

THESE DE DOCTORAT

Présentée à

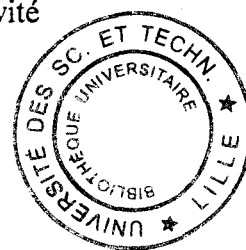
L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

Thèse soutenue avec un Label Européen

Spécialité: Spectrochimie, Molécules, Surfaces et Réactivité

Présentée par

Claire DUVERGER



ÉLABORATION PAR VOIE SOL-GEL ET CARACTÉRISATION DE GUIDES D'ONDE PLANAIRES GERMANOSILICATES ACTIVÉS PAR LES IONS DE TERRES RARES Eu^{3+} ET Pr^{3+}

SOL-GEL PREPARATION AND CHARACTERISATION OF GERMANOSILICATE PLANAR WAVEGUIDES ACTIVATED BY Eu^{3+} AND Pr^{3+} RARE-EARTH IONS

Soutenu le 4 Décembre 1998

Devant la commission d'examen composée de:

DR. D. BOUGEARD (U.S.T.L, France)	Président
DR. R.M. ALMEIDA (Centro de Fisica Molecular, Lisbonne, Portugal)	Rapporteur
PR. J. MUGNIER (Université Claude Bernard, Lyon I, France)	Rapporteur
DR. G.C. RIGHINI (Consiglio Nazionale delle Ricerche, Florence, Italie)	Rapporteur
PR. S. TURRELL (U.S.T.L, France)	Directeur de Thèse
DR. M. BOUZAOU (U.S.T.L, France)	Examineur
PR. M. DOUAY (U.S.T.L, France)	Examineur
DR. M. FERRARI (Consiglio Nazionale delle Ricerche, Trente, Italie)	Examineur
Pr. M. MONTAGNA (Università di Trento, Trente, Italie)	Examineur

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

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman de Lille. Je remercie Monsieur J. CORSET, directeur en place à mon arrivée, de m'avoir fait confiance et de m'avoir acceptée au sein de son laboratoire. Merci également à Monsieur D. BOUