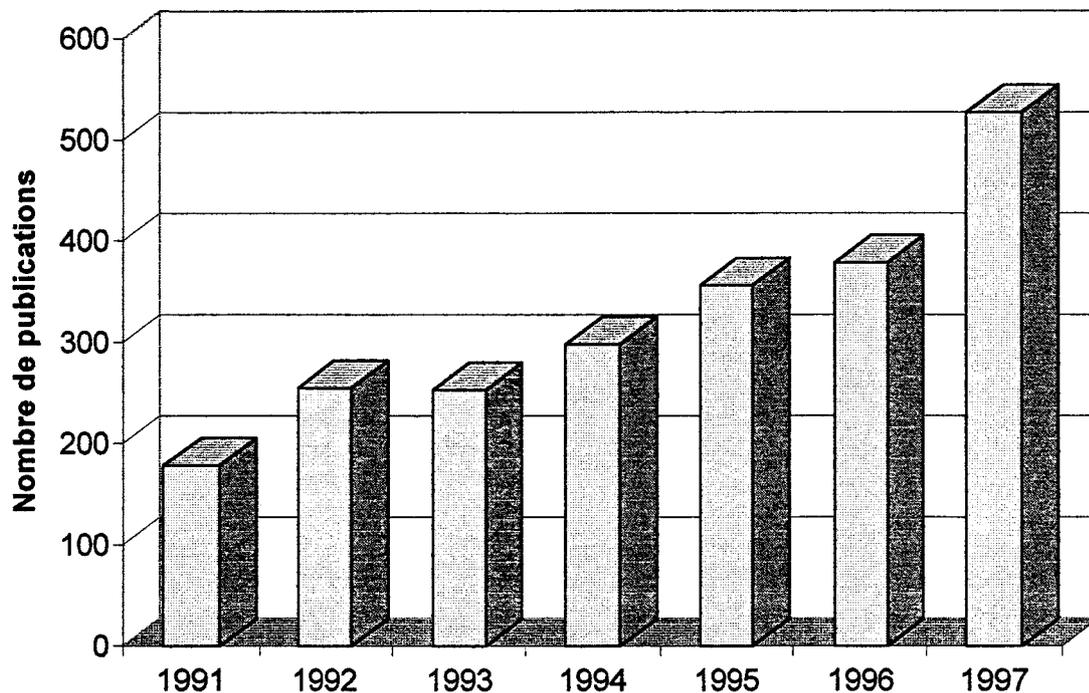


Figure I-2 : Evolution du nombre de publications relatives à l'utilisation des procédés sol-gel en fonction de l'année de publication.

Ces résultats montrent l'engouement considérable pour le sol-gel, que ce soit d'un point de vue académique mais aussi industriel. Le sol-gel constitue maintenant un domaine à part entière de la science des matériaux, avec des revues et des congrès qui lui sont consacrés.

I-3 Les gels de silice

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de gels de silice. Ces gels sont de très loin les plus étudiés en raison de leur nombreuses applications potentielles dans de multiples domaines et notamment en optique. Dans tout ce qui va suivre, seuls seront considérés les gels polymériques. Dans cette partie, nous expliciterons tout d'abord la nature des précurseurs utilisés et leur chimie. Nous décrirons ensuite le phénomène de gélification, puis les processus de vieillissement et enfin le séchage des gels.

I-3.1 Les précurseurs et leur chimie en solution

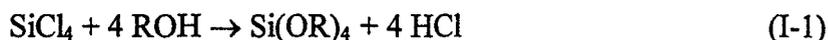
Les précurseurs les plus utilisés pour produire des gels de silice sont les alkoxydes de silicium de formule générale $\text{Si}(\text{OR})_4$ où R est un groupement alkyl. De très nombreux alkoxydes de silicium sont connus et disponibles (Tableau I-1), les plus utilisés étant le tétraméthoxy-silane (TMOS) et le tétraéthoxy-silane (TEOS).

Nom	M (g/mol)	T _{eb} °C	n (20 °C)	d (20°C)	η (ctsks)	μ (D)	Solubilité
$\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$	152.2	121	1.3688	1.02	5.46	1.71	alcools
$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	208.3	169	1.3838	0.93	-	1.63	alcools
$\text{Si}(n\text{-C}_3\text{H}_7\text{O})_4$	264.4	224	1.401	0.916	1.66	1.48	alcools
$\text{Si}(n\text{-C}_4\text{H}_9\text{O})_4$	320.5	115	1.4126	0.899	2.00	1.61	alcools
$\text{Si}(\text{MeOEtO})_4$	328.4	179	1.4219	1.079	4.9	-	alcools

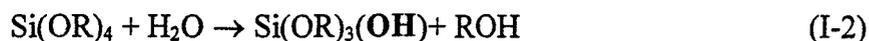
Tableau I-1 Quelques exemples d'alkoxydes de silicium

Ces deux derniers produits sont liquides à température ambiante et peuvent être obtenus avec une très grande pureté par distillation. Ils sont de plus très bon marché. Ces

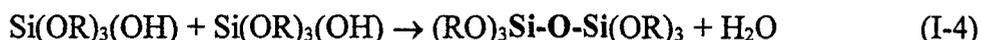
produits sont obtenus par addition de l'alcool correspondant sur le tétrachlorosilane selon :



Dès les années 1850, Mendelejev avait prédit que l'hydrolyse du tétrachlorosilane SiCl_4 conduirait à un produit de formule brute Si(OH)_4 qui polymériserait par condensation pour former des polysiloxanes de grand poids moléculaire. A partir de ce moment, l'étude des alkoxydes de silicium va s'intensifier. Les scientifiques de l'époque se rendent vite compte que ces alkoxydes ont tendance à polymériser pour former des polysiloxanes. Le mécanisme de cette polymérisation peut être décrit en deux étapes. La première étape est une étape d'hydrolyse avec la formation de groupements silanols Si-OH :



La seconde est une étape de condensation avec la formation de liaison siloxane Si-O-Si :



Ainsi de proche en proche, un réseau tridimensionnel de chaînes polysiloxanes se forme, donnant lieu à la création d'amas¹ de plus en plus gros qui finissent par se lier jusqu'à arriver au point de gélification et à l'obtention d'un gel.

De nombreux paramètres influencent le déroulement de ces réactions. Leur rôle exact sera décrit dans le chapitre II lors de la présentation du protocole expérimental retenu. Néanmoins, on peut citer parmi ces facteurs, le pH, la nature du précurseur, le rapport $r=\text{H}_2\text{O/Si}$, la température.

¹ Le terme amas été préféré au terme anglo-saxon cluster souvent utilisé dans la littérature.

I-3.2 Description de la gélification

I-3.2.1 Description phénoménologique

On peut décrire la gélification de façon simple en considérant que les amas croissent par condensation jusqu'à ce qu'ils se rencontrent et se lient. A la fin de ce processus, on obtient un amas "géant" unique qui s'étend à travers tout le milieu réactionnel. A ce moment précis, il subsiste de nombreux amas non liés à l'amas principal. La formation de la liaison aboutissant à l'amas géant ne diffère en rien de celles formées avant et après le point de gélification. Ainsi d'un point de vue thermodynamique, **la gélification n'est pas un évènement particulier dans l'histoire du gel**. Il en résulte qu' aucune signature calorimétrique ne lui est associée. Par contre, au point de gélification, la création d'un réseau solide provoque l'apparition d'une élasticité et la divergence rapide de la viscosité comme le montre la Figure I-3.

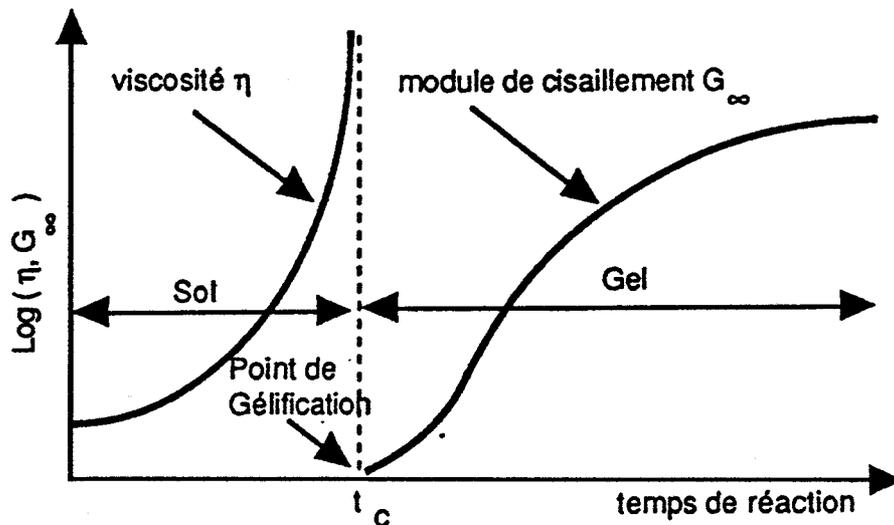


Figure I-3. Evolution de la viscosité et de l'élasticité d'un gel de silice en fonction du temps de réaction. D'après [1]

Ainsi on peut étudier la gélification en mesurant la réponse viscoélastique du gel en fonction de la vitesse de cisaillement. De nombreux travaux, notamment ceux de Sacks et Sheu [3] ont montré l'influence des divers paramètres (concentration en alkoxyde, nature de l'alkoxyde, rapport eau/alkoxyde, pH,...) sur la gélification.

Afin de comprendre les résultats expérimentaux concernant la gélification, il est nécessaire de construire un modèle rendant compte de celle-ci.

I-3.2.2 La théorie de Flory et Stockmayer

Cette théorie de la gélification est également connue sous le nom de théorie classique ou du champ moyen. Elle est expliquée en détail dans le livre de Flory [4] et le lecteur est invité à s'y référer pour de plus amples informations.

Nous allons considérer par la suite un monomère polymérisable de fonctionnalité z ($z=4$ par exemple pour les alkoxydes de silicium). La compréhension de la gélification revient à savoir combien de liaisons, parmi toutes celles pouvant se former dans le système, doivent être formées pour qu'il existe une macromolécule géante s'étendant à travers tout le milieu (c'est à dire pour qu'il y ait gélification).

Soit p la probabilité pour former une liaison, on fait la première hypothèse que cette probabilité est indépendante du nombre de liaison déjà formées.

On pose ensuite une seconde hypothèse, à savoir que les liaisons se forment uniquement entre polymères différents et que par conséquent le réseau polymérique ne contient pas de boucles fermées. Ce type de réseau est appelé réseau de Bethe ou arbre de Cayley. Un exemple d'un tel réseau est montré sur la Figure I-4 pour un monomère trifonctionnel (un alkoxyde d'aluminium par exemple).

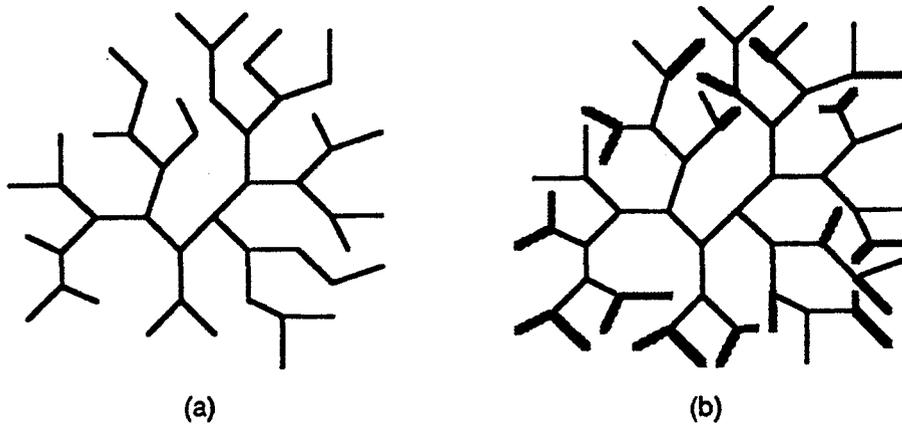


Figure I-4 : Amas croissant sur un réseau de Bethe pour $z=3$. D'après [5]

Selon le développement de Flory, si on se déplace le long d'un chemin formé de liaisons, à chaque intersection ou nœud, on a $z-1$ possibilités de continuer le chemin. La probabilité qu'une d'entre elles corresponde à une liaison formée est $(z-1)p$. Puisque il n'existe pas de boucles fermées, pour que le polymère continue indéfiniment, il faut qu'à chaque nœud, il existe au moins une liaison formée, c'est à dire $(z-1)p \geq 1$. La condition critique de formation du gel est donc $p_c = 1/(z-1)$.

On peut également calculer la répartition en taille des oligomères au point de gélification. Les calculs montrent que le nombre n_x d'oligomères constitués de x chaînons est $n_x \sim x^{-5/2}$.

Finalement on peut calculer la fraction pondérale w_x associée à ces oligomères de taille x dans le sol, on trouve :

$$w_x = \left[\frac{z x (z x - x)!}{(z x - 2 x + 2)! x!} \right] p^{x-1} (1-p)^{2+(z-2)x} \quad (\text{I-5})$$

Ainsi si l'on somme sur toutes les tailles possibles x , on peut calculer la fraction pondérale du sol w_s et donc celle du gel ($w_g = 1 - w_s$). La Figure I-5 montre l'évolution de w_x pour différentes valeurs de x et celle de w_g en fonction de p pour un monomère tétrafonctionnel ($z=4$).

Ainsi grâce à cette théorie, on peut calculer les caractéristiques de la gélification, à savoir le point critique et la distribution de taille des oligomères.

Cette théorie peut être étendue à un mélange de monomères de fonctionnalités différentes. Néanmoins les deux hypothèses sur lesquelles elle repose posent problème. D'abord, l'isoprobabilité de formation de liaison quelque soit le nombre de liaisons déjà formées n'est pas vérifiée dans le cas des alkoxydes de silicium. On sait en effet que la réactivité d'un alkoxyde portant une deux ou trois groupements silanols n'est pas la même.

De plus, l'hypothèse sur la non-existence de boucles fermées conduit à une structure dont la masse M croît comme R^4 avec R le rayon du polymère. Puisque le volume croît en R^3 , il résulte que la densité croît comme R , c'est à dire qu'elle croît indéfiniment. Ce résultat est évidemment physiquement inacceptable. Ainsi la théorie du champ moyen ne dépeint pas avec exactitude la réalité de la gélification. Nous avons donc besoin d'une théorie qui ne fait pas d'hypothèse sur la non-existence de boucles fermées.

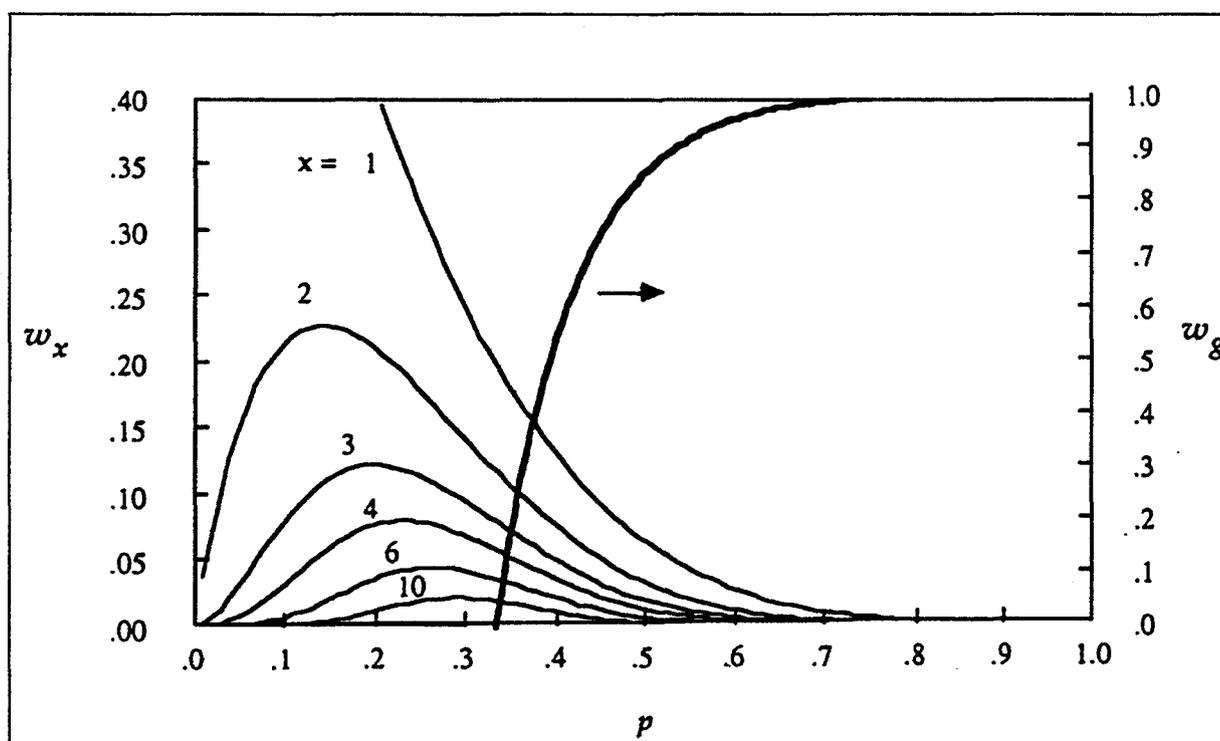


Figure I-5 : Evolution des fractions massiques W_x ($x=1-10$) et de la fraction massique du gel W_g pour $z=4$ en fonction du degré d'avancement de la réaction p . D'après [5]

I-3.2.3 La théorie de la percolation

Cette théorie présente l'avantage de ne pas poser l'hypothèse des boucles fermées. Par contre, son inconvénient est de ne pas conduire en général à des solutions analytiques. Néanmoins des simulations peuvent alors déterminer les différents paramètres du problème. Le lecteur désireux de plus amples informations sur la théorie de la percolation et ses liens avec la gélification pourra lire avec profit les travaux de Zallen [6] ou Stauffer [7].

C'est Hammersley [8] qui en 1957 a commencé à développer les théories de percolation. Depuis lors de nombreux modèles de percolation ont été étudiés dans des domaines très variés. Les plus simples d'entre eux sont isotropes comme la percolation des sites ou des liaisons selon lesquels une liaison est formée ou un site occupé, avec une probabilité p d'une façon aléatoire sur un réseau (Figure I-6).

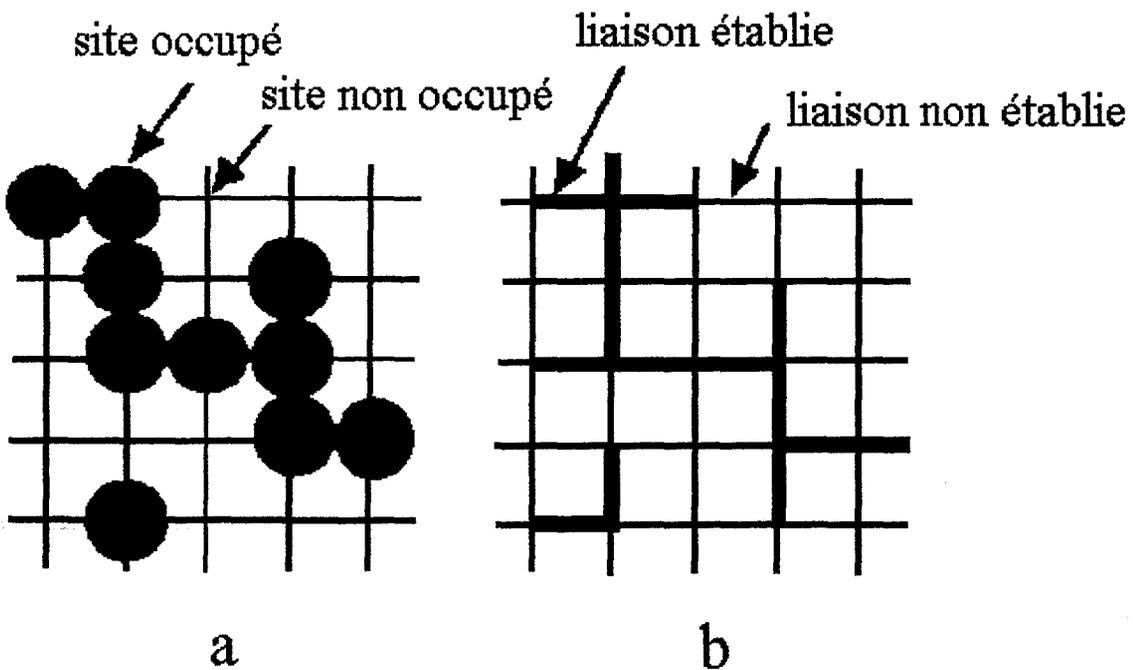


Figure I-6 : Percolations des sites (a) et des liaisons (b) sur un réseau carré. D'après [1]

Ces théories de la percolation montrent l'existence d'une probabilité critique p_c . Pour $p > p_c$, il existe une suite infinie de liaisons formées ou de sites occupés. Cette probabilité critique p_c correspond au point de gélification. On peut noter que le formalisme mathématique utilisé introduit des fonctions qui divergent au voisinage du point de gélification. Cette divergence mathématique correspond à la divergence physique observée pour la viscosité ou pour le module d'élasticité. Ces fonctions mathématiques permettent également de décrire le comportement précis à l'aide d'exposants critiques. Ainsi on trouve que

❶ Pour $p < p_c$, près du seuil de percolation :

La masse moyenne d'un amas diverge selon

$$M_{\text{moy}}(p) \approx (p - p_c)^{-\gamma} \quad (\text{I-6})$$

et que toute distance caractéristique comme, par exemple, le rayon moyen d'un amas diverge selon :

$$R_{\text{moy}}(p) \approx (p - p_c)^{-\nu} \quad (\text{I-7})$$

❷ Pour $p > p_c$ (coté gel) on a :

La probabilité $P(p)$ pour une liaison ou un site d'appartenir à l'amas infini varie selon :

$$P(p) \approx (p - p_c)^\beta \quad (\text{I-8})$$

et les propriétés de transport comme la conductivité électrique pour des liaisons conductrices par exemple varient selon :

$$\sigma(p) \approx (p - p_c)^t \quad (\text{I-9})$$

Dans les Equations I-6-9, γ, ν, β et t sont les exposants critiques. L'ensemble de ces résultats est représenté sur la Figure I-7.

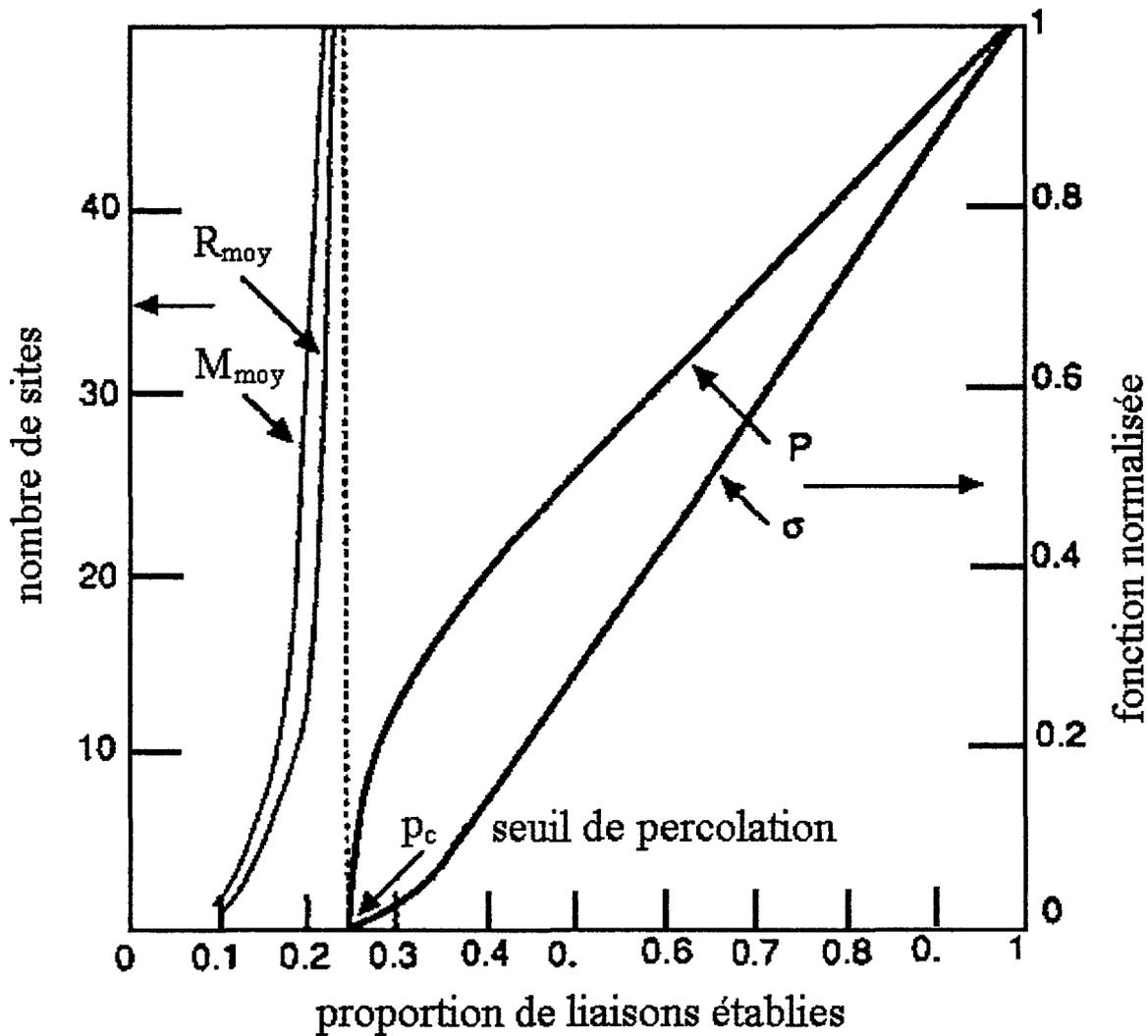


Figure I-7 : Variations de propriétés caractéristiques de la percolation des liaisons sur un réseau cubique en fonction de la fraction p de liaisons formées. Avec σ conductivité normalisée, P probabilité de percolation, M_{moy} masse moyenne et R_{moy} taille moyenne.

D'après [1]

③ Enfin au seuil lui-même on a la probabilité $P(M)$ pour un amas d'avoir une masse M qui est donnée par

$$P(M) \approx M^{-\tau} \quad (I-10)$$

et la géométrie de l'amas infini est telle qu'à partir d'un site ou d'une liaison de l'amas infini pris comme centre de masse, la masse M de la partie de l'amas contenue dans un rayon de longueur R varie selon :

$$R(M) \approx M^{1/f} \quad (I-11)$$

où f est la dimension fractale du matériau qui décrit sa géométrie et τ un exposant critique.

Chacun des exposants critique f , τ , t , β , ν et γ ne dépend que de la dimension de l'espace euclidien d dans lequel le phénomène critique a lieu. On a ainsi défini la notion de classe d'universalité qui regroupe tous les phénomènes ayant les mêmes exposants critiques.

Maintenant que nous disposons d'un modèle pour comprendre la formation du gel, nous allons décrire l'étape suivante qui est l'étape de vieillissement.

I-3.3 Le vieillissement

I-3.3.1 Les processus du vieillissement

Après sa formation, le gel vieillit. Sous ce terme de vieillissement sont regroupés différents processus, principalement la polymérisation, la synérèse, le mûrissement et les transformations de phases.

- La polymérisation n'est autre que la poursuite des réactions de polycondensation (cf paragraphe I-3.1) qui conduit à l'augmentation de la connectivité du réseau. Des études spectroscopiques [9],[10] ont montré que la polymérisation continue bien après le point de gélification.

- La synérèse est la contraction du réseau du gel qui résulte en l'expulsion du liquide contenu dans les pores du gel.

- Le mûrissement est un processus de dissolution / re-précipitation régi par les différences de solubilité entre des surfaces de rayons de courbure différents. Plus une particule est petite, plus sa solubilité est importante. Ainsi les plus petites particules se dissolvent et re-précipitent en s'attachant aux plus grandes. Les «cous» qui se forment entre les particules (Figure I-8) ont des rayons de courbure négatifs et par conséquent leur solubilité est très faible. Ils correspondent donc à des zones de croissance du gel. La croissance de ces cous renforce le réseau.

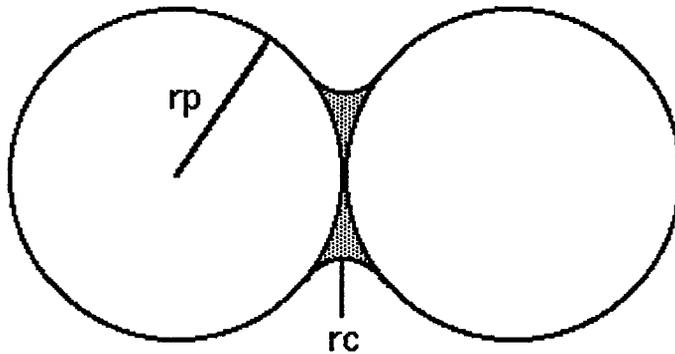


Figure I-8 : Cous formés entre deux particules et définitions des rayons de courbure. Le rayon du cou r_c est négatif alors que celui de la particule r_p est positif.

Le mûrissement est influencé par tous les paramètres qui ont un effet sur la solubilité, à savoir le pH, la température, la concentration des espèces, la nature du solvant.

- Divers types de transformations de phases peuvent avoir lieu pendant le vieillissement. Parmi eux la micro-synérèse correspond à la séparation de la phase solide du gel et de la phase liquide à l'échelle locale. Il peut aussi y avoir ségrégation du liquide en plusieurs phases, par exemple l'apparition d'une phase contenant l'alkoxyde qui n'a pas réagi. On peut aussi avoir cristallisation d'une phase.

I-3.3.2 Effet de la synérèse

La synérèse dans les gels de silice est un processus irréversible. Elle est attribuée à la formation de nouvelles liaisons siloxane par polycondensation. La formation de ces liaisons provoque une contraction et/ou une déformation du réseau du gel Figure I-9.

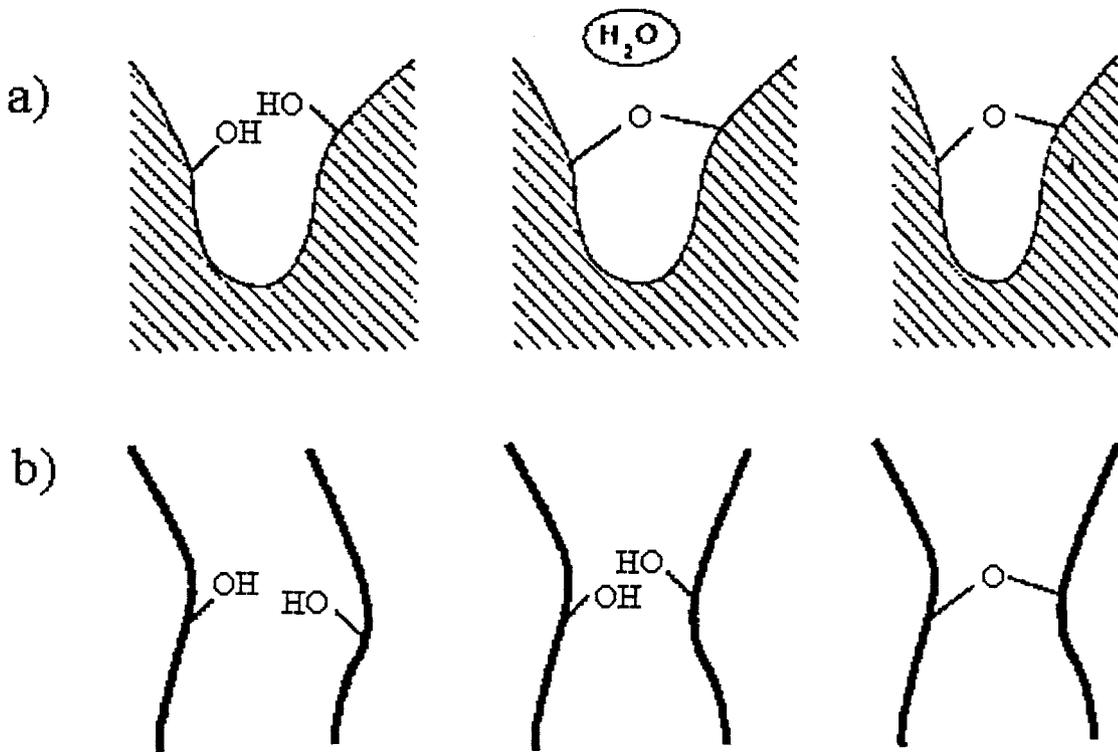


Figure I-9 : Contraction résultant de a) la condensation de deux silanols voisins, b) la flexion de deux chaînes pour former une nouvelle liaison siloxane. D'après [5]

Cette contraction résulte de la tendance du gel à réduire l'interface liquide-solide. Une étude approfondie des paramètres influençant la synérèse peut être trouvée dans les travaux de Vysotskii [11].

I-3.3.3 Effet du mûrissement

La solubilité et la vitesse de dissolution de la silice augmente rapidement pour des hautes valeurs de pH (Figure I-10). Il en va donc de même pour la vitesse de mûrissement.

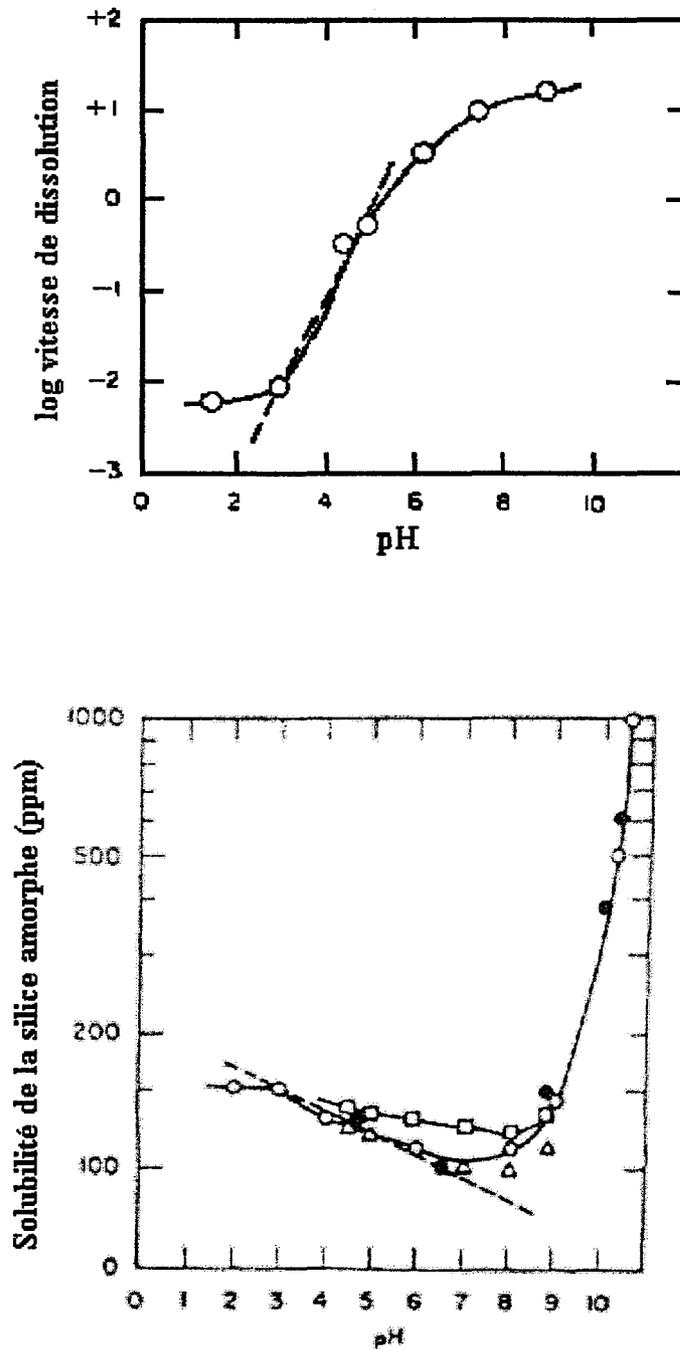


Figure I-10 : Solubilité et vitesse de dissolution de la silice amorphe en fonction du pH.

D'après Iler [12].

C'est également le cas si on se place à des valeurs de pH très faibles ($\text{pH} < 0$). Pour des valeurs de pH extrêmes, la vitesse de vieillissement va augmenter et influencer fortement la texture finale du gel en favorisant une porosité importante et la disparition des micropores.

D'une façon analogue, Yamane et Okano [13] ont montré l'effet de la température de vieillissement sur la distribution de tailles des pores pour un gel de silice. Cet effet est illustré sur la Figure I-11.

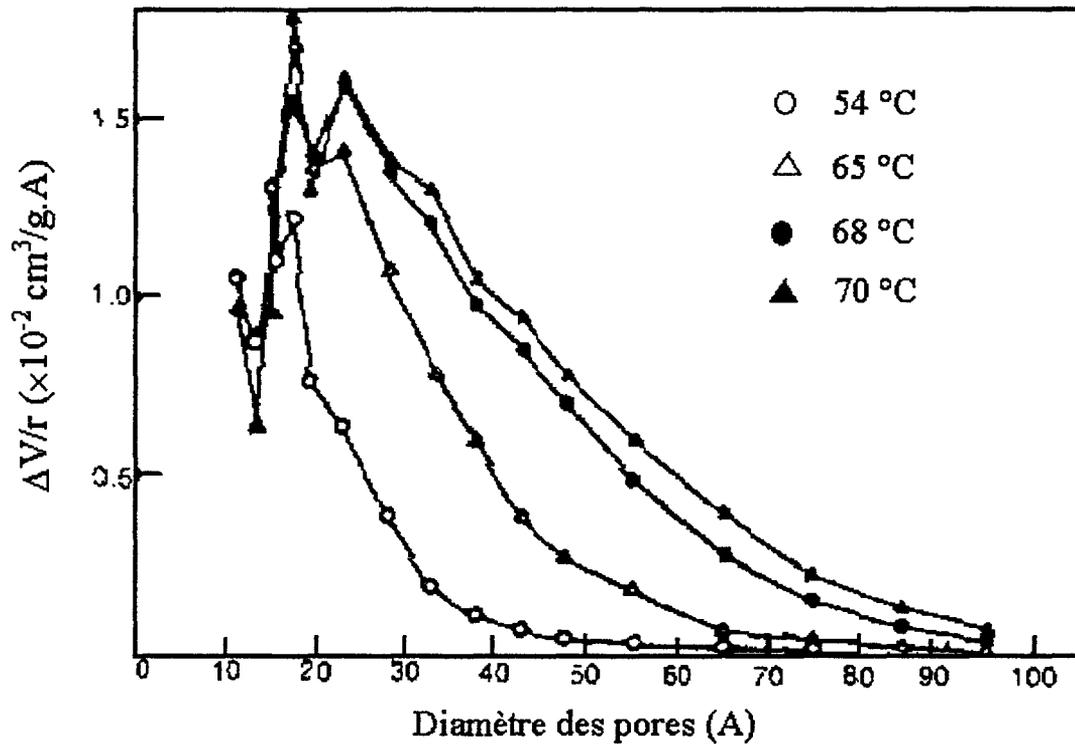


Figure I-11 : Distributions de taille des pores pour des gels de silice vieillis à différentes températures. D'après [13]

De l'analyse de cette figure on peut déduire que la porosité et la taille moyenne des pores augmentent avec la température dans la gamme 54-70 °C.

Par contre, des liquides organiques peuvent ralentir le vieillissement en s'adsorbant sur la surface des pores avec les groupements silanols. Ils inhibent ainsi les réactions de polycondensation [14].

I-3.3.4 Effet de la cristallisation

Un traitement hydrothermal² à haute température peut conduire à la cristallisation du gel. Cette cristallisation est d'autant plus aisée que la concentration en impuretés alcalines est importante. Il a été démontré que le vieillissement favorise la formation de centres de nucléation. On peut éviter la cristallisation, même si des impuretés alcalines sont présentes, en ajoutant de l'oxyde de bore B_2O_3 . La cristallisation peut également être due à des réactions avec le CO_2 de l'atmosphère [15]

Dans cette étude, les températures de traitement ne dépassant pas $1000^\circ C$, la cristallisation ne pose pas de problème.

I-3.4 Le séchage

On distingue deux étapes dans le séchage des gels. La première étape est une période de vitesse constante, l'autre est une période de vitesse décroissante. La transition entre les deux régimes a lieu à un point dit critique ou point de Leatherhard.

I-3.4.1 Etape d'évaporation à vitesse constante

Pendant cette première étape, la vitesse d'évaporation du solvant est indépendante du temps. Cette vitesse est proche de celle que l'on aurait pour un liquide non confiné mis en contact de l'atmosphère[16]. Elle en diffère légèrement à cause de la texture du gel. L'évaporation du liquide découvre une partie de la phase solide; le liquide restant s'arrange alors pour recouvrir cette partie. Le processus est schématisé sur la Figure I-12.

Il y a formation d'un ménisque concave. La pression P due aux forces capillaires dans le liquide est donnée par

$$P = \frac{-2\gamma_{LG}}{r} \quad (I-12)$$

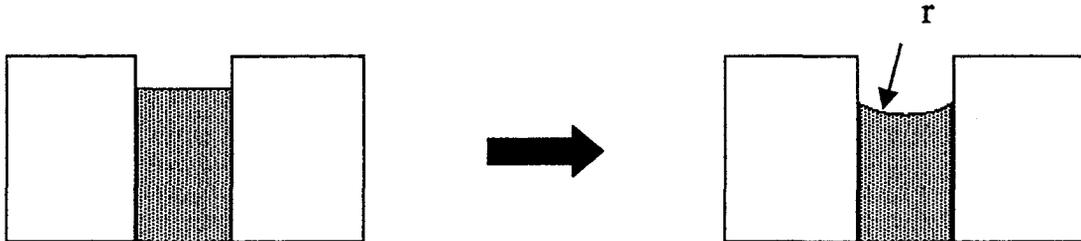
où γ_{LG} est l'énergie interfaciale liquide-gaz et r le rayon de courbure du ménisque.

Pour des pores cylindriques de rayon a , la formule devient

² Dans un traitement hydrothermal, le gel est placé en autoclave et exposé à de la vapeur d'eau sous haute pression.

$$p = \frac{-2\gamma_{LG} \cdot \cos \theta}{a} \quad (\text{I-13})$$

où θ est l'angle de contact.



La tension du liquide étant supportée par la phase solide, celle-ci est donc en compression. Au début, le rayon du ménisque est grand et la force capillaire faible. Au fur et à mesure du séchage, le réseau se renforce (formation de nouvelles liaisons), la porosité diminue et la tension dans le liquide augmente. Lorsque le rayon du ménisque est égal au rayon des pores, la tension est maximale. Le ménisque plonge alors dans le gel. Le retrait du gel s'arrête et le séchage diminue brutalement. On arrive au point critique ou point de Leatherhard.

I-3.4.2 Période de vitesse décroissante

Comme nous venons de le voir, au point critique le retrait du gel s'interrompt. À partir de ce point, l'évaporation ultérieure du solvant va créer des pores vides (remplies d'air). La vitesse d'évaporation diminue. Ce sont maintenant les processus de diffusion qui contrôlent l'évaporation. Un traitement très complet pour décrire cette période a été réalisé par Whitaker [17].

I-3.4.3 Comment éviter la fracturation pendant le séchage ?

Les contraintes développées pendant le séchage conduisent souvent à des fractures au sein du gel. Pour obtenir un matériau de bonne qualité, la procédure de

séchage doit donc minimiser les contraintes internes dues au changement de volume et les contraintes capillaires dans les pores. Le premier point a été étudié par Cooper [18] et Scherer [19]. La conclusion est que pour éviter la fracture, la vitesse de séchage doit être inversement proportionnelle à l'épaisseur. L'application en couches minces est donc la plus appropriée.

Le second point a été étudié par Zarzycki [20] et Scherer [19]. Une taille de pores maximale correspond à une probabilité maximale d'obtenir un gel monolithique sans fracture. La taille et la distribution des pores peuvent être modifiées en changeant :

- le rapport d'hydrolyse eau/alkoxyde
- le solvant.

Pour diminuer l'effet des contraintes capillaires, différentes techniques sont possibles :

- le séchage lent
- l'ajout d'additifs chimiques
- le séchage hypercritique

Le séchage lent est facile à mettre en place mais peut prendre beaucoup de temps (plusieurs mois).

L'emploi d'additifs chimiques se divise en deux groupes de composés. Tout d'abord les tensio-actifs qui diminuent l'énergie interfaciale et donc les forces capillaires, et ensuite les agents de séchage (DCCA pour Drying Controlling Chemical Additive). Ces derniers favorisent des tailles de pores importantes et une distribution de taille étroite, ce qui diminue les forces capillaires. Les DCCA les plus employés sont la formamide et la diméthylformamide (DMF) [21] et des alcools tels que le glycol [22] ou l'éthylène glycol.

Le séchage hypercritique expérimenté pour la première fois par Kistler [23] permet de supprimer l'interface liquide-vapeur en se plaçant au delà du point critique du solvant. Ainsi $\gamma_{LV}=0$ et le ménisque est de rayon nul, c'est à dire qu'il atteint directement le rayon des pores dans lesquelles il pénètre. Dans ce cas, il n'y a pas de régime de vitesse constante; les pores se vident sans que le gel se contracte et la structure du réseau est

conservée. Ce type de séchage conduit à des matériaux présentant des surfaces spécifiques énormes; ce qui fait d'eux des bons candidats pour la catalyse.

Conclusion.

Après avoir rappelé les principes des procédés sol-gel, notamment pour la synthèse de gels de silice, nous allons utiliser cette technique pour préparer des gels de silice dopés. Nous venons de voir que l'étape de densification est particulièrement importante dans l'élaboration des matériaux par voie sol-gel. Nous attacherons donc une attention particulière à son étude dans le cas des gels de silice dopés.

- [1] A.C. Pierre, *Introduction aux procédés sol-gel*, Septima, Paris (1992).
- [2] H. Dislich, *Glassy and crystalline systems from gels : chemical basis and technical application*, J. Non-Cryst. Solids, 57 (1983) 371.
- [3] M.D. Sacks et R.S. Sheu, in *Science of ceramic chemical processing*, Ed. L.L. Hench et D.R. Ulrich, Wiley, New York (1986) 113.
- [4] P.J. Flory, *Principle of polymer chemistry*, Cornell Univ. Press, New York (1953).
- [5] C.J. Brinker and G.W. Scherer, *Sol-gel science*, Academic Press, San Diego, (1990)
- [6] R. Zallen, *The physics of amorphous solids*, Wiley, New York, (1983).
- [7] D. Stauffer, A. Coniglio et M. Adam, *Advances in polymer science*, 44 (1982) 103.
- [8] J.M. Hammersley, *Percolation theory : II the connective constant*, Proc. Cambridge Phil. Soc., 53 (1957) 642.
- [9] A.J. Vega and G.W. Scherer, *Study of structural evolution of silica gel using $1H$ and $29Si$ NMR*, J. Non-cryst. Solids, 111 (1989) 153.
- [10] G. Orcel, L.L. Hench, I. Artaki, J. Jonas and T.W. Zerda, *Effect of Formamide Additive on the Chemistry of Silica Sol-Gels. II. Gel Structure.*, J. Non-Cryst. Solids, 105 (1988) 223.
- [11] Z.Z. Vysotskii et D.N. Strazhesko, *Adsorption and adsorbents*, Ed. D.N. Strazhesko, Wiley, New York, (1973).
- [12] R.K. Iler, *The chemistry of silica*, Wiley, New York (1979).
- [13] M. Yamane et S. Okano, *Yogyo Kyokai-shi*, 87 (1979) 56.

- [14] R. Yu. Sheinfain et I.E. Neimark, in *Adsorption and adsorbents*, Ed. D.N. Strazhesko, Wiley, New York, (1973) 87.
- [15] M. Prassas, J. Phalippou, L.L. Hench and J. Zarzycki, *Preparation of sodium oxide ($x Na_2O$)-(1-x) silica gels for the gel-glasses process I*, J. Non-Cryst. Solids, 48 (1982) 79.
- [16] R.K. Dwivedi, *Drying behaviour of alumina gels*, J. Mater. Sci. Lett., 5 (1986) 373.
- [17] S. Whitaker, in *Advances in drying*, Ed. A.S. Mujumdar, Hemisphere, New York (1980) 217.
- [18] A.R. Cooper, *Quantitative theory of cracking and warping during the drying of clay bodies*, in *Ceramic procesing before firing*, Ed. Onoda et Hench, Wiley, New York (1978) 261.
- [19] G.W. Scherer, *Drying gels : VIII revision and review*, J. Non-Cryst. Solids, 109 (1989) 171.
- [20] J. Zarzycki, M. Prassas et J. Phalippou, *Synthesis of glasses from gels. The problem of monolithic gels.*, J. Mater. Sci., 17 (1982) 3371.
- [21] T. Adachi et S. Sakka, *The role of N,N-Dimethylformamide, a DCCA, in the formation of silica gel monoliths by sol-gel method*, J. Non-Cryst. Solids, 99 (1988) 118.
- [22] V.K. Parashar, V. Raman et O.P. Bahl, *The role of N,N-dimethylformamide and glycol in the preparation and properties of sol-gel derived silica*, J. Mater. Sci., 15 (1996) 1403.
- [23] S.S. Kistler, *Coherent expanded aerogels*, J. Phys. Chem., 36 (1932) 52.

Chapitre II

Etude de la densification de gels de silice dopés

Dans une première partie, nous décrivons la méthode employée pour synthétiser et densifier des gels de silice dopés avec des ions manganèse. Puis, dans une deuxième partie, nous utilisons les propriétés intrinsèques de l'ion métallique pour suivre la densification de ces gels. Cette étude a été réalisée en associant la spectroscopie de luminescence et la spectroscopie de Résonance Paramagnétique Electronique (RPE). Enfin dans la dernière partie, nous présentons une étude de la densification des gels par des mesures de densités et par spectroscopie de diffusion Raman.

Introduction

Le dopage des verres de silice avec des ions de terres rares ou de métaux de transition leur permet d'acquérir des propriétés optiques intéressantes. En effet, dans ces verres le dopant peut servir soit d'élément actif en vue de la réalisation de composants optiques (laser, amplificateur optique), soit de sonde pour étudier la structure du verre.

Nous avons mentionné dans l'introduction que les verres de silice dopés pouvaient être photosensibles. L'obtention de verres dopés par la méthode de figeage de liquide surfondu ne permet cependant pas d'obtenir des verres contenant des concentrations importantes de dopant. En effet les différences de solubilité des différents oxydes utilisés conduit à une immiscibilité. Le procédé sol-gel permet de contourner ce problème. Récemment des gels de silice très fortement dopés ont pu être préparés avec succès[1]. Ces gels peuvent ensuite être densifiés jusqu'à l'obtention de verres dont les propriétés sont proches de celles des verres obtenus par fusion [2],[3].

Nous avons donc décidé d'utiliser un procédé sol-gel pour fabriquer des gels de silice dopés avec différents métaux, principalement des terres rares ou des métaux de transition. Il nous a tout d'abord fallu mettre au point un protocole pour la production de ces gels et pour leur densification. En effet l'étape de densification, durant laquelle le matériau acquiert ses propriétés mécaniques et optiques finales, est particulièrement importante et délicate. Ainsi la compréhension de cette étape est indispensable pour de matériaux de bonne qualité. Nous avons décidé d'utiliser l'ion Mn^{2+} comme dopant pour cette étude. En effet la spectroscopie de cet ion est assez simple et les nombreux états d'oxydation possibles pour le manganèse en fait un candidat intéressant pour la photosensibilité

De nombreux travaux ont porté sur l'utilisation de l'ion Eu^{3+} comme sonde¹ pour étudier la densification de gels de silice [4],[5]. Dans la plupart de ces études, l'ajout du dopant en assez faible concentration est supposé être sans effet sur la structure du système. Signalons toutefois que Bouajaj et al. [6] ont montré que le dopage de gels de silice avec des ions Eu^{3+} retardait la cristallisation du gel lors de son traitement thermique. Ce premier exemple semble indiquer que le dopant peut affecter de manière significative les propriétés structurales de la matrice hôte. Une étude de l'influence du dopage sur la densification des gels de silice a donc été entreprise.

¹ La spectroscopie très simple de cet ion en fait une très bonne sonde.

II-1 Préparation de gels de silice dopés avec des ions Mn^{2+}

II-1.1 Préparation du sol de silice

II-1.1.1 Les différents paramètres chimiques

Nous avons mentionné au Chapitre I que de nombreux paramètres influençaient les réactions d'hydrolyse-condensation des alkoxydes de silicium. Les conditions opératoires ont été choisies dans le but d'obtenir des gels monolithiques, denses et pouvant être transformés en verre par le biais de traitements thermiques à basse température ($< 1000^{\circ}C$). Nos choix concernant les paramètres de préparation peuvent être résumés comme suit :

- Nous avons choisi le tétraméthoxysilane (TMOS) car sa courte chaîne alkyl permet d'obtenir des vitesses d'hydrolyse élevées. De plus, ce précurseur est bon marché et peut être obtenu commercialement avec une très bonne pureté. Il est néanmoins toxique et nécessite d'être manipulé avec précaution.
- La valeur du pH influence les vitesses d'hydrolyse et de condensation des précurseurs alkoxydes. Nous avons choisi d'utiliser une catalyse acide qui permet d'augmenter les vitesses de réaction. De plus la structure des gels obtenus par catalyse acide est plus compacte que celle des gels obtenus par catalyse basique. Les solides obtenus sont microporeux. Il a également été montré que la densification totale des gels acides se faisait à plus basse température que pour les gels basiques. Nous avons choisi l'acide nitrique pour assurer la compatibilité chimique de l'acide avec les sels nitrates employés pour le dopage.
- Nous avons choisi un rapport $r=H_2O/Si$ élevé, $r>10$. Ce choix permet de favoriser la réaction d'hydrolyse. Ainsi la condensation aboutit à des produits monolithiques. Un rapport r faible favorise l'obtention de produits sous forme de fibre ou de films.

II-1.1.2 Le protocole choisi

Ce protocole très classique a été élaboré grâce aux nombreuses données trouvées dans la littérature. Le dopant employé est le nitrate de manganèse hexa-hydraté ($Mn(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$). Le protocole utilisé est schématisé sur la Figure II-1

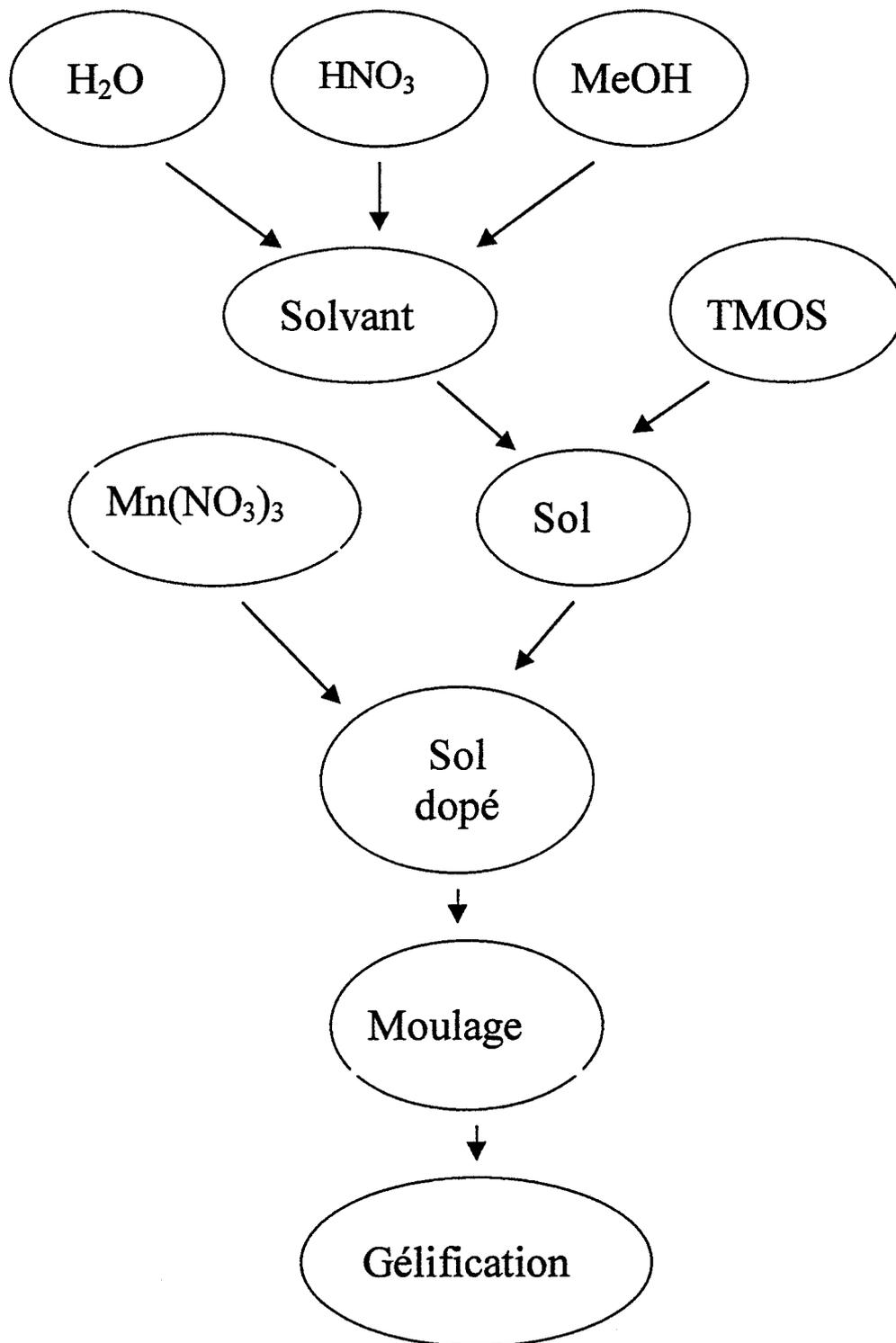


Figure II-1 : Protocole utilisé pour la préparation de gels de silice dopés.

Signalons que ce protocole décrit ici pour des gels dopés avec du manganèse, a été suivi avec succès pour d'autres dopants

Nous avons préparés des gels non dopés et dopés avec des concentrations en manganèse de 200, 500 et 1000 ppm, la concentration étant exprimée comme le rapport molaire Mn/Si.

Les masses des différents réactifs utilisés pour la synthèse des gels non dopés sont indiquées dans le Tableau II-1. Pour les gels dopés, on ajoute une masse appropriée de nitrate de manganèse.

TMOS	H ₂ O	MeOH	HNO ₃
10 g	11.6278 g	12.7583 g	3.0764 g

Tableau II-1 : Masses des différents réactifs utilisés pour la synthèse de gels de silice.

II-1.2 Gélification, vieillissement et densification des gels de silice dopés.

Le vieillissement et le séchage des gels sont peu décrits dans la littérature, bien que l'aspect purement chimique concernant la préparation des gels soit abondamment commenté. Ainsi, de nombreux essais ont été nécessaires avant de réussir à élaborer un gel monolithique exempt de craquelures. Pour atteindre ce but, nous avons bénéficié de l'expérience précieuse de M. Ferrari et C. Armellini du CNR de Trento en Italie.

Après l'obtention du sol final, suit l'étape de gélification. Pour cette étape, le sol final est versé dans des récipients en PVC hermétiquement clos. La forme et la taille des gels finaux dépendent de celles du récipient utilisé. Nous avons pour notre part utilisé des boîtes carrées de 25 mm de côté. Les échantillons ainsi préparés sont ensuite portés à 60 °C et sont maintenus 5 jours à cette température afin d'obtenir des gels avec des faces relativement parallèles et de dimensions $1 \times 1 \times 0.5 \text{ cm}^3$. Il a été observé que le temps de gélification dépendait de la concentration en dopant. En effet, pour des concentrations croissantes en manganèse, le temps de gélification augmente de manière significative. Bien que la mesure précise du temps de gélification ne soit pas facile à effectuer, l'ordre de grandeur du temps de gélification est d'environ 15 heures pour les gels non dopés et 45 heures pour les gels les plus fortement dopés. **Ainsi, il en résulte que les ions manganèse ralentissent la gélification.**

Après la gélification, les échantillons sont refroidis à 27°C. Ils restent à cette température trois semaines pour le vieillissement. Au cours de ce vieillissement, des petits trous sont réalisés dans le couvercle des boîtes contenant les gels. Ceci permet l'évaporation du solvant et le séchage lent. Les gels secs ainsi obtenus sont de couleur rosée. L'intensité de cette couleur dépend de la concentration en manganèse introduit.

Pour densifier les gels secs obtenus, on les place dans un four tubulaire programmable. La température du four est montée graduellement avec une rampe de 0.1 °C/min jusqu'à la température de traitement désirée. Les gels sont ensuite maintenus à cette température pendant 20 heures. La température de traitement dans ce travail varie entre 300 et 1000 °C. Tous les traitements sont réalisés sous air.

II-2 Etude de l'ion Mn^{2+} dans les gels de silice.

La configuration électronique de l'ion Mn^{2+} dans son état fondamental s'écrit : $(1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5)$. Son état fondamental est un état 6S . Il possède 5 électrons non appariés ce qui lui confère un caractère paramagnétique. Ainsi la Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) est l'outil de choix pour l'étudier. De plus cet ion a fait l'objet de nombreuses études par RPE, et les spectres correspondant sont bien compris et peuvent apporter des informations intéressantes sur son environnement local. C'est pourquoi nous avons décidé d'utiliser la RPE conjointement à la spectroscopie d'émission pour caractériser l'ion Mn^{2+} dans nos gels de silice.

II-2.1 Spectroscopie de luminescence

II-2.1.1 Principe de la spectroscopie de luminescence

Un ion peut absorber des radiations électromagnétiques pour passer de son état fondamental à un état excité. Le retour à l'état fondamental peut se faire en émettant de la lumière; c'est le phénomène d'émission spontanée. La longueur d'onde du rayonnement émis et la structure du spectre obtenu est caractéristique d'un ion et de son environnement.

Les spectres d'émission ont été obtenus en excitant les échantillons avec un laser à Argon ionisé ($\lambda=457.9$ nm). La lumière collectée était analysée par un spectromètre à deux réseaux (Dilor) puis détectée par un photomultiplicateur (Thorn EMI).

II-2.1.2 Résultats

La Figure II-2 montre les spectres de luminescence obtenus pour un gel de silice dopé à 1000 ppm traité à 800, 940 et 1000°C. Des spectres similaires ont pu être obtenus pour les autres concentrations.

Pour les échantillons traités en dessous de 800°C, l'émission du manganèse n'a pu être observée. En effet, pour ces faibles températures de traitement, il subsiste de nombreux groupements hydroxyls. Ces groupements permettent au niveau excité de se désexciter de façon non radiative vers l'état fondamental. L'énergie de l'ion dans l'état excité est dissipée dans la matrice sous forme de vibrations. Ce phénomène, appelé

extinction de luminescence, empêche partiellement ou totalement l'observation de la luminescence.

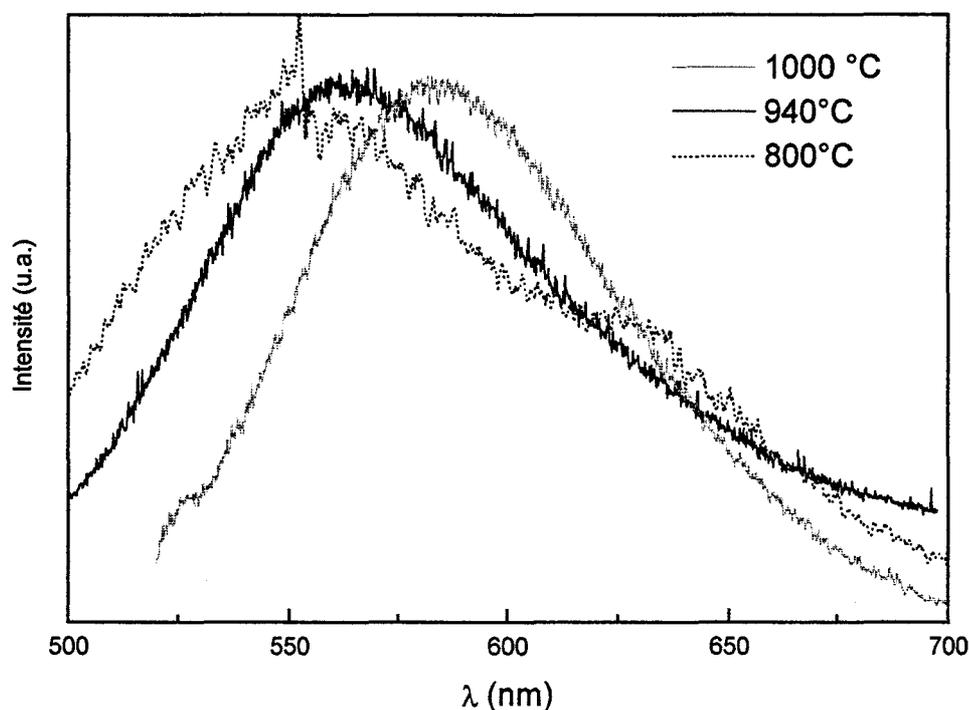


Figure II-2 : Spectres d'émission d'un gel dopé à 1000 ppm en Mn^{2+} traité à 800, 940 et 1000 °C.

Le spectre des échantillons traités à 800°C laissent apparaître deux composantes, l'une à 551 nm et l'autre à 632 nm.

Le diagramme des premiers niveaux d'énergie de l'ion Mn^{2+} est représenté sur la Figure II-3. Les premiers états excités appartiennent à la série des quartets 4G , 4P , 4D et 4F . Les transitions entre l'état fondamental et l'un des quartets sont des transitions d'intercombinaison que l'on peut décrire comme le retournement du spin d'un des électrons d.

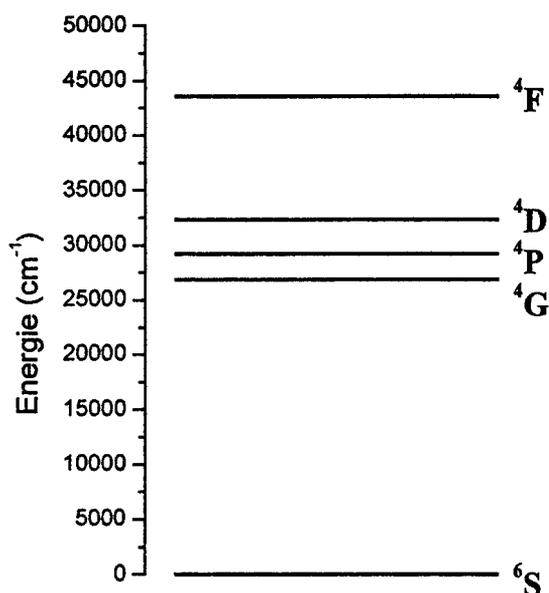
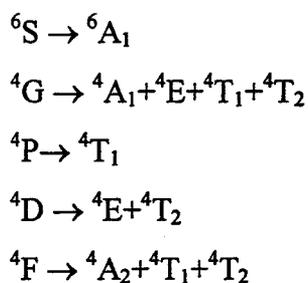


Figure II-3 : Niveau fondamental et premiers niveaux excités de l'ion Mn^{2+} .

Lorsque un ion Mn^{2+} est incorporé dans une matrice vitreuse ou cristalline, il subit le champ électrostatique créé par ses proches voisins. Ce champ est appelé champ cristallin. Il a pour effet de lever la dégénérescence à l'intérieur des multiplets. Ainsi, lorsque l'ion Mn^{2+} est dans un environnement octaédrique, le champ cristallin décompose les niveaux d'énergie en représentations irréductibles du groupe cubique selon :



Les bandes observées sont dues à des transitions depuis le premier état excité ${}^4T_1({}^4G)$ vers le fondamental ${}^6A_1({}^6S)$. En accord avec la littérature [7 - 9], la première composante à 551 nm est attribuée à des ions Mn^{2+} dans des sites tétraédriques et la seconde à 632 nm est attribuée à des ions Mn^{2+} dans des sites octaédriques.

Les spectres d'émission ont été ajustés par une somme de deux gaussiennes. Pour un même échantillon, on a imposé aux deux bandes d'avoir la même largeur à mi-

hauteur. Cette contrainte permet de comparer les différents spectres entre eux. Les spectres ajustés reproduisent de façon satisfaisante les spectres expérimentaux (Fig. II-4).

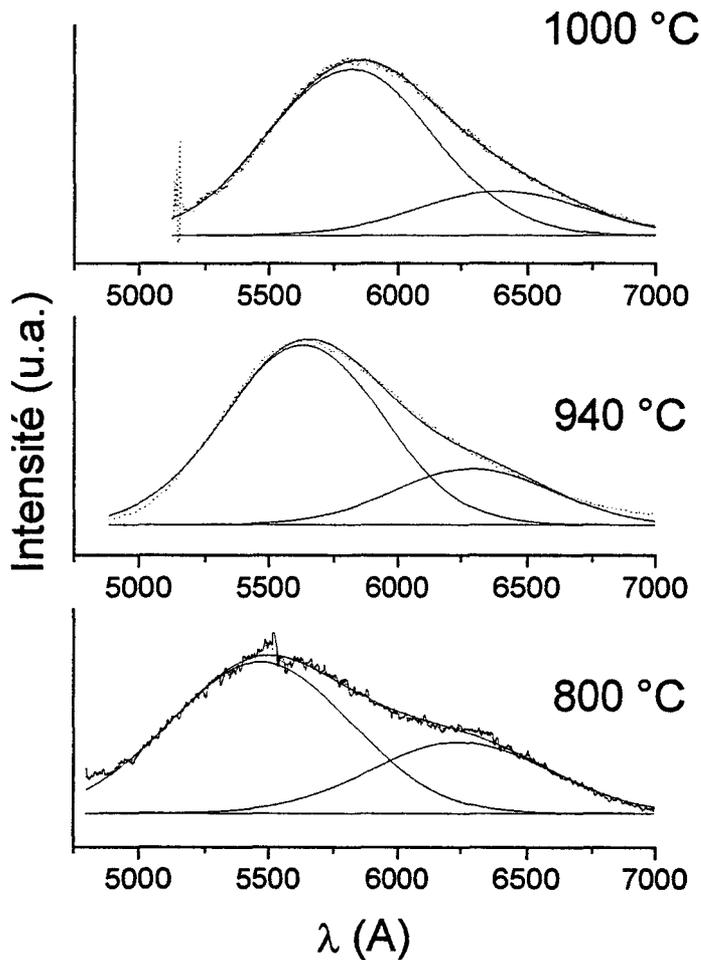


Figure II-4 : Décomposition des spectres de luminescence pour un gel dopé à 1000 ppm en Mn^{2+} traité à 800, 940 et 1000 °C.

Grâce à cet ajustement on peut déduire deux informations

- la position des bandes
- le rapport des aires des deux bandes lié au rapport de population des deux sites

Les positions des deux bandes pour les différents échantillons sont regroupées dans le Tableau II-2.

T °C	λ tétra. (nm)	λ octa. (nm)
800	547	624
940	563	629
1000	584	641

Tableau II-2 : Longueurs d'onde d'émission pour les ions Mn^{2+} dans les sites tétraédriques et octaédriques pour des gels traités à différentes températures.

On observe que les deux bandes se déplacent vers les grandes longueurs d'onde (vers le rouge) au fur et à mesure qu'on augmente la température de traitement du gel.

Si l'on regarde le diagramme des niveaux d'énergies (Fig. II-5) pour l'ion Mn^{2+} , on voit que la différence d'énergie entre le premier état excité 4T_1 (4G) et l'état fondamental 6A_1 pris comme référence énergétique, diminue si le champ cristallin augmente. Le déplacement observé dans nos spectres est donc dû à une augmentation du champ cristallin autour des ions Mn^{2+} . En effet, au cours de la densification du matériau, les ions Mn^{2+} se rapprochent des oxygènes qui les entourent, provoquant une augmentation du champ cristallin.

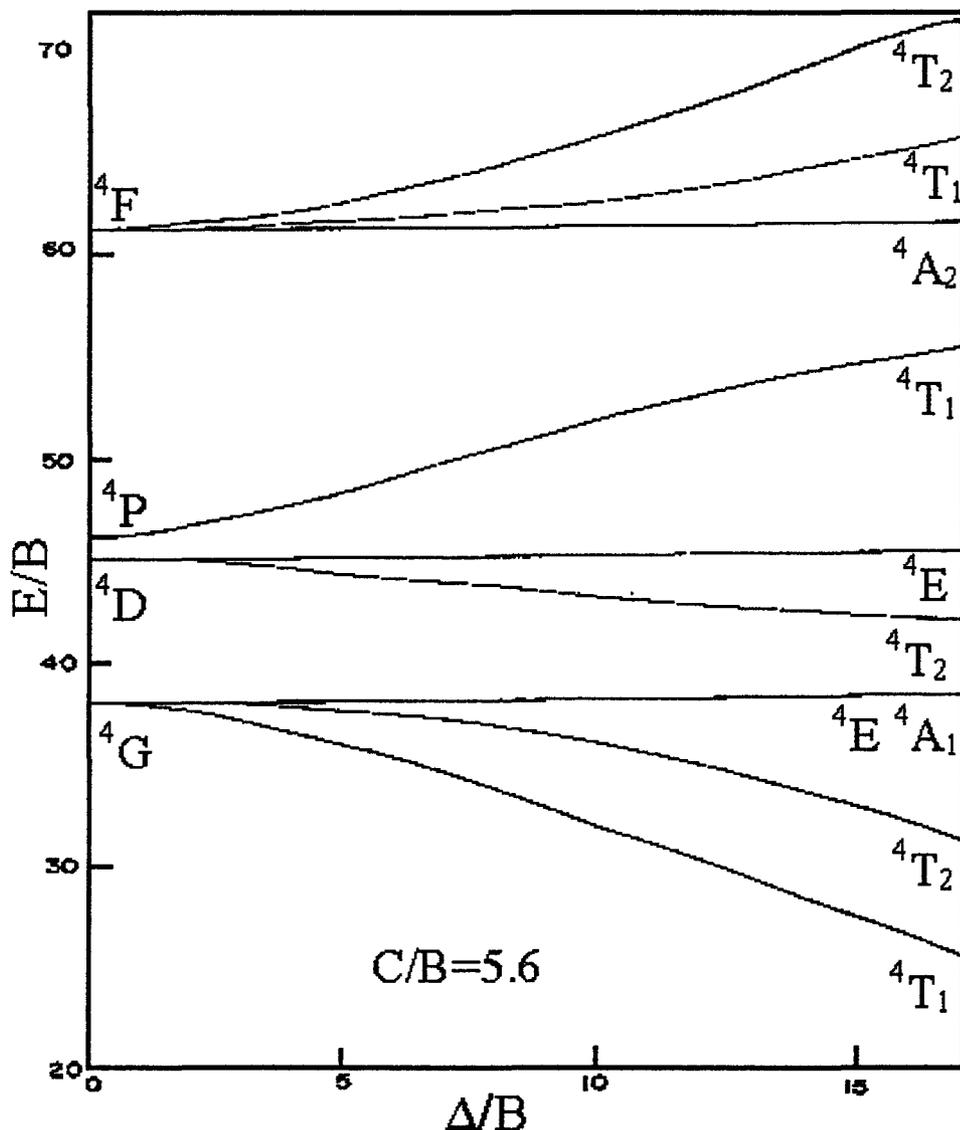


Figure II-5 Diagramme d'Orgell de l'ion Mn^{2+} en environnement octaédrique avec $C/B=5.6$ en fonction de la force du champ cristallin d'après [7].

La décomposition des spectres nous permet de calculer le rapport des aires des deux bandes. L'aire de chaque bande est proportionnelle à la population des centres émetteurs occupant le site correspondant. Néanmoins, une mesure directe de la population est difficile puisqu'intervient la section efficace d'émission. Le rapport des aires des deux bandes est néanmoins un bon indicateur des pourcentages relatifs d'ions Mn^{2+} dans chaque site.

Les résultats sont regroupés dans le Tableau II-3.

T °C	% Site Octaédrique	% Site tétraédrique
800	32.2	67.8
940	23.6	76.4
1000	20.3	79.7

Tableau II-3 : Pourcentages des aires de chaque bande d'émission pour des échantillons traités à différentes températures.

Ainsi on constate qu'en augmentant la température de traitement, le nombre d'ions dans les sites octaédriques diminue au profit des sites tétraédriques. Cette modification en sites de plus basse symétrie est une conséquence de la distorsion créée par la densification.

II-2.2 Spectroscopie RPE

II-2.2.1 Spectroscopie RPE de l'ion Mn^{2+}

L'ion Mn^{2+} possède un certain nombre d'avantages par rapport aux autres ions. Etant donné que l'ion est dans un état 6S , les tenseurs g et A peuvent être considérés comme isotropes. D'autre part, la structure hyperfine complique les spectres. Les spectres reflètent les interactions de l'ion avec son environnement grâce à son spin supérieur à $\frac{1}{2}$. Si l'on néglige le terme dû à l'effet Zeeman nucléaire, l'Hamiltonien de spin pour l'ion Mn^{2+} peut s'écrire [10]

$$H = \beta g \vec{B} \cdot \vec{S} + A(\vec{S} \cdot \vec{I}) + D(S_z^2 - \frac{1}{3}S(S+1)) + E(S_x^2 - S_y^2) \quad (II.1)$$

où β , g , B , S , I , A , D , E sont respectivement le magnéton de Bohr, le facteur électronique, le champ magnétique, le spin électronique de Mn^{2+} ($S=5/2$), le spin nucléaire de Mn^{2+} ($I=5/2$), le tenseur d'interaction hyperfine, et les constantes axiale et non axiale d'interaction dipolaire à champ nul (ZFS pour Zero Field Splitting).

Si l'on fait l'hypothèse que la symétrie est axiale, on a $E=0$. On notera respectivement, M et m les nombres quantiques magnétiques électroniques et nucléaires. Des calculs de perturbation au troisième ordre effectués par Bleaney et Rubins [11] et de Wijn et Van Balderin [12] donnent les solutions pour cet Hamiltonien.

On peut ensuite estimer la constante de couplage hyperfin A à partir de la moyenne de la séparation entre les transitions permises en utilisant l'expression suivante :

$$B_m - B_{m-1} = \frac{A}{g\beta} - \frac{A^2}{8g^2\beta^2B_0}(2m-1) \quad m = -3/2, -1/2, 1/2, 3/2, 5/2. \quad (\text{II-2})$$

Normalement en RPE la règle de sélection $\Delta m = 0$ implique que l'orientation du spin nucléaire ne change pas durant la transition. Ceci n'est vrai que si l'on considère des états propres purs, c'est à dire que les états nucléaires correspondant à différentes valeurs de m ne sont pas mélangés. En revanche, si D est élevé, les termes croisés en A et D apportent d'importantes contributions au second ordre. Ceci résulte en un non respect de la règle de sélection et des transitions avec $\Delta m = \pm 1$ sont observées. Ces transitions dites «interdites» sont au nombre de dix.

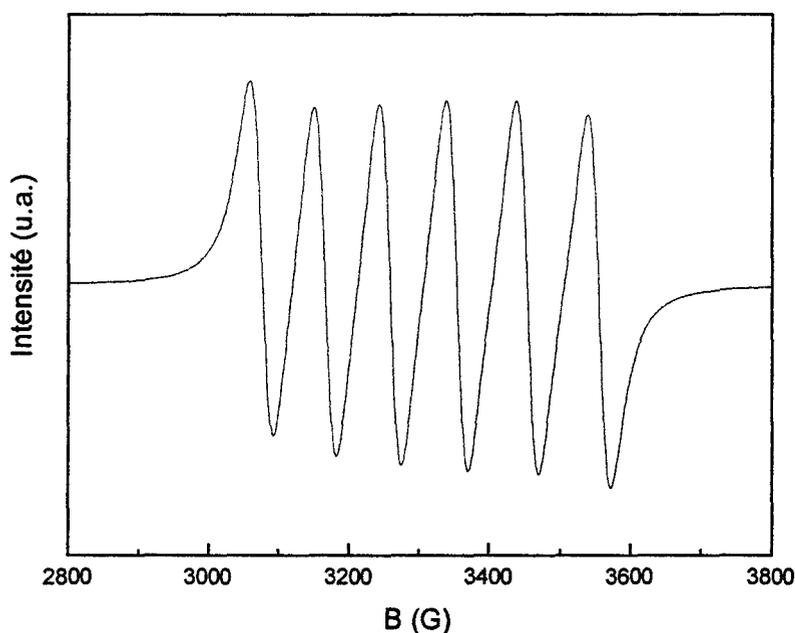


Figure II-6 : Exemple de spectre RPE obtenu à température ambiante .

La Figure II-6 présente le spectre RPE typiquement obtenu à température ambiante pour nos échantillons. Pour interpréter ces spectres, nous les avons simulés. A cette fin, un programme de simulation de spectres de poudres, EPRR [13] à été utilisé. La simulation des signaux obtenus fait apparaître deux signaux notés a et b. Le signal a est composé de six raies et correspond au sextet central localisé autour de $g=2$. Il peut

être attribué aux transitions $M=-1/2 \leftrightarrow 1/2$. Seules ces transitions sont observées, comme c'est généralement le cas pour les systèmes amorphes.

Le signal b, quant à lui, est un signal large ($\Delta H \sim 700$ G) et isotrope ($g=2$).

Après avoir calculé les deux signaux, on obtient le spectre final en effectuant une somme pondérée de ces deux signaux. La pondération est ajustée pour reproduire le spectre expérimental. La Figure II-7 montre l'évolution de l'allure du spectre simulé en fonction du pourcentage de signal a introduit.

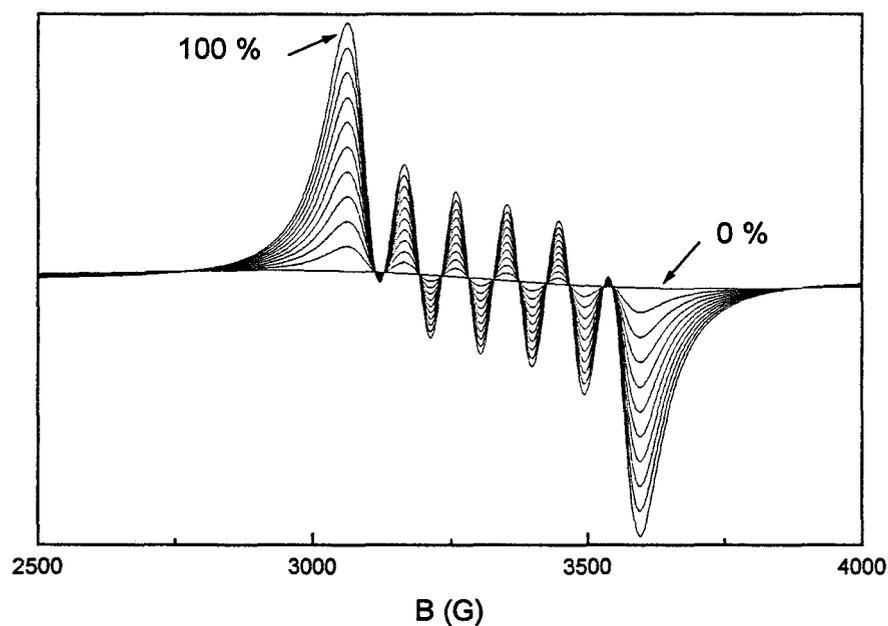


Figure II-7 : Evolution du signal RPE simulé en fonction du pourcentage de signal a introduit.

Pour les spectres obtenus à basse température (77 K), les dix transitions interdites viennent se superposer au spectre obtenu à température ambiante (Fig. II-8).

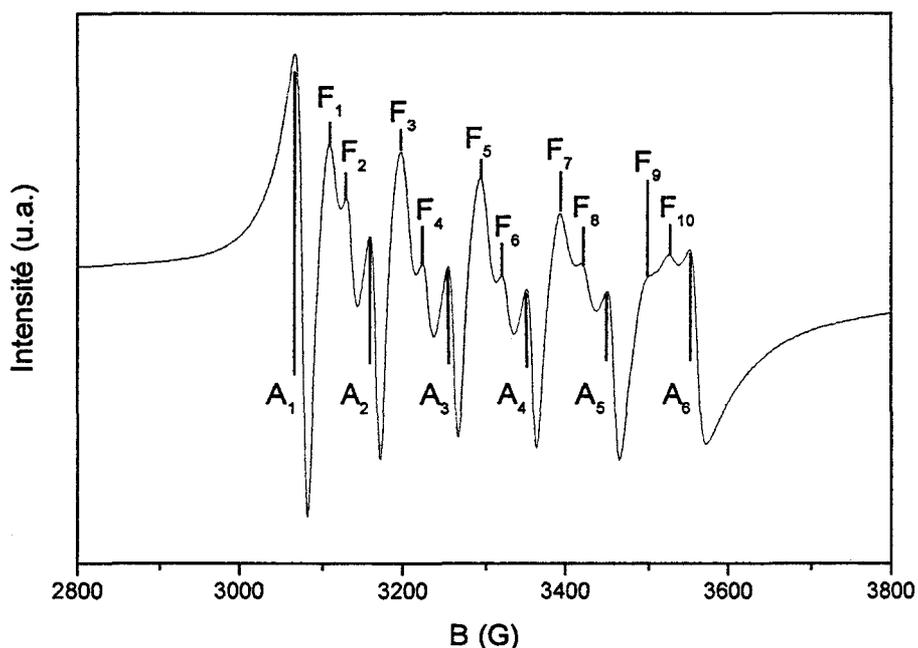


Figure II-8 : Spectre RPE typiquement obtenu à 77 K pour un gel dopé. Les transitions permises sont notées A_i et les transitions interdites F_i .

II.2.2.2 Interprétation des spectres RPE.

- Le signal a

Aux erreurs expérimentales près, les valeurs de g et de A sont les mêmes pour tous les échantillons, quelles que soient la température de traitement ou la concentration en ion paramagnétique. On trouve $g=2.008 \pm 0.005$ et $A=-0.273 \pm 0.003$ GHz. (A est supposé être négatif comme l'ont montré des études précédentes [14]). Ces valeurs sont en bon accord avec celles trouvées par d'autres auteurs pour des échantillons similaires [15],[16]. Ces valeurs indiquent un ion Mn^{2+} en interaction avec un champ de ligands de symétrie octaédrique. Ce signal RPE peut donc être corrélé à la bande observée en émission autour de 630 nm.

La valeur relativement élevée de la constante de couplage hyperfin et la valeur de g , indiquent que l'ion Mn^{2+} dans nos gels a un caractère ionique très marqué [17]. Néanmoins, on n'observe pas la transition à $g=4.3$ qui est caractéristique des ions Mn^{2+} inclus dans un réseau vitreux. On peut donc déduire que les ions ne sont pas inclus dans

le réseau du gel. Ainsi, on peut supposer, comme cela a déjà été démontré pour le manganèse [15] et le cuivre [18], que les ions paramagnétiques sont localisés à la surface des pores.

L'allure des spectres enregistrés à basse température (Fig. II-8), avec la présence des transitions interdites $\Delta m = \pm 1$, indique une constante d'interaction dipolaire à champ nul, D , importante. Pour estimer cette constante D , on peut utiliser le rapport des intensités des transitions permises et interdites [10]. Mais il est en général plus facile et plus précis d'utiliser les positions des raies plutôt que leur intensité [19]. Bleaney et Rubins [11] ont trouvé l'expression suivante pour la largeur des raies hyperfines ΔH :

$$\Delta H = \frac{2D^2}{H_m} \left(1 + \frac{16(H_m - 8Am)^2}{H_i(9H_m - 64Am)} \right) \quad (\text{II-3})$$

avec $H_m = H_0 - Am - \frac{(I(I+1) - m^2)A^2}{2H_0}$ et $H_0 = \frac{h\gamma}{g\beta}$

En utilisant cette expression, nous avons calculé D pour les différents échantillons. Les résultats sont présentés dans le Tableau II-4.

[Mn ²⁺] (ppm)	Température de traitement (°C)			
	300	650	800	940
200	85	85	94	93
500	85	85	93	94
1000	85	85	93	94

Tableau II-4 : Valeurs de $D \pm 1$ G, pour les différents échantillons calculées à partir de l'Equation II-3.

Nous trouvons des valeurs proches de celles obtenues pour Mn^{2+} dans la calcite polycristalline [20]. Pour une température de traitement donnée, il n'y a pas d'influence

de la concentration en Mn^{2+} sur la valeur de D. Par contre D change avec la température. Ces résultats doivent être comparés avec ceux obtenus par Misra et al. [21] qui, à notre connaissance, sont les seuls publiés pour ce type de matériaux. Dans leurs travaux, Misra et al. ont calculé la valeur de D pour des gels de silice dopés avec Mn^{2+} produits par hydrolyse de TEOS. Leurs gels étaient traités entre 280 et 600 °C. Ils ont montré qu'il existait deux domaines de températures, un au dessous de 440°C et l'autre au dessus, correspondant à deux valeurs distinctes de D. La plus haute valeur de D correspondait à la zone 'haute' température. Le changement de D était alors associé à une variation de la structure du xérogel pendant le traitement thermique.

Dans notre cas, le comportement est similaire; mais le saut de D (85→94 G) a lieu à plus haute température. Ce changement de D entre 650°C et 800°C, indique un changement important dans la structure du xérogel autour de ces températures. La gamme de température ainsi déterminée correspond à celle où la densification s'accélère fortement (voir mesures de densités dans le paragraphe suivant). L'augmentation de la valeur de D peut être expliquée par une diminution de la distance entre les ions paramagnétiques due à une contraction des pores dans lesquelles ils se trouvent.

- Le signal b

Ce signal large et isotrope est présent dans tous les échantillons. A haute température de traitement, il devient même largement dominant. L'observation de ce signal à haute température exclue son attribution à des radicaux organiques car ces derniers sont détruits à si haute température. De plus ce signal a déjà été observé par d'autres auteurs [15]. En comparant les résultats RPE avec les résultats d'émission, on peut attribuer ce signal à des ions Mn^{2+} dans des sites tétraédriques. Les ions doivent être relativement proches les uns des autres, donnant lieu à un signal large.

- Proportions relatives des deux signaux

Notre simulation des spectres RPE nous permet de déterminer la contribution relative de chaque signal. Les résultats sont présentés dans le Tableau II-5.

T °C	% signal a	% signal b
650	80	20
700*	50	50
800	25	75
940	3	97
1000*	0	100

Tableau II-5 : Contributions des signaux a et b au signal RPE pour différents échantillons. * D'après Abidi et al. [15].

On voit que le signal a, prédominant à 650°C, diminue au profit du signal b pour ne plus contribuer que pour 3 % au signal total à 940°C. Ces résultats sont en bon accord avec les travaux de Abidi et al. qui montrent que la contribution du signal a diminue de 50% à 0% entre 700°C et 1000°C. De plus nos résultats sont également en accord avec la décomposition des spectres d'émission qui a montré que les sites octaédriques se dépeuplaient au profit des sites tétraédriques. Les valeurs ne sont pas identiques mais la tendance est la même.

Conclusion

L'étude conjointe par spectroscopie d'émission et par RPE a démontré que le manganèse était incorporé au sein des gels sous forme d'ions Mn^{2+} . Ces ions sont localisés à la surface des pores et présents dans deux types de sites distincts, des sites octaédriques et des sites tétraédriques. Pendant la densification des gels, les distorsions créées provoquent une augmentation du champ cristallin autour des ions manganèse, induisant un déplacement des longueurs d'ondes d'émission vers le rouge. Les deux techniques ont également montré qu'au cours de la densification, les sites octaédriques se transformaient en sites tétraédriques de plus basse symétrie.

II-3 Etude de la densification des gels $\text{SiO}_2:\text{Mn}^{2+}$

Les spectroscopies d'émission et RPE ont permis de caractériser l'environnement de l'ion Mn^{2+} dans les gels de silice. L'évolution des spectres avec la température de traitement a également mis en évidence la distorsion créée pendant la densification du matériau. Afin de comprendre les mécanismes de cette densification, nous avons décidé d'utiliser d'une part la pycnométrie à Hélium pour mesurer les densités des échantillons, et d'autre part la spectrométrie Raman afin de suivre l'évolution structurale des gels.

II-3.1 Mesures de densité sur les gels dopés

La valeur de la densité d'un gel est un bon indicateur de son degré de densification. Dans le cas d'un gel de silice, la densification sera considérée comme complète lorsque sa densité avoisinera celle de la silice amorphe (2.20 g/cm^3). Pour mesurer la densité de nos gels dopés, nous avons utilisé un pycnomètre à hélium. Cette technique présente le double avantage d'être extrêmement précise et de ne pas endommager l'échantillon.

II-3.1.1 Principe du pycnomètre à hélium

Le pycnomètre utilisé est un pycnomètre 1330 de la Société Micrométrie. Le principe de fonctionnement du pycnomètre à hélium est basé sur la mesure du volume V d'un échantillon de masse connue m , le rapport m/V donnant alors la densité. Le pycnomètre est représenté sur la Figure II-9. Contrairement aux pycnomètres classiques, le fluide employé ici pour mesurer le volume est un gaz : l'hélium. Ceci permet d'accéder au volume poreux sans endommager l'échantillon (contrairement à la pycnométrie au mercure).

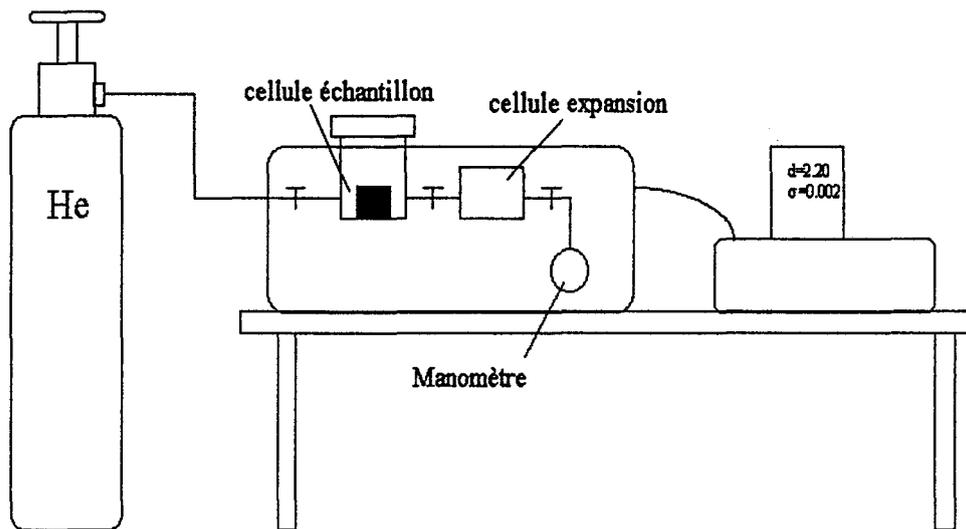


Figure II-9 : Schéma du pycnomètre à hélium.

La première étape consiste en un étalonnage de l'appareil. Pour ce faire, on utilise une bille en acier inoxydable de volume connu V_{bille} . En l'absence d'échantillon, on remplit la cellule de volume V_1 avec l'hélium. On mesure la pression $P_{1\text{-vide}}$ correspondante, puis on ouvre la vanne vers la cellule d'expansion de volume V_2 . La pression est alors $P_{2\text{-vide}}$. L'application de la loi de Boyle-Mariotte donne :

$$P_{1\text{-vide}} V_1 = P_{2\text{-vide}} (V_1 + V_2) \quad (\text{II-4})$$

On place maintenant la bille de volume connu dans la cellule et on mesure les pressions $P_{1\text{-bille}}$ et $P_{2\text{-bille}}$; on a :

$$P_{1\text{-bille}} (V_1 - V_{\text{bille}}) = P_{2\text{-bille}} (V_1 + V_2 - V_{\text{bille}}) \quad (\text{II-5})$$

Les deux équations II-4 et II-5 permettent de déterminer les volumes V_1 et V_2 . L'appareil est maintenant calibré et on peut mesurer le volume d'un échantillon. De même on aura

$$P_{1\text{-ech.}} (V_1 - V_{\text{ech.}}) = P_{2\text{-ech.}} (V_1 + V_2 - V_{\text{ech.}}) \quad (\text{II-6})$$

V_1 et V_2 étant maintenant connus, on peut calculer $V_{\text{ech.}}$.

II-3.1.2 Résultats obtenus

La Figure II-10 présente l'évolution de la densité d des gels dopés avec 200, 500 et 1000 ppm de Mn^{2+} en fonction de la température de traitement. Chaque mesure est

répétée plusieurs fois et l'erreur indiquée sur les courbes sous forme de barres d'erreur, est estimée à partir de la déviation standard.

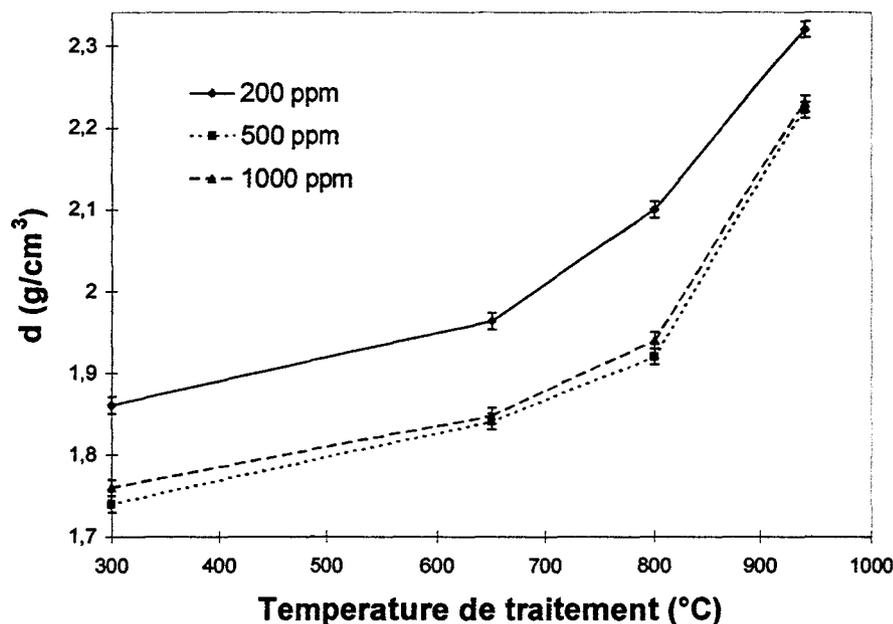


Figure II-10 : Evolution de la densité de gels de silice dopés à 200, 500 et 1000 ppm en Mn^{2+} , en fonction de la température de traitement.

Les densités des gels dopés à 500 et 1000 ppm sont à peu près identiques quelque soit la température de traitement. Ces densités augmentent graduellement de 1,7 à 1,9 g/cm^3 entre 300 et 800°C. Dans la même gamme de température, la densité du gel dopé à 200 ppm augmente quant à elle de 1,85 à 2,1 g/cm^3 . Ces valeurs plus élevées pour l'échantillon le moins dopé indiquent que le dopage avec les ions Mn^{2+} ralentit la densification des gels. Ce point est encore plus accentué pour les températures de traitement élevées. Alors que la densité atteint 2,23 g/cm^3 pour les gels dopés à 500 et 1000 ppm, elle vaut 2,32 g/cm^3 pour le gel dopé à 200 ppm. A ce stade, il est important de noter que la densité augmente de manière importante dans la gamme 800-940°C.

Les valeurs des densités pour les gels traités à 940°C sont supérieures à la densité de la silice amorphe (2,20 g/cm^3). De telles valeurs de densité ont déjà été observées pour des gels de silice [22], [23]. Ce résultat surprenant au premier abord peut être interprété en tenant compte de la porosité du matériau. En effet, la porosité résiduelle du matériau reste accessible à l'hélium. La densité mesurée n'est alors pas une vraie densité apparente mais plutôt une densité intermédiaire entre la densité apparente et la densité du squelette (qui doit être largement supérieure à 2,2). La Figure

II-11 d'après Araujo et al. [23] montre l'évolution de la densité de gels de silice non dopés synthétisés suivant une méthode très proche de celle que nous avons utilisée. L'évolution est la même que celle observée pour nos gels dopés mais les valeurs de densité sont plus élevées. On peut constater que ces valeurs dépassent également celle obtenue pour la silice amorphe.

Signalons que les résultats présentés par Araujo et al., montrent une décroissance de la densité pour les hautes températures. Cette décroissance doit plutôt être interprétée comme étant due à la fermeture de la porosité à haute température. En effet, pour les températures relativement basses ($< 900^\circ\text{C}$) la porosité est ouverte et le volume poreux est accessible à l'hélium. La densité mesurée est alors la densité vraie du squelette silicate. Par contre pour des températures plus élevées, la porosité se ferme et le volume poreux, qui n'est plus accessible, est pris en compte dans la mesure du volume de l'échantillon. Le volume mesuré est donc un volume par excès et la densité calculée n'est qu'une densité apparente inférieure à la valeur réelle.

Les mesures de densité que nous avons effectuées montrent clairement que la densification du gel dépend de la concentration en ion dopant. De plus, pour tous les gels, la densification s'accélère dans la gamme $800\text{-}940^\circ\text{C}$. Ceci indique que la réorganisation finale du gel qui aboutit à des matériaux de densités proches de celle de la silice amorphe, s'effectue dans un intervalle étroit de température de l'ordre de 100°C .

Afin d'étudier plus en détails le ralentissement de la densification due au dopage, nous avons entrepris une étude par spectroscopie Raman de la densification de ces gels.

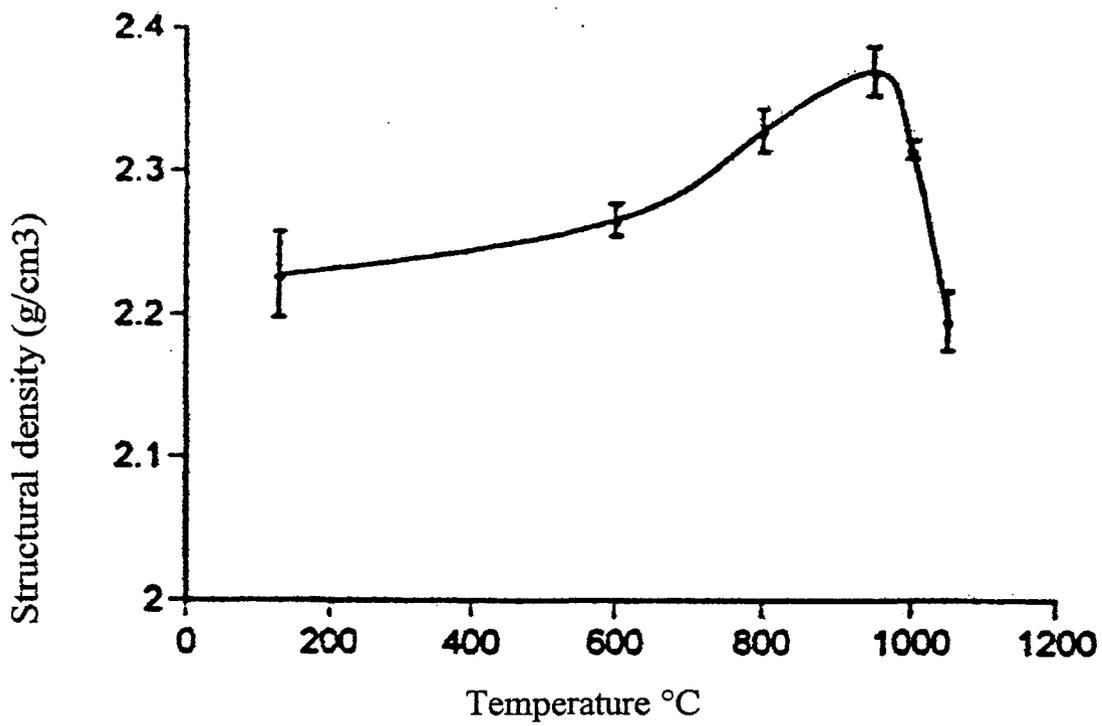


Figure II-11 : Evolution de la densité de gels de silice en fonction de la température de traitement d'après Araujo et al. [22]

II-3.2 Etude de la densification de gels $\text{SiO}_2:\text{Mn}^{2+}$ par spectroscopie Raman

Pour l'étude Raman nous avons utilisé quatre types d'échantillons, un gel de silice non dopé pour servir de référence et trois échantillons dopés avec 200,500 et 1000 ppm en Mn^{2+} . Chacun des échantillons a été porté à une température variant de 300 à 1000°C pendant 24 heures sous air. Les échantillons étaient des pièces monolithiques d'environ 1 cm×1 cm×0.5 cm. La radiation utilisée était la raie à 514.5 nm du laser à Argon ionisé.

II-3.2.1 Spectre Raman des gels de silice et attribution des bandes

De nombreuses études ont été consacrées à l'étude de la densification des gels de silice. La première attribution des bandes des spectres Raman et infrarouge pour des gels de silice synthétisés en catalyse acide à partir de TEOS remonte à 1982 par Bertoluzza et al [24]. La Figure II-12 présente un spectre Raman typique d'un gel de silice non dopé traité 24h à 940 °C et l'attribution des bandes est donnée dans le Tableau II-6.

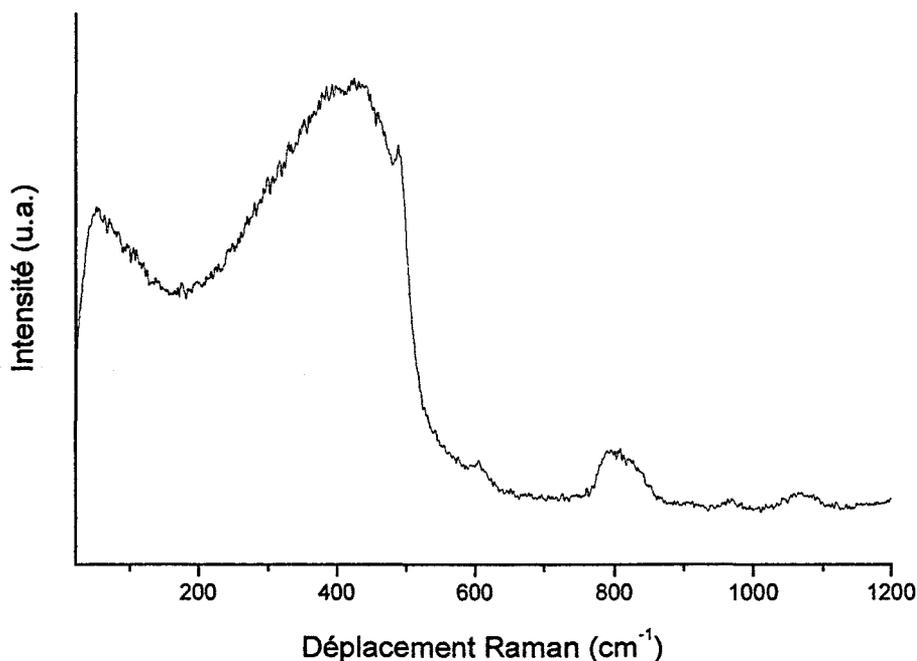


Figure II-12 : Spectre Raman d'un gel non dopé traité à 940 °C.

$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹)	Nom	Description
60	Pic de Boson	Caractéristique de la structure vitreuse
430	ν Si-O-Si	Vibration de déformation du réseau Si-O-Si
490	D ₁	Vibration d'anneaux constitué de quatre tétraèdres
606	D ₂	Vibration d'anneaux plans constitués de trois tétraèdres
800		Mouvement de déformation du réseau Si-O-Si impliquant l'atome d'oxygène et l'atome de silicium
980	ν Si-(OH)	Vibration d'élongation de la liaison Si-(OH)
1070	TO ν_{as} Si-O-Si	Elongation anti symétrique de la liaison Si-O-Si, mode transverse optique
1180	LO ν_{as} Si-O-Si	Elongation antisymétrique de la liaison Si-O-Si, mode longitudinal optique.

Tableau II-6 : Attribution des bandes Raman observées dans les gels de silice.

II-3.2.2 Evolution des spectres Raman en fonction de la température de traitement

La Figure II-13 montre l'évolution du spectre Raman en fonction de la température de traitement pour un gel non dopé. Divers changements sont observables :

- La bande ν Si-(OH) à 980 cm^{-1} , diminue en intensité et disparaît.
- La forme de la bande à 800 cm^{-1} change; la partie haute fréquence de la bande diminue par rapport à la partie basses fréquences.
- La bande D_2 voit son intensité d'abord augmenter puis diminuer.
- La bande D_1 diminue en intensité.
- La bande à 430 cm^{-1} s'élargit.
- Le pic de Boson apparaît pour une température de traitement de $940\text{ }^\circ\text{C}$.

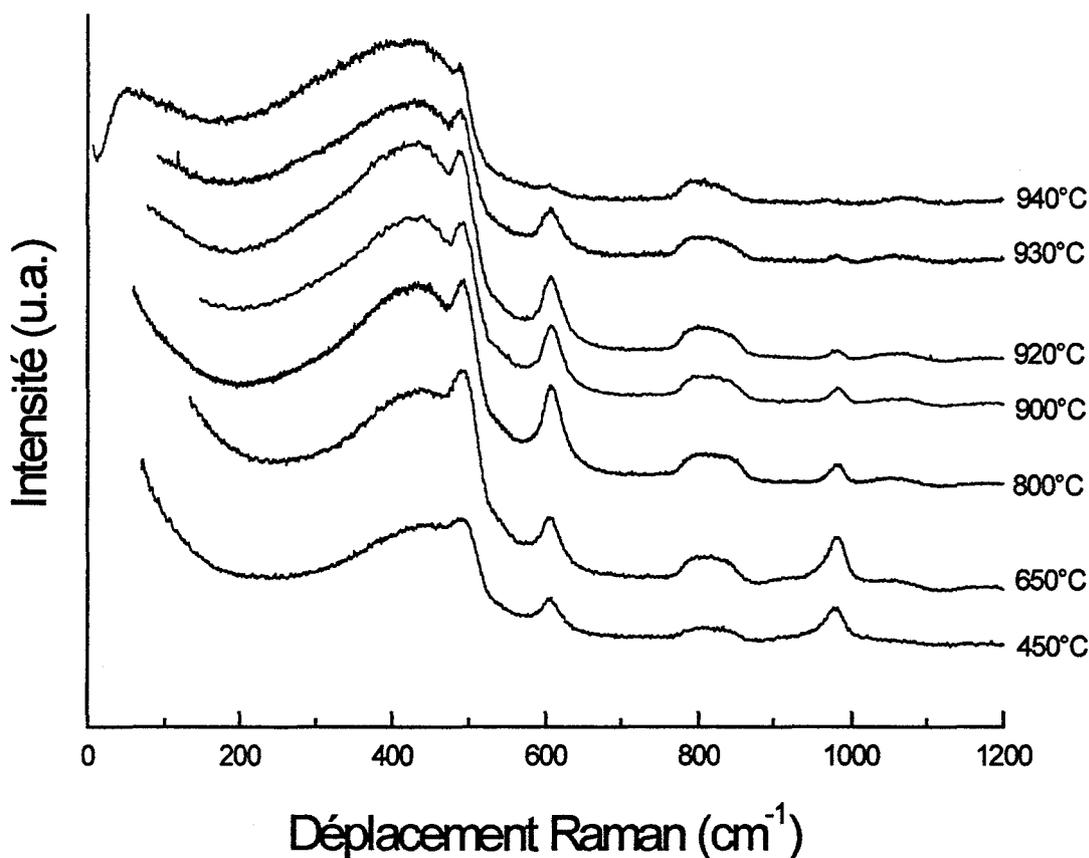


Figure II-13 : Evolution du spectre Raman d'un gel non dopé en fonction de sa température de traitement.

Les bandes de vibrations antisymétriques sont très faibles en intensité et ne seront pas discutées par la suite.

La Figure II-14 montre l'évolution du spectre Raman en fonction de la température de traitement pour un gel de silice dopé avec 500 ppm de Mn^{2+} . Les spectres des échantillons dopés à 200 et 1000 ppm ne sont pas représentés, mais l'allure générale est la même. Les différences seront explicitées plus loin dans la discussion.

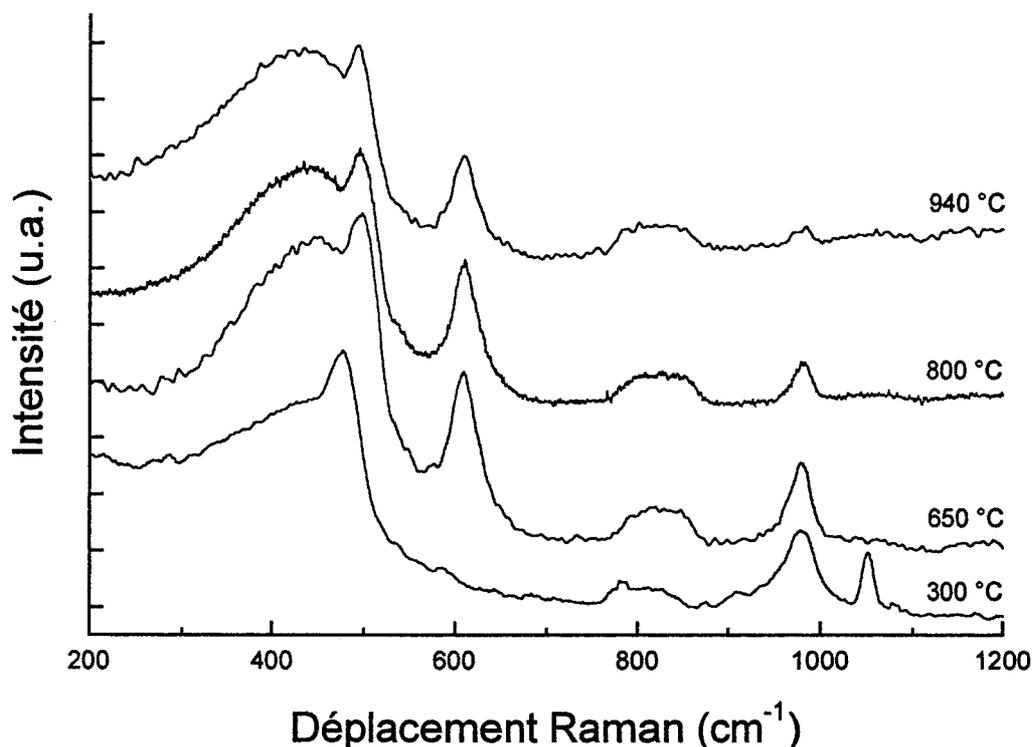


Figure II-14 : Evolution du spectre Raman d'un gel dopé à 500 ppm en fonction de sa température de traitement.

On observe les mêmes bandes que pour le gel non dopé à l'exception d'une bande supplémentaire à 1054 cm^{-1} pour l'échantillon traité à 300 °C . Cette bande correspond à la vibration d'élongation des liaisons C-O des groupements organique résiduels. Celle-ci disparaît pour des températures de traitement supérieures, attestant de l'élimination des groupements organiques.

❶ La bande ν Si-(OH)

L'intensité de cette bande diminue pour tous les échantillons. Ceci résulte de la poursuite du processus de polycondensation. En effet, les groupements silanols Si-OH continuent de se condenser et leur concentration diminue. Si pour le gel non dopé traité à 940 °C, cette bande devient quasiment indiscernable, elle est toujours visible sur les spectres des gels dopés même à 1000°C. Ceci indique que le processus de polycondensation qui est terminé à 940 °C pour le gel non dopé, est ralenti par le dopage avec Mn^{2+} . C'est la première indication que le dopage des gels de silice a une influence sur leur densification.

❷ La bande à 430 cm^{-1}

Cette bande est associée à une vibration de déformation du réseau Si-O-Si. Cette vibration implique le mouvement d'un atome d'oxygène selon la bissectrice de l'angle Si-O-Si (θ). D'après Sen et al. [25] et Galeener et al. [26,] le nombre d'onde $\bar{\nu}_1$ associé à cette bande, calculé en utilisant un champ de force central en considérant les plus proches voisins (NN-CF) pour un réseau aléatoire continu idéal (ICRN pour ideal continuous random network) est

$$\bar{\nu}_1^2 = \frac{\alpha(1 + \cos \theta)}{c^2 \cdot M_{\text{Ox}}} \quad (\text{II-7})$$

où α est la constante de force centrale, M_{Ox} la masse de l'atome d'oxygène et c la vitesse de la lumière.

Ce modèle simple ne tient compte que des forces centrales et suppose que α est indépendant de θ . Selon cette relation, la largeur de la bande $\Delta\bar{\nu}$ est due à une distribution d'angles θ . En utilisant une valeur pour α typique pour la silice vitreuse [27] ($\alpha=545 \text{ N/m}$) et $M_{\text{Ox}}=16$, on trouve une distribution de θ entre 150° et 124° ($\Delta\theta=26^\circ$) pour $500 \text{ cm}^{-1} > \bar{\nu}_1 > 300 \text{ cm}^{-1}$.

En augmentant la température de traitement de l'échantillon, la bande s'élargit, indiquant ainsi un élargissement de la distribution angulaire. Cet élargissement reflète l'augmentation du désordre dans la structure du réseau.

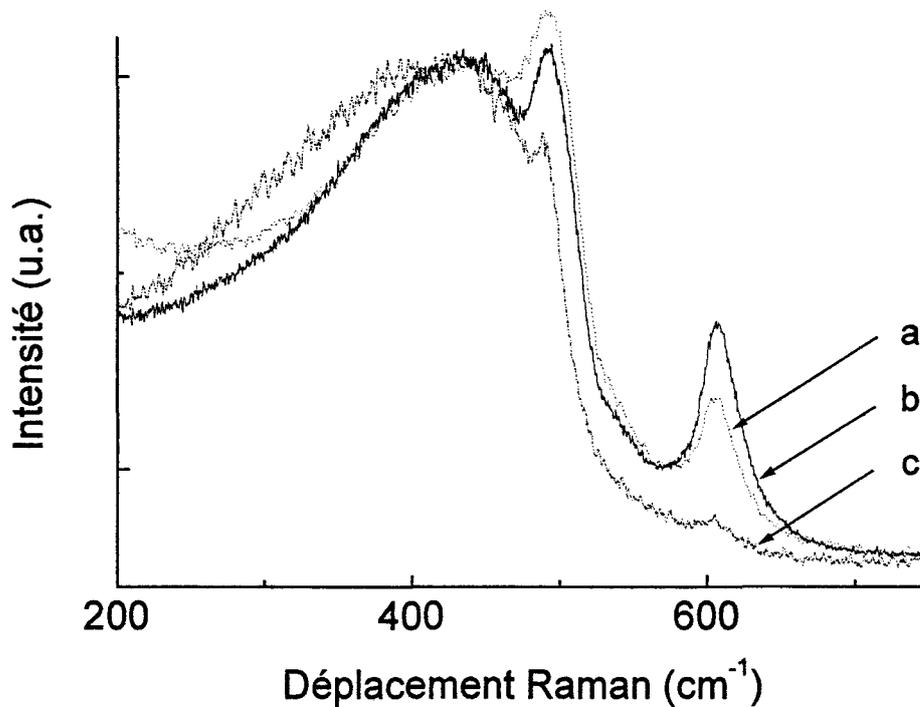


Figure II-15 : Spectres Raman dans la région de la bande à 430 cm^{-1} pour un gel de silice non dopé traité à a) 650°C , b) 800°C et c) 940°C .

De plus on peut voir sur la Figure II-15 que la partie haute fréquence de la bande diminue en intensité et que sa chute devient de plus en plus raide lorsque on augmente la température de traitement entre 650 et 940°C . Cette chute, observée pour les gels non dopés, est beaucoup moins marquée pour les systèmes dopés. Elle indique que les faibles angles sont défavorisés. Ceci est en accord avec Walrafen et al. [28], [29] et Galeener et al. [30] qui montrent que l'énergie de formation d'un pont Si-O-Si augmente fortement pour des angles θ inférieurs à 120° . Ainsi la densification favorise les cycles les plus grands (θ grands) aux dépens des plus petits.

③ La bande à 800 cm^{-1}

Cette bande a été attribuée pour la première fois par Bell [31] et Dean [32] comme étant due à une vibration complexe impliquant un mouvement de l'atome de silicium en plus d'un mouvement de déformation relié à l'oxygène. Le nombre d'onde $\bar{\nu}_3$ de ce mode a été calculée avec un modèle NN-CF-ICRN par Sen et Thorpe [25]:

$$\bar{\nu}_3^2 = \frac{\alpha(1 + \cos\theta)}{c^2 \cdot M_{\text{Ox}}} + \frac{4\alpha}{3c^2 \cdot M_{\text{Si}}} \quad (\text{II-8})$$

où M_{Si} est la masse de l'atome de silicium.

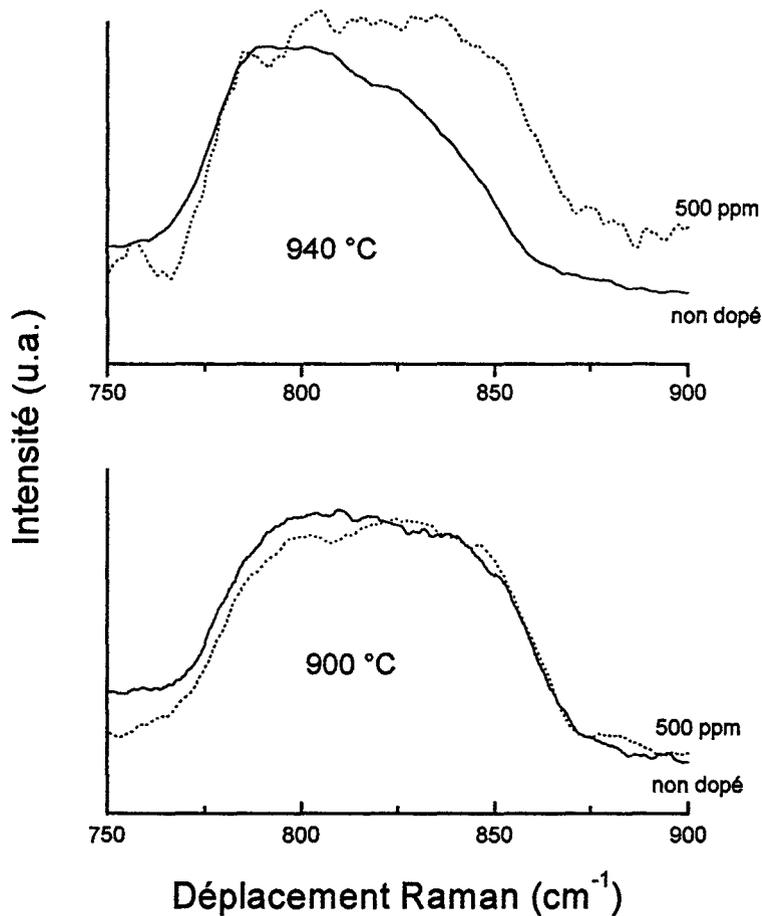


Figure II-16 : Spectres Raman dans la région de la bande à 800 cm^{-1} pour des échantillons non dopés et dopés à 500 ppm traités à 900 et 940 °C.

La Figure II-16 présente les spectres Raman dans la région de cette bande pour deux échantillons de silice, l'un dopé et l'autre non, traités à 900 °C et 940 °C. Entre ces deux températures, la forme de cette bande change pour le gel non dopé. La partie haute fréquence baisse en intensité par rapport à la partie basses fréquences. La bande ressemble alors à celle qui peut être observée pour la silice vitreuse. Ce changement peut une fois de plus être relié à un changement dans la distribution des angles Si-O-Si, qui se déplace vers des angles plus grands.

En revanche pour les échantillons dopés, traités à 940°C, cette bande n'a pas changé de forme. Il faut attendre 1000°C pour voir la réorientation des angles vers des valeurs plus élevées.

Les résultats obtenus pour les bandes à 430 cm⁻¹ et à 800 cm⁻¹ montrent que le dopage avec les ions Mn²⁺ maintient plus longtemps (i.e. jusqu'à plus haute température) une large distribution des angles θ . La distorsion provoquée par la densification du gel favorise les grands angles plus stables énergétiquement aux dépens des angles petits instables.

Ainsi on peut conclure, une fois encore, que le dopage avec les ions manganèse ralentit le processus de densification.

④ Les bandes D₁ et D₂

Ces bandes observées dans la silice amorphe ont d'abord été attribuées à des défauts [33] sans spécifier leur nature. Galeener et al.[26],[30],[34] et plus récemment Barrio et al. [35] ont montré que la bande D₁ pouvait être attribuée à un mode de respiration symétrique d'un anneau régulier constitué de quatre tétraèdres, dû à un mouvement des atomes d'oxygène. Un tel anneau est représenté sur la Figure II-17.

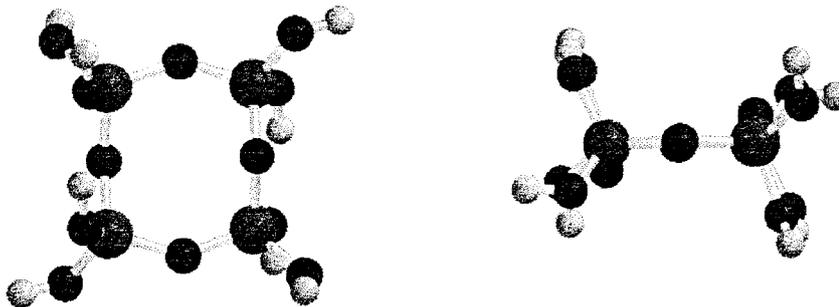


Figure II-17 : Anneau de silice à 4 tétraèdres vu de dessus et de côté.

La bande D_2 quant à elle est attribuée au même mode que la bande D_1 mais pour un anneau plan constitué de 3 tétraèdres (Fig. II-18).



Figure II-18 : Anneau de silice à trois tétraèdres vu de dessus et de côté

En regardant les Figures II-13 et II-14, il est évident que ces deux bandes D_1 et D_2 sont présentes dans les spectres des différents échantillons mais avec des intensités variables. Pour pouvoir comparer les différents spectres entre eux, nous avons calculé le rapport d'intensité des bandes D_1 et D_2 par rapport à la bande à 430 cm^{-1} qui est caractéristique du réseau de silice. Les intensités des différentes bandes ont été estimées à partir de leurs hauteurs après correction de la ligne de base. L'erreur a été estimée en répétant les calculs plusieurs fois sur différents spectres du même échantillon.

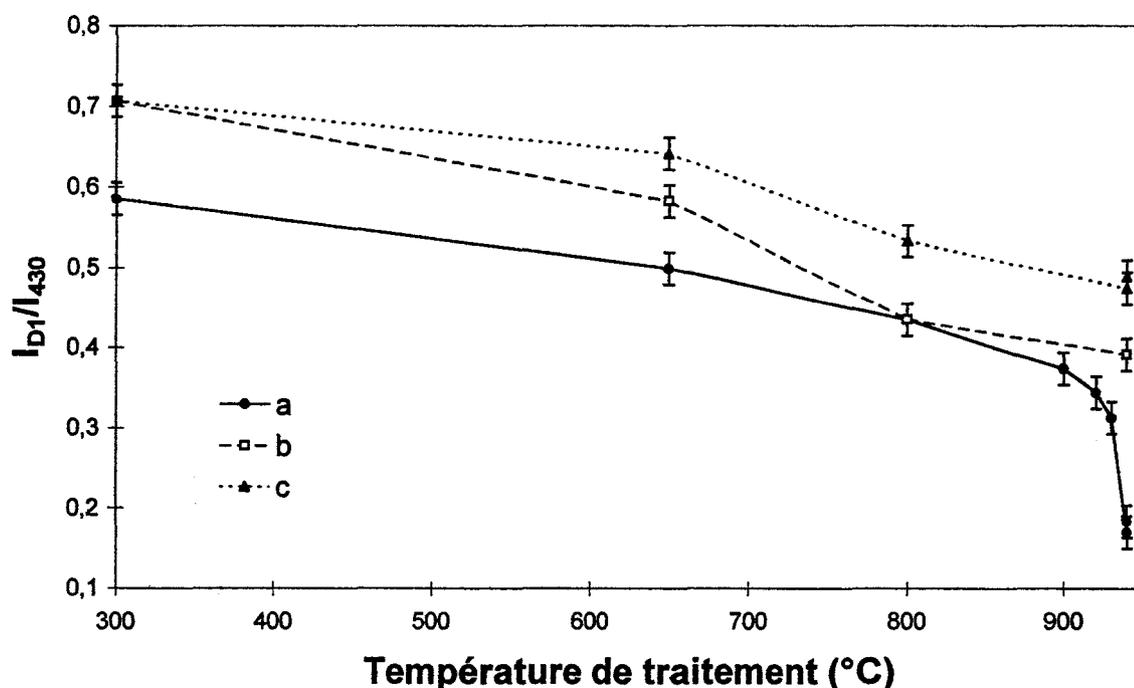


Figure II-19 : Evolution du rapport I_{D1}/I_{430} pour a) un gel non dopé, b) un gel dopé à 200 ppm et c) un gel dopé à 500 ppm en fonction de la température de traitement.

La courbe a de la Figure II-19 montre la variation du rapport d'intensité I_{D1}/I_{430} en fonction de la température de traitement pour un gel non dopé. Les barres d'erreur sont indiquées sur la courbe et l'incertitude relative est de l'ordre de 5%. Ce rapport décroît continûment avec la température jusqu'à 900°C. Après 900°C, il chute brutalement. Cette variation indique que les anneaux à 4, initialement présents dans la structure du gel humide, sont graduellement détruits jusque la température de 900°C après laquelle leur vitesse de disparition augmente très brutalement.

Les courbes b et c de la Figure II-19 présentent l'évolution du rapport I_{D1}/I_{430} pour des gels dopés à 200 et 500 ppm respectivement. Le rapport varie de façon similaire au gel non dopé jusqu'à 900°C. Par contre, au delà de 900°C le rapport reste à peu près constant. A 940 °C, le rapport pour les gels dopés est plus élevé que pour le gel non dopé et on n'observe pas la chute brutale qui se produit pour le gel non dopé. Ainsi le dopage avec Mn^{2+} empêche la destruction des anneaux à 4 ou du moins la repousse vers les plus hautes températures.

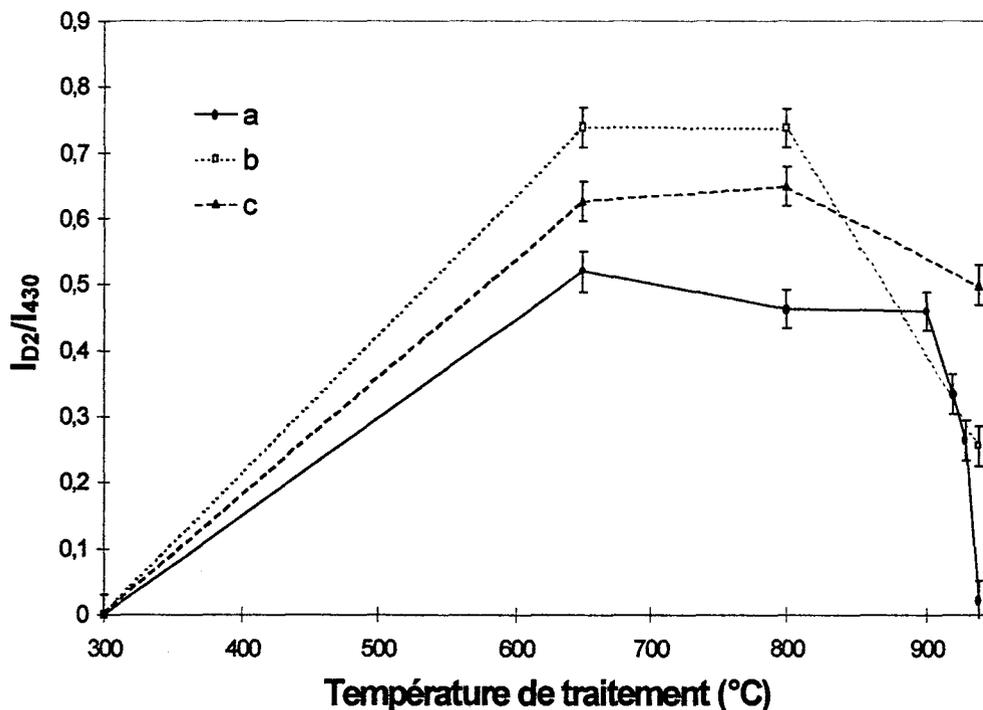


Figure II-20 : Variation du rapport I_{D2}/I_{430} pour a) un gel non dopé, b) un gel dopé à 200 ppm et c) un gel dopé à 500 ppm en fonction de la température de traitement.

Les courbes a-c de la Figure II-20 présentent l'évolution du rapport d'intensités I_{D_2}/I_{430} pour un gel non dopé et pour deux gels dopés. L'incertitude indiquée sous forme de barres d'erreur est de l'ordre de 0.03. Pour tous les échantillons, le rapport augmente tout d'abord jusqu'à 650°C. Ceci correspond à la création des anneaux à 3 tétraèdres. Au delà de 900°C, le rapport diminue fortement pour le gel non dopé mais seulement légèrement pour le gel dopé à 500 ppm. Pour le gel dopé à 200 ppm, le comportement est intermédiaire entre celui du gel non dopé et celui du gel dopé à 500 ppm. Le dopage avec Mn^{2+} stabilise donc également les anneaux à 3.

Le Tableau II-7 donne les rapports d'intensité I_{D_1}/I_{430} et I_{D_2}/I_{430} en fonction de la concentration en manganèse dans le gel pour des échantillons traités à 940 °C.

$[\text{Mn}^{2+}]$ ppm	I_{D_1}/I_{430} (± 0.002)	I_{D_2}/I_{430} (± 0.003)
0	0.170	0.0213
200	0.392	0.255
500	0.474	0.500
1000	0.735	0.507

Tableau II-7 : Rapports d'intensité des bandes D_1 et D_2 par rapport à la bande à 430 cm^{-1} pour des échantillons traités à 940°C dopés avec différentes concentrations d'ions Mn^{2+} .

Ces valeurs indiquent clairement que le fait de doper les gels de silice avec du manganèse empêche la destruction des anneaux à 4 et à 3. De plus, on peut noter que, pour le gel non dopé, l'intensité du rapport I_{D_1}/I_{430} est plus de 5 fois plus grand que le rapport I_{D_2}/I_{430} . Ce résultat est en accord avec Brinker et al. [36] qui ont rapporté que les anneaux à 3 étaient beaucoup moins stables que les anneaux à 4.

Conclusion

L'étude Raman dans la région des moyennes fréquences a mis en évidence quelques mécanismes de la densification des gels de silice et de l'effet du dopage avec des ions Mn^{2+} sur cette densification. Au cours de la densification, on observe la

continuation de la polycondensation des fonctions silanols qui disparaissent pour renforcer le réseau silicaté.

L'étude des bandes à 430 cm^{-1} et 800 cm^{-1} a montré que, pour les gels non dopés, la distribution des angles θ inter-tétraèdres s'élargissait, reflétant l'augmentation du désordre structural. De plus, cette distribution angulaire se déplace de façon à favoriser les angles θ importants plus stables énergétiquement. Le dopage avec les ions Mn^{2+} retarde l'apparition de ce désordre structural en maintenant la distribution angulaire initiale à haute température de traitement. Durant la densification, les anneaux à quatre tétraèdres sont régulièrement détruits. Cette destruction s'accélère fortement vers 900°C pour les gels non dopés, tandis que pour les gels dopés, cette accélération est retardée.

Pour les anneaux à trois tétraèdres, on observe une première phase de création de ces anneaux, puis leur destruction massive. Une fois encore, le dopage avec les ions Mn^{2+} ralentit cette destruction et la repousse vers les plus hautes températures. Ainsi les ions Mn^{2+} maintiennent jusqu'à des températures élevées des concentrations de défauts D_1 et D_2 plus importantes que dans le cas des gels non dopés.

L'ensemble de ces résultats indiquent clairement que les ions Mn^{2+} ralentissent l'ensemble des processus responsables de la densification.

II-3.2.3 Diffusion Raman basses fréquences

Pour un cristal, les modes acoustiques sont propagatifs et ne sont pas observables en Raman. Le spectre basses fréquences d'un cristal apparaît donc plat. En revanche, pour un matériau désordonné, l'étendue spatiale des modes acoustiques n'est plus infinie comme dans le cas du cristal mais devient limitée par le désordre structural. En conséquence ces modes basses fréquences deviennent observables. En comparant le spectre Raman basses fréquences d'un verre avec les courbes de dispersion du cristal correspondant, on note la présence d'une bande supplémentaire dans le spectre Raman qui ne correspond pas aux modes acoustiques. Cette bande, appelée pic de Boson, est une caractéristique universelle des verres. Elle se situe autour de 15 cm^{-1} pour les verres de polymères et autour de 50 cm^{-1} pour les verres d'oxydes. Signalons qu'il est d'usage d'employer le terme fréquence même si elle est exprimée en cm^{-1} , on la note de plus ω . On passe facilement de la fréquence au nombre d'onde en divisant par c la vitesse de la

lumière. Ainsi dans la suite on parlera indifféremment de fréquence, de pulsation ou de nombre d'onde.

Pour tenir compte de la localisation spatiale des modes acoustiques pour un matériau amorphe, Shuker et Gammon [37] ont introduit une longueur de corrélation sur laquelle la cohérence du mode considéré est conservée. En tenant compte de cette localisation, l'intensité Raman Stokes basses fréquences $I(\omega)$ peut s'écrire :

$$I(\omega) \propto \frac{g(\omega) \times C(\omega) \times (n(\omega) + 1)}{\omega} \quad (\text{II-9})$$

$g(\omega)$ est la densité d'états vibrationnels

$C(\omega)$ est le coefficient de couplage lumière-vibration

$n(\omega)$ est le facteur de population de Bose-Einstein :

$$n(\omega) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1} \quad (\text{II-10})$$

Pour l'intensité du spectre anti-Stokes, il suffit de remplacer $n(\omega)+1$ par $n(\omega)$ dans l'Equation II-9. La présence du facteur de population $n(\omega)$ dans l'Equation II-9 indique que l'intensité Raman directe donne une image fautive du produit $g(\omega) \times C(\omega) / \omega$ puisque celle-ci dépend de la température. Il est donc plus utile de considérer l'intensité réduite $I_r(\omega)$:

$$I_r(\omega) \propto \frac{I(\omega)}{(n(\omega) + 1)} \propto \frac{g(\omega) \times C(\omega)}{\omega} \quad (\text{II-11})$$

Initialement Shuker et Gammon avaient envisagé que le coefficient de couplage $C(\omega)$ ne dépendait pas de la fréquence. Mais Martin et Brenig [38] ont remis cette hypothèse en cause pour expliquer le pic de Boson. Ces auteurs ont décomposé le coefficient de couplage en deux contributions. La première est associée à un couplage mécanique, qui correspond à l'amortissement de l'onde plane associée aux modes basses fréquences. La seconde, associée à un couplage dit électrique, correspond à l'amortissement des fluctuations des constantes élasto-optiques. Ainsi le pic de Boson résulterait, d'après ce modèle, d'un maximum de $C(\omega)$, et la densité d'états $g(\omega)$

varierait comme ω^2 . D'après ce modèle, la position du maximum du pic de Boson ω_0 est associé à une longueur de corrélation statique ℓ .

$$\omega_0 = \frac{v}{\ell} \quad (\text{II-12})$$

où v est la vitesse du son dans le matériau. Cette notion de longueur de corrélation est essentielle, mais le modèle de Martin et Brenig a été réfuté pour diverses raisons.

Tout d'abord, des mesures de chaleur spécifique et de diffusion inélastique de neutrons montrent que la densité d'états ne suit pas une loi de type Debye en ω^2 . D'autre part, la comparaison de ces résultats avec ceux de la diffusion Raman conduisent en général à une variation monotone de $C(\omega)$, $C(\omega) \propto \omega^\alpha$ [39], [40], [41], [42], [43]. Il en résulte que le pic de Boson est dû à un maximum de la densité d'états et non à un maximum de $C(\omega)$.

❶ Résultats expérimentaux

Sur la Figure II-21, on peut voir apparaître le pic de Boson à 48 cm^{-1} dans le spectre de l'échantillon non dopé traité à une température de 940°C . Pour cette même température de traitement le pic de Boson apparaît également pour les gels dopés à 200 et 500 ppm mais à plus basses fréquences. Sur cette figure est aussi représenté le spectre du suprasil (verre de silice pure) pour lequel le pic de Boson est observé vers 55 cm^{-1} . En revanche pour un échantillon dopé à 1000 ppm traité à 940°C , aucune trace du pic de Boson n'est observée.

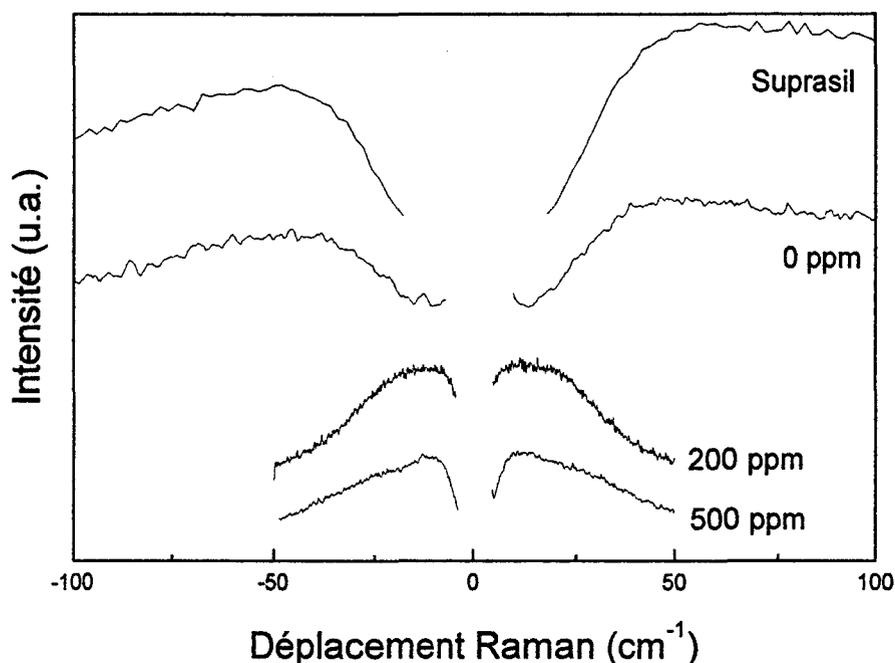


Figure II-21 : Spectres de diffusion Raman basses fréquences pour des gels de silice dopés ou non, traités à 940°C et pour un échantillon de suprasil.

Le pic de Boson de l'échantillon non dopé est assez proche de celui du suprasil. Par contre les pics de Boson des gels dopés sont plus bas en fréquence, à 11 et 25 cm^{-1} pour les gels respectivement dopés à 500 ppm et à 200 ppm. Ainsi on peut constater que le dopage avec des ions Mn^{2+} influence la fréquence à laquelle apparaît le pic de Boson. Celui-ci est déplacé vers les basses fréquences pour les échantillons dopés. Dans le cas de l'échantillon dopé à 1000 ppm cet effet est encore plus marqué et soit le pic de Boson n'est pas encore présent à 940°C, soit il est situé à une fréquence si basse qu'il n'est pas observable.

Les spectres des échantillons traités à 1000°C sont identiques, avec un pic de Boson bien marqué et localisé vers 50 cm^{-1} . Ainsi à cette température les structures des gels dopés et non dopés sont les mêmes. Le pic de Boson est cependant légèrement plus bas en fréquence que pour le suprasil, attestant d'une structure légèrement différente. Pour interpréter ces spectres basses fréquences nous avons décidé d'utiliser le modèle de la structure vitreuse non continue proposé par Duval et al. [44]. Ce modèle va d'abord être présenté puis appliqué à nos gels.

② *Modèle de la structure vitreuse non continue*

Ce modèle développé par Duval et al. fait partie de ceux qui, à l'opposé du modèle CRN, reposent sur le concept d'une structure vitreuse non continue. Il explique le pic de Boson comme étant lié à la présence d'inhomogénéités au sein de la structure amorphe. Bien qu'il soit expliqué en détail dans la thèse de A. Mermet [45], nous estimons qu'une présentation détaillée du modèle est indispensable à la compréhension du présent manuscrit.

L'attribution du pic de Boson à des inhomogénéités structurales nanométriques est basée sur la similitude des spectres Raman basses fréquences des verres et des matériaux contenant des nanoparticules. Dans le cas des nanoparticules, les bandes observées en Raman sont attribuées à des modes de vibration de surface des particules [46]. Dans ces modes, les atomes constitutifs de la nanoparticule vibrent en phase et lui donnent un mouvement de type respiratoire ou ellipsoïdal (Fig. II-22) . Ces modes apparaissent à une fréquence ω_0 qui est reliée à la taille des particules $2a$ par :

$$\omega_0 = \frac{S \times v}{2a} \quad (\text{II-13})$$

où S est un facteur de forme qui varie de 0,5 à 0,8 selon que la particule est linéaire ou sphérique et v est la vitesse du son dans la particule (il s'agit de la vitesse transverse ou longitudinale selon qu'il s'agit d'un mode sphérique ou sphéroïdal).

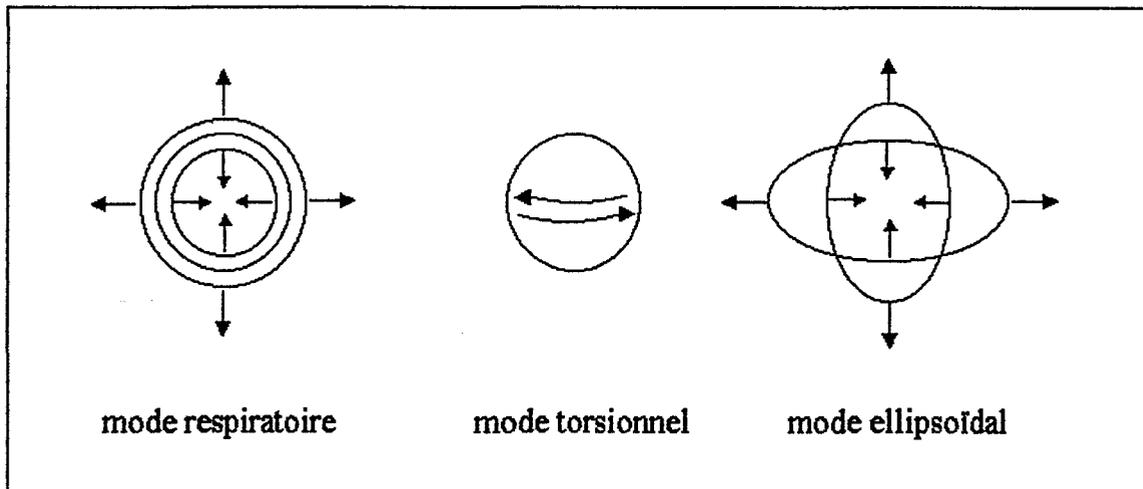


Figure II-22 : Les modes de vibration d'une particule sphérique. D'après [46]

A la vue de cette similitude, il paraît logique d'associer le pic de Boson à des vibrations dues à des inhomogénéités de taille nanométrique. Ainsi ce modèle postule

l'existence de domaines à l'intérieur desquels la cohésion serait plus forte qu'à l'extérieur. Les domaines ne sont pas supposés être ordonnés et leur forme n'est pas non plus imposée. Les modes de vibration collective des domaines correspondrait alors au pic de Boson. Cette discontinuité dans la structure impose de considérer deux régimes vibrationnels selon que la longueur d'onde λ est supérieure ou inférieure à la taille $2a$ des domaines.

1. Dans le régime basses fréquences où $\lambda > 2a$, la vibration est peu sensible au désordre et le verre peut être assimilé à un milieu continu. Dans ce régime on peut s'attendre à une densité d'états de type Debye $g(\omega) \propto \omega^2$.

2. Dans le régime haute fréquence où $\lambda < 2a$, la vibration est localisée à l'intérieur des domaines. La densité d'états reflète leur structure interne.

Le passage entre les deux régimes correspond au domaine de fréquence dans lequel apparaît le pic de Boson. Tous les domaines ne sont pas supposés avoir la même taille. On peut donc avoir une distribution de tailles $F(2a)$ pour les domaines. Notons dès à présent que vu l'équation II-13, on peut parler indifféremment de taille ou de fréquence fondamentale de vibration pour les domaines puisque les deux sont reliées. Cette fréquence fondamentale ω_0 représente une fréquence de coupure en dessous de laquelle la densité d'états à l'intérieur du domaine s'annule.

La structure à l'intérieur de tous les domaines est la même. Supposons (et ce sera vérifié par la suite) que la densité d'états propre à cette structure suive une loi du type $g(\omega) \propto \omega^\nu$. La densité d'états due à un domaine de fréquence ω_i est $g_i(\omega) \propto V_i \times \omega^\nu$ où V_i est le volume occupé par les domaines de fréquence ω_i . Pour avoir la densité d'états due à tous les domaines, on doit réaliser une somme continue et le volume total V occupé par les domaines de fréquence inférieure ou égale à ω est alors

$$V = \int_0^{\omega} F(\omega_0) d\omega_0 \quad (\text{II-14})$$

Pour une certaine fréquence limite ω_1 , l'intégrale précédente devient constante. Cela correspond à la plus petite taille de domaine existant dans le matériau. Pour $\omega > \omega_1$, la densité d'états est proportionnelle à ω^ν . La densité d'états effective s'écrit donc

$$G(\omega) \propto \omega^{\nu} \times \int_0^{\omega_1} F(\omega_0).d\omega_0 . \quad (\text{II-15})$$

D'après l'Equation II-9, on a

$$I_r(\omega) \propto \frac{C(\omega) \times g(\omega)}{\omega} \times \int_0^{\omega_1} F(\omega_0).d\omega_0 \quad (\text{II-16})$$

Comme $C(\omega) \propto \omega^{\alpha}$ on a

$$I_r(\omega) \propto \omega^n \times \int_0^{\omega_1} F(\omega_0).d\omega_0 \quad (\text{II-17})$$

avec $n=\nu+\alpha-1$.

Pour obtenir $F(\omega_0)$ à partir du spectre Raman on procédera donc ainsi :

1. Sur un graphe $I_r(\omega)$ en fonction de ω en ln-ln, pour $\omega > \omega_1$, on a un comportement linéaire dont la pente est égale à n .

2. On peut alors calculer $\int_0^{\omega_1} F(\omega_0).d\omega_0 = \frac{I_r(\omega)}{\omega^n}$.

3. $F(\omega_0)$ est alors calculée par différentiation de l'intégrale précédente.

Ce modèle a été appliqué avec succès à la silice et au verre As_2S_3 [44], a des verres $Se_{1-x}Ge_x$ [47] et a des verres de polymères [45].

③ Application du modèle aux gels de silice dopés Mn^{2+}

Le spectre de l'échantillon dopé à 200 ppm (Figure II-21) semble présenter deux bandes dans la région du pic de Boson. La première observée vers 11 cm^{-1} correspond au pic de Boson observé pour l'échantillon dopé à 500 ppm. La deuxième est située à plus haute fréquence vers 25 cm^{-1} . Ainsi, il semble que la situation pour cet échantillon soit intermédiaire entre celle du gel non dopé et celle du gel dopé à 500 ppm. Ce «double pic de Boson» pourrait alors correspondre à deux distributions de tailles de domaines cohésifs. Ce résultat doit être confirmé par des analyses plus poussées. Le spectre pourrait par exemple résulter d'une inhomogénéité de l'échantillon. Certaines zones pourraient être plus densifiées que d'autres. Le spectre obtenu serait alors la

moyenne des spectres correspondant aux deux types de zones. Le traitement de ce spectre ne sera donc pas entrepris ici.

Nous nous proposons d'appliquer le modèle décrit précédemment au gel non dopé et au gel dopé à 500 ppm, tous deux traités à 940 °C. A titre comparatif, nous traiterons également le spectre du suprasil. Les spectres réduits tracés en coordonnées $\ln\text{-}\ln$ sont représentés sur la Figure II-23. Ces spectres nous donnent accès à la valeur de n par simple régression linéaire. On trouve $1.6 < n < 1.8$ pour les différents échantillons.

On peut alors tracer $\frac{I_{\text{red}}(\omega)}{\omega^n} = \int_0^{\omega_0} F(\omega_0) \cdot d\omega_0$. En différentiant cette quantité, on obtient les courbes de la Figure II-24. Les courbes obtenues ont été modélisées par une distribution log-normale du type

$$F(\omega_0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma\bar{\omega}}} \exp \frac{-(\ln(\bar{\omega}) - \ln(\omega))^2}{2\sigma^2} \quad (\text{II-17})$$

Dans cette équation $\bar{\omega}$ est la valeur la plus probable de la distribution et σ caractérise sa largeur. Cet ajustement, déjà proposé par Duval et al., reproduit de façon très satisfaisante les résultats expérimentaux..

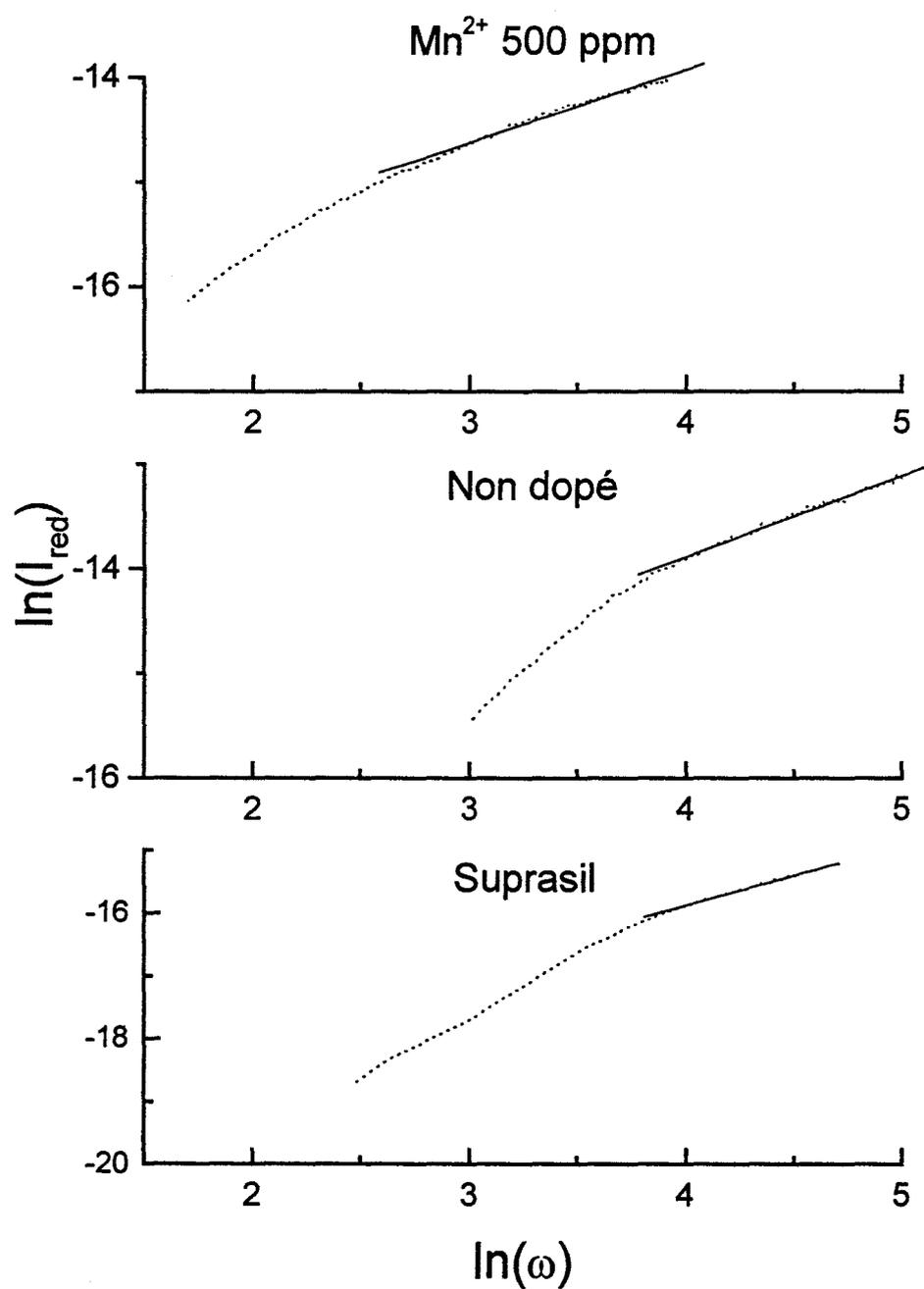


Figure II-23 : Variation de l'intensité Raman réduite en fonction de la fréquence en coordonnées ln-ln pour un gel dopé à 500 ppm et un gel non dopé traités à 940 °C et pour le suprasil.

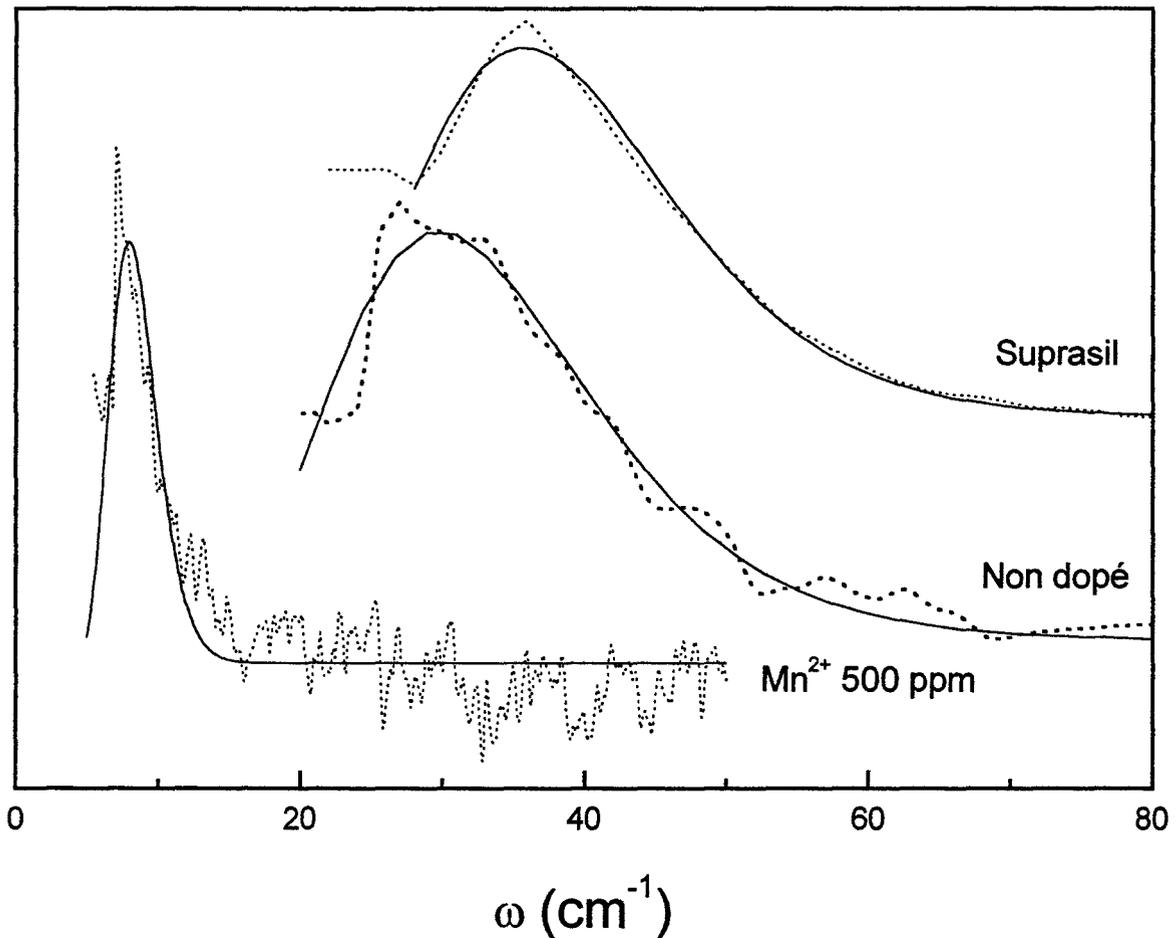


Figure II-24 : Distribution en fréquence des domaines cohésifs pour deux gels traités à 940 °C et le suprasil (pointillés) et ajustement par une distribution log-normale (trait plein).

En utilisant l'Equation II-13, on peut estimer la taille des domaines cohésifs. Pour ce faire, nous avons besoin de connaître la vitesse du son transverse dans nos gels. Les tentatives pour mesurer cette vitesse par essai ultrasonique ont échouées à cause de la trop petite taille de nos échantillons. Nous avons donc pris la valeur obtenue pour la silice amorphe soit $v_t=4100 \text{ m/s}$ en faisant l'hypothèse que la vitesse du son est la même pour tous les échantillons. Cette hypothèse est confortée par les travaux de Chmel et al [48] qui ont montré que le changement de position observé pour le pic de Boson dans des xérogels de silice n'était pas dû à une variation de la vitesse du son. Ces auteurs ont

en effet rapporté que dans la gamme de température dans laquelle apparaît le pic de Boson, la vitesse du son transverse était à peu près constante et égale à 4000 m/s.

Un autre argument en faveur de cette hypothèse est fourni par nos résultats obtenus pour les densités de nos gels. Les valeurs élevées ($>2.2 \text{ g/cm}^3$) obtenues pour les gels traités à 940°C indiquent des matériaux denses, dont la vitesse du son doit être proche de celle de la silice amorphe.

Les valeurs de $\bar{\omega}$, $2a$ et du rapport de la largeur à mi-hauteur en taille $\Delta(2a)$ divisée par la taille la plus probable sont présentées dans le Tableau II-8 pour différents échantillons.

Echantillon	$\bar{\omega}$ (cm^{-1})	$2a$ (nm)	$\Delta(2a)/2a$
Gel dopé à 500 ppm	8	11.1	0.5
Gel non dopé	30	2.9	0.75
Suprasil	36	2.2	0.65

Tableau II-8 : Valeurs de $\bar{\omega}$ et de la taille $2a$ des domaines cohésifs pour les échantillons traités à 940°C et pour le suprasil.

Les valeurs obtenues pour le gel non dopé sont relativement proches de celles du suprasil. Les résultats montrent cependant que la structure n'est pas tout à fait la même. Les domaines sont un peu plus étendus avec une distribution un peu plus large pour le gel. Par contre pour le gel dopé, les résultats sont très différents. Les tailles moyennes des domaines sont beaucoup plus grandes et la distribution plus étroite. Signalons que pour l'échantillon dopé à 1000 ppm pour lequel aucun pic de Boson n'a pu être observé, les domaines doivent avoir une taille encore supérieure, correspondant à une fréquence de vibration si basse que nous n'avons pu l'observer.

Pour les échantillons traité à 1000°C , les spectres sont semblables pour tous les échantillons. Cependant le spectre de l'échantillon dopé à 1000 ppm présente un assez mauvais rapport signal/bruit, et ne sera donc pas traité. Le traitement des spectres aboutit aux distributions de la Figure II-25.

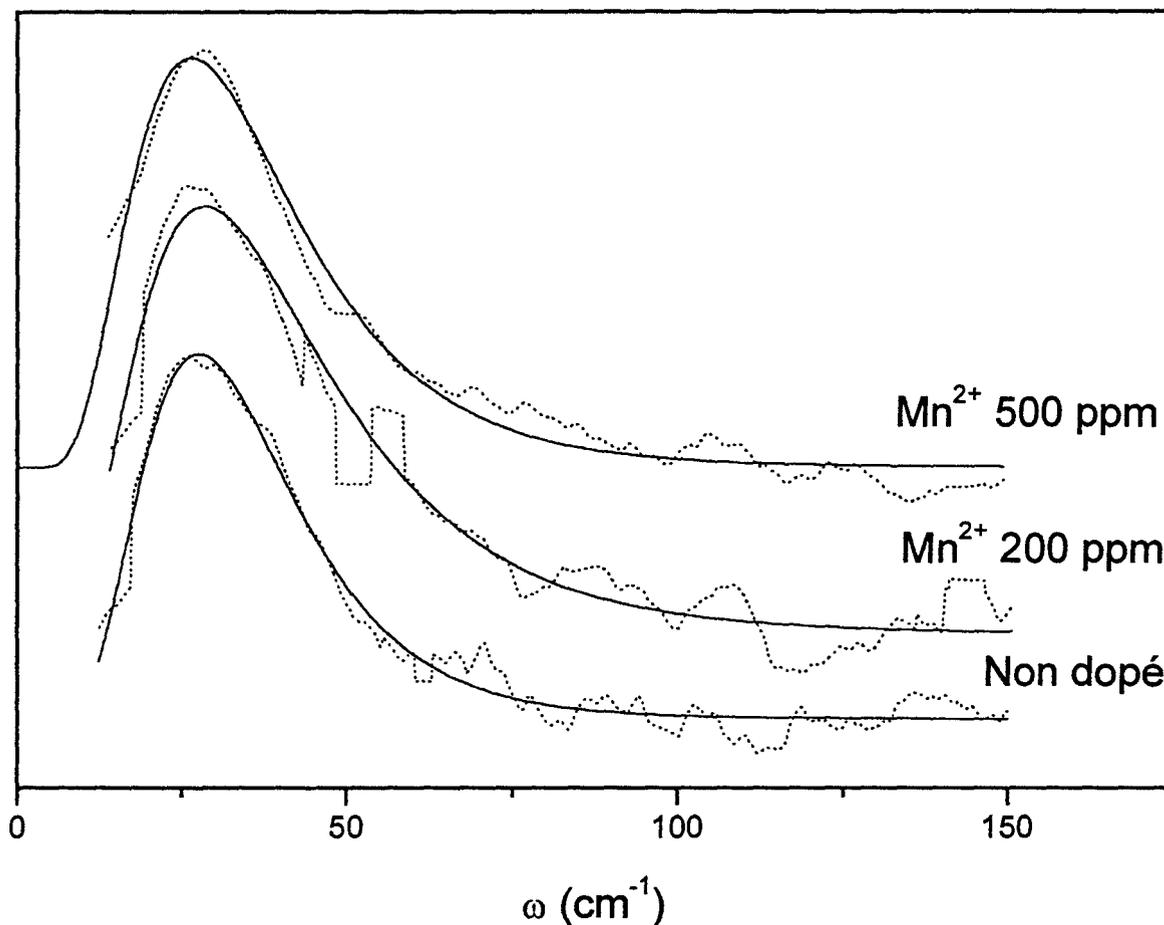


Figure II-25 : Distribution en fréquence des domaines cohésifs pour des gels traités à 1000°C (pointillés) et ajustement par une distribution log-normale (trait plein).

Dans tous les cas, on trouve que la taille la plus probable pour les domaines est de 3.2 nm avec un rapport $\Delta(2a/2a)=1.2$. Donc à cette température, tous les échantillons présentent maintenant la même microstructure avec une taille de domaines proche de celle du suprasil mais avec une largeur de distribution plus importante.

④ Conclusion Basses fréquences

L'application du modèle de la structure vitreuse non continue nous a permis de décrire la densification des gels de silice du point de vue microscopique. La transformation du gel en un verre dense peut être décrite comme suit.

Tout d'abord nous observons la création de domaines cohésifs de grande taille avec une distribution de taille relativement étroite. Ces domaines contribuent de façon importante à la densité d'états vibrationnels. Ils sont responsables de l'apparition du pic de Boson dans le spectre de vibration. Puis la taille des domaines diminue et la distribution s'élargit. La structure finale du gel est proche de celle du suprasil avec une taille moyenne de domaine assez proche mais avec une distribution beaucoup plus large ($\Delta(2a)/2a=1.2$ au lieu de 0.65 pour le suprasil).

Les ions Mn^{2+} ralentissent la densification du matériau en conservant à plus haute température des domaines de taille importante avec une distribution étroite. Toutefois pour une température de traitement de 1000°C, le dopant n'influence plus la micro-structure du gel (même pour le plus dopé). Ainsi la conversion totale du gel en verre se déroule dans un intervalle étroit de température (entre 940°C et 1000°C). Une étude des températures intermédiaires permettrait de confirmer ces résultats et de mieux comprendre l'effet retardant du manganèse. De plus les durées de traitement ont été maintenues constantes dans cette étude. Ce paramètre doit également influencer fortement la densification des gels de silice et il serait intéressant de l'étudier.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit le mode de préparation de gels de silice monolithiques dopés avec des ions manganèse. Le dopage de la solution de départ avec le manganèse provoque une augmentation du temps de gélification.

L'utilisation conjointe de la spectroscopie de luminescence et de la RPE a permis de décrire l'environnement de l'ion manganèse dans les gels de silice et son évolution avec la densification. Il est ainsi apparu que les ions Mn^{2+} sont localisés dans deux types de sites, des sites octaédriques et des sites tétraédriques. Les deux techniques ont montré qu'au cours de la densification, les sites octaédriques se transformaient en sites tétraédriques moins symétriques.

Enfin nous avons étudié la densification des gels de silice et l'effet du dopage sur celle-ci. Des mesures de densités et l'étude Raman ont montré que l'introduction des ions manganèse dans la matrice silicate, même à des concentrations très faibles, ralentissait sa densification. Les phénomènes mis en jeu ont également été décrits.

Des études Raman récentes sur des gels de silice dopés avec des ions Tb^{3+} [49], Pr^{3+} [50] et Er^{3+} (au Laboratoire) ont également montré que la concentration de ces ions influençait les spectres Raman. Cette signature spectroscopique révèle que ces ions influencent la densification des gels de silice hôtes. L'ensemble de ces résultats montrent qu'il convient de prendre en compte l'influence du dopage sur la densification des gels de silice et que notamment l'utilisation de ces ions comme sondes mérite quelques précautions.

- [1] J.D. Mackenzie, *Applications of the sol-gel process*, J. Non-Cryst. Solids, 100 (1988) 162.
- [2] J.D. Mackenzie, *Glasses from melts and glasses from gels, a comparison*, J. Non-Cryst. Solids, 48 (1982) 1.
- [3] S.P. Mukherjee and S.K. Sharma, *A comparative Raman study of the structure of conventional and gel-derived glasses in the SiO₂-GeO₂ system*, J. Non-Cryst. Solids, 71 (1985) 317.
- [4] R. Campostrini, G. Carturan, M. Ferrari, M. Montagna and O. Pilla, *Luminescence of Eu³⁺ ions during thermal densification of SiO₂ gel*, J. Mater. Res. 7 (3) (1992) 745.
- [5] M. Ferrari, R. Campostrini, G. Carturan and M. Montagna, *Spectroscopy of trivalent europium in gel-derived silica glasses*, Philos. Mag. B, 65 (1992) 251.
- [6] A. Bouajaj, M. Ferrari and M. Montagna, *Crystallisation of silica xerogels : a study by Raman and fluorescence spectroscopy*, J. Sol-Gel Sci. Technol., 8 (1997) 391.
- [7] P.E. Menassa, D.J. Simkin and P. Taylor, *Spectroscopic investigations of Mn²⁺ in sodium borosilicate glasses*, J. Lumin. 35 (1986) 223.

- [8] B. Andrianasolo, B. Champagnon and E. Duval, *Behaviour of Mn^{2+} at very low concentrations in an aluminosilicate glass : luminescence properties and electron paramagnetic resonance*, Phys. Chem. of Glasses 30 (1989) 215.
- [9] Sumalatha Ch., Sreedar B., Yamazaki M., Takeuchi T., Mori K., and Kojima K., *ESR and optical absorption studies of Mn^{2+} ions doped silica and germania gels*, J. Non-Cryst Solids 203 (1996) 84.
- [10] Abragam A., and Bleaney B., *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*, Oxford Press (1970).
- [11] Bleaney B., and Rubins R.S., *Explanation of some 'forbidden' transitions in paramagnetic resonance*, Proc. Phys. Soc. 77 (1961) 103.
- [12] De Wijn H.W. and Van Balderin R.F, *Electron spin resonance of manganese in borate glasses*, J. Chem. Phys. 46 (1967) 1381.
- [13] D.E. Budil, Cornell University, Chemistry Department (1990).
- [14] A. Steudel, *Hyperfine interactions*, Academic Press, New York, (1976) 182.

[15] Abidi N., Deroide B., Zanchetta J.V., Bourret D., Elmkami H., and Rumori P., *EPR study of Mn^{2+} doped silica glasses prepared by the sol-gel process*, Phys. Chem. Glasses, 37 (4) (1996) 149.

[16] Hulinova H., Mazur M., Pelikan P., Liska M., and Valko M., *EPR investigations of sol-gel processes part 1. Mn^{2+} spin label a simple structural relaxation model*, Phys. Chem. Glasses 34 (1993) 164.

[17] Van Wieringen J.S., *Effect of mechanical treatment on the paramagnetic resonance of manganese in ZnS powders*, Discuss. Faraday Soc. 19 (1955) 118.

[18] Duval E., Bovier C., Roux H., Serughetti J., Tuel A., and Wicker G., *Magnetic properties of Cu-doped porous silica gels study by magnetic resonances*, J. Non-Cryst. Solids 189 (1995) 101.

[19] Misra S.K., *Interpretation of Mn^{2+} EPR spectra in disordered materials*, Appl. Magn. Reson. 10 (1996) 193.

[20] Wildeman T.R., *Distribution of Mn^{2+} in some precambrien sediments*, Chem. Geol. 5 (1970) 167.

[21] Misra S.K., Mazur M., Pelikan P., Hulinova H., and Liska M., *Mn^{2+} EPR investigation of sol-gel process in silica xerogels at 77K*, Physica B 210 (1995) 55.

- [22] N. Tohge, G.S. Moore and J.D. Mackenzie, *Structural developments during the gel to glass transition*, J. Non-Cryst. Solids 63 (1984) 95.
- [23] F.G. Araujo, G.P. LaTorre and L.L. Hench, *Structural evolution of a porous type-VI sol-gel silica glass*, J. Non-cryst. Solids, 185 (1995) 41.
- [24] A. Bertoluzza, C. Fagnano, M.A. Morelli, V. Gottardi and M. Guglielmi, *Raman and infrared spectra of silica gel evolving toward glass*, J. Non-Cryst. Solids 48 (1982) 117.
- [25] P.N. Sen and M.F. Thorpe, *Phonons in AX_2 glasses : from molecular to band-like modes*, Phys. Rev. B. 15 (1977) 4030.
- [26] F.L. Galeener, *Band limits and the vibrational spectra of tetrahedral glasses*, Phys. Rev. B. 19 (1979) 4292.
- [27] F.L. Galeener, A.J. Leadbetter and M.W. Strongfellow, *Comparison of the neutron, Raman and infrared vibrational spectra of vitreous SiO_2 , GeO_2 and BeF_2* , Phys. Rev. B. 27 (2) (1983) 1052.
- [28] G.E. Walrafen, Y.C. Chu and M.S. Hokmabadi, *Raman spectroscopic investigation of irreversibly compacted vitreous silica*, J. Chem. Phys. 92 (12) (1990) 6987.

- [29] A.G. Revesz and G.E. Walrafen, *Structural interpretations for some Raman lines from vitreous silica*, J. Non-Cryst. Solids 54 (1983) 323.
- [30] F.L. Galeener, *Planar rings in glasses*, Solid State Commun. 44 (7) (1982) 1037.
- [31] R.J. Bell, *Dynamics of disordered lattices*, Rep. Prog. Phys. 35 (1972) 1315.
- [32] P. Dean, *Vibrational properties of disordered systems. Numerical studies*, Rev. Mod. Phys. 44 (1972) 127.
- [33] R.H. Stolen, J.T. Krause and C.R. Kurkjian, *Raman scattering and far infrared absorption in neutron compacted silica*, Discuss. Faraday Soc., 50 (1970) 103.
- [34] F.L. Galeener and J.C. Mikkelsen, Jr., *Vibrational dynamics in 18O-substituted vitreous SiO₂*, Phys. Rev. B 23 (10) (1981) 5527.
- [35] R.A. Barrio, F.L. Galeener, E. Martinez and R.J. Elliott, *Regular ring dynamics in AX₂ tetrahedral glasses*, Phys. Rev. B 48 (21) (1993) 15672.
- [36] C.J. Brinker, B.C. Bunker, D.R. Tallant and K.J. Ward, J. Chimie. Phys. 11-12 (1986) 851.
- [37] R. Shuker and R.W. Gammon, *Raman scattering selection-rule breaking and the density of states in amorphous materials*, Phys. Rev. Lett. 25 (1970) 222.

- [38] A.J. Martin and W. Brenig, *Model for Brillouin scattering in amorphous solids*, Phys.Status Solidi B 64 (1974) 163.
- [39] A.P. Sokolov, E. Rössler and A. Kisliuk, *Dynamics of strong and fragile glass formers: Differences and correlation with low-temperature properties*, Phys. Rev. Lett., 71 (1993) 2062.
- [40] N. Ahmad, T. Husain and C.J. Adkins, *Low-frequency vibrational states in Spectrosil-B*, J. Phys. Condens. Matter, 5 (1993) 147.
- [41] T. Achibat, A. Boukenter and E. Duval, *Correlation effects on Raman scattering from low-energy vibrational modes in glasses. II. Experimental results*, J. Chem. Phys., 99 (1993) 2046.
- [42] A.P. Sokolov, U. Buchenau, W. Steffen, B. Frick and A. Wischnewski, *Comparison of Raman- and neutron-scattering data for glass-forming systems*, Phys. Rev. B, 52 (1995) 9815.
- [43] G. Carini, G. D'Angelo, G. Tripodo, A. Fontana, A. Leonardi, G.A. Saunders and A. Brodin, *Excess of low-energy excitations in glasses*, Phys. Rev. B, 52 (1995) 9342.
- [44] E. Duval, A. Boukenter and T. Achibat, *Vibrational dynamics and the structure of glasses*, J. Phys. Condens. Matter 2 (1990) 10227.

[45] A. Mermet, *Nanostructure de verres de polymère et déformation plastique : apports de la diffusion Raman basses fréquences et de la diffusion inélastique de neutrons*, Thèse de l'Université de Lyon 1, (1996) 80.

[46] E. Duval, A. Boukenter and B. Champagnon, *Vibration eigenmodes and size of microcrystallites in glass : observation by very-low-frequency Raman scattering*, Phys. Rev. Lett; 56 (19) (1986) 2052.

[47] A. Boukenter and E. Duval, *Comparison of inelastic light and neutron scattering in $Se_{1-x}Ge_x$ glasses: structure and light-vibration coupling coefficient frequency dependence*, Phil. Mag. B 77 (2) (1998) 557.

[48] A. Chmel, T. Pesina and V.S. Shashkin, *Structural correlation and structural relaxation at the final stage of gel-to-glass transition in silica*, J. Non-Cryst. Solids, 210 (1997) 254.

[49] G. Pucker, S. Parolin, E. Moser, M. Montagna, M. Ferrari and L. del Longo, *Raman and luminescence studies of Tb^{3+} doped monolithic silica xerogels*, Spectrochim. Acta (in Press).

[50] C. Armellini, L. del Longo, M. Ferrari, M. Montagna, G. Pucker and P. Sahoo, *Effect of Pr^{3+} doping on the OH content of silica xerogels*, J. Sol-Gel Sci. Techn., (in Press).

Chapitre III

Elaboration de couches minces aluminosilicates dopées par les ions cérium

Dans la première partie de ce chapitre, nous rappelons quelques notions d'optique guidée. Nous détaillons ensuite les différents dispositifs de couplage d'une onde lumineuse dans un guide d'onde plan. Dans la deuxième partie, nous décrivons les différentes méthodes de préparation de couches minces par voie sol-gel. Nous détaillons notamment le procédé de dépôt par trempage-retrait utilisé pour élaborer des guides d'ondes plans aluminosilicates dopés par des ions cérium.

III-1 Introduction sur les couches minces optiquement guidantes

III-1.1 Les guides d'ondes plan

Un guide d'onde plan est constitué par un milieu diélectrique d'épaisseur e et d'indice n_f pris en sandwich entre un substrat et un superstrat d'indices respectifs n_s et n_c ¹. Les matériaux sont choisis de telle façon que n_s et n_c soient inférieurs à n_f .

Un tel guide peut adopter diverses géométries : il peut être plan, en relief, diffusé ou enterré (Fig. III-1).

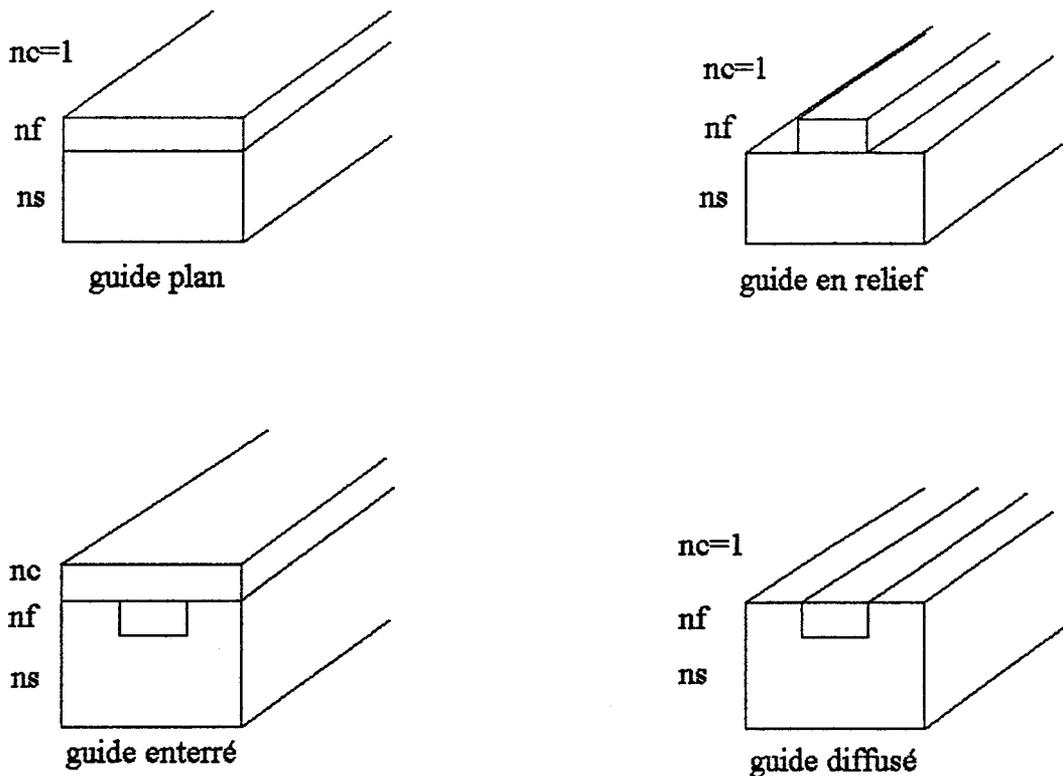


Figure III-1: Différents types de guides plan

¹ En général le superstrat est l'air et $n_c=1$.

L'indice du guide peut être constant ou bien varier avec la profondeur; c'est le cas des guides à gradient d'indice. Dans le travail présenté ci-après, nous considérerons uniquement des guides plans à saut d'indice. La couche sera assimilée à un film homogène, isotrope à faces planes et parallèles. De tels guides peuvent être représentés par la Figure III.2.

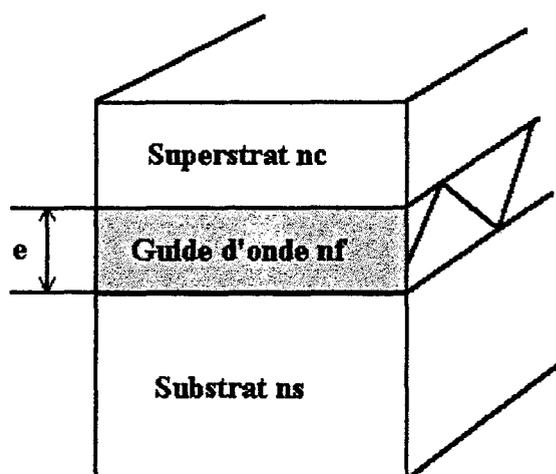


Figure III.2: Guide plan asymétrique

III-1.2 Propagation dans un guide plan

Nous nous attacherons ici à décrire la propagation d'une onde plane dans un guide d'onde plan à saut d'indice par la théorie des rayons. Ce modèle simple rend bien compte du phénomène de propagation et aboutit à des résultats similaires à ceux obtenus par un traitement complet à partir des équations de Maxwell [1],[2].

Dans la théorie des rayons [3], la réflexion totale ou partielle d'un rayon lumineux aux interfaces guide/substrat et guide/superstrat est gouvernée par la loi de Descartes. Le rayon est totalement réfléchi si son angle d'incidence θ par rapport à la normale aux interfaces est supérieur aux angles critiques θ_c et θ_s , définis par $\theta_c = \arcsin \frac{n_c}{n_f}$ et

$\theta_s = \arcsin \frac{n_s}{n_f}$. Dans ces conditions la lumière est confinée dans la couche et se propage

à travers celle-ci en subissant des réflexions totales aux interfaces supérieure et inférieure selon une trajectoire en zigzag (Fig. III-3).

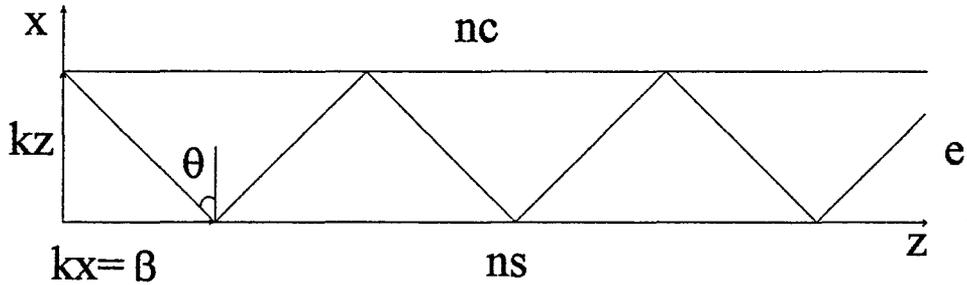


Figure III-3 : Propagation d'une onde lumineuse dans un guide d'onde plan.

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

avec

λ : longueur d'onde dans le guide

λ_0 : longueur d'onde dans le vide

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

Les modes guidés sont caractérisés par leur constante de propagation β définie par

$$\beta=k_0.n_f.\sin \theta \tag{III-1}$$

où θ ne prend que des valeurs discrètes correspondant aux différents modes guidés. On définit la constante de propagation normalisée ou indice effectif du mode m , N_m par

$$N_m=n_f.\sin \theta \tag{III-2}$$

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

$$k_0.n_f > \beta > k_0.n_s \quad \text{soit} \quad n_f > N_m > n_s$$

Le traitement complet à partir des équations de Maxwell aboutit à une équation liant les paramètres du guide n_s , n_f , n_c , e et l'indice effectif N_m . Cette équation, appelée équation de dispersion [4], est donnée par :

$$m\pi = \frac{2\pi}{\lambda_0} e \sqrt{n_f^2 - N_m^2} - \arctan \left[\left(\frac{n_f}{n_c} \right)^{2\varepsilon} \sqrt{\frac{N_m^2 - n_c^2}{n_f^2 - N_m^2}} \right] - \arctan \left[\left(\frac{n_f}{n_s} \right)^{2\varepsilon} \sqrt{\frac{N_m^2 - n_s^2}{n_f^2 - N_m^2}} \right] \quad (\text{III-3})$$

où m est un entier indiquant le mode guidé et $\varepsilon=0$ ou 1 pour les modes TE et TM respectivement.

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

$$e_c^m = \frac{1}{k_0 \sqrt{n_f^2 - n_s^2}} \left(m\pi + \arctan \left[\left(\frac{n_f}{n_c} \right)^{2\varepsilon} \sqrt{\frac{n_s^2 - n_c^2}{n_f^2 - n_s^2}} \right] \right) \quad (\text{III-4})$$

III-1.3 Excitation des modes guidés : le couplage

Pour coupler la lumière à l'intérieur d'un guide d'onde plan, on dispose de plusieurs techniques, dont les principales sont exposées ci-dessous [5].

III-1.3.1 Couplage par la tranche

Le faisceau incident est focalisé sur une section droite du guide (Fig. III-4). Ce couplage de la lumière peut être effectué par une fibre optique, par un laser focalisé par un objectif de microscope ou par un autre guide. Cette méthode simple a été utilisée récemment avec succès sur des guides d'onde de ZrO_2 élaborés par voie sol-gel [6]. Néanmoins, elle nécessite une grande stabilité dans l'alignement du guide avec la source. De plus, la tranche du guide doit avoir une bonne qualité optique, parfois difficile à

obtenir sans détériorer le guide. Un inconvénient majeur de cette technique est sa non sélectivité. En effet plusieurs modes peuvent être excités en même temps.

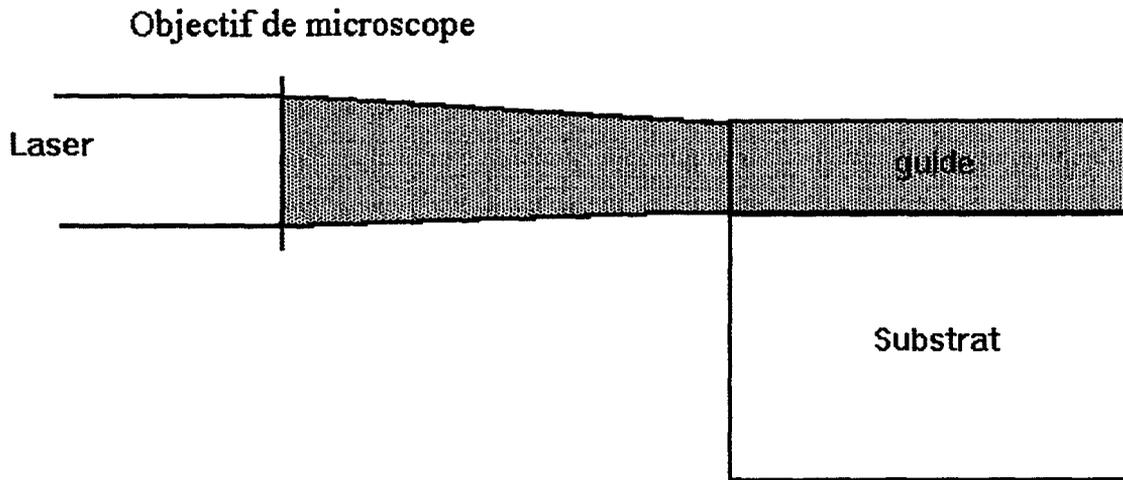


Figure III-4 Dispositif de couplage par la tranche.

III-1.3.2 Couplage par biseau

Cette méthode consiste à donner une forme en biseau à l'extrémité du guide (Fig. III-5). La longueur du biseau doit être de l'ordre de 10 à 100 fois la longueur d'onde utilisée [7]. Cette technique destructive est délicate à mettre en œuvre, non sélective et présente un couplage peu efficace (de l'ordre de 40 %). Elle est néanmoins intéressante pour des guides à très haut indice de réfraction (ex: GaAs) pour lesquels il est difficile de trouver un prisme d'indice adapté.

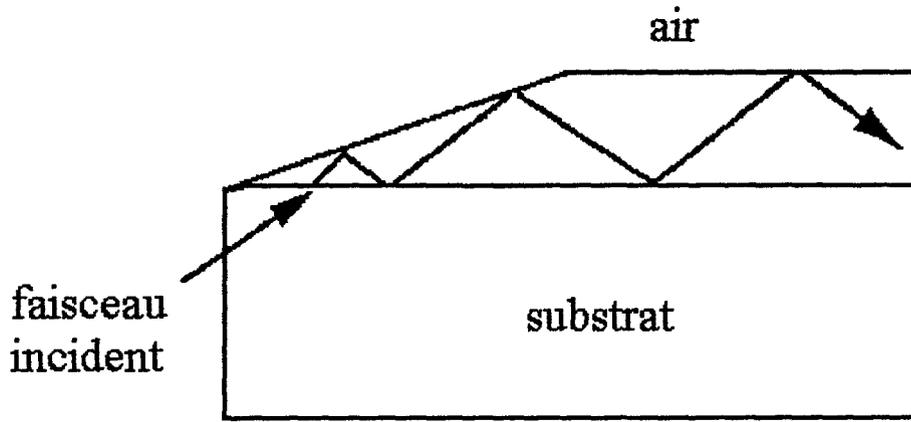


Figure III-5 : Couplage par biseau.

III-1.3.3 Couplage par réseau

Cette technique [8] consiste à graver un réseau à la surface du guide (Fig. III-6). La lumière incidente est alors diffractée par le réseau et peut exciter des modes guidés si la condition d'accord de phase est réalisée, soit :

$$N_m = n \cdot \sin \theta_m + \frac{\gamma \lambda_0}{\Omega} \quad (\text{III-5})$$

avec: γ un entier qui correspond à l'ordre diffracté et Ω le pas du réseau

Le système de couplage ainsi obtenu est permanent et sélectif. Néanmoins, sa mise en œuvre reste délicate.

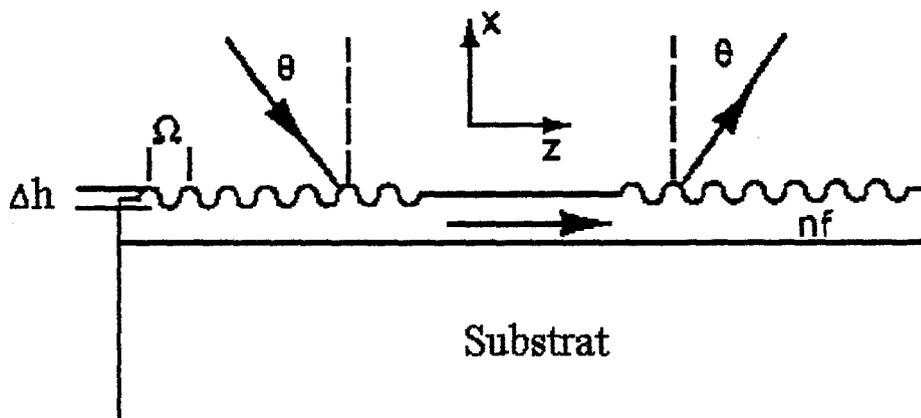


Figure III-6 : Dispositif de couplage par réseau.

III-1.3.4 Couplage par prisme

Dans ce cas, on place un prisme d'indice n_p élevé ($n_p > n_f$) parallèlement à la surface du film (Fig. III-7).

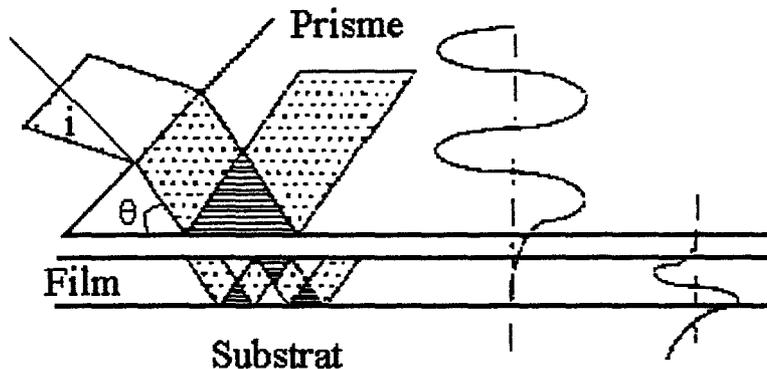


Figure III-7 : Dispositif de couplage par prisme.

Le prisme est illuminé sur sa face d'entrée avec un angle i par rapport à la normale à la face d'entrée du prisme. Après réfraction, le faisceau incident arrive sur la base du prisme avec un angle θ . Si θ est plus grand que l'angle limite de réflexion totale, une onde évanescente est créée dans le gap d'air entre la base du prisme et la surface du film. L'épaisseur de ce gap est contrôlée mécaniquement. Dans certaines conditions, l'onde évanescente peut exciter des modes guidés de la couche et ainsi se propager dans le guide.

Les conditions nécessaires pour coupler la lumière dans le guide sont les suivantes :

- la projection du vecteur d'onde de l'onde incidente à l'interface prisme/gap d'air suivant la direction de propagation doit être égale à la constante de propagation du mode guidé soit : $\beta_m = k_0 n_p \sin \theta_m$. Ceci constitue la condition d'accord de phase (continuité de la composante tangentielle du vecteur d'onde).

- l'onde incidente doit avoir la même polarisation que le mode à exciter (TE ou TM)

- le gap d'air doit avoir une épaisseur optimale afin que l'onde évanescente localisée à la base du prisme puisse exciter des modes du guide (le gap d'air optimum est proche de la longueur d'onde du rayonnement utilisé).

L'efficacité théorique maximale est de 92 %. Cette technique est de loin la plus utilisée et c'est celle que nous avons choisi pour notre étude. Le couplage peut être réalisé avec un prisme rectangle ou isocèle selon l'application souhaitée.

III-2 Elaboration des couches minces

III-2.1 Elaboration de couches minces par voie sol-gel.

Les méthodes de déposition en phase gazeuse sont actuellement de loin les plus utilisées pour réaliser des dépôts de couches minces. Nécessitant un vide poussé, ces méthodes sont bien rodées mais elles restent néanmoins fort coûteuses. Le procédé sol-gel offre une alternative de choix pour l'élaboration de couches minces [9]. Dans ce cas, une solution contient un précurseur polymérique (comme ceux évoqués précédemment) qui va se convertir en oxyde après dépôt sur le substrat. Les propriétés de la solution seront donc très importantes pour le procédé de fabrication (viscosité, tension de vapeur, ...). La conversion totale en oxyde requiert, en général, un traitement thermique ultérieur.

Les principales méthodes de dépôt utilisant un procédé sol-gel sont au nombre de trois : le trempage-retrait, le dépôt par centrifugation et le dépôt par ménisque. Nous décrirons les trois méthodes en insistant plus particulièrement sur celle de trempage puisque c'est la méthode que nous avons employée dans cette étude.

Mais dans un premier temps, nous discuterons les conditions requises pour réaliser un bon dépôt par voie sol-gel.

III-2.1.1 Conditions pour réaliser le dépôt

III-2.1.1.1 La surface du substrat

A chaque étape des efforts importants devront être faits pour assurer la propreté du substrat. En effet, la propreté du substrat est une condition indispensable pour réaliser un mouillage homogène et complet du substrat. Le nettoyage du substrat est réalisé à l'aide d'un détergent chimique puis de solvants tels que l'éthanol ou le méthanol. Il faut éviter au maximum la poussière. En effet le moindre grain de poussière à la surface du substrat perturbe l'écoulement et conduit à un mauvais dépôt. Outre la propreté, l'état de

surface du substrat est très important. La rugosité doit être minimale pour éviter toute perturbation lors du dépôt. Pour ce faire, un polissage de qualité optique est nécessaire.

III-2.1.1.2 La solution de dépôt

Elle doit être réalisée avec des solvants et des produits de grande pureté. De plus, il faut éviter toute contamination ultérieure, ce qui est assuré par une filtration de la solution juste avant son utilisation.

III-2.1.1.3 Environnement

La pièce dans laquelle le dépôt est réalisé doit être la plus propre possible. L'idéal est une salle blanche dans laquelle le taux de poussière est très faible. En plus des poussières, il faut éviter tout mouvement d'air pendant le dépôt. C'est la raison pour laquelle nous avons réalisé nos dépôts avec une protection en Plexiglas.

III-2.1.2 Les différentes méthodes de dépôt

III-2.1.2.1 La méthode par trempage-retrait (Dip-Coating)

Cette technique est la plus ancienne et la Société Schott [10] l'a utilisée industriellement dès 1939. La Figure III-8 représente le dispositif de trempage dans sa version la plus simple. Le substrat, qui a la forme d'une lame, est trempé dans la solution à vitesse constante puis retiré à la même vitesse. La solution se dépose sur les deux faces du substrat.

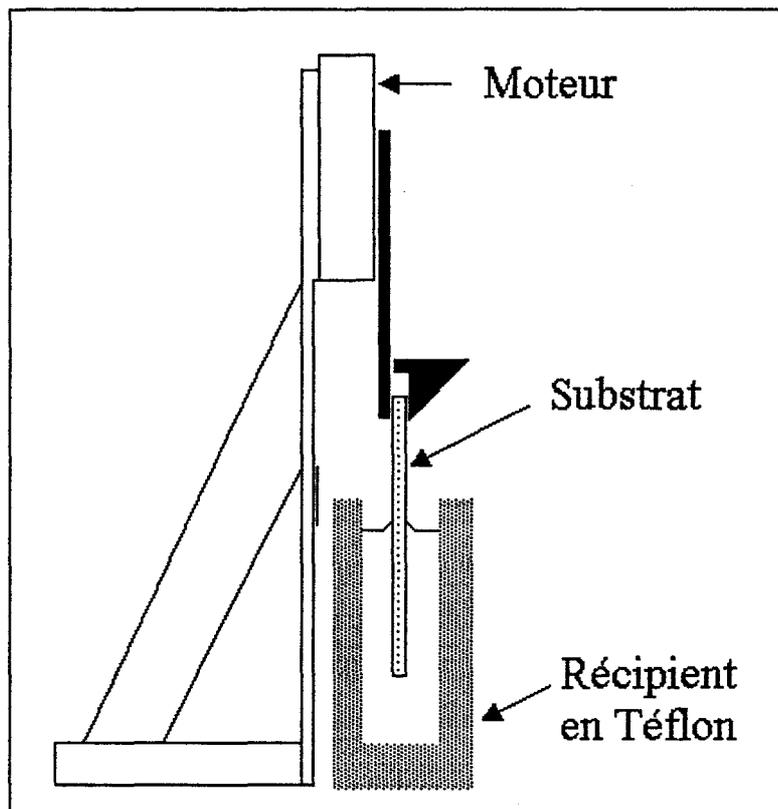


Figure III-8 : Dispositif de dépôt par trempage-retrait

Le processus mis en jeu est représenté sur la Figure III-9 [11]. Lors de son retrait, le substrat entraîne une partie de la solution avec lui, le reste de la solution retournant dans le récipient. Entre les deux parties, on définit une ligne de stagnation qui correspond à l'équilibre entre l'entraînement visqueux et les forces dues à la gravitation. La position de cette ligne détermine l'épaisseur du dépôt. La solution déposée sur le substrat gélifie spontanément à l'air. L'évaporation des solvants accélère la cinétique de condensation et il se forme très rapidement un film poreux. Après cette première trempée, l'échantillon est traité thermiquement afin d'éliminer la porosité, de le densifier et d'éliminer les composés organiques initialement présents dans les pores. Puis on renouvelle l'opération autant de fois que désiré. Le moteur et le récipient contenant la solution doivent être isolés pour éviter les vibrations qui perturberaient l'écoulement. En première approximation, l'épaisseur e déposée sur le substrat est donnée par [12] :

$$e \propto \sqrt{\frac{\eta \times v}{d}} \quad (\text{III-6})$$

où η est la viscosité de la solution, d sa densité et v la vitesse de retrait.

Si la viscosité et la densité restent constantes, l'épaisseur varie comme la racine carrée de la vitesse de tirage. Donc une vitesse de tirage importante va favoriser une épaisseur importante. Précisons toutefois qu'en pratique cette relation est rarement vérifiée à cause de tous les paramètres intervenant [13], [14]. Ces paramètres sont d'une part ceux relatifs à la solution (viscosité, densité, rhéologie, tension de surface) et d'autre part ceux relatifs au système de tirage.

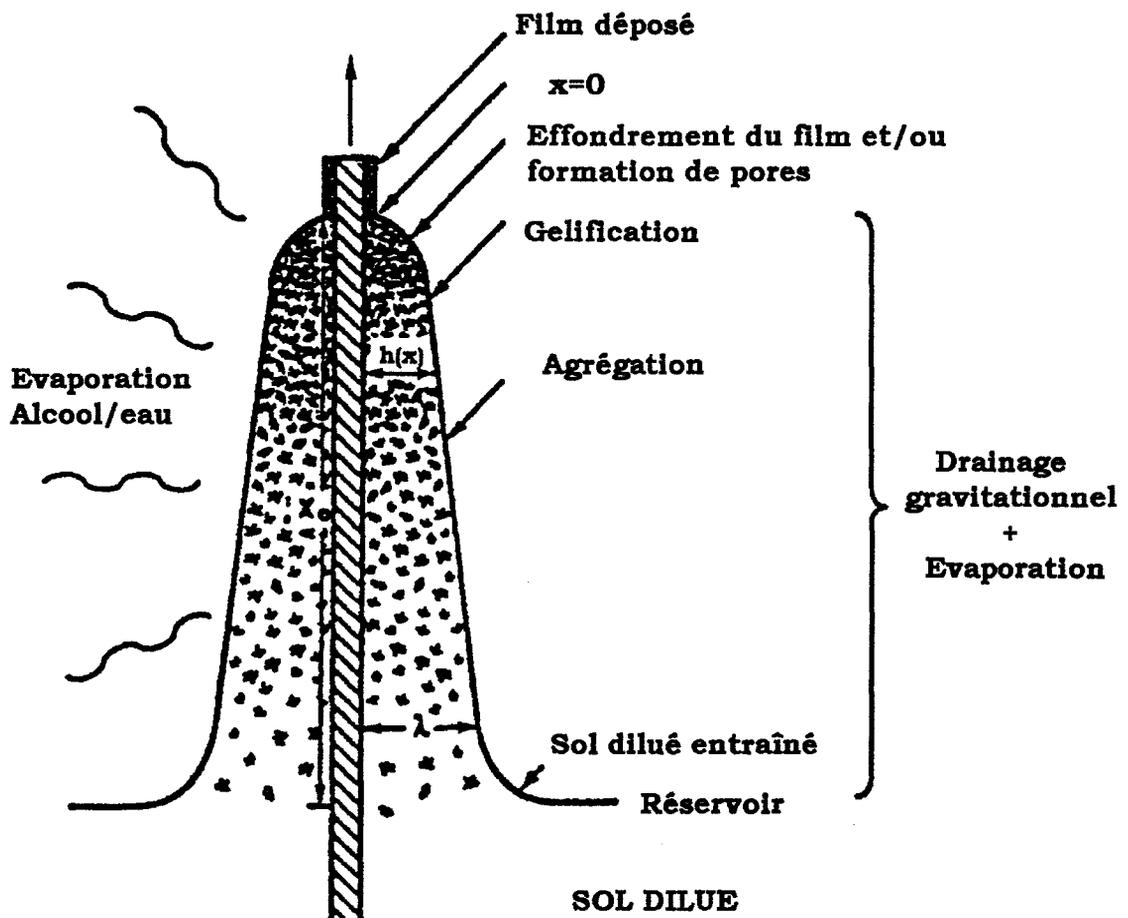


Figure III-9 : Processus chimiques et physiques mis en jeu lors du dépôt par trempage-retrait. D'après Brinker [11].

Les processus physiques et chimiques qui régissent la gélification et la croissance polymérique sont les mêmes pour les films que pour les gels massifs. Néanmoins, certains points sont particuliers aux films.

Contrairement aux massifs pour lesquels les étapes de gélification et de séchage sont bien distinctes, la formation du film résulte d'une compétition entre les deux phénomènes qui se déroulent en même temps. De plus l'ensemble du processus d'agrégation-gélification-séchage se déroule en quelques secondes pour les films, alors qu'il peut prendre plusieurs mois pour les gels massifs. La conséquence directe de ceci est que l'étape de vieillissement est quasi-inexistante dans le cas des films. Ceci conduit à l'obtention de structures plus compactes après séchage.

La méthode de trempage-retrait présente plusieurs avantages :

- Le substrat peut adopter n'importe quelle taille ou géométrie
- C'est une méthode facile et peu onéreuse
- On peut contrôler la contamination

ainsi que quelques inconvénients :

- Il faut beaucoup de solution, d'où problème si elle est chère et/ou instable
- Il faut plusieurs dépôts pour obtenir des guides épais

III-2.1.2.2 Méthode par centrifugation (Spin-Coating)

Cette méthode a été développée par l'industrie micro-électronique. Son principe est résumé sur la Figure III-10.

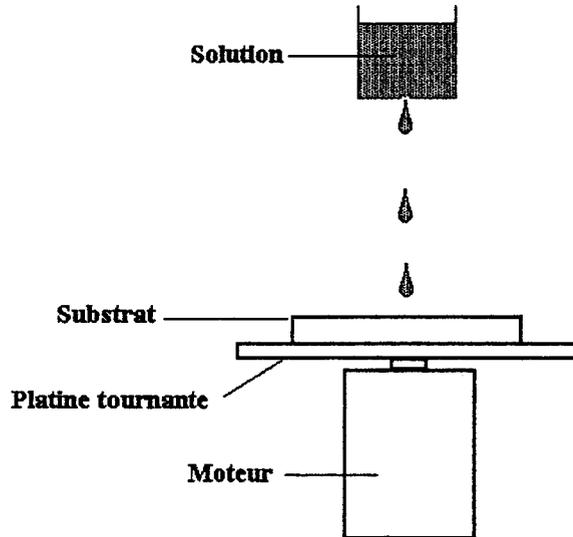


Figure III-10 : Dispositif de dépôt par centrifugation

Le substrat est fixé sur une platine qui peut tourner à vitesse contrôlée. La solution est déposée sur le substrat en son centre. La rotation de l'ensemble étale la solution sur le substrat par force centrifuge. Comme dans le cas du trempage, le film liquide se solidifie par gélification. Avec cette méthode, l'air ambiant doit être parfaitement contrôlé car l'aspiration créée par la rotation de la platine attire les poussières éventuelles sur l'échantillon. La modélisation du dépôt par centrifugation est difficile. Les forces centrifuges s'opposent à la viscosité de la solution mais d'autres facteurs entrent en compte (Pour une étude détaillée voir [10]). Pour un système idéal, l'épaisseur e varie comme :

$$e \propto \sqrt{\frac{1}{\omega}} \quad (\text{III-7})$$

où ω est la vitesse de rotation de la platine. Ainsi pour une vitesse faible, on obtient une couche plus épaisse.

Quelques avantages de cette méthode sont :

- La faible quantité de liquide nécessaire
- La rapidité du procédé

Par contre, parmi les inconvénients on peut citer :

- La nécessité d'avoir des substrats circulaires
- La difficulté de garder le système au propre
- Le fonctionnement optimum pour des liquides Newtoniens
- La difficulté de déposer sur des substrats très grands

III.2.1.2.3 Méthode du ménisque

Cette méthode, qui est beaucoup plus récente que les deux précédentes, est particulièrement bien adaptée pour des substrats rectangulaire de grande taille. Le principe est exposé sur la Figure III-11.

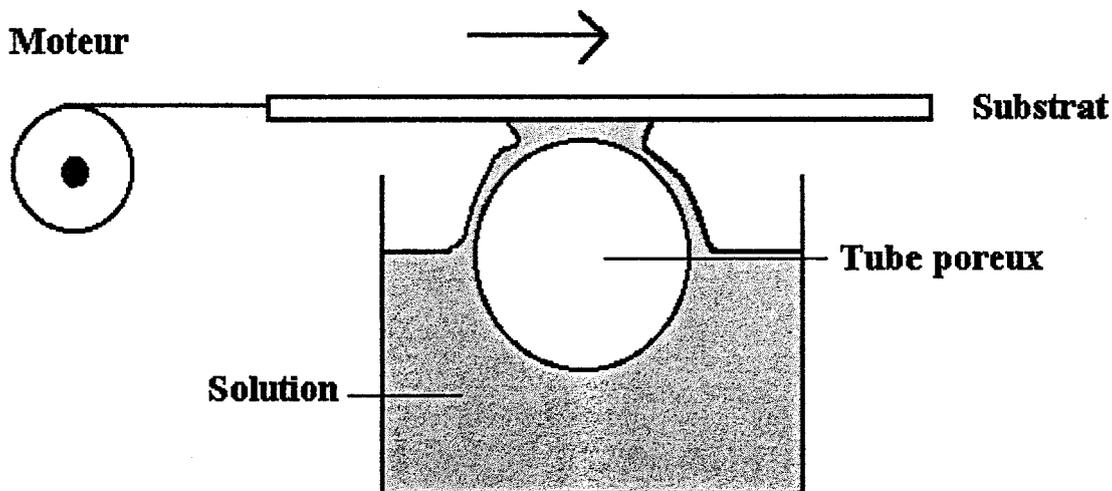


Figure III-11 : Dispositif de dépôt par ménisque.

La solution est aspirée par le tube poreux et coule sur la surface extérieure du substrat en formant un film continu. Le substrat est tout d'abord placé en contact avec le film liquide de telle sorte qu'il se forme un ménisque, puis il est déplacé horizontalement

par rapport au tube. Le film liquide est transféré sur le substrat pendant le mouvement. La couche est formée après gélification et évaporation.

Un modèle a été développé pour décrire ce procédé [15], en considérant un liquide Newtonien, l'épaisseur du dépôt, e , est relié à la vitesse de translation du substrat v par la relation :

$$e \propto v^{2/3} \quad (\text{III-8})$$

On peut noter comme avantages :

- La faible quantité de solution nécessaire
- La facilité avec laquelle on peut garder le procédé propre

et comme inconvénients :

- La difficulté pour travailler avec des petits échantillons
- Le dépôt sur une face à la fois
- L'exposition permanente de la solution à l'air

III-2.2 Elaboration de guides aluminosilicates

III-2.2.1 Choix du système

Des travaux récents [16],[17] ont montré que des variations d'indice intéressantes peuvent être induites par irradiation UV dans des fibres optiques à cœur aluminosilicate dopé avec des ions de terres rares et notamment avec des ions Ce^{3+} . La matrice aluminosilicate non dopée n'étant pas photosensible, la photoréfractivité observée dans les fibres dopées provient exclusivement de l'introduction de la terre rare. Pour ces raisons, ce système nous est apparu comme un système simple mais dont l'étude pourrait apporter des informations sur les mécanismes responsables de la photoréfractivité.

III-2.2.2 Préparation de la solution

Forts de l'expérience acquise dans la synthèse de gels massifs, nous nous sommes attachés à mettre au point une solution stable pouvant mener après dépôt, à l'obtention d'un guide aluminosilicate. Afin d'obtenir un indice de réfraction suffisamment élevé pour atteindre les conditions de guidage, et d'assurer une bonne dispersion de la terre rare au sein de la matrice, nous avons tout de suite désiré travailler avec des concentrations élevées en aluminium. Pour ce faire, nous avons décidé d'utiliser un mélange d'alkoxydes de silicium et d'aluminium. Au vu de la grande différence de réactivité entre les alkoxydes de ces deux éléments, nous avons choisi une stratégie basée sur deux points :

- le choix des précurseurs
- la préhydrolyse partielle du précurseur du silicium

Pour le silicium nous avons choisi le TEOS. En effet il est bon marché, il s'hydrolyse assez rapidement et il peut être obtenu avec une grande pureté.

Pour l'aluminium, se pose le problème de la grande réactivité des alkoxydes dérivés vis à vis de l'hydrolyse. Ainsi, nous avons choisi une chaîne lourde et ramifiée pour augmenter la stabilité de l'alkoxyde [18] : l'alkoxyde utilisé sera l'aluminium-sec-butoxyde. Une fois de plus, cet alkoxyde est bon marché et peut être obtenu avec une très haute pureté. Par ce choix, nous compensons en partie l'extrême réactivité des alkoxydes d'aluminium par rapport à ceux de silicium. Néanmoins ce n'est pas suffisant pour assurer l'homogénéité finale du matériau. Ainsi nous avons décidé d'utiliser la méthode proposée par Thomas [19] et appliquée par Yoldas [20] qui consiste à effectuer une préhydrolyse partielle du TEOS. Cette étape assure une hydrolyse suffisante du TEOS avant le mélange et par conséquent facilite la formation de liaisons hétéronucléaires Al-O-Si.

La première étape du procédé est donc la préhydrolyse du TEOS avec une mole d'eau par mole de TEOS. Le procédé d'obtention de la solution est représenté sur la Figure III-12.

Nous avons choisi un rapport molaire Al/Si=2, qui a été gardé constant dans l'ensemble de l'étude. Cette décision nous a permis de limiter le nombre de paramètres et nous a été dictée par le fait que pour des rapports très différents, nous n'avons pas réussi à obtenir des solutions satisfaisantes pour le dépôt. Quoiqu'il en soit, cette concentration élevée en aluminium doit nous permettre d'atteindre un indice important et assurer une bonne dispersion du dopant [21] dans la matrice.

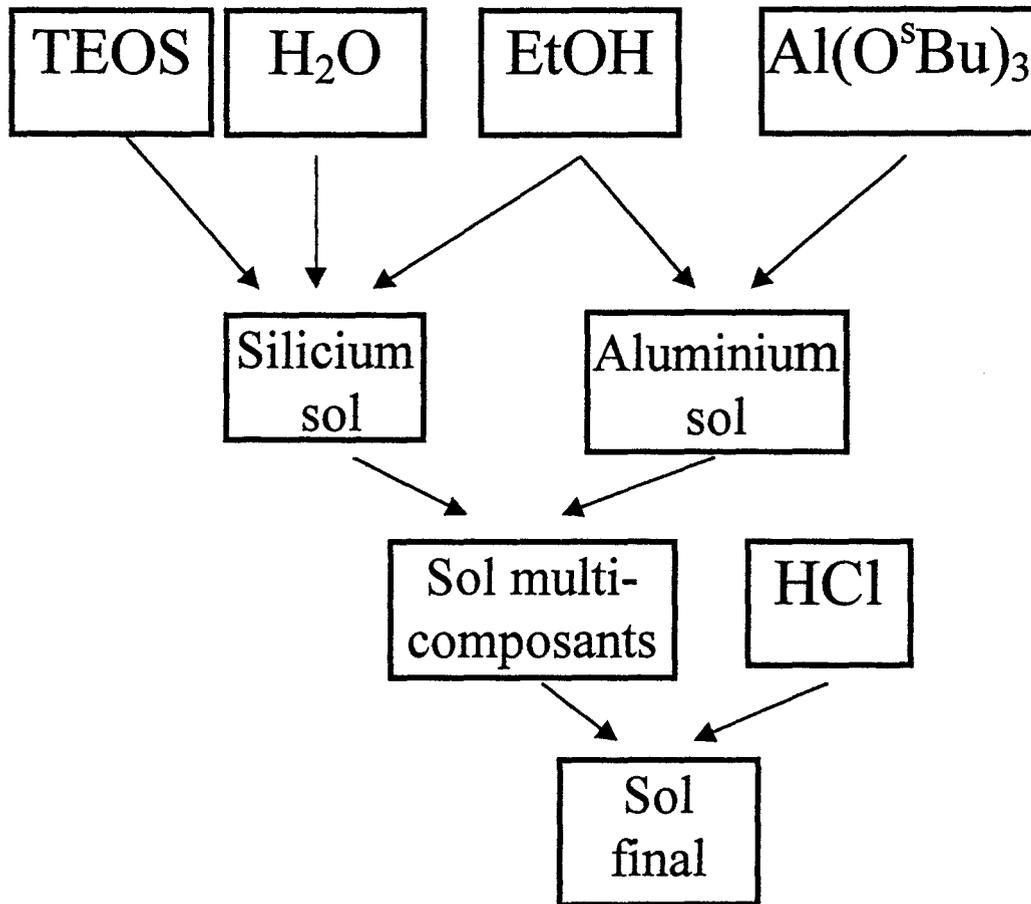


Figure III-12 Schéma de préparation du sol aluminosilicate utilisé pour le dépôt.

III-2.2.3 Dépôt des couches

Pour réaliser le dépôt, nous avons choisi la méthode de trempage-retrait. Le trempage est effectué avec un dispositif semblable à celui de la Figure III-8. Deux types de substrats ont été utilisés :

- des substrats de silice pure (Suprasil) polis de dimensions $75 \times 25 \times 1 \text{ mm}^3$
- des substrats de silicium monocristallin (épaisseur $500 \text{ }\mu\text{m}$) recouverts d'une couche de silice ($2 \mu\text{m}$) déposée par PECVD².

Les intérêts de ces deux types de substrat sont liés aux applications auxquelles sont destinés les échantillons et seront discutés au cas par cas. Néanmoins il convient d'insister sur le fait que dans les deux cas, une très grande propreté et un état de surface impeccable sont indispensables pour réaliser un dépôt dans de bonnes conditions.

La vitesse de trempage-retrait a été ajustée à 40 mm/min et contrôlée par un moteur continu piloté par un moniteur. Toutes les opérations ont été réalisées dans une enceinte en Plexiglas, et l'ensemble du dispositif d'élaboration (système de tirage plus four tubulaire) était installé dans une salle blanche.

III-2.2.4 Protocole de traitement des couches

C'est pendant le traitement thermique que le film se densifie et se transforme en verre. C'est également à ce moment que les produits organiques initialement présents sont éliminés par pyrolyse. Afin d'assurer ces deux opérations, tous les traitements ont été effectués sous flux d'oxygène ultra pur. Après chaque dépôt, le film a été traité 2 minutes à $650 \text{ }^\circ\text{C}$ sous flux d'oxygène. Après refroidissement l'opération de trempage-retrait est répétée. On peut ainsi, en répétant le cycle, atteindre des épaisseurs de dépôt

² PECVD : plasma enhanced chemical vapour deposition.

importantes. Toutefois il est apparu nécessaire, tous les 5 cycles, de traiter le film pendant une heure. La température de traitement optimale doit permettre d'obtenir un matériau amorphe homogène et d'éviter les craquelures dans le film. Cette température a été déterminée au laboratoire par Benatsou et al. comme étant égale à 900 °C [22]. En effet les auteurs ont montré que pour des températures supérieures, il y avait cristallisation de la couche. L'apparition de nanocristaux est néfaste pour les applications optiques. En effet elle engendre des pertes optiques importantes qui sont à éviter.

Ainsi, nous avons traité nos films pendant une heure à 900°C avec une rampe de 4°C/min. En procédant ainsi, nous avons pu obtenir des guides d'une épaisseur pouvant aller jusqu'à 2 µm sans craquelure.

III-2.2.5 Dopage des guides avec des ions Ce^{3+}

Un des principaux avantages du procédé sol-gel est la facilité avec laquelle on peut doper la matrice. Une très large gamme de dopants à des concentrations variées peuvent être utilisés.

Dans notre cas, nous nous sommes intéressés au dopage de nos guides avec des ions Ce^{3+} . Le cérium a été introduit dans la solution de dépôt sous forme de nitrate de cérium III hydraté, $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, après l'ajout d'acide chlorhydrique. Afin d'assurer une bonne dispersion du dopant dans la solution, cette dernière est placée dans un bain à ultrasons pendant 15 minutes. Les couches aluminosilicates ont été dopées à diverses concentrations en ions cérium. Ces concentrations sont exprimées comme le rapport atomique $nCe/(nAl+nSi)$, et valent 0, 0.5, 1 ou 2 %.

Parallèlement, une étude de couches minces aluminosilicate dopées avec des ions Er^{3+} a été entreprise et constitue la thèse de M. Benatsou [23]. Ces guides sont employés comme milieu amplificateur optique dans la troisième fenêtre des télécommunications. Notons enfin que des guides aluminosilicates co-dopés Er^{3+}/Yb^{3+} ont également été réalisés dans notre groupe et sont en cours d'étude.

- [1] D. Lee, *Electromagnetic Principles of Integrated Optics*, J. Wiley, New York (1986).
- [2] T. Suhara, H. Nishihara and M. Haruna, *Optical Integrated Circuits*, Mc Graw-Hill Book Company, New York (1987).
- [3] R.G. Hunsperger, *Integrated optics : theory and technology*, Ed. Springer Verlag, Berlin (1982)
- [4] A.W. Snyder and J.D. Love, *Optical waveguide theory*, Ed. Chapman and Hall (1983).
- [5] P.K. Tien, *Integrated optics and new wave phenomena in optical waveguides*, Rev. Mod. Phys. 49 (1977) 361.
- [6] C. Urlacher, J. Mugnier, J.C. Plenet and J. Serughetti, 15^{ème} Journées Nationales d'Optique Guidée, (1995) 74.
- [7] P.K. Tien , *Light waves in thin films and integrated optics*, Appl. Phys. Lett.,18 (1971) 146.
- [8] M.L. Dakss, L. Kuhn, P.F. Heidrich and B.A. Scott, Appl. Phys. Lett., 16 (1970) 144.
- [9] C.J. Brinker, A.J. Hurd, P.R. Schrunk, G.C. Frye and C.S Ashley, "Review of sol-gel thin film formation", J.Non-Cryst. Solids 147&148, (1992), 424.
- [10] W. Geffcken and E. Berger, Deutsches Reichspatent 736411 (1939) assigned to Jenaer Glaswerke Schott & Gen., Jena.

- [11] C.J. Brinker and G.W. Scherer, *Sol-gel science*, Academic Press, San Diego, (1990) 798.
- [12] L.E. Scriven, *Physics and applications of dip coating and spin coating*, Mat. Res. Symp. Proc., 121 (1988) 717.
- [13] M. Guglielmi and S. Zenezini, *Thickness of sol-gel silica coating obtained by dipping*, J. Non-cryst. Solids, 121 (1990) 303.
- [14] I. Strawbridge and P.F. James, *The factors affecting the thickness of sol-gel derived silica coatings prepared by dipping*, J. Non-Cryst. Solids, 86 (1986) 381.
- [15] L.C. Klein, *Sol-gel optics: Processing and applications*, Kluwer Academic Publishers, New York (1994).
- [16] M.M. Broer, R.L. Cone and J.R. Simpson, *Ultraviolet-induced distributed-feedback gratings in Ce³⁺-doped silica optical fibers*, Opt. Lett., 16 (1991) 1391.
- [17] L. Dong, P.J. Wells, D.P. Hand and D.N. Payne, *Photosensitivity in Ce³⁺-doped optical fibers*, J. Opt. Soc. Am. B, 10 (1993) 89.
- [18] D.C. Bradley, R.C. Mehrotra and D.P. Gaur, *Metal alkoxides*, Academic Press, (1978).
- [19] I.M. Thomas, U.S. Patent 3, 791, 808 (1974).
- [20] B.E. Yoldas, *Preparation of glasses and ceramics from metal-organic compounds*, J. Mat. Sci., 12 (1977) 1203.
- [21] M.J. Lochhead and K.L. Bray, *Spectroscopic characterization of doped sol-gel silica gels and glasses : evidence of inner-sphere complexation of europium(III)*, J. Non-Cryst Solids 170 (1994) 143.

[22] M. Benatsou, B. Capoen, M. Bouzaoui, W. Tchana, J.P. Vilcot, *Preparation and characterization of sol-gel derived Er^{3+} : Al_2O_3 - SiO_2 planar waveguides*, Appl. Phys. Lett. 71 (1997) 4288.

[23] M. Benatsou, ,Thèse de doctorat de l'Université de Lille 1, *Elaboration par voie sol-gel et caractérisation de guides d'ondes optiques dopés aux ions erbium : application à l'amplification optique* (1998).

Chapitre IV

Etude de couches minces aluminosilicates dopées.

Nous avons vu au chapitre précédent comment élaborer des couches minces aluminosilicates dopées avec des ions cérium. Dans la première partie de ce chapitre, nous présenterons les caractéristiques optiques, structurales et chimiques de nos couches. Puis, nous étudierons leur photosensibilité. Les objectifs de cette étude sont doubles : d'une part mettre en évidence une éventuelle photosensibilité dans ces guides d'ondes, et d'autre part essayer de comprendre les mécanismes responsables de cette photosensibilité.

IV-1 Caractérisation des couches minces

Pour caractériser nos couches minces, nous utiliserons diverses techniques basées sur le couplage par prisme. Nous utiliserons également la Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X pour analyser la composition chimique des couches et leur homogénéité.

IV-1.1 La spectroscopie de lignes noires (m-lines)

IV-1.1.1 Principe

Cette technique est basée sur le couplage par prisme (Fig. III-7). Le faisceau laser incident est focalisé sur le point de couplage film/prisme. La lumière n'est pas totalement réfléchi par le prisme; en effet il manque une partie du rayonnement qui correspond aux rayons arrivant sur la base du prisme en accord de phase. Ces rayons apparaissent sur l'écran sous forme de lignes noires correspondants à un angle d'incidence i particulier caractéristique du mode guidé. Le balayage angulaire est assuré par une platine goniométrique sur laquelle sont montés le film et le prisme.

L'indice effectif du mode guidé N_m est relié à l'angle d'incidence i par

$$N_m = n_p \sin \left(A + \text{Arc sin} \left(\frac{\sin(i)}{n_p} \right) \right) \quad (\text{IV-1})$$

où n_p est l'indice du prisme et A son angle.

L'équation de dispersion peut se mettre sous la forme $F(m, N_m, n_c, n_s, n_f, e, \lambda) = 0$. Dans cette équation les inconnues sont l'indice n_f et l'épaisseur e du film. Dans le cas d'un guide multimode, le système se résout facilement et on a accès à l'épaisseur et à l'indice. Dans le cas d'un guide monomode, la détermination de l'indice de réfraction nécessite la connaissance de l'épaisseur qui peut être déterminée par une autre méthode.

IV-1.1.2 Dispositif expérimental

Le schéma du dispositif utilisé est représenté sur la Figure IV-1.

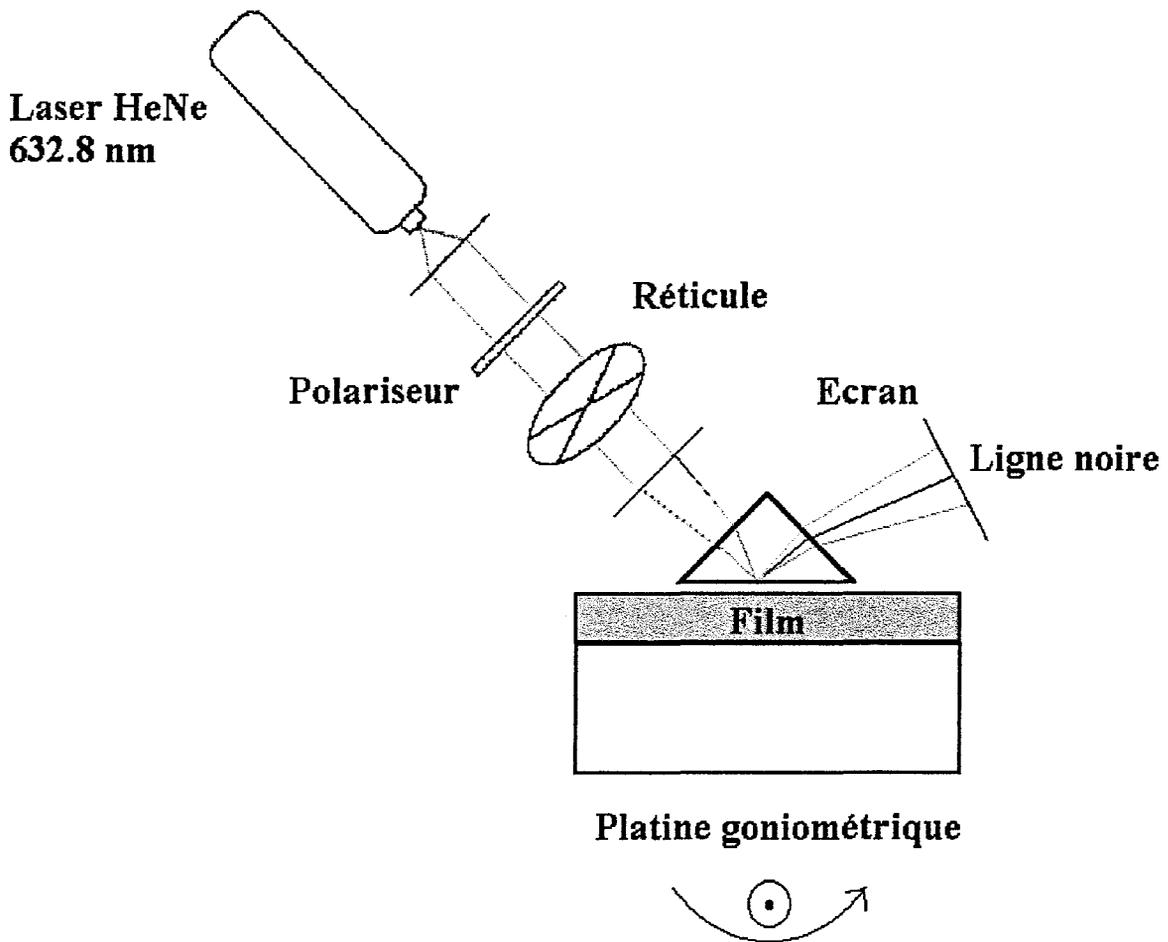


Figure IV-1 Dispositif de la spectroscopie des lignes noires (m-lines).

La lumière provenant d'un laser helium-néon ($\lambda=632.8$ nm) est couplée dans le guide à l'aide d'un prisme isocèle d'indice élevé. L'image issue du prisme est recueillie sur un écran. Un réticule situé entre la source laser et l'échantillon permet de repérer les lignes noires sur l'écran. L'ensemble prisme plus guide est monté sur une platine goniométrique permettant de faire varier l'angle d'incidence de la lumière incidente sur le guide et donc de sélectionner les différents modes. Un polariseur permet d'exciter sélectivement les modes TE ou TM. La platine goniométrique est couplée avec un compteur qui permet de mesurer l'angle avec une précision de 10^{-2} degrés.

IV-1.1.3 Résultats expérimentaux

Afin de déterminer l'épaisseur et l'indice de réfraction d'un guide, nous avons vu que celui-ci devait posséder au moins deux modes guidés de même polarisation. Nous avons donc élaboré des guides multimodes d'épaisseur supérieure à 1 μm . Nous avons préparé un guide non dopé et un guide dopé à 1% en Ce^{3+} . Les résultats pour les guides traités à 900 °C sont présentés dans le Tableau IV-1.

Echantillon	n_f	e (nm)
Non dopé	1.548 ± 0.001	1080 ± 100
Dopé 1%	1.526 ± 0.002	1200 ± 30

Tableau IV-1 Indices de réfraction et épaisseurs pour deux guides obtenus après 30 dépôts et traitement à 900°C

Les résultats obtenus indiquent que le dopage avec les ions cérium ralentit la densification de la couche. En effet, l'épaisseur de la couche dopée est plus importante que celle de la couche non dopée, indiquant que la densification n'est pas complète. De plus, pour un même traitement, on observe que l'indice de la couche dopée est plus faible que celui de la couche non dopée. Ainsi, comme dans le cas des gels massifs dopés avec des ions Mn^{2+} , le dopage des couches sol-gel avec Ce^{3+} ralentit leur densification. Des études parallèles sur des couches germanosilicates dopées avec des ions Eu^{3+} effectuées dans notre groupe par Duverger et al. [1], [2] ont menées aux mêmes conclusions. Pour essayer de quantifier ce retard à la densification induit par le dopage, nous avons étudié l'évolution de l'indice et de l'épaisseur de la couche dopée en fonction de sa température de recuit. Le guide dopé a été traité pendant une heure à des températures variant entre 900 et 1060 °C. A chaque température un spectre Raman a été enregistré. Ces spectres seront présentés et discutés dans le paragraphe IV-1.3. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure IV-2.

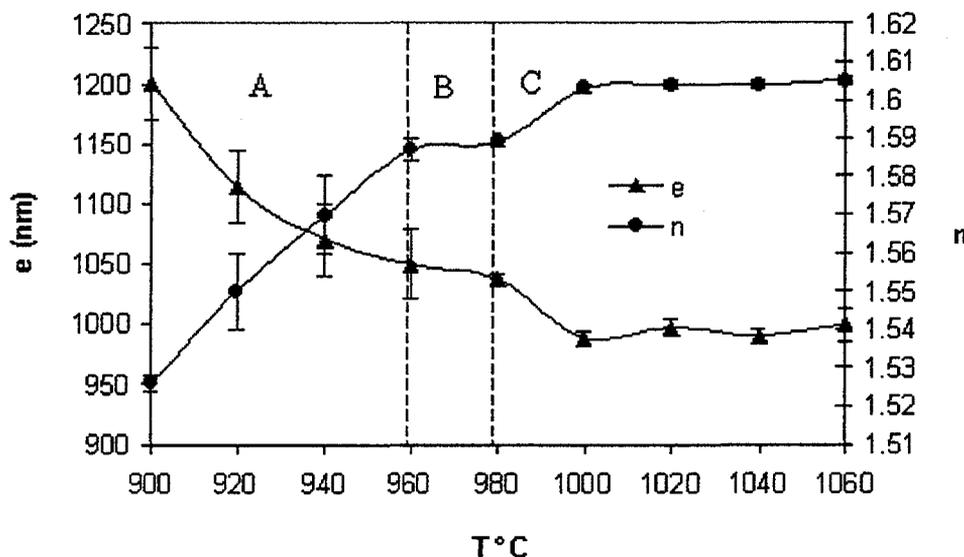


Figure IV-2 Evolution de l'indice de réfraction et de l'épaisseur d'un guide aluminosilicate dopé à 1% en cérium en fonction de sa température de recuit.

On peut diviser le graphique en trois zones. Dans la zone A, l'épaisseur diminue fortement et l'indice augmente fortement. Dans la zone B, l'épaisseur et l'indice sont plus ou moins constants. Et enfin dans la zone C, on a d'abord une augmentation de l'indice et une diminution de l'épaisseur puis ils deviennent rapidement constants. Dans la zone A, la matrice se densifie jusqu'à la zone B où la densification peut être considérée comme complète. Le début de la zone C correspond à un changement dans la couche, l'indice augmente, l'épaisseur diminue. Après 1000°C les paramètres optogéométriques n'évoluent plus. Afin d'identifier le changement structural observé, ces résultats seront corrélés à ceux obtenus en Raman guidé.

Pour obtenir l'indice et l'épaisseur de la couche non dopée traitée à 900°C, on voit qu'il faut traiter la couche dopée entre 920 °C et 940 °C. Ainsi le dopage avec les ions cérium (à seulement 1 %) retarde la densification de la couche aluminosilicate de l'ordre de 20-30 °C. Signalons toutefois que la durée de traitement est également apparue comme un paramètre très important. Ici tous les traitements ont été effectués dans les mêmes conditions, pendant une heure.

IV-1.2 Les pertes dans les guides d'ondes

Nous avons considéré jusque là le cas de couches parfaites. En réalité la propagation de la lumière dans le guide est perturbée par la présence de défauts aux interfaces ou dans le guide lui même. La propagation peut être également atténuée par des phénomènes d'absorption. Nous allons exposer ici les différents types de pertes et leur origines dans un premier temps et dans un second temps le dispositif expérimental utilisé pour déterminer les pertes dans nos guides ainsi que les résultats obtenus.

IV-1.2.1 Les différents types de pertes

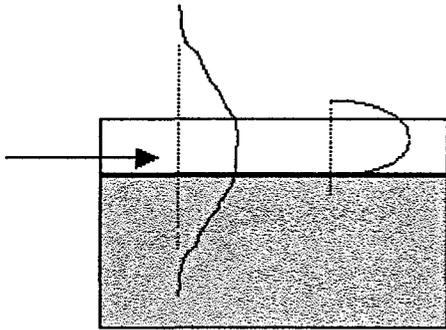
La Figure IV-3 présente les différents types de pertes pour un guide plan.

Les pertes par radiation correspondent à la dissipation dans le superstrat et le substrat d'une partie de l'énergie transportée par le mode guidé. En pratique ces pertes apparaissent lorsque l'épaisseur est proche de l'épaisseur de coupure.

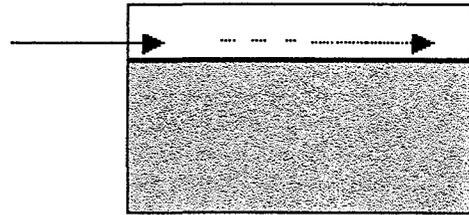
Les pertes dues au mode de conversion se traduisent par la transformation du mode excité en un autre mode guidé. L'énergie totale est conservée mais la nature du mode est changé. Ces pertes peuvent être dues à une modification locale de l'indice ou à une grande rugosité de surface.

Les pertes par absorption sont dues à l'absorption de la lumière par des défauts (lacunes) ou à des impuretés. L'intensité lumineuse propagée dans le guide suit une loi de type Beer-Lambert et elle est caractérisée par le coefficient d'absorption du guide.

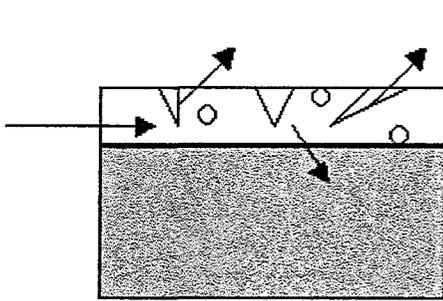
Pertes par radiation



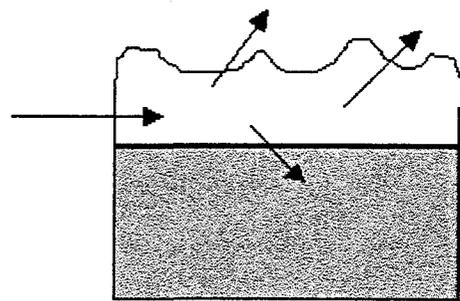
Pertes par absorption



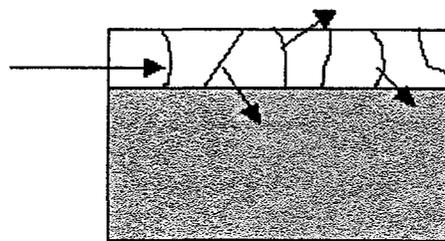
Pertes par diffusion



Craquelures et défauts



Rugosité



Joints de grains

Figure IV-3 Les différents types de pertes pour un guide d'onde plan.

Les pertes par diffusion constituent les pertes les plus importantes dans le cas de nos guides. Elles ont lieu principalement aux interfaces où certaines imperfections peuvent exister. L'importance de ces pertes est due au très grand nombre de réflexions se produisant lors de la propagation de la lumière dans le guide. Ce nombre de réflexions, N_{ref} , pour un parcours de longueur L pour le mode m caractérisé par un angle d'incidence aux interfaces θ_m est donné par

$$N_{\text{ref.}} = \frac{L}{e. \tan \theta_m} \quad (\text{IV-2})$$

Les inhomogénéités au sein du matériau et les irrégularités aux interfaces sont directement liées au procédé d'élaboration. Ainsi il est important de bien maîtriser le procédé d'élaboration pour contrôler les pertes par diffusion. Des impuretés très importantes pour la diffusion sont les poussières qui sont à éviter au maximum. Les différents types de défauts pouvant être présents dans une couche mince sont représentés sur la Figure IV-4.

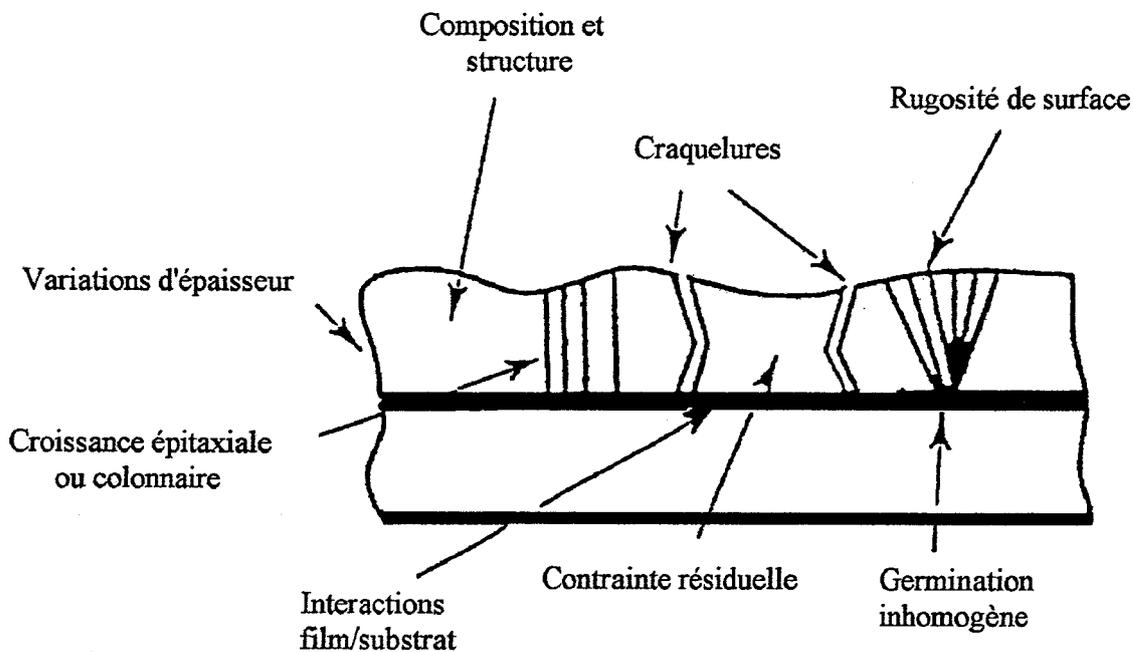


Figure IV-4 Les différents types de défauts rencontrés dans un guide d'onde plan.

IV-1.2.2 Mesure des pertes dans les guides plans

Dans tout ce qui va suivre, l'évaluation des pertes dans le guide sera faite de façon globale recouvrant les différents types de pertes énoncés précédemment. Les pertes seront caractérisées par le coefficient d'atténuation global α . Ce coefficient dépend de la longueur d'onde et s'exprime en dB/cm. Dans le cas de nos guides, nous considérerons que les pertes sont dues principalement à des phénomènes de diffusion.

La méthode employée dans ce travail est basée sur la mesure de la décroissance de l'intensité de la lumière diffusée le long du guide. L'intensité diffusée est considérée proportionnelle à l'intensité guidée à la même position. La diffusion est de plus supposée uniforme le long du guide. L'intensité diffusée, et donc l'intensité guidée, décroît exponentiellement avec la distance dans le guide. L'enregistrement par une caméra CCD de la trace du faisceau dans le guide donne accès, après traitement de l'image obtenue, à la valeur du coefficient de pertes α . En effet si $I_{\text{diff}}(x)$ est l'intensité diffusée en x , on a la relation

$$10 \cdot \log \left(\frac{I_{\text{diff}}(x + \Delta x)}{I_{\text{diff}}(x)} \right) = -\alpha \cdot \Delta x \quad (\text{IV-3})$$

Cette technique permet l'enregistrement en très peu de temps de l'ensemble de la trace de propagation. Néanmoins elle reste tributaire des limites de la détection, ce qui empêche de mesurer des pertes inférieures à 0.2 dB/cm.

Le dispositif utilisé est représenté sur la Figure IV-5.

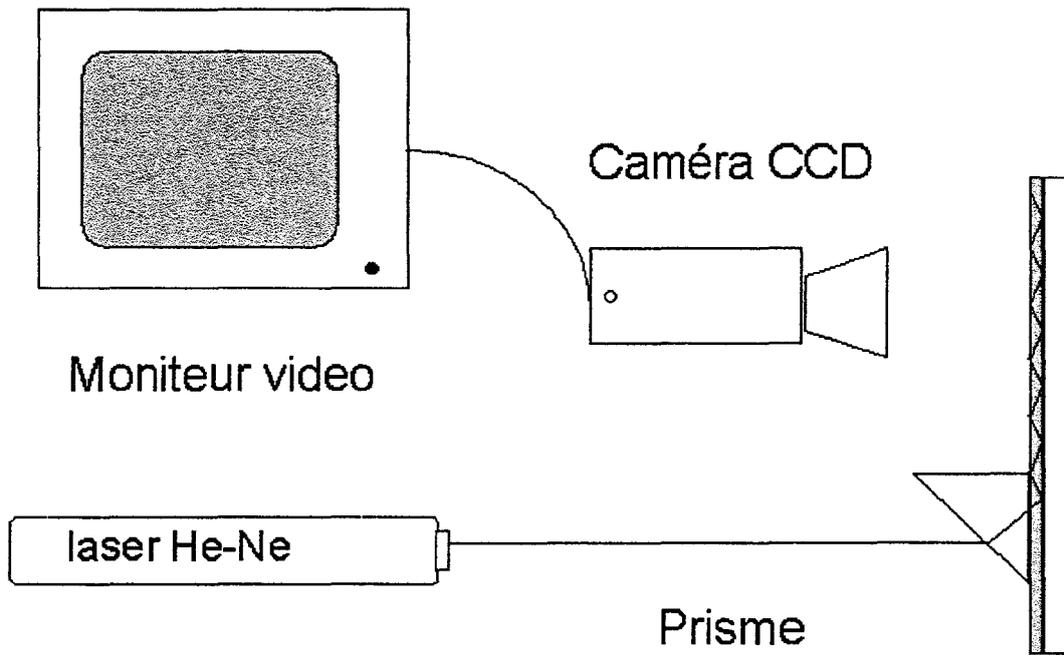


Figure IV-5 : Montage expérimental de mesure des pertes.

Un faisceau laser He-Ne ($\lambda=632.8$ nm) est couplé dans la couche guidante au voisinage de l'angle droit d'un prisme à réflexion totale. On choisit le mode guidé désiré en faisant varier l'angle d'incidence du faisceau sur la base du prisme. L'atténuation de chaque mode est évalué en exploitant la lumière découplée par diffusion le long de la direction de propagation. La ligne de propagation est imagée par une caméra CCD qui est reliée à un ordinateur équipé d'une carte d'acquisition vidéo. Le signal est ensuite numérisé en vue de son traitement. Après quelques opérations de filtrage spatial sur l'image (élimination de points aberrants de forte diffusion dus aux imperfections du guide), le coefficient d'atténuation est déterminé en recherchant le meilleur accord possible entre la loi exponentielle et la décroissance le long de la ligne de propagation.

IV-1.2.3 Résultats expérimentaux

Un exemple de courbe obtenue est montré sur la Figure IV-6.

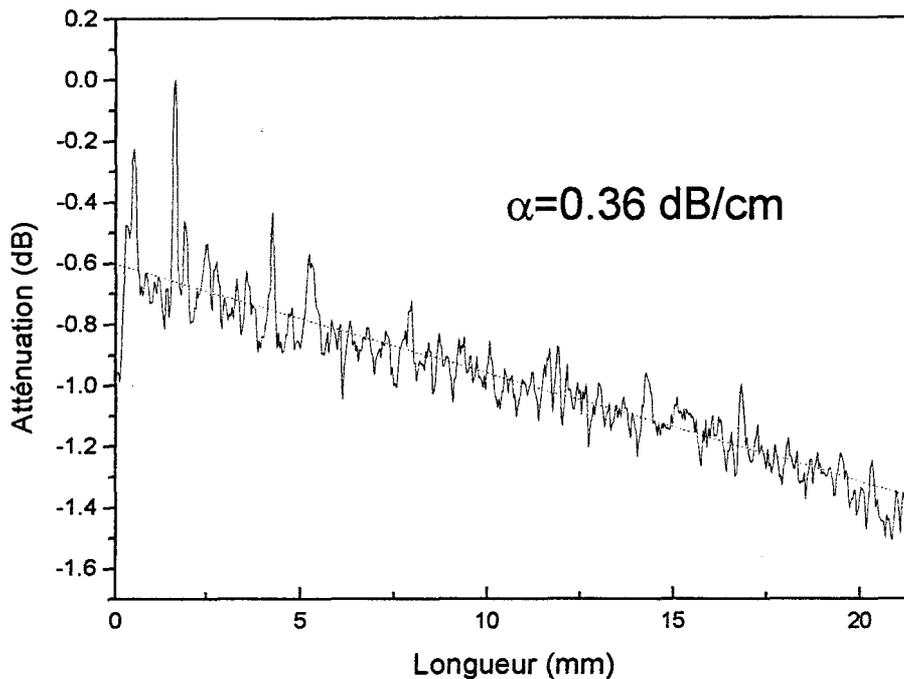


Figure IV-6 : Atténuation dans un guide en fonction de la distance dans le guide.

Dans ce cas, les pertes sont d'environ 0.36 dB/cm. La valeur des pertes est très sensible aux conditions d'élaboration. Ainsi, un guide très épais ($e > 1 \mu\text{m}$) réalisé sans précautions particulières peut présenter des pertes supérieures à 2 dB/cm. Toutefois si le guide est réalisé avec beaucoup de soins, (salle blanche, protection en plexiglas, nettoyage de la couche après chaque traitement) on peut atteindre des valeurs aussi faibles que 0.2 dB/cm. Cette valeur doit être considérée comme une valeur record. Elle est tout à fait comparable aux valeurs trouvées dans la littérature pour des guides élaborés par d'autres méthodes. Notons que nous avons observé que le dopage à relativement haute concentration en cérium ($> 1\%$) induit des pertes plus importantes (de l'ordre de 0.5 dB/cm).

Signalons enfin que les mesures de pertes ont été effectuées à 632.8 nm alors que les guides sont prévus pour être utilisés dans l'infrarouge autour de 1.5 μm . Ainsi des mesures complémentaires dans l'infrarouge sont nécessaires.

IV-1.3 Spectroscopie de diffusion Raman en configuration guidée

IV-1.3.1 La spectroscopie Raman en configuration guidée

La spectroscopie de diffusion Raman dont les bases théoriques sont rappelées dans l'annexe B, est une technique non destructive très fructueuse pour la caractérisation des matériaux. Dans le cas des guides d'ondes planaires l'épaisseur du substrat est très grande devant celle du film. Pour s'affranchir de la lumière diffusée par le substrat, il est alors nécessaire de travailler en configuration guidée. Le dispositif expérimental utilisé est représenté sur la Figure IV-7. La lumière émise par un laser à Argon ionisé est couplé dans le guide par un prisme à angle droit d'indice élevé. Pour éviter le découplage de la lumière par le prisme, le couplage s'effectue sur l'arête du prisme. Prisme et guide sont montés sur une platine permettant leur positionnement et leur orientation par rapport au faisceau laser incident. En jouant sur l'angle entre le faisceau incident et le prisme, on excite sélectivement les différents modes guidés. Seule la lumière provenant de la partie où la lumière se propage dans le guide est collectée à l'entrée du spectromètre (le spectromètre utilisé est le même que celui présenté dans l'annexe B).

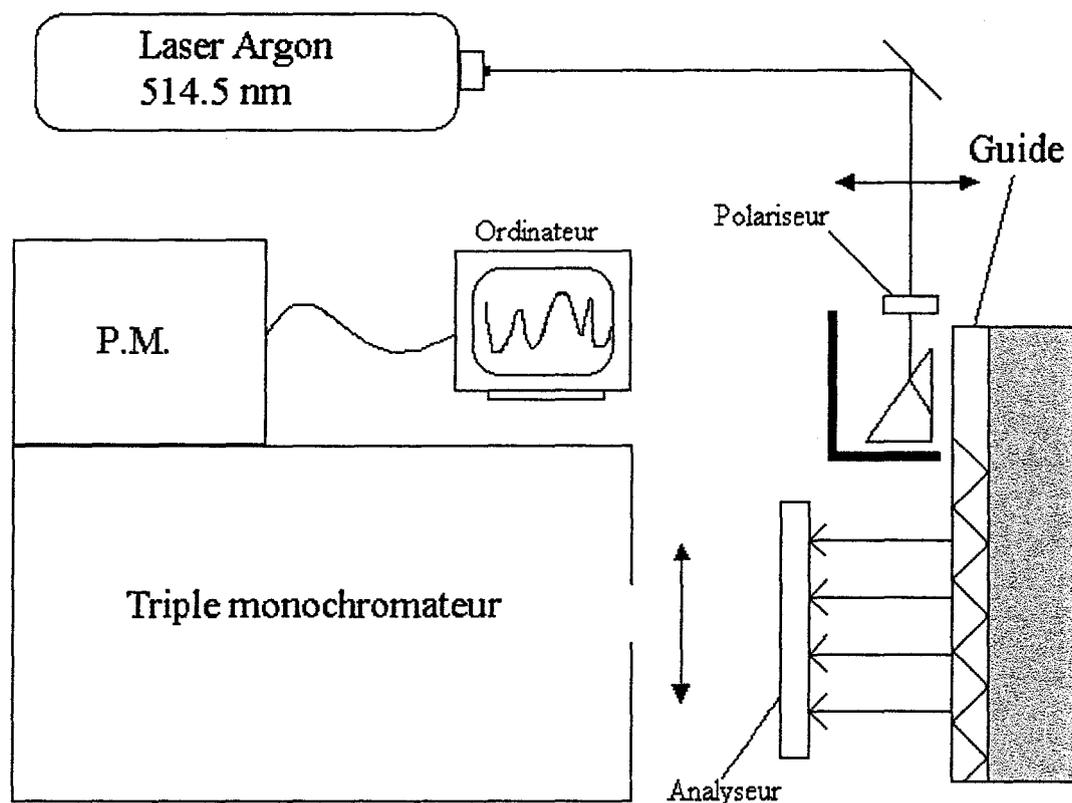


Figure IV-7 Dispositif expérimental pour la spectroscopie Raman en configuration guidée.

En conclusion le Raman guidé présente tous les avantages du Raman classique avec en plus la possibilité de ne détecter que la lumière émise par le guide sans la contribution du substrat. Cette technique est donc idéale pour caractériser nos guides d'onde plan.

IV-1.3.3 Résultats obtenus

IV-1.3.3.1 Guide $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ non dopé

La Figure IV-8 montre des spectres Raman obtenus pour un guide d'onde aluminosilicate non dopé traité à 900°C en polarisation V-V et V-H. Les spectres obtenus sont caractéristiques d'un verre aluminosilicate. Ils sont analogues à ceux de la silice. On peut observer le pic de Boson très peu polarisé vers 70 cm^{-1} , caractéristique de la structure amorphe. La bande autour de 400 cm^{-1} analogue à la bande observée à 430 cm^{-1} pour les gels de silice, est attribuée aux vibrations des oxygènes pontants dans le

plan bissecteur de l'angle T-O-T' où T et T' sont soit l'aluminium soit le silicium. L'introduction de l'aluminium induit un élargissement de cette bande par rapport aux gels de silice. Les distributions d'angles et de longueurs de liaisons sont élargies. On observe également deux bandes à 490 et 606 cm^{-1} , analogues aux bandes D₁ et D₂ observées pour la silice. Ces bandes sont attribuées à des vibrations d'anneaux constitués respectivement de 4 et 3 tétraèdres. La bande à 800 cm^{-1} est due à des mouvements d'oxygènes du réseau, et la bande assez faible vers 1060 cm^{-1} est due aux vibrations d'élongation antisymétrique de la liaison Si-O-Si. La faible intensité des bandes des anneaux à 3 et 4 et la présence du pic de Boson attestent que le matériau est très densifié.

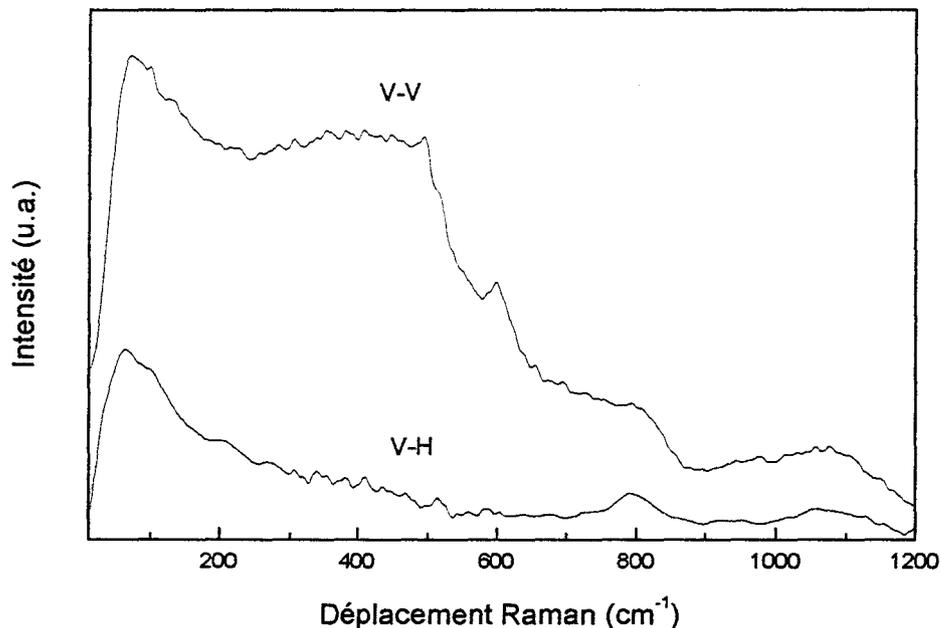


Figure IV-8 : Spectres Raman guidé d'un guide aluminosilicate non dopé traité à 900°C en polarisations V-V et V-H.

IV-1.3.3.2 Effet du dopage avec Ce^{3+}

La Figure IV-9 montre les spectres Raman guidé obtenus pour un échantillon dopé à 1 % en Ce^{3+} traité à 900°C en comparaison avec un échantillon non dopé traité à la même température. On observe les mêmes bandes dans les deux spectres, mais elles

sont moins bien résolues pour le système dopé. Le pic de Boson localisé vers 70 cm^{-1} pour l'échantillon non dopé est désormais à 55 cm^{-1} pour l'échantillon dopé. Cette observation confirme l'effet retardant du dopage sur la densification observé par spectroscopie de lignes noires. En effet sans reprendre l'analyse détaillée du Chapitre II, il apparaît que pour le guide dopé, le pic de Boson, localisé à plus basse fréquence, correspond à des domaines cohésifs de taille plus importante que pour le guide non dopé. Ainsi la position du pic de Boson dans le spectre Raman indique que le dopage de la couche aluminosilicate avec des ions Ce^{3+} induit un retard à la densification.

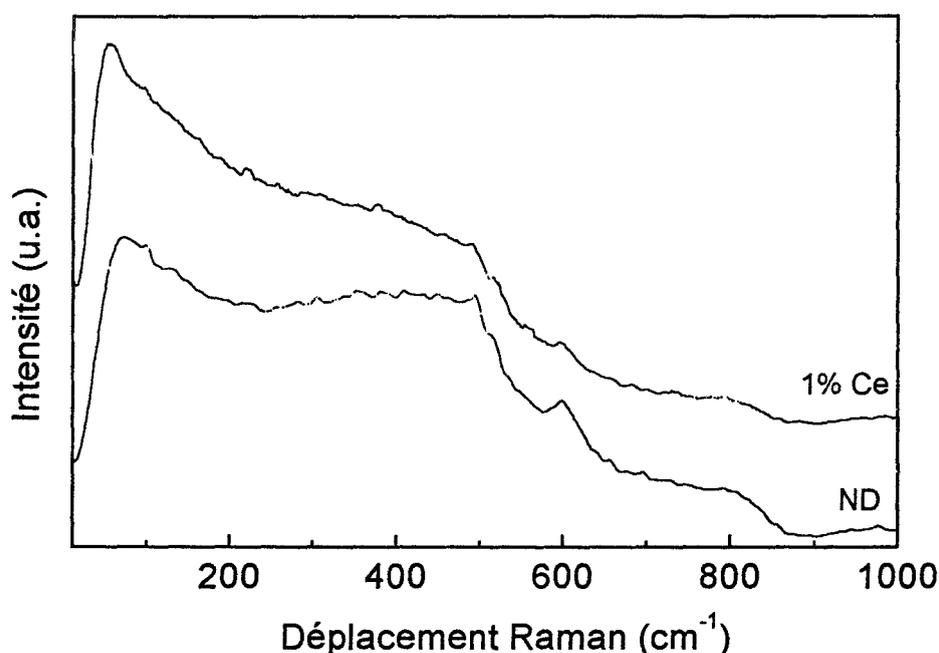


Figure IV-9 : Spectres Raman de guides aluminosilicates non dopé (ND) et dopé à 1 % en Ce^{3+} (1% Ce) traités à $900 \text{ }^\circ\text{C}$.

IV-1.3.3.3 Effet de la température

Nous avons enregistré les spectres Raman Stokes et anti-Stokes pour un échantillon dopé à 1 % en Ce^{3+} et traité successivement à différentes températures allant de 900 à 1040°C . Les spectres obtenus pour quelques températures sont présentés sur la Figure IV-10.

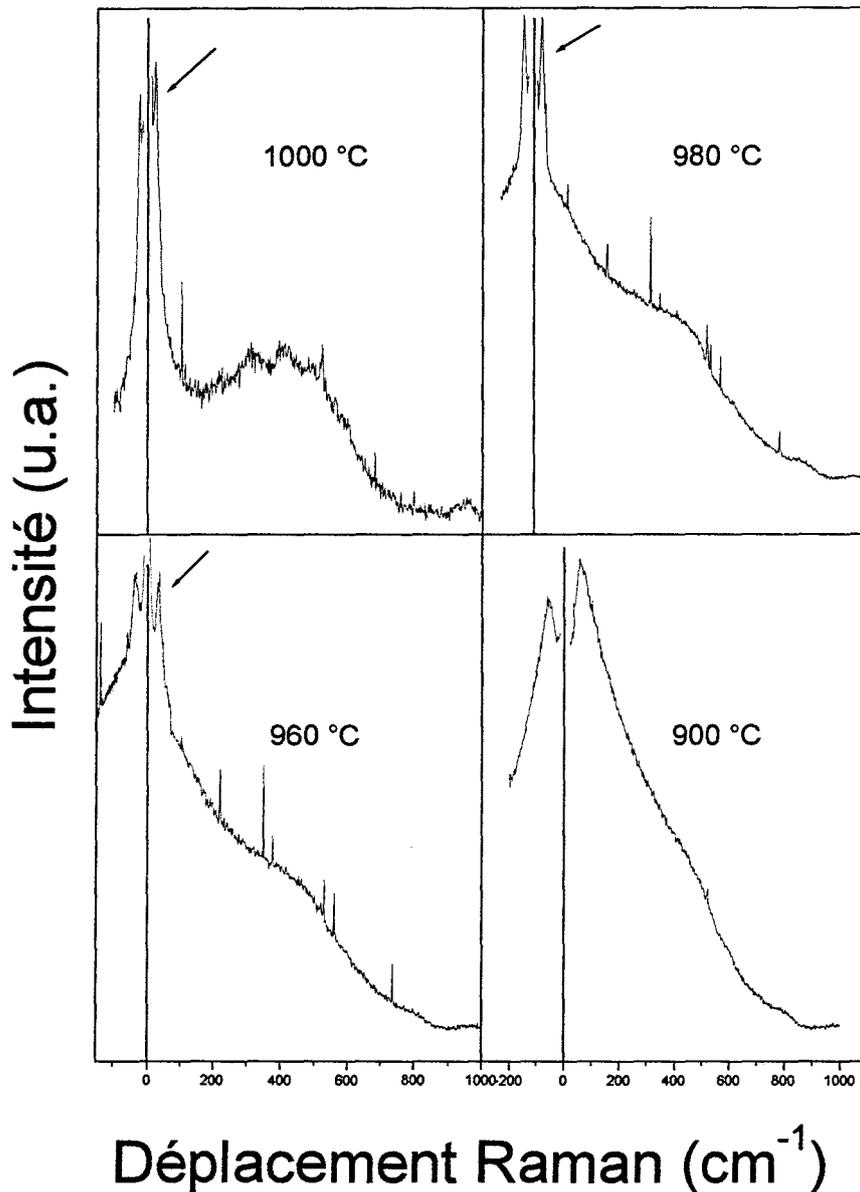


Figure IV-10 : Evolution du spectre Raman Stokes et anti-Stokes d'un guide aluminosilicate dopé à 1 % en Ce^{3+} en fonction de sa température de recuit.

A partir de $960^{\circ}C$, le pic de Boson est remplacé par un pic beaucoup plus fin localisé à très basse fréquence et repéré sur les spectres par une flèche. Les nombres d'ondes associés à ces pics sont présentés dans le Tableau IV-2.

L'apparition de ce pic signe le début de cristallisation de la couche. Il est dû aux vibrations de surface d'entités micro-cristallines. La fréquence ω du pic est reliée à la

taille $2a$ des microcristaux par $\omega = \frac{S \times v}{2a}$ IV-4, où v est la vitesse du son dans le matériau

et S un facteur de forme.

Nous allons prendre une valeur intermédiaire de 0.65 pour S. Nous utiliserons $v=7020$ m/s qui est la valeur obtenue pour la cordiérite, un minéral aluminosilicate [3] de composition proche de la notre. On peut désormais calculer la taille des nanocristaux pour les différentes températures. Ces tailles sont regroupées dans le Tableau IV-2 pour les différentes températures.

T °C	$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹) ± 2	2a (nm)
960	36	4,6 ± 0.3
980	27	6,1 ± 0.5
1000	24	6,8 ± 0.6
1020	22	7,5 ± 0.7
1040	22	7,5 ± 0.7

Tableau IV-2 : Nombres d'ondes du pic basses fréquences et tailles des nanocristaux correspondants.

On observe qu'en augmentant la température de traitement, le pic se déplace vers les basses fréquences et que donc la taille des nanocristaux augmente. Le traitement thermique a donc pour effet, tout d'abord, de déclencher la cristallisation, puis de faire croître les nanocristaux. Ces résultats permettent maintenant d'expliquer les résultats observés par spectroscopie de lignes noires (IV-1.1.3). La zone A correspond à la densification de la phase amorphe et la zone B au début de la cristallisation. La cristallisation est terminée quand l'indice et l'épaisseur deviennent constants dans la zone C. Une étude systématique de la densification de couches aluminosilicates est en cours. Cette étude doit nous permettre de comprendre les mécanismes de la cristallisation et notamment l'influence du dopant sur cette cristallisation.

IV-1.4 Etude par Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X (SPX)

Le principe de la spectroscopie SPX et la description du spectromètre utilisé sont regroupés dans l'annexe C.

IV-1.4.1 Analyse des surfaces

Les analyses SPX ont été réalisées sur quatre guides contenant des ions cérium en différentes concentrations: 0, 0.5, 1 et 2 %. Ces guides, préparés par la méthode décrite au Chapitre III, ont une épaisseur approximative de 0.54 μm (quinze dépôts). Tous les guides ont été traités à 900 °C sous oxygène.

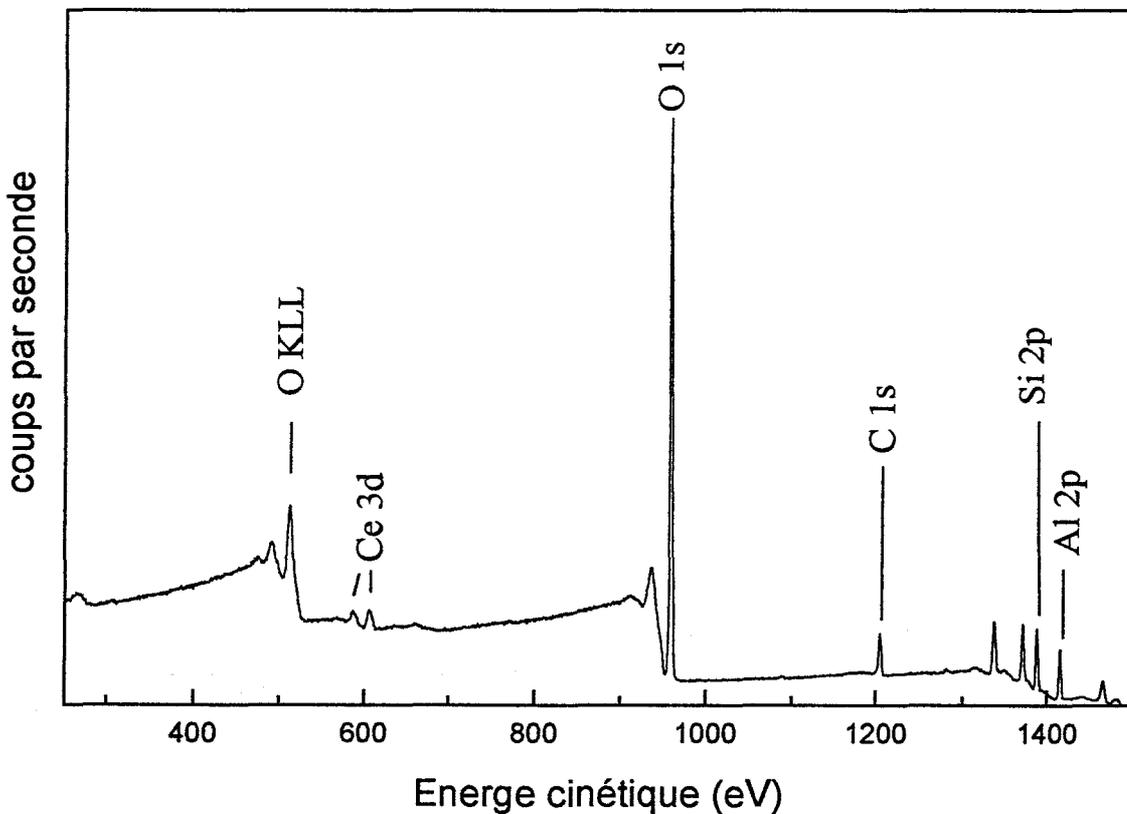


Figure IV-11 : Spectre SPX global obtenu pour un guide dopé.

La Figure IV-11 présente le spectre SPX global obtenu pour un guide aluminosilicate dopé. On peut observer différents photopics associés aux différents

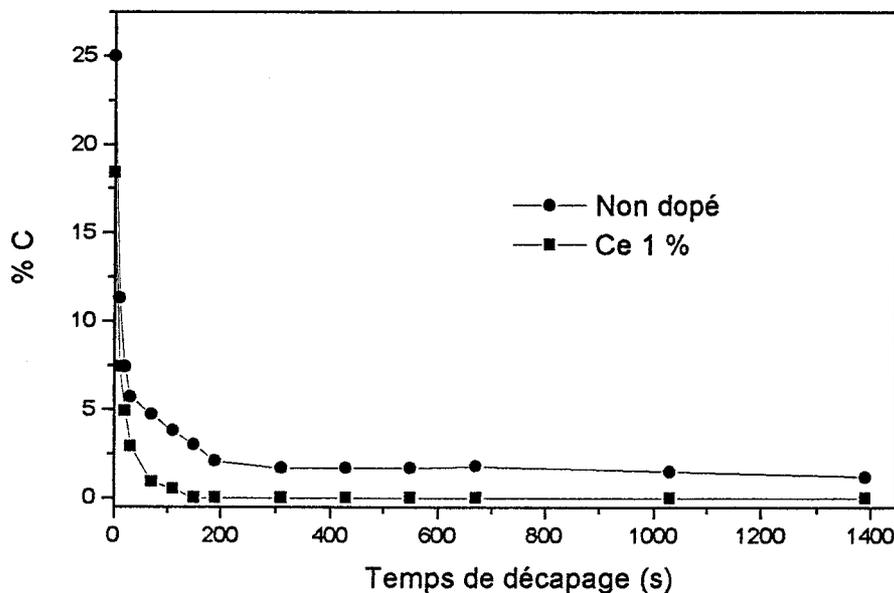
éléments. Parmi ceux-ci, on utilisera pour la quantification a) le pic autour de 956 eV qui correspond au pic O1s de l'oxygène, b) le pic autour de 1207 eV (C1s) pour le carbone, c) le pic autour de 1389 eV (Si2p) pour le silicium et d) le pic autour de 1410 eV (Al2p) pour l'aluminium. Le cérium quant à lui présente un spectre très complexe vers 601 eV qui mérite une description un peu plus approfondie qui sera faite ultérieurement.

L'analyse des quatre guides a confirmé la présence des différents éléments attendus: oxygène, aluminium et silicium pour tous les guides, plus le cérium pour les guides dopés.

Mais l'analyse a montré de plus la présence de carbone dans tous les guides. Ce carbone résiduel est dû à la pyrolyse des produits organiques initialement présents dans la solution utilisée pour faire le dépôt. Ce type de contamination de surface a déjà été observée par Orignac et al.[4] sur des guides $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ produits par voie sol-gel. La contamination de surface due au carbone atteint 25 % à l'extrême surface du guide non dopé.

Un décapage de la surface de deux guides (l'un non dopé et l'autre dopé à 1%) traités à 900°C a été réalisée. Pour ce faire, nous avons utilisé un canon à ions Ar^+ .

Figure IV-12 : Pourcentage de carbone en fonction du temps de décapage pour un guide



non dopé (●) et un guide dopé à 1% (■) traités à 900°C.

La Figure IV-12 montre l'évolution du taux de carbone dans ces deux guides en fonction du temps de décapage. Tandis que le taux de carbone devient très rapidement négligeable dans le cas du guide dopé, il reste une contamination observable pour le guide non dopé. Cette observation suggère que le cérium pourrait servir de catalyseur pour l'oxydation des particules de carbone superficielles. En effet le cérium est bien connu pour catalyser ce type de réaction [5].

Le premier spectre SPX bien résolu des niveaux 3d du cérium ne date que d'une vingtaine d'années [6]. Depuis lors, de nombreux efforts ont été consacrés à leur interprétation. Pour bien comprendre ces spectres il convient de considérer deux composés Ce_2O_3 et CeO_2 où le cérium est à l'état d'oxydation +3 et +4 respectivement. Pour CeO_2 , diverses études [7],[8],[9],[10] ont montré que l'état fondamental du cérium était $4f^0$ mais avec une forte hybridation entre les orbitales 2p de l'oxygène et les orbitales 4f du cérium. En ce qui concerne Ce_2O_3 , l'état fondamental du cérium est $4f^1$.

Si l'on envoie des rayons X, la création d'un trou dans les orbitales 3d va déclencher un réarrangement des électrons de valence. Les niveaux 4f vont se retrouver en dessous du niveau de Fermi et l'hybridation des orbitales 2p de l'oxygène avec les orbitales 4f du cérium va avoir lieu facilement pour CeO_2 et Ce_2O_3 . Ainsi dans le cas général d'un mélange Ce^{3+}/Ce^{4+} le spectre SPX est très complexe et présente dix bandes en tenant compte du couplage spin-orbite. Ces dix bandes ont été attribuées par Burroughs [6] et l'attribution est reprise sur la Figure IV-13.

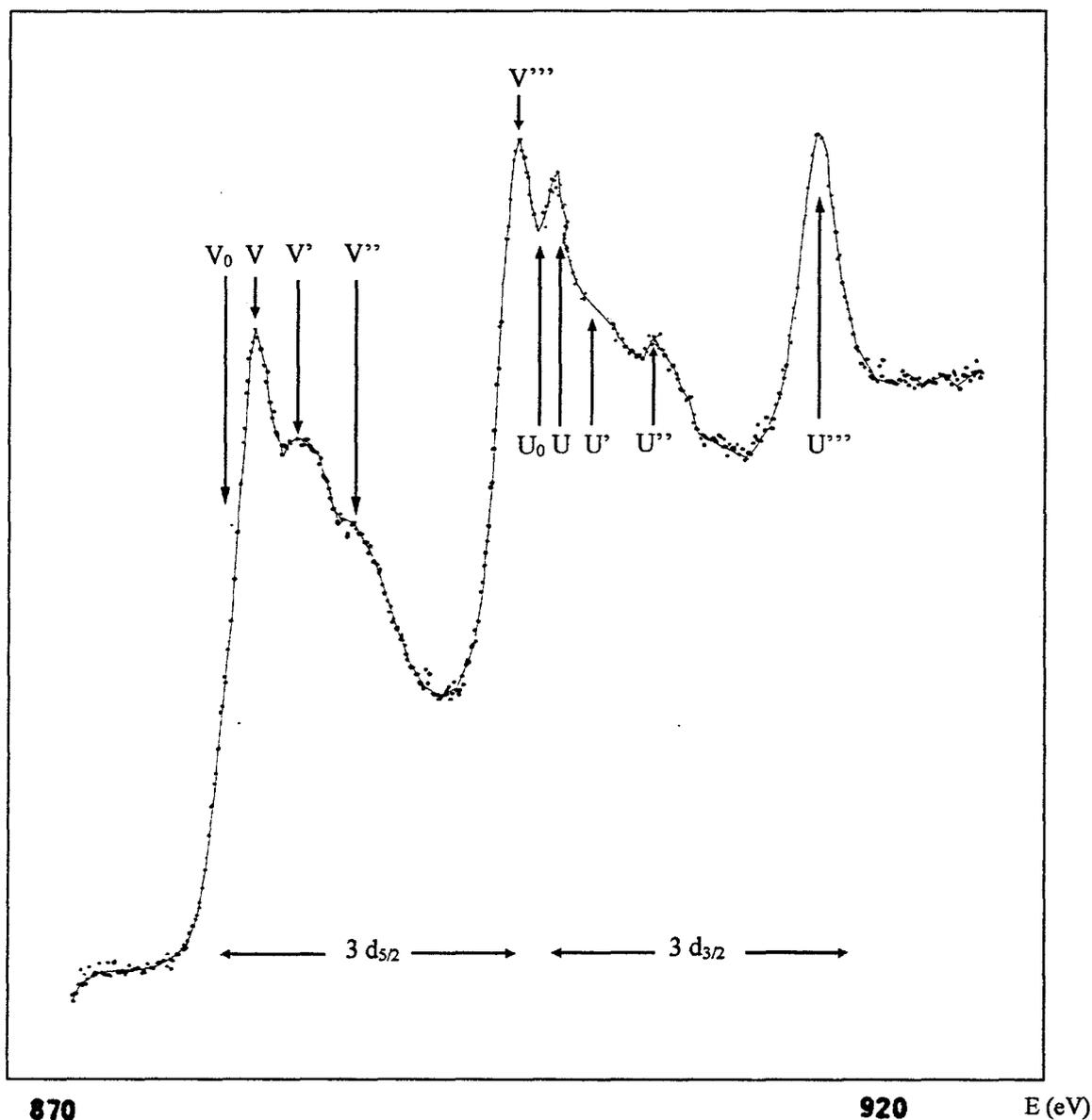


Figure IV-13 : Attribution des différentes transitions observées pour le Ce 3d dans un échantillon de CeO_2 réduite ($\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$). D'après [10].

Sans rentrer dans les détails, il est intéressant de noter que la bande notée U''' (pic $3d_{3/2}$) est due uniquement aux ions Ce^{4+} . Ainsi cette bande U''' est un bon indicateur de la présence de cérium à l'état d'oxydation +4. L'analyse quantitative est alors difficile mais possible [11]. Quoiqu'il en soit, nous allons voir que nous n'en aurons pas besoin par la suite.

La Figure IV-14 montre les spectres dans la région du cérium pour deux guides dopés avec ces ions cérium traités à 650°C et 900°C respectivement. Le spectre de CeO₂ est joint pour comparaison. On peut observer le doublet 3d_{3/2,5/2} sur tous les spectres. Dans la gamme 880-910 eV, les composantes de Ce⁴⁺ et Ce³⁺ se superposent. Mais à 917 eV, la composante U''', caractéristique uniquement de Ce⁴⁺, est clairement observée pour CeO₂ et absente pour l'échantillon traité à 900°C. Pour l'échantillon traité à 650°C, cette bande est observée mais avec une très faible intensité.

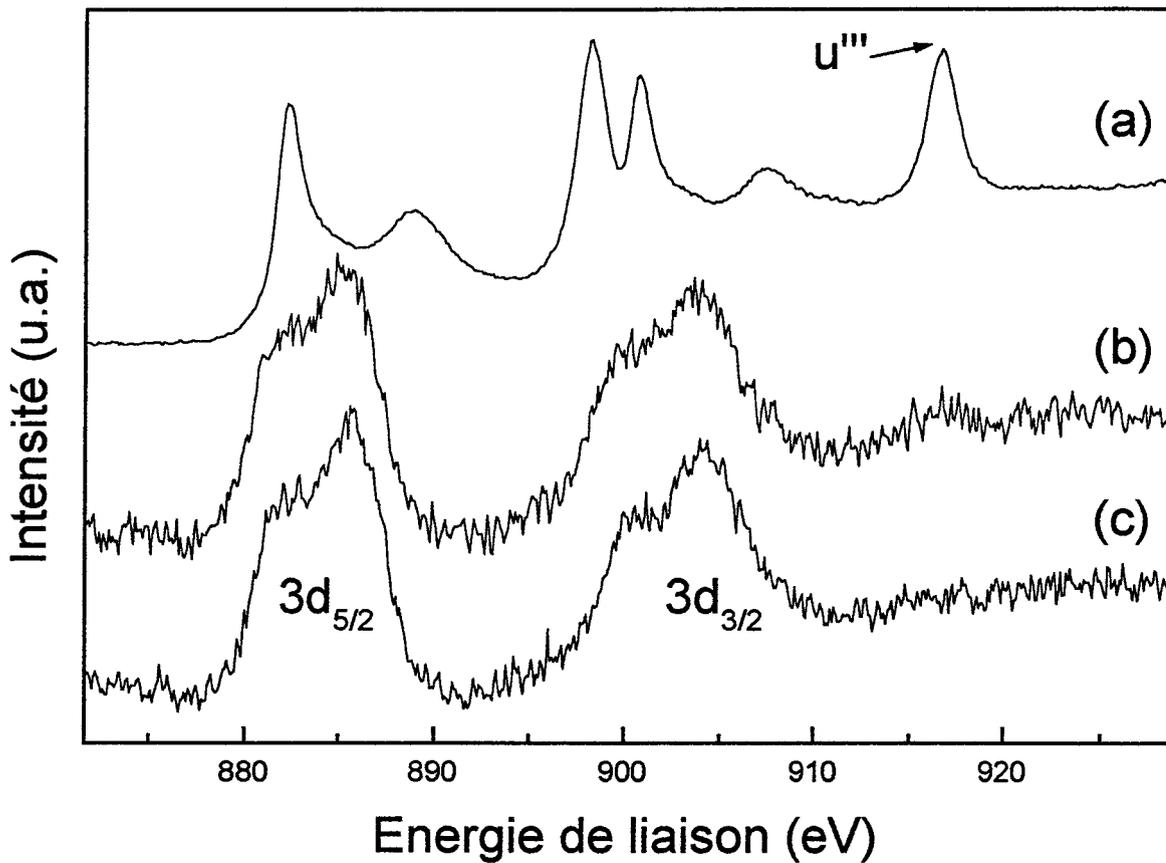


Figure IV-14 : Spectres SPX dans la région du cérium 3d pour a) CeO₂, et pour un guide dopé à 1% en Cérium traité à b) 650°C et c) 900°C.

Ainsi on peut conclure que le cérium qui a été introduit dans le sol aluminosilicate sous forme Ce³⁺ (Ce(NO₃)₃.6H₂O) s'est partiellement oxydé au cours de l'élaboration du guide et qu'à 650°C le cérium coexiste sous les deux formes Ce³⁺ et Ce⁴⁺. Mais dans les guides traités à 900°C, tout le cérium est présent sous forme Ce⁴⁺.

uniquement. Ce dernier résultat est relativement inattendu car le cérium est généralement présent sous forme de mélange Ce^{3+}/Ce^{4+} , comme c'est le cas pour la cérine par exemple. L'état d'oxydation +3 pour le cérium est d'autant plus surprenant que les traitements thermiques des guides sont réalisés sous atmosphère oxydante (flux d' O_2 pur !) ce qui devrait favoriser la présence de Ce^{4+} .

Une interprétation possible de ce phénomène serait que le cérium se substitue à l'aluminium dans le réseau vitreux et que par conséquent il conserve son état d'oxydation +3.

Le Tableau IV-3 donne une estimation des rapports atomiques de surface pour les différents échantillons.

Echantillon	Al/Si	Ce/(Al+Si)	O/(Al+Si)
Non dopé	1.44	-	2.02
0.5 % Ce	1.51	$0.41 \cdot 10^{-2}$	2.04
1 % Ce	1.75	$0.73 \cdot 10^{-2}$	2.02
2 % Ce	1.76	$1.58 \cdot 10^{-2}$	2.06

Tableau IV-3 : Rapports atomiques de surface pour les différents échantillons traités à 900 °C.

Ces résultats correspondent à l'extrême surface des échantillons et ne doivent pas être interprétés comme étant les valeurs moyennes dans les guides. Nous présenteront dans le paragraphe IV-1.4.2 une analyse en profondeur de deux guides minces.

Ces résultats montrent que l'incorporation du cérium est assez efficace. Même si les valeurs mesurées sont légèrement inférieures aux valeurs théoriques, la concentration mesurée croît linéairement avec la concentration initialement introduite dans la solution. Ainsi on peut affirmer que notre procédé d'élaboration est performant

pour incorporer le cérium (et par extension d'autres terres rares) au sein de la matrice aluminosilicate et ce jusqu'au moins 2%.

Le rapport Al/Si augmente de 1.44 pour le guide non dopé à 1.76 pour le guide dopé à 2%. Les valeurs de concentrations de surface restent donc inférieures au rapport théorique qui est 2. Pour le guide non dopé, les valeurs obtenues suggèrent qu'il y a migration de l'aluminium vers l'intérieur de la couche. Néanmoins, l'ajout de cérium semble diminuer cette migration. On peut imaginer que le cérium s'entoure d'aluminium et que ce faisant, il immobilise l'aluminium et que par conséquent la répartition de l'aluminium est plus homogène dans le film.

Le rapport O/(Al+Si) est le même (il varie entre 2.02 et 2.06) pour tous nos guides. Le rapport théorique pour une composition Al/Si=2 ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$) est 1.66. Toutefois pour une composition $\text{SiO}_2\text{-x(AlO}_{3/2})$ (Al/Si=x) on a :

$$\frac{\text{O}}{(\text{Al} + \text{Si})} = \frac{\left(\frac{3}{2}x + 2\right)}{(x + 1)} \quad (\text{IV-5})$$

Ainsi pour $1.76 > x > 1.44$ (voir Tableau IV-3), le rapport O/(Al+Si) varie entre 1.68 et 1.71, ce qui est sensiblement supérieur à la valeur théorique (1.66) mais inférieur à 2. On a donc un excès d'oxygène à la surface par rapport à la stoechiométrie. Cet excès peut être interprété comme étant dû à une concentration importante d'oxygène non-pontant. Ces oxygènes non-pontant (ONP) sont des oxygènes qui ne font pas partie du réseau vitreux contrairement aux oxygènes pontant (OP). Ces ONP sont par exemple très nombreux dans les verres alcalino-silicates et sont responsables de la température de fusion relativement basse de ces verres. En effet la création de ces ONP diminue la cohésion du réseau vitreux. La Figure IV-15, illustre la différence entre ONP et OP.

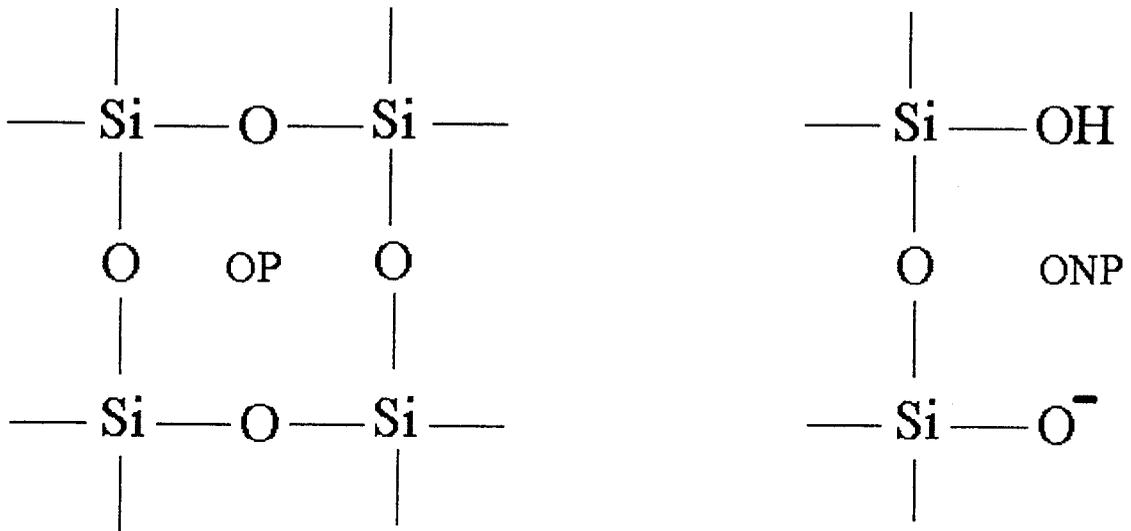


Figure IV-15 : Oxygènes pontants (OP) et non pontants (ONP) dans la silice.

Cette hypothèse sur le rôle des ONP est confortée par les travaux de Stebbins et Xu [12] qui montrent que dans le cas de verres aluminosilicates dopés avec de l'oxyde de calcium, la concentration en ONP peut être très importante, et atteindre la valeur de 5%.

Si l'on pose y le pourcentage d'ONP, le nombre total d'oxygène est $2(1+y) + (3/2x(1+y))$.

Le premier terme rend compte des oxygènes de la silice et le second terme de ceux de l'alumine.

Dans ce cas le pourcentage d'oxygène %O dans le guide est

$$\%O = \frac{(2 + \frac{3}{2}x)(1+y)}{(1+x) + (2 + \frac{3}{2}x)(1+y)} \quad (\text{IV-6})$$

On a donc:

$$y = \frac{(1+x)\%O - (2 + \frac{3}{2}x)(1 - \%O)}{(2 + \frac{3}{2}x)(1 - \%O)} \quad (\text{IV-7})$$

En appliquant la formule IV-7, on trouve les résultats consignés dans le Tableau IV-4 pour la surface des différents guides.

% Ce	O/Al+Si	x	%O	%ONP
0	2,02	1,44	0,669	0,185
0.5	2,04	1,51	0,671	0,201
1	2,02	1,75	0,669	0,201
2	2,06	1,76	0,673	0,225

Tableau IV-4 : Pourcentages d'Oxygènes Non Pontants pour les différents guides.

Ainsi on trouve des pourcentage y d'ONP très élevés à la surface des guides. Ces valeurs peuvent être attribuées à la présence à la surface des guides de nombreux groupements hydroxyl Si-OH ou Al-OH. On constate de plus que cette valeur augmente sensiblement lorsqu'on augmente la concentration en cérium.

IV-1.4.2 Profils de concentration sur des films minces

Afin d'étudier l'intégralité du film jusqu'à l'interface guide/substrat en des temps raisonnables, nous avons élaborés des couches très minces d'environ 36 nm d'épaisseur (on ne peut alors plus parler de guide puisque l'épaisseur est inférieure à l'épaisseur de coupure du premier mode guidé). Ces couches ont été élaborées avec la méthode précédemment exposée, mais en ne réalisant qu'un seul dépôt.

Cette faible épaisseur nous a permis d'enregistrer des profils de concentrations pour les différents éléments constitutifs de nos couches.

Le décapage des couches a une fois encore été réalisé en bombardant la surface avec des ions Ar^+ , en utilisant les conditions suivantes : pression d'argon 2.10^{-7} mbar, énergie des ions 3keV, courant ionique $1\mu A$ et zone décapée 1.5×1.5 mm². Dans ce cas les spectres ont été enregistrés avec une bande passante de 50 eV en utilisant un spot d'analyse plus petit (500 μm) afin d'éviter les effets de cratères au bord de la zone décapée.

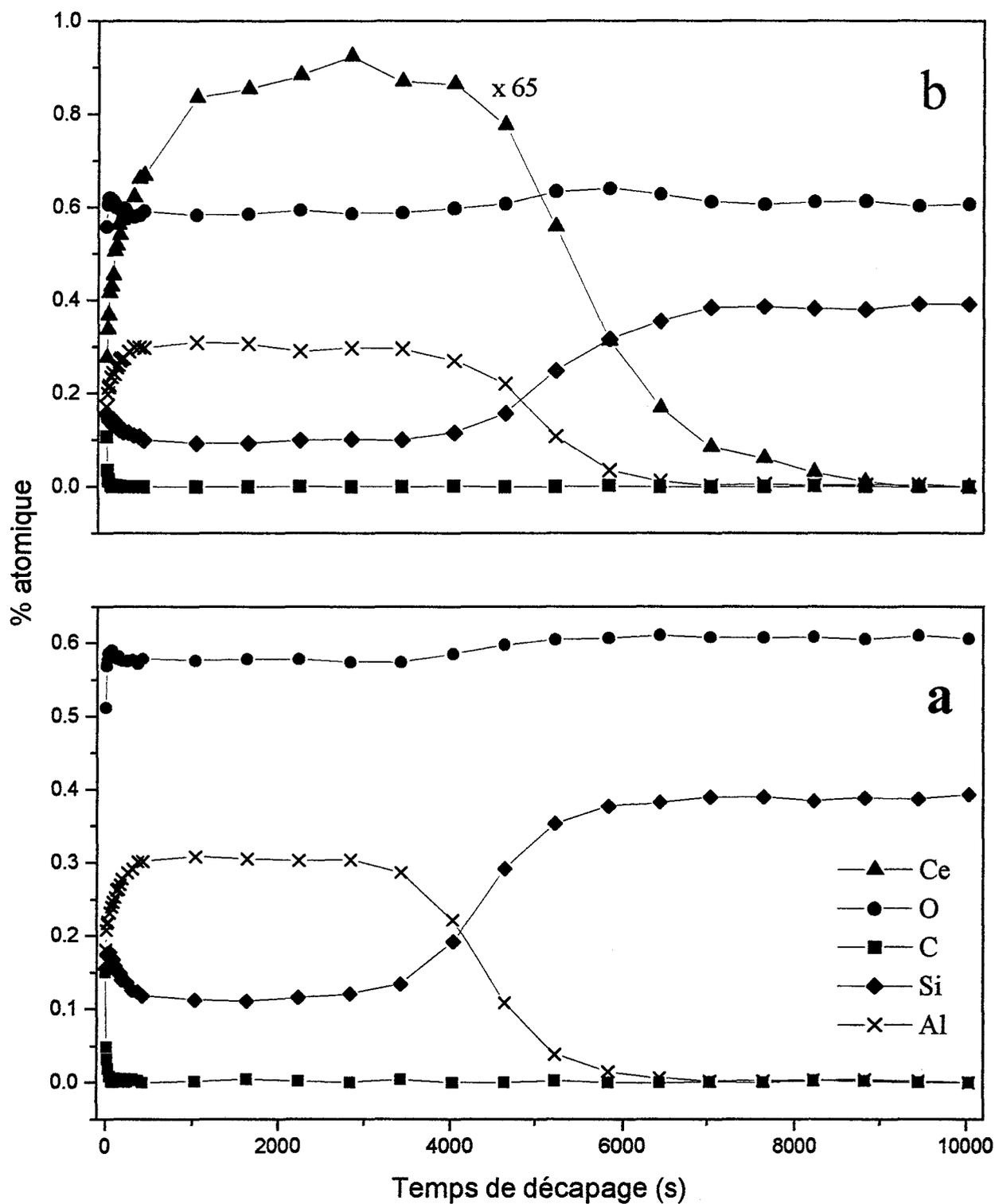


Figure IV-16 : Profils de concentration pour a) un film mince non dopé et b) un film mince dopé à 2 % en Ce^{3+} .

Les profils obtenus pour un film mince non dopé et pour un film mince dopé à 2% en Ce^{3+} traités à 900°C sont représentés sur les Figures IV-16 a et b respectivement. Les couches apparaissent clairement homogènes sur une large épaisseur et l'interface entre le guide et le substrat est bien marquée. Cette interface correspond à un temps de décapage de 5000 secondes. Néanmoins les profils varient fortement à l'extrême surface des couches. De plus le cérium semble diffuser partiellement dans le substrat.

Dans la partie constante du profil on trouve les résultats consignés dans le Tableau IV-5.

Echantillon	Al/Si		O/(Al+Si)		Ce/(Al+Si)	
	Exp.	Théo.	Exp.	Théo.	Exp.	Théo.
Non dopé	2.67	2	1.37	1.66	-	-
2% Ce^{3+}	3.04	2	1.49	1.66	0.03	0.02

Tableau IV-5 : Composition chimique des couches minces dans la partie constante des profils.

Les rapports Al/Si sont supérieurs à la valeur théorique et, comme il a déjà été observé à la section IV-1.4.1, le cérium semble favoriser l'incorporation de l'aluminium. De même le dopage avec les ions cérium favorise un rapport O/(Al+Si) plus proche de la stoechiométrie. Le profil du cérium est plus perturbé; il montre un plateau dans la partie centrale de la couche correspondant à une concentration de 3%. Les concentrations plus faibles observées dans la région des deux interfaces compensent la concentration observée dans la partie centrale et on a globalement un rapport proche de la valeur théorique de 2%. Signalons enfin que les spectres du cérium indiquent un état d'oxydation +3, quelque soit la profondeur dans la couche.

Conclusion

L'étude par spectroscopie SPX des couches minces aluminosilicates dopées avec des ions cérium s'est révélée très fructueuse pour la caractérisation de ces couches. Nous avons montré que même si une trace de Ce^{4+} est observée à $650^{\circ}C$, dans les guides traités à $900^{\circ}C$ le cérium est présent sous la forme exclusive de Ce^{3+} . Les résultats ont montré que le dopage avec les ions Ce^{3+} favorisait l'incorporation de l'aluminium et facilitait le décapage de la couche de contamination carbonée de surface. Nous avons également mis en évidence une concentration élevée d'oxygènes non pontant à la surface des couches. Ces ONP sont sensiblement plus nombreux dans le cas des couches dopées. L'analyse des profils de concentration sur des films minces a montré que les films étaient homogènes sur une large épaisseur et que le cérium diffusait partiellement dans le substrat. Les profils ont également confirmé l'effet bénéfique du cérium sur l'incorporation de l'aluminium.

IV-2 Etude de la photosensibilité des couches aluminosilicates

Comme nous l'avons vu dans l'introduction générale, les matériaux photoréfractifs constituent une classe très intéressante de matériaux pour les communications optiques. La possibilité de photoincrire des composants dans ces matériaux a suscité de nombreuses études. La découverte récente d'une photosensibilité dans les verres aluminosilicates a motivé notre étude. La photosensibilité des couches aluminosilicates précédemment caractérisées va maintenant être étudiée.

IV-2.1 Inscription de réseaux de Bragg dans les guides aluminosilicate

IV-2.1.1 Montage expérimental utilisé pour l'inscription

Nous avons utilisé le montage proposé par Meltz [13] et qui est représenté sur la Figure IV-17.

La longueur d'onde choisie $\lambda_p=244$ nm est celle utilisée en routine sur le banc d'inscription utilisé au LDMP. Elle correspond de plus à une zone spectrale où les ions cérium absorbent. Le laser UV fonctionne en régime pulsé, la durée de l'impulsion est de 17 ns, et le taux de répétition varie de 1 à 50 Hz. La radiation lumineuse issue d'un laser à colorant pompé par un laser à excimère XeCl, est doublée en fréquence par un cristal de BBO. A la sortie du cristal, les radiations ultraviolette et visible sont séparées au moyen d'un prisme en silice pure. Après passage dans ce prisme, les dimensions latérales du faisceau UV sont augmentées à l'aide de deux télescopes afocaux. Le premier télescope, constitué de deux lentilles sphériques convergentes présente un facteur de grandissement de 5. Le second télescope est constitué de deux lentilles cylindriques convergentes. Le grandissement obtenu dans le plan, et perpendiculairement à l'axe optique, peut varier entre 4 et 60. Après passage dans le second télescope, le faisceau UV est focalisé sur l'échantillon au moyen d'une lentille cylindrique. Selon les réglages, la fluence par impulsion au niveau de l'échantillon peut varier de quelques mJ/cm^2 à $1 \text{ J}/\text{cm}^2$.

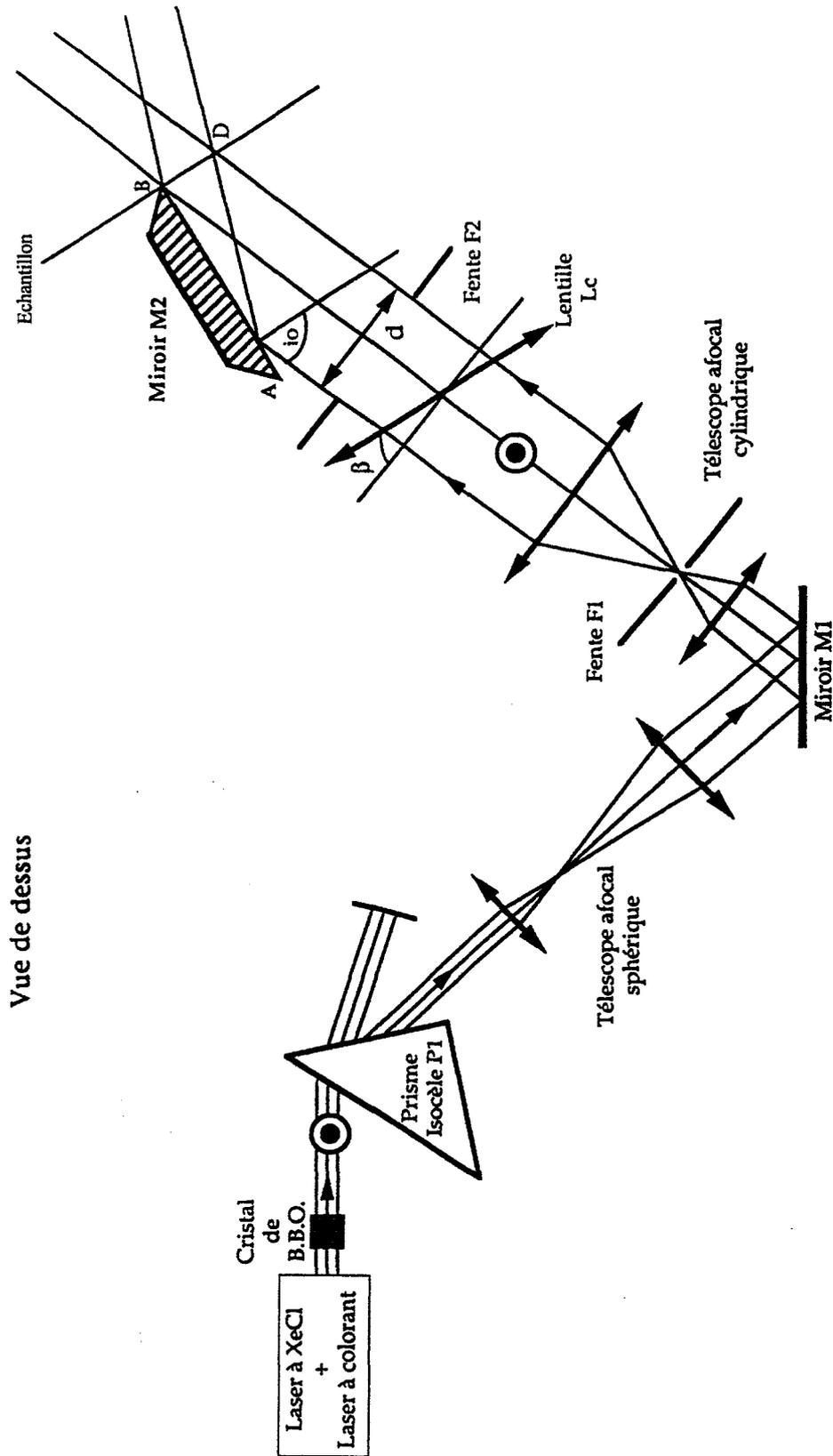


Figure IV-17 : Montage expérimental utilisé pour inscrire des réseaux de Bragg.

L'échantillon est placé perpendiculairement au plan du miroir M2. L'axe optique du faisceau est incident en B sur le miroir (voir Fig. IV-17). Le miroir sépare le faisceau en deux faisceaux de même intensité qui interfèrent au niveau de l'échantillon pour former un système de franges rectilignes et verticales. L'ensemble miroir plus support d'échantillon est placé sur une platine de rotation d'axe vertical qui coïncide avec l'arête verticale B du miroir. La rotation de la platine est pilotée par ordinateur. Le choix de l'angle d'incidence i_0 du faisceau UV sur le miroir fixe l'interfrange Λ du système de franges et donc la longueur d'onde de Bragg λ_B du réseau dans le premier ordre de diffraction :

$$\Lambda = \frac{\lambda_p}{2 \cos i_0} \quad (\text{IV-8})$$

$$\lambda_B = 2n_{\text{eff}}(\lambda_B)\Lambda \quad (\text{IV-9})$$

où $n_{\text{eff}}(\lambda_B)$ désigne l'indice effectif du mode se propageant dans le guide.

Dans tout ce qui va suivre Λ sera gardé constant et égal à 5 μm . La lentille cylindrique de focalisation est inclinée d'un angle β par rapport à la normale à l'axe optique de façon que son plan de focalisation soit parallèle à la surface de l'échantillon.

$$\beta = \frac{\pi}{2} - i_0 \quad (\text{IV-10})$$

IV-2.1.2 Hydrogénation des guides avant irradiation

Nous avons rappelé dans l'introduction que l'hydrogénation préalable des matériaux permettait d'augmenter l'effet photoréfractif. De plus, des études effectuées au sein de notre groupe sur des guides d'ondes plans germanosilicates produits par voie sol-gel, ont montré que l'hydrogénation à froid sous haute pression était moins efficace qu'une hydrogénation à chaud à pression atmosphérique. L'hydrogénation à froid peut de plus durer très longtemps (plusieurs mois). Ainsi, nous avons décidé d'hydrogéner nos échantillons à chaud.

Le dispositif d'hydrogénation est constitué d'un four tubulaire programmable équipé d'un tube de silice. Le tube de silice peut être parcouru par un flux de gaz. Deux gaz sont utilisés, de l'argon qui sert à purger l'installation, et un mélange H_2/N_2 en proportions respectives 10/90 qui sert à hydrogéner les échantillons.

Les traitements ont été effectués pendant deux heures à 450 °C. L'influence de l'hydrogénation n'étant pas permanente, nous avons irradié nos échantillons juste après leur hydrogénation.

IV-2.1.3 Mesures des variations d'indice

Les variations d'indice photoinduites ont été estimées en mesurant l'efficacité de diffraction η des hologrammes inscrits dans les échantillons. L'efficacité de diffraction est définie comme le rapport entre l'intensité I_1 diffractée dans le premier ordre par le réseau et l'intensité incidente I_0 .

$$\eta = \frac{I_1}{I_0} \quad (\text{IV-11})$$

Pour mesurer η , on utilise le montage de la Figure IV-18.

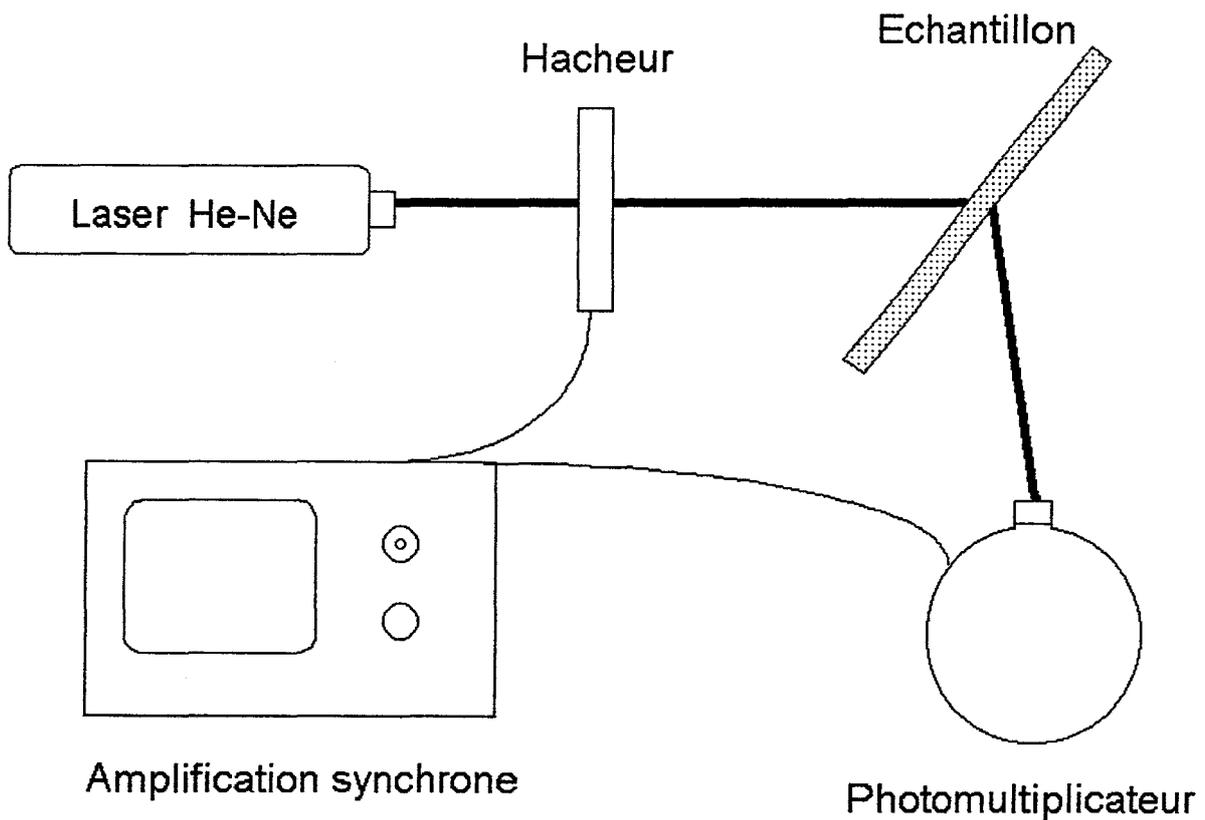


Figure IV-18 : Dispositif de mesure de l'efficacité de diffraction des réseaux.

Le faisceau sonde utilisé est issu d'un laser He-Ne monomode polarisé rectilignement de longueur d'onde $\lambda=632.8$ nm.

L'angle d'incidence du faisceau sur l'échantillon est θ_e . L'efficacité de diffraction est maximale quand θ_e vérifie la relation :

$$\sin \theta_e = \frac{\lambda}{2\Lambda} \quad (\text{IV-12})$$

où Λ est toujours l'interfrange. Ainsi pour un pas de réseau $\Lambda=1 \mu\text{m}$, $\theta_e=18^\circ 30'$.

L'amplitude de modulation d'indice Δn_{mod} se déduit de η par :

$$\eta = \frac{I_1}{I_0} = \sin^2 \left(\frac{\pi \Delta n_{\text{mod}} e}{\lambda \cos \theta} \right) \quad (\text{IV-13})$$

avec $\sin \theta_e = n \sin \theta$ où n est l'indice de réfraction du matériau et e l'épaisseur du guide.

Cette relation est valable dans l'hypothèse où l'absorption est négligeable à 632.8 nm, ce qui est le cas pour nos matériaux.

Dans le montage de la Figure IV-18, le faisceau est modulé mécaniquement, puis un jeu de deux lentilles cylindriques ajuste les dimensions du faisceau à celles du réseau. Les intensités lumineuses incidente et diffractée sont mesurées à l'aide d'un photomultiplicateur suivi d'un amplificateur à détection synchrone délivrant une tension continue proportionnelle au flux lumineux arrivant sur le détecteur.

IV-2.2 Résultats expérimentaux

IV-2.2.1 Réseaux photoinscrits avec des fluences élevées

Une première série d'expériences a été menée en utilisant des fluences élevées $F \sim 800 \text{ mJ/cm}^2$ avec $\lambda_p=244 \text{ nm}$.

Divers réseaux de pas $\Lambda=5 \mu\text{m}$ ont été inscrits avec différents nombres de tirs dans trois échantillons aluminosilicates : un guide non dopé, un guide dopé à 1 % et un guide dopé à 2% en cérium. Ces guides déposés sur silice avaient une épaisseur d'environ $0.54 \mu\text{m}$. L'inscription a été réalisée avant et après hydrogénation. Le traitement sous hydrogène consistait en une réduction de deux heures à 450°C sous mélange H_2/N_2 .

Les différents réseaux ont été repérés puis leur efficacité de diffraction η a été mesurée avec le dispositif présenté dans la section IV-2.1.3.

Le Tableau IV-6 présente les résultats obtenus pour les différents échantillons après 500 tirs.

Dopage Ce ³⁺ (%)	Hydrogénation	η
0	Non	0
1	Non	0
2	Non	0
0	Oui	0.017
1	Oui	0.090
2	Oui	0.090

Tableau IV-6 : Efficacité de diffraction des réseaux inscrits dans différents échantillons hydrogénés ou non

Les réseaux inscrits dans les échantillons non hydrogénés ont des efficacités de diffraction inférieures à notre limite de détection et ce quelque soit le dopage. Par contre pour les échantillons dopés hydrogénés, η est proche de 10 %. Un réseau a pu être inscrit même dans l'échantillon non dopé mais dans ce cas avec une efficacité de diffraction cinq fois plus faible que pour les échantillons dopés. La concentration en cérium ne semble pas influencer l'efficacité du réseau.

Ces valeurs élevées de η , compte tenu de la très faible épaisseur de nos échantillons, conduirait à $\Delta n_{\text{mod}} > 0.1$. Ces valeurs sont trop élevées pour provenir uniquement d'une variation d'indice photoinduite, et il faut chercher ailleurs la raison d'une telle efficacité de diffraction.

Il est bien connu que des corrugations périodiques de surface peuvent contribuer de façon importante à l'efficacité de diffraction; c'est pourquoi nous avons inspecté la surface de nos échantillons dans la zone correspondant aux réseaux. Pour mener à bien cette étude nous avons utilisé un microscope interférométrique à balayage de phase. La résolution latérale était de 1.73 μm et la résolution verticale de 0.1 nm. Ces expériences ont été réalisées par le Professeur M. Douay au Laboratoire de Thermodynamique et Physico-chimie des Matériaux à l'Université Paris Sud à Orsay. Un exemple d'image obtenue est montré sur la Figure IV-19.

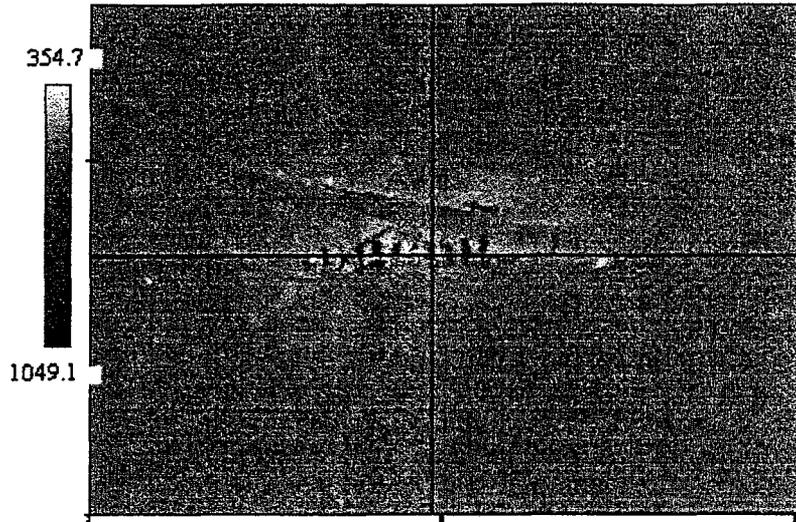


Figure IV-19 : Image obtenue par microscopie interférométrique à balayage de phase d'un réseau inscrit dans un guide dopé à 2% en cérium.

Cette image laisse apparaître une photoablation de la couche. En effet on voit clairement le réseau qui apparaît au centre de l'image. La profondeur est indiquée par la teinte de la plus claire à la plus foncée de la surface vers l'intérieure de la couche. Ainsi, le réseau est constitué de trous très profonds. Les corrugations périodiques qui apparaissent reproduisent le pas du réseau de $5\ \mu\text{m}$. Par contre les corrugations ne s'étendent pas sur une grande distance, ce qui montre que la photoablation n'a été importante qu'au centre du faisceau UV, là où est concentré le maximum d'énergie. La profondeur des corrugations observées est très importante et semble indiquer que toute la couche a été arrachée.

En conclusion, nous pouvons dire que l'irradiation des couches aluminosilicates avec des fluences de $800\ \text{mJ/cm}^2$ conduit à un processus de photoablation. Cette photoablation a lieu pour les couches dopées et non dopées. Toutefois le dopage des couches avec les ions cérium augmente l'efficacité de ce processus qui de plus nécessite une hydrogénation préalable pour être observé. A la vue de ces premiers résultats, nous avons entrepris l'inscription de réseaux avec des fluences plus faibles. Les résultats obtenus sont présentés dans le paragraphe suivant.

IV-2.2.2 Réseaux photoinscrits avec des fluences faibles

Dans cette nouvelle série d'expériences, nous avons travaillé avec deux types d'échantillons : des films non dopés et des films dopés à 2%. Cette fois, la lecture de l'efficacité de diffraction a été couplée avec l'inscription, ce qui nous a permis de suivre l'inscription des réseaux temporellement. Comme les deux manipulations ont lieu simultanément, la précision dans la lecture est beaucoup plus grande et on n'a plus besoin de repérer les réseaux. Ceci facilite grandement la mesure (surtout pour des réseaux présentant une faible efficacité de diffraction).

Pour les échantillons non hydrogénés aucun réseau n'a pu être inscrit même après 20.000 tirs. De même pour l'échantillon non dopé, toutes les tentatives d'inscription se sont révélées infructueuses même après hydrogénation. Par contre pour l'échantillon dopé et hydrogéné, des réseaux ont pu être inscrits. La Figure IV-20 montre un exemple de courbe d'inscription obtenue pour un échantillon dopé à 2% hydrogéné.

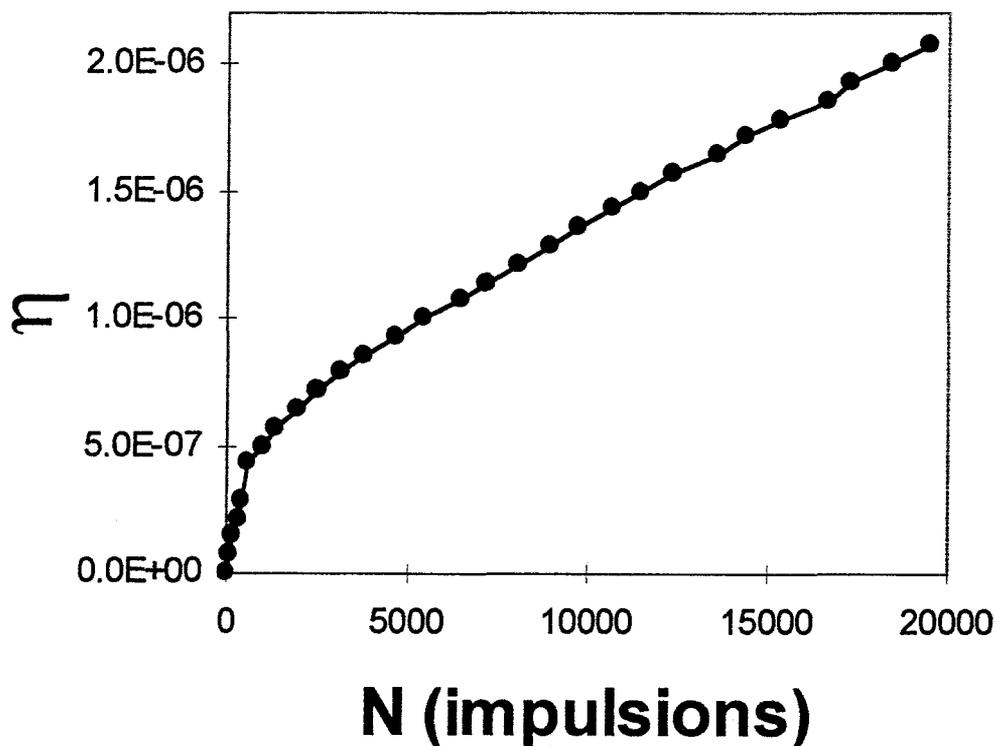


Figure IV-20 : Evolution de l'efficacité de diffraction d'un réseau photoinscrit dans un guide dopé à 2% en Ce^{3+} en fonction du nombre d'impulsions utilisées.

Si l'on fait l'hypothèse que la variation d'absorption du matériau après irradiation est faible et que les corrugations de surface ne sont pas trop importantes, la modulation de la variation d'indice peut être estimée avec la relation IV-13. La première hypothèse a été vérifiée dans le cas de guides fluorés PZG dopés avec Ce^{3+} [14]. En ce qui concerne la surface, les faibles fluences employées ne devraient pas donner lieu à des corrugations importantes. Il est de toute façon difficile d'être certain qu'il n'y a pas de corrugations puisqu'il est très difficile de repérer les réseaux et que la surface analysée par le microscope est très petite.

En prenant $n=1.526$ et $e=0.54 \mu m$ on trouve que $\Delta n_{mod}=5 \times 10^{-4}$. Cette valeur est du même ordre de grandeur que la valeur trouvée dans les fibres aluminosilicates dopées Ce^{3+} ($\Delta n=1.5 \times 10^{-3}$). De tels résultats sont prometteurs et doivent pouvoir être améliorés de façon significative en étudiant l'influence des différents paramètres de l'inscription tels que la longueur d'onde d'inscription, le mode du laser (pulsé/continu), la technique d'inscription (holographique/masque de phase), les conditions d'hydrogénation etc.). Notons de plus que notre procédé d'élaboration nous permet également de changer un certain nombre de paramètres du matériau lui-même, comme la concentration en dopant, la température de traitement, ou un éventuel codopage.

IV-2.3 Etude des mécanismes de la photoréfractivité observée par SPX

IV-2.3.1 Protocole suivi

Afin d'apporter des renseignements sur les mécanismes responsables de la photosensibilité observée dans les couches aluminosilicates dopées, nous avons entrepris une étude systématique par SPX des couches minces de 36 nm.

L'étude a porté sur 6 échantillons regroupés dans le Tableau IV-7.

Nom	Dopé 2% Ce ³⁺	H ₂	UV
AlSi	-		-
AlSiCe	X		-
AlSiH ₂	-	X	-
AlSiCeH ₂	X	X	-
AlSiUV	-	X	X
AlSiCeUV	X	X	X

Tableau IV-7 : Identification des échantillons étudiés par SPX.

Les échantillons sont divisés en deux groupes, des échantillons non dopés, et des échantillons dopés à 2% en Ce³⁺. Chaque groupe est sous-divisé en trois, avec un échantillon sans aucun traitement, un échantillon hydrogéné et un échantillon hydrogéné et irradié sous UV.

L'hydrogénation a été effectuée directement dans le spectromètre SPX. Ceci a permis d'éviter toute remise à l'air de l'échantillon et devrait donc permettre d'augmenter l'effet réducteur. L'hydrogénation a été réalisée avec un mélange H₂/N₂ à 450 °C.

Pour l'irradiation, nous avons utilisé le montage décrit au paragraphe IV-2.1.1. Mais cette fois, l'échantillon était placé dans le premier télescope. Ainsi nous avons procédé à une irradiation uniforme de l'échantillon. La taille de la zone irradiée était choisie en déplaçant l'échantillon dans le télescope. Pour permettre de repérer la zone irradiée, nous avons coloré la surface externe du guide avec de l'encre. Ainsi le faisceau UV, après avoir irradié la première face de l'échantillon et traversé ce dernier, arrachait l'encre sur une zone correspondant à la taille du spot. La zone irradiée, repérée par cette tache non colorée, était ensuite facilement localisée dans le spectromètre grâce à la caméra. Cette technique est facile à mettre en œuvre et permet d'éviter toute interaction encre/échantillon/UV puisque l'encre est déposée sur la face qui n'est pas analysée. La taille de la zone irradiée est d'environ 0.5 mm². La fluence correspondant à cette taille de spot est d'environ 150 mJ/cm². Le spot d'analyse utilisé était alors de 150 μm pour être sûr de se situer dans la zone irradiée uniformément. Un profil de concentration a été enregistré pour chacun des éléments constitutifs de chaque couche.

IV-2.3.2 Résultats expérimentaux

La première observation importante est que le cérium reste à l'état d'oxydation +3 quelque soit le traitement qu'on lui applique. En effet les spectres sont exempts de la composante u''' caractéristique de Ce^{4+} .

L'analyse des profils conduit aux valeurs consignées dans le Tableau IV-8 pour la partie constante du profil.

Echantillon	Al/Si	O/(Al+Si)	Ce/(Al+Si)
AlSi	2.67	1.7	-
AlSiH2	3.00	1.46	-
AlSiUV	2.82	1.38	-
AlSiCe	3.04	1.49	0.03
AlSiCeH2	2.80	1.47	0.03
AlSiCeUV	2.85	1.43	0.03

Tableau IV-8 : Composition des couches ayant subi différents traitements.

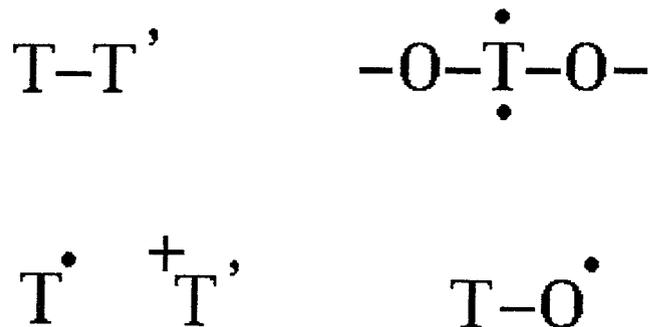
Le rapport $O/(Al+Si)$ diminue lorsque on hydrogène et après irradiation. Cette diminution nette pour la couche non dopée n'est que très sensible pour la couche dopée. Cette diminution est plus marquée pour la surface des couches. Le Tableau IV-9 présente les valeurs du rapport $O/(Al+Si)$ à la surface des différents échantillons. On observe une forte diminution de ce rapport.

Echantillon	O/(Al+Si)
AlSi	2.02
AlSiH2	1.72
AlSiUV	1.53
AlSiCe	2.06
AlSiCeH2	1.67
AlSiCeUV	1.48

Tableau IV-9 : Valeur du rapport $O/(Al+Si)$ à la surface des différentes couches.

Cette observation est en accord avec les résultats de Cordier et al. [15] Ces auteurs ont montré que le traitement de préformes aluminosilicate dopées par les ions Ce^{3+} sous H_2 puis sous UV conduit à la formation de groupements hydroxyls puis à la formation de molécules d'eau. Cette eau moléculaire serait éliminée dans la chambre d'analyse du spectromètre SPX sous vide poussé. Ainsi la concentration en oxygène diminuerait et on peut expliquer la diminution du rapport $O/(Al+Si)$. Notons que ce processus est observé pour les couches dopées aussi bien que pour les couches non dopées. Signalons enfin que ce processus a surtout lieu à la surface des couches, qui est la zone la plus accessible à l'hydrogène.

L'élimination de cette eau moléculaire doit conduire à la création de défauts dans la structure vitreuse. Les défauts bien connus pour les verres germanosilicates [16] peuvent être transposés aux verres aluminosilicates. Ainsi on peut proposer l'existence de défauts du type :



où T et T' sont soit un atome de silicium soit un atome d'aluminium et où le point symbolise un électron célibataire.

Ces défauts peuvent être considérés comme précurseurs de la photosensibilité observée; mais un processus supplémentaire lié aux ions Ce^{3+} intervient puisque la photosensibilité n'est observée que pour les couches dopées. Certains de ces défauts sont paramagnétiques et leur présence pourrait être confirmée par RPE. Notons que pour l'échantillon dopé hydrogéné et irradié, la neutralisation de l'effet de charge a été très difficile à établir de façon stationnaire. Cette difficulté est apparue extrêmement localisée sur la zone irradiée. Cette perturbation d'origine électrique peut être due à la création de défauts du type de ceux énumérés précédemment.

Conclusion

L'étude de la photosensibilité des couches aluminosilicates dopées par des ions Ce^{3+} a mis en évidence deux phénomènes. Pour les fortes fluences, la **photoablation** de la couche a été démontrée. Cette photoablation conduit à l'obtention de réseaux de corrugations efficaces mais peu intéressants. Le traitement préalable sous hydrogène des couches est apparu comme indispensable à l'observation de ce phénomène. Le dopage avec les ions Ce^{3+} augmente fortement la sensibilité de la couche à cette photoablation. Pour éviter cette photoablation indésirable, nous avons alors utilisé des fluences plus faibles.

Pour les fluences faibles, des réseaux d'indices ont pu être inscrits. Mais l'hydrogénation et le dopage de la couche avec des ions Ce^{3+} sont alors apparus comme deux conditions **sine qua non** pour l'inscription de réseaux. Dans les couches dopées hydrogénées, la valeur maximale que nous avons obtenue pour la modulation de la variation de l'indice est $\Delta n = 5 \cdot 10^{-4}$. Cette valeur élevée est comparable à celle obtenue pour les fibres aluminosilicates dopées avec des ions Ce^{3+} .

Une étude par SPX de l'hydrogénation et de l'irradiation sous UV de couches dopées et non dopées a permis de conclure que le cérium restait sous forme Ce^{3+} tout au long du processus. De plus il a été mis en évidence que le traitement réducteur et le traitement sous UV **diminuaient le rapport atomique O/(Al+Si)**. Cette diminution de la concentration en oxygène, importante surtout pour la surface de l'échantillon, est interprétée comme étant due à la création de **défauts** dans la structure du verre. Ces défauts doivent être à l'origine de la photoréfractivité observée mais un **second mécanisme impliquant les ions Ce^{3+}** doit y participer également.

Conclusion

L'utilisation conjointe de diverses techniques expérimentales a permis de caractériser les couches minces aluminosilicates dopées par les ions cérium. Les caractéristiques optiques des couches ont démontré que les couches produites par voie sol-gel étaient de bonne qualité. Les pertes sont très satisfaisantes (0.3 dB/cm) et l'indice suffisamment élevé (1.53) pour assurer un bon guidage.

La spectroscopie Raman a démontré le caractère amorphe des couches traitées à 900°C. Le traitement des couches à plus haute température induit leur cristallisation. Cette cristallisation s'accompagne d'une augmentation importante de l'indice de réfraction et des pertes optiques.

La spectroscopie SPX nous a permis de déterminer la composition chimique de nos couches. Le cérium est incorporé efficacement et sous forme de Ce^{3+} exclusivement pour les couches traitées à 900°C. Un écart important à la stoechiométrie en oxygène a démontré que l'extrême surface des couches contenait un nombre important d'oxygènes non pontants.

L'étude de la photosensibilité des couches a mis en évidence deux phénomènes. Pour les fluences importantes, on observe une photoablation des couches. Cette photoablation néfaste est renforcée par le dopage avec le cérium. Pour les faibles fluences, nous avons démontré une photoréfractivité intéressante pour les couches dopées et hydrogénées avec des variations d'indice atteignant $5 \cdot 10^{-4}$. L'étude des mécanismes de cette photoréfractivité a été entreprise par SPX. Nous avons montré que le cérium restait à l'état d'oxydation +3 tout au long du processus d'inscription des réseaux de Bragg (hydrogénation et irradiation). L'analyse des profils de concentrations en oxygène nous a permis de suggérer la formation d'eau moléculaire pendant la réduction. Cette formation d'eau induit la création de défauts dans la structure du verre. Ces défauts sont supposés être des précurseurs de la photosensibilité observée.

- [1] C. Duverger, S. Turrell, E. Moser, G. Pucker, F. Tonelli, M. Bouazaoui, M. Ferrari, C. Mazzoleni, *Guides d'ondes planaires SiO₂-GeO₂ activés par Eu³⁺*, 17^{èmes} Journées Nationales d'Optique Guidée, Saint Etienne, France (1997).
- [2] C. Duverger, Thèse de doctorat de l'Université de Lille 1, *Elaboration par voie sol-gel et caractérisation de guides d'onde planaires germanosilicates activés par les ions de terres rares Eu³⁺ et Pr³⁺* (1998).
- [3] E. Duval, A. Boukenter and B. Champagnon, *Vibration eigenmodes and size of microcrystallites in glass : observation by very-low-frequency Raman scattering*, Phys. Rev. Lett., 69 (1986) 2052.
- [4] X. Orignac, H.C. Vasconcelos et R. Almeida, *Structural study of SiO₂-TiO₂ sol-gel films by X-ray absorption and photoemission spectroscopies*, J. Non-Cryst. Solids, 217 (1997) 155.
- [5] A. Trovarelli, *Catalytic properties of ceria and ceria-containing materials*, Catal. Rev. Sci. Eng., 38 (1996) 439.
- [6] P. Burroughs, A. Hammett, A.F. Orchard et G. Thornton, *Study of mixed-valence compound dicesium hexachloroantimonate by x-ray photoelectron spectroscopy*, J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1976) 1686.
- [7] E. Wuilloud, B. Delley, W.D. Schneider et Y. Baer, *Spectroscopic evidence for localized and extended f-symmetry in cerium dioxide*, Phys. Rev. Lett., 53 (1984) 202.
- [8] W.D. Schneider, B. Delley, E. Wuilloud, J.M. Imer et Y. Baer, *Electron spectroscopic manifestations of the 4f states in light rare earth solids*, Phys. Rev. B 32 (1985) 6819.
- [9] A. Fujimori, *Correlation effects in the electronic structure and photoemission spectra of mixed-valence cerium compounds*, Phys. Rev. B 28 (1983) 4489.

- [10] A. Kotani, H. Mizuta, J. Jo et J.C. Parlebas, *Theory of photoemission spectra of mixed valent compounds with filled valence bands*, Solid State Commun., 53 (1985) 805.
- [11] M. Romeo, K. Bak, J. El Fallah, F. LE Normand et L. Hilaire, *XPS study of the reduction of cerium dioxide*, Surf. Interf. Anal., 20 (1993) 508.
- [12] J. F. Stebbins et Z. Xu, *NMR evidence for excess non-bridging oxygen in an aluminosilicate glass*, Nature 390 (1997) 60.
- [13] G. Meltz, W.W. Morey et W.H. Glenn, *Formation of Bragg gratings in optical fibers by a transverse holographic method*, Opt. Lett., 14 (1989) 823.
- [14] W.X. Xie, P. Bernage, D. Ramecourt, M. Douay, T. Taunay, P. Niay, B. Boulard, Y. Gao, C. Jacobini, H. Poignant and M. Monerie, *Ultraviolet induced permanent efficient photosensitivity in Ce^{3+} and Eu^{2+} -doped PZG glasses optical planar waveguides*, Opt. Comm., 134 (1997) 36.
- [15] P. Cordier, C. Dalle, C. Depecker, P. Bernage, M. Douay, P. Niay, J.F. Bayon and L. Dong, *UV-induced reaction of H_2 with germanosilicate and aluminosilicate glasses*, J. Non-Cryst. Solids, 244 (1998) 277.
- [16] H. Hosono, Y. Abe, D.L. Kinser, R.A. Weeks, K. Muta and H. Kawazoe, *Nature and origin of the 5 eV band in $SiO_2: GeO_2$ glasses*, Phys. Rev. B, 46 (1992) 11445.

Conclusion

Dans ce travail, nous avons utilisé des procédés sol-gel pour synthétiser des matériaux amorphes possédant des applications potentielles en optique.

Dans la première partie du travail, nous avons synthétisé et étudié des gels de silice dopés avec des ions manganèse. La première étape a été de mettre au point le procédé d'élaboration de gels monolithiques de bonne qualité optique. Nous avons notamment mis en évidence l'aspect critique du séchage et de la densification des gels. En utilisant l'ion Mn^{2+} comme sonde luminescente et paramagnétique, nous avons pu décrire l'environnement de l'ion Mn^{2+} dans les gels de silice ainsi que son évolution avec la température de traitement des gels. Les ions Mn^{2+} sont localisés dans deux sites de symétrie octaédrique et tétraédrique respectivement. Les spectroscopies de luminescence et RPE ont montré qu'au cours de la densification des gels, le site octaédrique se transformait en site tétraédrique moins symétrique. Le calcul à partir des spectres RPE de la constante d'interaction dipolaire à champ nul D a permis de mettre en évidence un changement de structure important entre 650 et 800 °C. Enfin, le déplacement des bandes d'émission a été interprété comme résultant de la distorsion créée par la densification des gels.

Nous avons ensuite étudié l'influence du dopage avec les ions Mn^{2+} sur la densification des gels de silice. Contrairement à ce qui est couramment admis, nous avons démontré que l'introduction de manganèse dans les gels de silice, et ce même à des concentrations aussi faibles que 200 ppm, ralentissait l'ensemble du processus de densification. Cet effet a été mis en évidence macroscopiquement par des mesures de densités qui ont montré que le dopage ralentissait la densification. Nous avons également utilisé la spectroscopie Raman pour étudier l'ensemble des phénomènes accompagnant la densification.

Il est apparu que tous les processus responsables de la densification étaient ralentis par le dopage avec les ions manganèse. En premier lieu, la polycondensation est ralentie puisque des groupements silanols résiduels ont été observés pour les gels dopés alors qu'il n'y en a plus pour les gels non dopés. De plus les changements dans l'allure des bandes Raman à 430 cm^{-1} et 800 cm^{-1} , associées à des vibrations du réseau silicate,

sont repoussés vers les plus hautes températures pour les gels dopés. Une analyse NN-CF-ICRN nous a permis de conclure que le dopage avec les ions manganèse maintenait plus longtemps (à plus haute température) une distribution homogène d'angles Si-O-Si incluant les petits angles pourtant peu favorables énergétiquement. L'analyse des bandes D_1 et D_2 , associées à des vibrations d'anneaux de silice constitués de quatre et trois tétraèdres respectivement, a révélé que la densification s'accompagnait de la destruction massive de ces anneaux. La comparaison des vitesses de destruction de ces anneaux pour les gels dopés et non dopés a montré que le dopage avec les ions manganèse repoussait cette destruction vers les plus hautes températures. Enfin, l'analyse des spectres Raman basses fréquences (pic de Boson) a complété l'analyse microscopique de la densification. En utilisant le modèle de la structure vitreuse non continue de Duval et al., nous avons montré que la densification dans les gels de silice correspondait à la création d'entités cohésives de grande taille. Au cours de la densification, la taille de ces domaines cohésifs diminue pour approcher la valeur obtenue pour la silice obtenue par fusion avec une distribution en taille assez large. Quand on dope les gels avec le manganèse, on obtient pour une même température de traitement (940°C) des domaines beaucoup plus grand pour les gels dopés que pour les gels non dopés. La distribution de tailles dans le cas des gels dopés s'est également avérée être plus étroite. Ainsi même si la densification est terminée à 940°C pour les gels non dopés, il faut attendre 1000°C pour que les gels dopés présentent la même microstructure. La conversion du gel en verre, est donc retardé vers les plus hautes températures par l'adjonction du dopant dans le gel. Ce résultat important montre que pour produire des verres dopés par voie sol-gel, il faut considérer l'effet éventuel du dopant sur la densification du gel.

A la vue des propriétés photoréfractives remarquables des fibres aluminosilicates dopés par les ions cérium, nous avons décidé d'étudier, dans la deuxième partie de ce travail, la photosensibilité de guides d'ondes plans analogues. La configuration plan est en effet très intéressante en vue d'application en optique intégrée puisqu'elle permet la miniaturisation des dispositifs. Le procédé sol-gel ayant déjà prouvé son efficacité pour produire des guides d'ondes plans homogènes et de bonne qualité optique, nous l'avons utilisé pour élaborer des guides aluminosilicates dopés avec des ions Ce^{3+} .

Une fois les guides préparés, nous les avons caractérisés en utilisant diverses techniques. Leurs propriétés optiques ont été déterminées en utilisant les techniques de couplage par prisme. Nous avons ainsi pu élaborer des guides aussi épais que $2\ \mu\text{m}$ sans

craquelure et d'indice $n=1.53$. Les pertes mesurées à 632.8 nm ont une valeur moyenne de 0.3 dB/cm avec une valeur record à 0.2 dB/cm. Les mesures des indices de réfraction et de l'épaisseur ont montré que le dopage des couches avec le cérium ralentissait leur densification. De plus une analyse de l'effet de la température sur les propriétés des guides a montré qu'autour de 960°C, se produisait un changement important dans la structure du guide.

L'analyse de la structure des guides par spectroscopie Raman guidée a permis d'identifier ce changement. En effet les spectres Raman montrent que pour une température supérieure à 960 °C, il y a cristallisation de la couche. L'analyse Raman a de plus confirmé que le dopage avec les ions cérium ralentissait la densification des couches.

Afin de vérifier la composition chimique et l'homogénéité de nos couches, nous avons utilisé la Spectroscopie de Photoélectrons induits par rayons X (SPX). Nous avons démontré l'incorporation efficace du cérium dans les couches sous forme exclusive de Ce^{3+} . Il a de plus été mis en évidence une contamination carbonée de surface sur tous les guides. Le dopage avec les ions Ce^{3+} favorise l'élimination de cette couche de contamination. L'enregistrement de profils de concentrations a permis de conclure que les couches étaient homogènes sur une large épaisseur. Le rapport Al/Si est supérieur au rapport théorique prévu et le cérium semble faciliter l'incorporation de l'aluminium. Les concentrations en oxygène déterminées par SPX ont montré la présence de nombreux groupements hydroxyls à la surface des guides.

Une fois nos couches minces caractérisées, nous avons entrepris l'étude de leur photosensibilité. L'effet de l'hydrogénation a été étudié pour les différentes couches. L'expérience a consisté en la photo-inscription de réseaux de Bragg par insolation Laser dans le domaine ultraviolet.

Pour des fluences élevées, nous avons mis en évidence une photablation de la couche. La destruction de celle-ci induit la création de réseaux de corrugations de forte efficacité de diffraction mais peu intéressants.

Pour les fluences plus faibles, des réseaux d'indice ont pu être inscrits pour les couches dopés et hydrogénés. La variation de la modulation de l'indice de réfraction atteint dans le meilleur des cas 5.10^{-4} . Cette valeur est tout à fait intéressante et comparable aux résultats obtenus pour des matériaux analogues sous forme de fibres.

Afin d'essayer de comprendre les mécanismes de cette photoréfractivité, nous avons réalisé une étude par SPX en fonction des différents paramètres de l'inscription.

Il a été démontré que le cérium, contrairement à ce qui était supposé jusque là, restait à l'état d'oxydation +3 tout au long du processus (hydrogénation et irradiation).

Le rapport $O/(Al+Si)$ diminue au cours de l'irradiation. Nous avons alors émis l'hypothèse que cet oxygène disparaissait sous forme d'eau moléculaire. L'élimination de cette eau résultant en la création de défauts dans le réseau vitreux. Ces défauts sont supposés à l'origine de la photoréfractivité observée.

En conclusion, nous pouvons dire que l'étude des gels massifs dopés avec les ions Mn^{2+} a mis en évidence, pour la première fois de façon détaillée, l'effet retardant du dopage sur la densification des gels de silice.

L'étude des guides d'ondes aluminosilicates dopés avec les ions Ce^{3+} a mis en évidence pour la première fois une photosensibilité dans ces couches. Nous proposons également un début d'explication des phénomènes responsables de cette photoréfractivité.

Annexe A

La spectroscopie de

Résonance Paramagnétique

Electronique

A-2 Le facteur g

Le spin S interagit avec le moment orbital \vec{L} . Le couplage entre ces deux moments, le couplage Russell-Saunders, génère un moment résultant $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$, auquel est associé un moment magnétique $\vec{\mu}_J = g_J \beta \vec{J}$. g_J est le facteur de Landé et est donné par :

$$g_J = \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} + 1 \quad \text{Eq. II-1}$$

Jusque là l'électron est toujours supposé ne pas interagir avec ses proches voisins. En fait, le champ cristallin créé par les ions environnants bloque plus ou moins efficacement le couplage L,S. On peut alors distinguer trois cas

- 1) Champ cristallin fort : \vec{L} doit s'aligner avec le champ cristallin, et seul \vec{S} peut s'orienter par rapport au champ magnétique externe. \vec{J} n'a alors pas de sens et $g = g_e = 2.0023$. C'est le cas pour les radicaux organiques.
- 2) Champ cristallin faible : le couplage est efficace et g_J est donné par la relation II-1. C'est la situation observée pour ions de terres rares.
- 3) Champ cristallin intermédiaire : \vec{L} est partiellement bloqué par le champ cristallin, c'est le cas le plus souvent pour les métaux de transitions. Le modèle de couplage vectoriel n'est plus valable. L'énergie de couplage est du type $\lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$, où λ , la constante de couplage spin-orbite, est caractéristique d'un élément dans un état de valence particulier. Le facteur g_J n'a pas de sens et on le remplace par un facteur spectroscopique g .

L'énergie de l'électron peut être décrite par l'Hamiltonien suivant :

$$H_1 = \lambda \vec{L} \cdot \vec{S} + \beta \vec{H} \cdot \vec{L} + g_e \beta \vec{H} \cdot \vec{S}$$

Le premier terme rend compte du couplage spin-orbite, le second de l'énergie Zeeman orbitale et le troisième de l'énergie Zeeman électronique.

On peut écrire plus simplement cet Hamiltonien sous la forme :

$$H_1 = \beta \vec{H} \vec{g} \vec{S}$$

\bar{g} est alors un tenseur. Il peut être décrit par un ellipsoïde et il reflète la nature de l'environnement autour de l'espèce paramagnétique.

Les valeurs principales du facteur g sont calculées à partir du spectre RPE en comparaison avec une référence qui est le plus souvent la DPPH ($g=2.0036$).

A-3 La structure hyperfine

La plupart du temps, l'électron célibataire appartient à un atome ou à un ion. Si le spin nucléaire \vec{I} de cet atome ou de cet ion n'est pas nul, l'interaction du spin électronique avec ce spin nucléaire donne lieu à une structure hyperfine. Il convient alors de rajouter deux termes dans l'Hamiltonien H_1 précédent

$$H_2 = \vec{S} \cdot \bar{A} \cdot \vec{I} - g_N \beta_N \vec{H} \cdot \vec{I}$$

le premier terme est le terme de couplage hyperfin et le second le terme Zeeman nucléaire.

\bar{A} est le tenseur d'interaction hyperfine, g_N et β_N sont le facteur g nucléaire et le magnéton nucléaire respectivement.

Le nombre quantique de spin nucléaire m peut alors prendre $2I+1$ valeurs donnant lieu à l'éclatement de chaque raie du spectre RPE en $2I+1$ raies hyperfines. Les règles de sélection des transitions RPE sont $\Delta M_S = \pm 1$ et $\Delta m_I = 0$. Ainsi l'allure du spectre (nombre de raies et espacement) et la valeur des constantes de couplage hyperfin sont caractéristiques de l'environnement de l'électron.

A-4 La structure fine

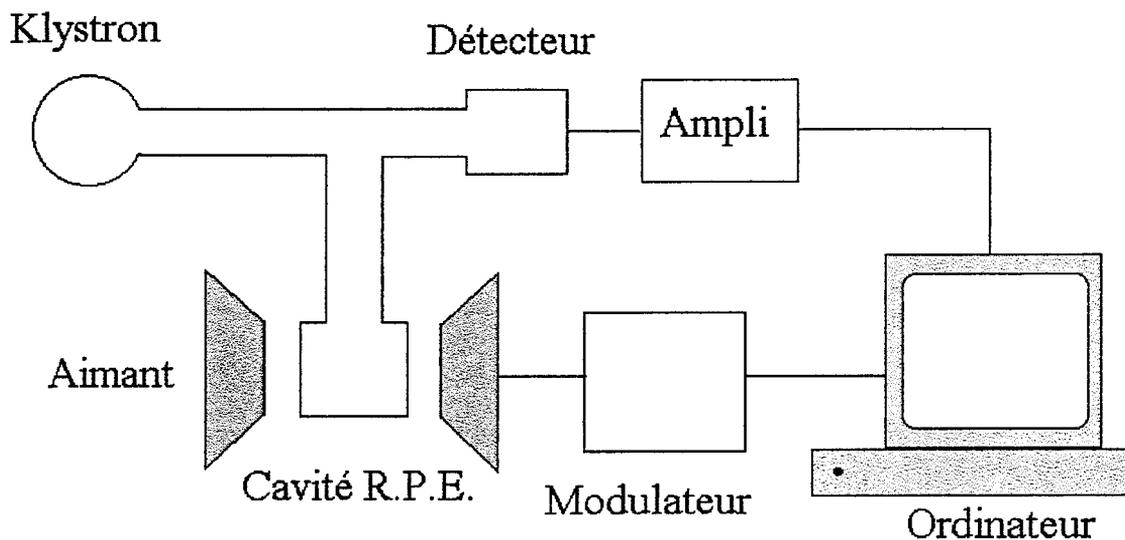
Si la molécule ou l'ion contient plus d'un électron célibataire le spin total devient supérieur à $\frac{1}{2}$. Dans ce cas, il faut rajouter un terme H_3 dans l'Hamiltonien.

$$H_3 = \vec{S} \cdot \bar{D} \cdot \vec{S}$$

où \bar{D} est un tenseur du second ordre.

Ce terme rend compte de l'interaction des différents électrons entre eux.

Pour les ions de métaux de transitions, ce terme provient du couplage indirect des spins électroniques via le couplage spin-orbite. On peut alors l'écrire :



$$H_3 = D \left[S_z^2 - \frac{S(S+1)}{3} \right] + E(S_x^2 - S_y^2) + (D_{xx} + D_{yy} + D_{zz}) \frac{S(S+1)}{3}$$

$$\text{avec } D = D_{zz} - \frac{(D_{xx} + D_{yy})}{2}$$

$$\text{et } E = \frac{(D_{xx} - D_{yy})}{2}$$

D et E sont les constantes de couplage fin ou constantes d'interactions dipolaires à champ nul. En effet même en l'absence de champ extérieur, l'éclatement du à ces constantes existe.

D est la constante d'interaction dipolaire selon z et E mesure l'écart à la symétrie axiale. En effet si la symétrie est axiale $D_{xx}=D_{yy}$ et $E=0$.

Ce terme complique le spectre, chaque raie est éclatée en $2S+1$ raies. L'écart entre les raies est relié à D et E et permettent leur calcul.

A-5 Le spectromètre utilisé

Nous avons utilisé un spectromètre ESP-300 de la société Bruker. Le spectromètre peut être représenté par la Figure A-2.

Figure A-2 : Schéma du spectromètre RPE.

Le spectromètre est composé

- d'un électro-aimant puissant capable de générer un champ magnétique homogène entre 0 et 10 000 G.
- une source micro-onde, ici un klystron, qui fournit un rayonnement de longueur d'onde 3 cm soit ~ 9.5 GHz (bande X). L'énergie fournie est de l'ordre de la dizaine de mW (maximum 200 mW).
- Une cavité rectangulaire (TEM 002) qui va contenir l'échantillon paramagnétique, cette cavité peut être ajustée en température de 4.2 K jusqu'à l'ambiante.
- Une diode qui sert de détecteur et qui mesure l'énergie absorbée par l'échantillon
- Un système de modulation du champ magnétique et d'amplification du signal.
- Un ordinateur pour l'acquisition et le traitement des spectres.

L'expérience RPE consiste à faire balayer le champ magnétique à fréquence micro-onde constante. Quand la condition de résonance est satisfaite (Eq. A-1), l'échantillon absorbe et on peut repérer le champ H correspondant. Pour augmenter la sensibilité, le champ est modulé à une fréquence de 100 Hz, et l'amplitude de la modulation est telle que les raies ne soient pas déformées. Le signal enregistré est alors la courbe dérivée de l'absorption.

Annexe B

La spectroscopie de diffusion Raman

L'effet Raman fût prévu par Smekal en 1923 et observé expérimentalement par Raman en 1928. Peu après cette découverte, les chimistes ont beaucoup employé cette technique afin d'élucider la structure moléculaire de nombreux composés. Après l'apparition des spectromètres infrarouge, cette technique a été quelque peu délaissée jusqu'au grand renouveau de la spectrométrie Raman dans les années 1960 avec l'apparition des premiers lasers.

B-1 Rappels théoriques et principe de la spectroscopie Raman

B-1.1 Vibrations moléculaires

Une molécule (non linéaire) comportant $3N$ atomes possède $3N-6$ vibrations fondamentales. A chacun de ces mouvements de vibration correspond une énergie E_i repérée par le nombre quantique de vibration v .

Pour un système en équilibre thermique, la population de molécules dans l'état vibrationnel i par rapport a celle dans l'état fondamentale ($v=0$) est donnée par la relation de distribution de Boltzmann :

$$\frac{N_i}{N_0} = \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right)$$

où k est la constante de Boltzmann, T la température absolue et $\Delta E = E_i - E_0$.

Ainsi la population d'un état vibrationnellement excité décroît exponentiellement avec l'énergie du niveau considéré.

B-1.2 Observation expérimentale

Lorsqu' on illumine un échantillon avec une lumière monochromatique de fréquence ν_0 , divers phénomènes peuvent avoir lieu. Une grande partie de la lumière est réfléchi, transmise et/ou absorbée par le matériau, et enfin une partie moindre est diffusée dans toutes les directions de l'espace. Parmi les photons diffusés, la plupart sont

diffusés élastiquement, c'est à dire qu'ils ont la même fréquence que le rayonnement incident ν_0 . Ce phénomène constitue la diffusion Rayleigh. Pour une partie bien plus infime des photons diffusés, on observe un changement de fréquence (ν_d), cette diffusion inélastique constitue l'effet Raman (Fig. B-1). On peut avoir deux cas :

soit $\nu_d = \nu_0 - \nu_i$, on parle alors de diffusion Raman Stokes

soit $\nu_d = \nu_0 + \nu_i$, on parle alors de diffusion Raman anti-Stokes.

Dans les deux cas, l'écart de fréquence ν_i , est caractéristique de l'échantillon et ne dépend pas de la longueur d'onde incidente. On montre que ces écarts correspondent à des fréquences de vibration des molécules.

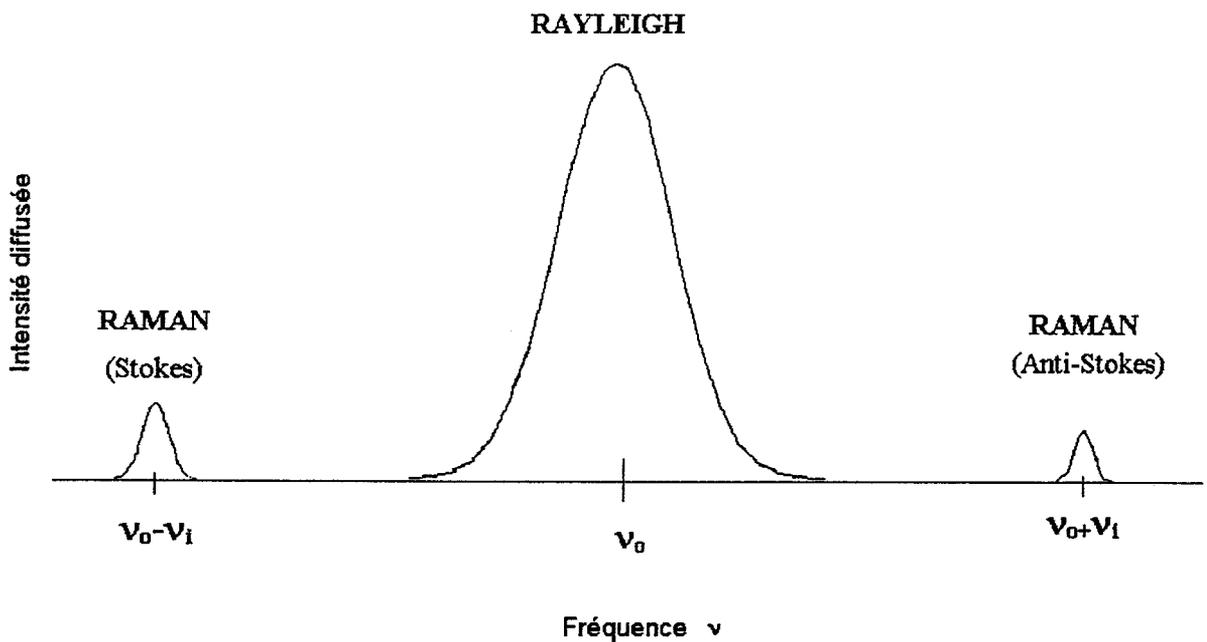


Figure B-1 Diffusion Rayleigh et Raman.

B-1.3 Interprétation

Lorsque les photons incidents illuminent l'échantillon, ils peuvent communiquer leur énergie $h\nu_0$ aux molécules se trouvant dans l'état fondamental d'énergie E_0 . Ces molécules sont alors portées à un niveau virtuel d'énergie $E'=E_0+h\nu_0$. La molécule transite ensuite rapidement de cet état virtuel E' vers un état stable en émettant des photons.

Si le niveau final est le même que le niveau initial, on a une diffusion élastique (diffusion Rayleigh). Par contre si l'état final est différent de l'état initial on observe l'effet Raman.

L'effet Raman Stokes s'interprète comme une transition du niveau le moins élevé vers un niveau vibrationnel excité. L'effet Raman anti-Stokes, quand à lui, fait intervenir des transitions d'états d'énergie élevée (donc peu peuplés) vers des états de plus basse énergie. La diffusion anti-Stokes est donc moins probable et l'intensité correspondante est plus faible. En pratique on utilise donc la diffusion Stokes. Néanmoins il peut être utile d'enregistrer le spectre global.

En ce qui concerne la spectrométrie d'absorption infrarouge, la règle de sélection implique une variation du moment dipolaire de la molécule. Par contre, un mode de vibration donné doit, pour pouvoir être observé en Raman, induire une variation de la polarisabilité de la molécule. Cette polarisabilité α reflète la capacité du nuage électronique de la molécule à se déformer sous l'action d'un champ électrique. Cette grandeur dépend de l'orientation de la molécule et peut être représentée par un tenseur. Les règles de sélection du Raman et de l'infrarouge ne s'excluent pas forcément mutuellement. On peut donc avoir des modes actifs à la fois en infrarouge et en Raman. Ainsi le Raman et l'infrarouge apparaissent comme deux techniques complémentaires pour la caractérisation structurale des molécules.

B-2 Le spectromètre Raman

La source d'excitation utilisée est un laser à gaz ionisé (Argon ou Krypton) de la Société Spectra Physics. La longueur d'onde de travail est choisie en fonction de l'absorption du matériau et la puissance utilisée est aussi faible que possible pour éviter de surchauffer localement l'échantillon.

Le faisceau laser est focalisé sur l'échantillon à l'aide d'une première lentille. La lumière diffusée à 90° est ensuite collectée par une deuxième lentille et focalisée sur la fente d'entrée du spectromètre. Pour analyser la lumière collectée, nous avons utilisé le spectromètre T800 de la Société Dilor. Il s'agit d'un spectromètre à triple monochromateur (Fig. B-2) constitué de trois réseaux montés en série selon le montage de Sergent-Rozey. Les trois réseaux sont montés sur un axe commun pour garantir la synchronisation de leur rotation. Ils possèdent 1800 traits/mm et assurent un taux de rejet de la lumière parasite très élevé (10^{-14} par rapport à l'excitatrice à 50cm^{-1} de celle-ci). Ceci permet de descendre très bas en fréquence, à quelques cm^{-1} de la raie excitatrice.

La détection du signal est assurée par un photomultiplicateur de la société Thorn EMI. Il est optimisé pour travailler dans le visible. Le refroidissement du photomultiplicateur est assuré par effet peltier. Le signal détecté est amplifié par un amplificateur continu puis transmis à un PC.

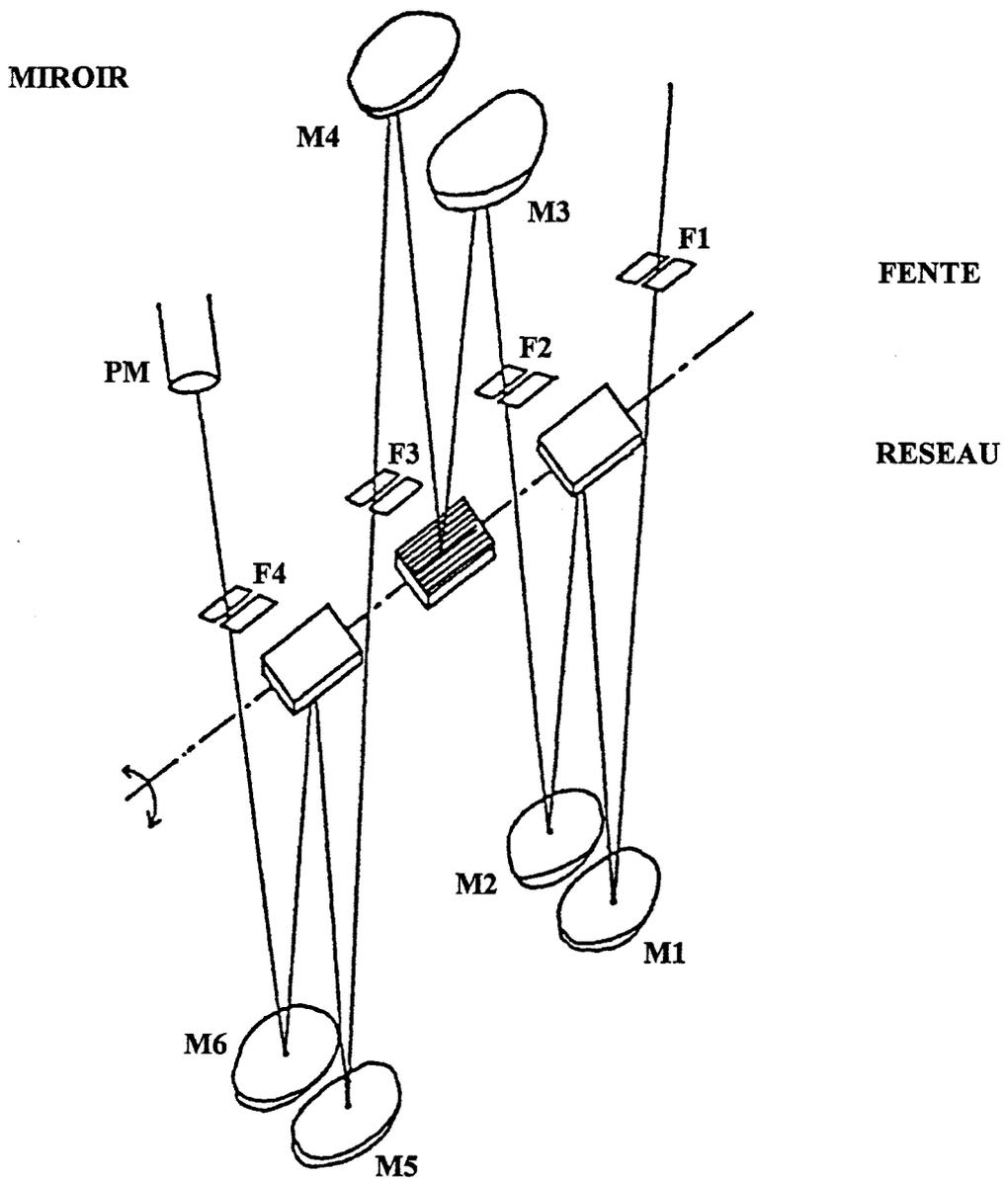


Figure B-2 : Schéma du spectromètre T800.

Annexe C

La spectroscopie de
Photoélectrons induits par
rayons X

L'analyse SPX est un outil puissant de caractérisation des surfaces de solides. Cette technique permet de déterminer la nature des éléments chimiques (sauf l'hydrogène) présents à la surface analysée ainsi que les proportions de ces différents éléments. Elle permet de plus de caractériser l'environnement chimique des différents éléments et leur degré d'oxydation [1].

C-1 La spectroscopie SPX

C-1 Principe

L'analyse SPX (encore appelée ESCA pour Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) est une technique d'analyse de surface très employée pour la caractérisation des matériaux. Elle est basée sur le principe de l'émission photoélectronique. Si on expose un solide à un rayonnement électromagnétique, on peut, si l'énergie du rayonnement est assez importante, émettre des électrons dont on peut mesurer les énergies cinétiques. La gamme d'énergie requise correspond à des domaines de l'ordre de 20 eV (domaine UV et RX).

Si la fréquence du rayonnement utilisé est ν , on peut schématiser le processus par l'équation



Le bilan énergétique du processus s'écrit alors :

$$h\nu = E_1 + E_c \quad \text{Eq. C-2}$$

où E_1 est l'énergie de liaison de l'électron d'un atome de la cible et E_c l'énergie cinétique de l'électron photo émis.

¹ J. Grimblot, *L'analyse de surface des solides par spectroscopies électroniques et ioniques*, Masson Paris (1995).

Ainsi en mesurant l'énergie cinétique de l'électron, on accède à son énergie de liaison. Le photon X peut arracher différents électrons qui seront émis avec des vitesses différentes, ainsi on a une émission polyénergétique. Notamment, les électrons provenant d'éléments et d'orbitales différents n'ont pas la même énergie de liaison; on peut donc par le spectre photo électronique, déterminer la nature des éléments constitutifs du matériau.

C-2 Influence de la structure et de l'environnement chimique

L'énergie de liaison d'un électron ne dépend pas seulement du numéro atomique et de l'orbitale impliquée, mais aussi de la structure électronique et de l'environnement de l'atome étudié. On désigne cet effet par le terme «déplacement chimique», il s'agit d'un déplacement énergétique par rapport à la valeur dans l'élément pur. Ainsi l'analyse du spectre photoélectronique permet d'accéder à des informations structurales sur le matériau.

C-3 Libre parcours moyen

Les photons X pénètrent profondément dans le matériau. Mais les photo électrons émis peuvent subir des chocs inélastiques et céder tout ou partie de leur énergie cinétique. Celle-ci n'est alors plus représentative du processus. On définit le libre parcours moyen inélastique λ comme la distance moyenne la plus probable sur laquelle un électron peut se déplacer dans le solide sans perte d'énergie. Pour une émission normale à la surface, 95 % du signal caractéristique provient d'atomes situés à une profondeur inférieure ou égale à 3λ . Il faut aussi noter que λ varie avec l'énergie cinétique et donc avec la nature de l'atome considéré. Ainsi le volume d'échantillon étudié ne sera pas le même selon l'atome considéré.

C-4 Analyse chimique

L'analyse SPX permet non seulement de déterminer la nature chimique des éléments constitutifs du matériau, mais aussi les concentrations relatives de ces

différents éléments. L'intensité du signal SPX pour l'élément i et le niveau électronique n , peut s'écrire :

$$I_{i,n} = I_0 \cdot \sigma_{i,n} \cdot \lambda_{i,n} \cdot N_i \cdot G \quad \text{Eq. C-3}$$

où I_0 est le flux incident de photons X , $\sigma_{i,n}$ est la section efficace d'émission pour l'élément i et le niveau n , $\lambda_{i,n}$ est le libre parcours moyen inélastique du photoélectron, N_i est la concentration volumique de l'élément i et G est une fonction d'appareil prenant en compte la surface analysée, l'angle solide de détection, la transmission de l'analyseur et l'efficacité du détecteur. Les tables de Scofield donnent les sections efficaces d'émission σ_i qui, corrigées du facteur λ_i , permettent de déterminer les rapports de concentrations de deux éléments i et j par

$$N_i/N_j = (I_{i,n}/S_{i,n}) / (I_{j,n}/S_{j,n'}) \quad \text{Eq. C-4}$$

La concentration atomique d'un élément donné i est déduite de :

$$N_i = \frac{I_{i,n} \cdot S_{i,n}}{\sum_i \frac{I_{i,n}}{S_{i,n}}} \quad \text{Eq. C-5}$$

C-5 Effet de charge

Pour les matériaux isolants comme c'est le cas pour nos verres et nos gels, la surface de l'échantillon se charge à cause de l'émission des électrons et la création correspondante de trous positifs. Les électrons émis doivent alors traverser ce potentiel attractif et perdent ainsi une partie de leur énergie. Cet effet doit être compensé ou estimé.

C-2 Le spectromètre utilisé

Le spectromètre utilisé est le modèle 220XL Escalab de la Société VG Scientific.

Le spectromètre est schématisé sur la Figure C-1.

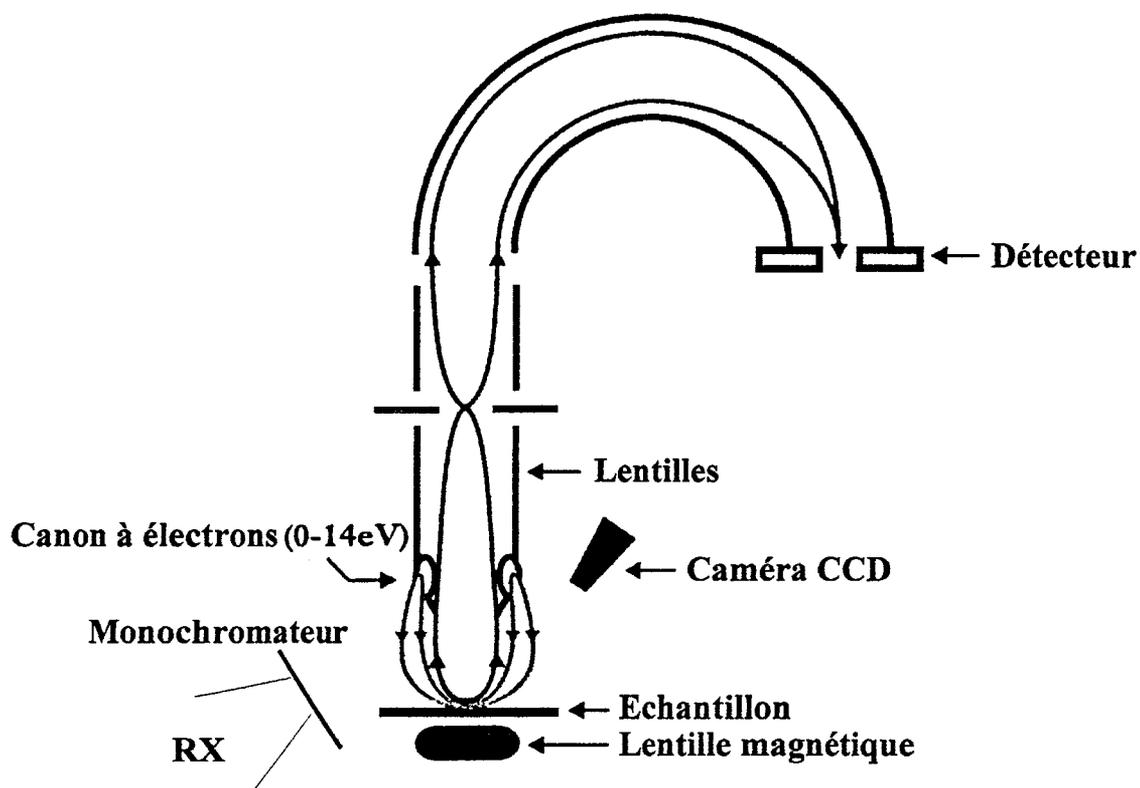


Figure C-1 Schéma du spectromètre XL 220.

La source de rayons X utilisée est la radiation $K\alpha$ de l'aluminium (1486.6 eV soit 0.83 nm). Cette radiation est monochromatisée.

La chambre d'analyse est soumise à un vide poussé (10^{-9} - 10^{-10} mbar).

L'analyseur fonctionne en mode énergie constante avec une bande passante de 50 V.

Une lentille magnétique permet de focaliser le faisceau d'électrons émis et ainsi d'augmenter artificiellement l'angle de collection.

Liste des figures

Introduction

Figure 0-1 : Spectre d'atténuation et de dispersion d'une fibre de silice monomode.....6

Chapitre I

Figure I-1 : Diagramme simplifié des procédés sol-gel d'après Pierre [1].....15

Figure I-2 : Evolution du nombre de publications relatives à l'utilisation des procédés sol-gel en fonction de l'année de publication.....17

Figure I-3. Evolution de la viscosité et de l'élasticité d'un gel de silice en fonction du temps de réaction.....20

Figure I-4 : Amas croissant sur un réseau de Bethe pour $z=3$22

Figure I-5 : Evolution des fractions massiques W_x ($x=1-10$) et de la fraction massique du gel W_g pour $z=4$ en fonction du degré d'avancement de la réaction p23

Figure I-6 : Percolations des sites (a) et des liaisons (b) sur un réseau carré.....24

Figure I-7 : Variations de propriétés caractéristiques de la percolation des liaisons sur un réseau cubique en fonction de la fraction p de liaisons formées. Avec σ conductivité normalisée, P probabilité de percolation, M_{moy} masse moyenne et R_{moy} taille moyenne.....26

Figure I-8 : Cousins formés entre deux particules et définitions des rayons de courbure. Le rayon du cou r_c est négatif alors que celui de la particule r_p est positif.....28

Figure I-9 : Contraction résultant de a) la condensation de deux silanols voisins, b) la flexion de deux chaînes pour former une nouvelle liaison siloxane.....29

Figure I-10 : Solubilité et vitesse de dissolution de la silice amorphe en fonction du pH. D'après Iler [12].....30

Figure I-11 : Distributions de taille des pores pour des gels de silice vieillies à différentes températures.....31

Figure I-12 : Formation d'un ménisque concave en deux étapes.....33

Chapitre II

Figure II-1 : Protocole utilisé pour la préparation de gels de silice dopés.....	42
Figure II-2 : Spectres d'émission d'un gel dopé à 1000 ppm en Mn^{2+} traité à 800, 940 et 1000 °C.....	46
Figure II-3 : Niveau fondamental et premiers niveaux excités de l'ion Mn^{2+}	47
Figure II-4 : Décomposition des spectres de luminescence pour un gel dopé à 1000 ppm en Mn^{2+} traité à 800,940 et 1000 °C.....	48
Figure II-5 Diagramme des niveaux d'énergie de l'ion Mn^{2+} en environnement octaédrique en fonction de la force du champ cristallin d'après [6].....	50
Figure II-6 : Exemple de spectre RPE obtenu à température ambiante.....	52
Figure II-7 : Evolution du signal RPE simulé en fonction du pourcentage de signal a introduit.....	53
Figure II-8 : Spectre RPE typiquement obtenu à 77 K pour un gel dopé. Les transitions permises sont notées A_i et les transitions interdites F_i	54
Figure II-9 : Schéma du pycnomètre à hélium.....	59
Figure II-10 : Evolution de la densité de gels de silice dopés à 200, 500 et 1000 ppm en Mn^{2+} , en fonction de la température de traitement.....	60
Figure II-11 : Evolution de la densité de gels de silice en fonction de la température de traitement d'après Araujo et al. [22].....	62
Figure II-12 : Spectre Raman d'un gel non dopé traité à 940 °C.....	63
Figure II-13 : Evolution du spectre Raman d'un gel non dopé en fonction de sa température de traitement.....	65
Figure II-14 : Evolution du spectre Raman d'un gel dopé à 500 ppm en fonction de sa température de traitement.....	66
Figure II-15 : Spectres Raman dans la région de la bande à 430 cm^{-1} pour un gel de silice non dopé traité à a) 650°C , b) 800°C et c) 940°C	68
Figure II-16 : Spectres Raman dans la région de la bande à 800 cm^{-1} pour des échantillons non dopés et dopés à 500 ppm traités à 900 et 940°C	69
Figure II-17 : Anneau de silice à 4 tétraèdres vu de dessus et de côté.....	70
Figure II-18 : Anneau de silice à trois tétraèdres vu de dessus et de côté.....	71

Figure II-19 : Evolution du rapport I_{D1}/I_{430} pour a) un gel non dopé, b) un gel dopé à 200 ppm et c) un gel dopé à 500 ppm en fonction de la température de traitement.....	71
Figure II-20 : Variation du rapport I_{D2}/I_{430} pour a) un gel non dopé, b) un gel dopé à 200 ppm et c) un gel dopé à 500 ppm en fonction de la température de traitement.....	72
Figure II-21 : Spectres de diffusion Raman basses fréquences pour des gels de silice dopés ou non, traités à 940°C et pour un échantillon de suprasil.....	77
Figure II-22 : Les modes de vibration d'une particule sphérique.....	78
Figure II-23 : Variation de l'intensité Raman réduite en fonction de la fréquence en coordonnées ln-ln pour un gel dopé à 500 ppm et un gel non dopé traités à 940 °C et pour le suprasil.....	82
Figure II-24 : Distribution en fréquence des domaines cohésifs pour deux gels traités à 940 °C et le suprasil (pointillés) et ajustement par une distribution log-normale (trait plein).....	83
Figure II-25 : Distribution en fréquence des domaines cohésifs pour des gels traités à 1000°C (pointillés) et ajustement par une distribution log-normale (trait plein).....	85

Chapitre III

Figure III-1: Différents types de guides plans.....	96
Figure III.2: Guide plan asymétrique.....	97
Figure III-3 : Propagation d'une onde lumineuse dans un guide d'onde plan.....	98
Figure III-4 Dispositif de couplage par la tranche.....	100
Figure III-5 : Couplage par biseau.....	101
Figure III-6 : Dispositif de couplage par réseau.....	101
Figure III-7 : Dispositif de couplage par prisme.....	102
Figure III-8 : Dispositif de dépôt par trempage-retrait.....	106
Figure III-9 : Processus chimiques et physiques mis en jeu lors du dépôt par trempage-retrait. D'après Brinker [11].....	107
Figure III-10 : Dispositif de dépôt par centrifugation.....	109
Figure III-11 : Dispositif de dépôt par ménisque.....	110

Figure III-12 Schéma de préparation du sol aluminosilicate utilisé pour le dépôt.....114

Chapitre IV

Figure IV-1 Dispositif de la spectroscopie des lignes noires..... 123

Figure IV-2 Evolution de l'indice de réfraction et de l'épaisseur d'un guide aluminosilicate dopé à 1% en cérium en fonction de sa température de recuit..... 125

Figure IV-3 Les différents types de pertes pour un guide d'onde plan..... 127

Figure IV-4 Les différents types de défauts rencontrés dans un guide d'onde plan.....128

Figure IV-5 : Montage expérimental de mesure des pertes..... 130

Figure IV-6 : Image de la propagation lumineuse dans un guide et atténuation correspondante en fonction de la distance dans le guide..... 131

Figure IV-7 : Dispositif expérimental pour la spectroscopie Raman en configuration guidée..... 133

Figure IV-8 : Spectres Raman guidé d'un guide aluminosilicate non dopé traité à 900°C en polarisation V-V et V-H..... 134

Figure IV-9 : Spectres Raman de guides aluminosilicates non dopé (ND) et dopé à 1 % en Ce^{3+} (1% Ce) traités à 900 °C..... 135

Figure IV-10 : Evolution du spectre Raman d'un guide aluminosilicate dopé à 1 % en Ce^{3+} en fonction de sa température de recuit..... 136

Figure IV-11 : Spectre SPX global obtenu pour un guide dopé.....138

Figure IV-12 : Pourcentage de carbone en fonction du temps de décapage pour un guide non dopé et un guide dopé à 1% traité à 900°C..... 139

Figure IV-13 : Attribution des différentes transitions observées pour le Ce 3d dans un échantillon de cérine réduite. D'après [8]..... 141

Figure IV-14 : Spectres SPX dans la région du cérium 3d pour a) CeO_2 , et pour un guide dopé à 1% en Cérium traité à b) 650°C et c) 900°C..... 142

Figure IV-15 : Oxygènes pontants (OP) et non pontants (ONP) dans la silice..... 145

Figure IV-16 : Profils de concentration pour a) un film mince non dopé et b) un film mince dopé à 2 % en Ce^{3+} 147

Figure IV-17 : Montage expérimental utilisé pour inscrire des réseaux de Bragg..... 151

Figure IV-18 : Dispositif de mesure de l'efficacité de diffraction des réseaux.....	153
Figure IV-19 : Image obtenue par microscopie interférométrique à balayage de phase d'un réseau inscrit dans un guide dopé à 2% en cérium.....	156
Figure IV-20 : Evolution de l'efficacité de diffraction d'un réseau photoinscrit dans un guide dopé à 2% en Ce^{3+} en fonction du nombre d'impulsions utilisées.....	157

Annexe A

Figure A-1 : Levée de dégénérescence des niveaux électroniques sous l'action d'un champ magnétique.....	173
Figure A-2 : Schéma du spectromètre RPE.....	177

Annexe B

Figure B-1 : Diffusion Rayleigh et Raman.....	181
Figure B-2 : Schéma du spectromètre T800 utilisé.....	184

Annexe C

Figure C-1 Schéma du spectromètre XL 220.....	189
---	-----

Liste des Tableaux

Tableau I-1 Quelques exemples d'alkoxydes de silicium.....	18
Tableau II-1 : Masses des différents réactifs utilisés pour la synthèse de gels de silice...	43
Tableau II-2 : Longueurs d'onde d'émission pour les ions Mn^{2+} dans les sites tétraédriques et octaédriques pour des gels traités à différentes températures.....	49
Tableau II-3 : Pourcentages des aires de chaque bande d'émission pour des échantillons traités à différentes températures.....	51
Tableau II-4 : Valeurs de $D \pm 1 G$, pour les différents échantillons calculées à partir de l'Equation II-3.....	55
Tableau II-5 : Contributions des signaux a et b au signal RPE pour différents échantillons.....	57
Tableau II-6 : Attribution des bandes Raman observées dans les gels de silice.....	64
Tableau II-7 : Rapports d'intensité des bandes D_1 et D_2 par rapport à la bande à 430 cm^{-1} pour des échantillons traités à 940°C dopés avec différentes concentrations d'ions Mn^{2+}	73
Tableau II-8 : Valeurs de $\bar{\omega}$ et de la taille $2a$ des domaines cohésifs pour les échantillons traités à 940°C et pour le Suprasil.....	84
Tableau IV-1 Indices de réfraction et épaisseurs pour deux guides obtenus après 30 dépôts et traitement à 900°C	124
Tableau IV-2 : Fréquence du pic basses fréquences et tailles des nanocristaux correspondants.....	137
Tableau IV-3 : Rapports atomiques de surface pour les différents échantillons traités à 900°C	143
Tableau IV-4 : Pourcentages d'Oxygènes Non Pontants pour les différents guides....	146
Tableau IV-5 : Composition chimique des couches minces dans la partie constante des profils.....	148
Tableau IV-6 : Efficacité de diffraction des réseaux inscrits dans différents échantillons hydrogénés ou non.....	155
Tableau IV-7 : Identification des échantillons étudiés par SPX.....	159
Tableau IV-8 : Composition des couches ayant subi différents traitements.....	160
Tableau IV-9 : Valeur du rapport $O/(Al+Si)$ à la surface des différentes couches.....	160

Travaux scientifiques :

Communications orales

Etude spectroscopique de gels activés par des ions de terre rare pour application en optoélectronique, J.M. Nedelec, M. Bouazaoui and S. Turrell.

1ere journée jeunes chercheurs de la Société Française de Chimie.

Villeneuve d'Ascq (November 1996)

Sol-gel synthesis and characterisation of photorefractive materials, J.M. Nedelec, M. Bouazaoui and S. Turrell.

Summer school, 'Miniature coherent light sources in dielectric media' organized by B. Jacquier and D.C. Hanna

Les Houches, France (June 1997)

Effet du dopant sur la densification de xérogels de silice, J.M. Nedelec, M. Bouazaoui and S. Turrell.

2eme journées jeunes chercheurs de la société française de chimie

Villeneuve d'Ascq (November 1997)

Sol-gel derived materials for optics, J.M. Nedelec, M. Bouazaoui and S. Turrell, Department of Materials, Imperial college of science technology and medicine, London, England (february 1998).

Spectroscopic techniques for the structural characterisation of glasses, J.M. Nedelec, C. Duverger, M. Bouazaoui, M. Ferrari and S. Turrell, Department of Materials Sciences, university of Göteborg, Sweden (may 1998).

Sol-gel derived Ce³⁺-doped aluminosilicate planar waveguides : a study by X-ray photoelectron Spectroscopy, J.M. Nedelec, L. Gengembre, S. Turrell, M. Bouazaoui and J. Grimblot, 9th International Conference on Solid Films and Surfaces, Copenhagen Denmark (July 1998).

Waveguide Raman and Luminescence Spectroscopy : a Non-Destructive Tool for the characterisation of Amorphous Materials, C. Duverger, M. Benatsou, J.M. Nedelec, M. Bouazaoui, M. Ferrari and S. Turrell, XXIV European Conference on Molecular Spectroscopy, Prague Tchechoslovaquie (August 1998).

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 Micro-ondes, Lille France, (24 Mars 1998).

Waveguide Raman and luminescence spectroscopies : non destructive tools for the characterization of sol-gel derived amorphous thin films, M. Benatsou, J.M. Nedelec, C. Duverger, M. Bouazaoui, B. Capoen, M. Ferrari and S. Turrell, II International conference on Vibrational Spectroscopy in Materials Science, Krakow Poland (22 October 1998).

Communications écrites

Raman spectroscopic investigations of Mn²⁺ doping effects on the densification of acid-catalysed silica xerogels, J.M. Nedelec, M. Bouazaoui and S. Turrell, J. Non-Cryst. Solids, (in press).

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.

Densification of Mn²⁺ doped monolithic silica xerogels : an Electron Spin Resonance study, submitted to Physics and Chemistry of Glasses.

Sol-gel derived Ce³⁺-doped aluminosilicate planar waveguides : a study by X-ray photoelectron Spectroscopy, J.M. Nedelec, L. Gengembre, S. Turrell, M. Bouazaoui and J. Grimblot, Appl. Surf. Sci., (in press).

Waveguide Raman and Luminescence Spectroscopy : a Non-Destructive Tool for the characterisation of Amorphous Materials, C. Duverger, J.M. Nedelec, M. Benatsou, M. Bouazaoui, M. Ferrari and S. Turrell, *J. Mol. Struct.* (in press).

Communication dans les comptes rendus de congrès:

Photosensitivity of sol-gel derived cerium doped alumino-silicate planar waveguides, J.M. Nedelec, W. Xie, M. Douay, M. Bouazaoui and S. Turrell, *Proceedings of the 9th CIMTEC Firenze, Italy (June 1998)*.

Posters

Etude spectroscopique de xérogels de silice dopés par les ions Eu^{3+} et Mn^{2+} , J.M. Nedelec, C. Duverger, M. Ferrari; M. Bouazaoui and S. Turrell.
Journées Francophones des Jeunes Physicochimistes, Lille (1996)

Photosensitivity of sol-gel derived cerium doped alumino-silicate planar waveguides, J.M. Nedelec, W. Xie, M. Douay, M. Bouazaoui and S. Turrell, *9th CIMTEC Firenze, Italy (June 1998)*

RESUME :

Le développement récent de l'optoélectronique provoque un besoin accru de nouveaux matériaux pour permettre la réalisation de systèmes tout-optique. Ces matériaux doivent être développés tant sous forme massive que sous forme de guides d'ondes plans permettant à terme la miniaturisation des dispositifs. Le but de ce travail est d'élaborer par voie sol-gel de nouveaux matériaux à base de silice sous ces deux formes. Ils seront ensuite caractérisés d'un point de vue optique et structural afin d'optimiser leur préparation en vue d'applications comme matériaux photosensibles.

La première partie de ce travail propose une étude détaillée de l'influence du dopage avec des ions Mn^{2+} sur la densification de gels de silice. L'utilisation conjointe de diverses techniques (luminescence RPE, pycnométrie, Raman) a montré que tous les processus conduisant à la densification étaient ralentis par l'introduction du manganèse dans les gels de silice. Ce résultat met en exergue la nécessité de tenir compte de l'influence du dopant sur les propriétés finales du matériau.

Dans une deuxième partie, des guides d'ondes optiques plans aluminosilicates dopés avec des ions Ce^{3+} ont été élaborés par voie sol-gel et caractérisés par diverses techniques (m-lines, Raman guidé, SPX). L'évolution structurale des guides en fonction de la température de traitement et du dopage a ainsi pu être décrite. L'étude des propriétés optiques des guides a mis en évidence pour la première fois une variation d'indice de réfraction dans des guides d'ondes plans de cette composition. La spectroscopie SPX a alors permis de conclure que le cérium restait à l'état d'oxydation +3 tout au long du processus et a suggéré la formation d'eau moléculaire résultant en la création de défauts dans la structure du verre.

TITRE : Elaboration par voie sol-gel et caractérisation de gels de silice dopé et de guides d'ondes plans aluminosilicates photosensibles.

ABSTRACT :

The recent development of optoelectronics has stimulated an increased need for new materials for the realisation of all-optical systems. Such materials are required in two forms : monolithic artefacts and planar waveguides. The aim of this work was to use the versatility of the sol-gel method to prepare silica based materials in these two forms. They were then characterised both optically and structurally, thus allowing the optimisation of their preparation in view of their application as photosensitive materials.

The first part of this work proposes a detailed study of the effect of doping with Mn^{2+} ions on the densification of silica gels. Using various techniques (luminescence, EPR, He pycnometry, Raman spectroscopy), it was shown that that all the processes leading to the densification are slowed down by doping with manganese ions. These results highlight the necessity of taking into account the influence of a dopant on the final properties of the material.

In the second part, Ce^{3+} -doped aluminosilicate planar waveguides were prepared using a sol-gel process and characterised with various techniques (m-lines, waveguide Raman, XPS). The structural evolution, as a function of temperature and doping was described. The study of the optical properties of these waveguides showed for the first time a refractive-index change in this kind of material. On the basis of XPS data, it was concluded that the cerium ion remains in the +3 oxydation state throughout the process. XPS results also led to the speculation that, during processing, molecular water was formed resulting in the creation of defects in the glass structure.

TITLE : Sol-gel elaboration and characterisation of doped silica gels and of photosensitive aluminosilicate planar waveguides.

DISCIPLINE : Spectrochimie molécules, solides et réactivité

MOTS-CLES : Sol-gel, silice, dopage, photosensibilité, guides d'ondes, densification, spectroscopie Raman

ADRESSE : Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman UPR 2631 CNRS , Bat. C5 US7L 59 655
Villeneuve d'Ascq Cedex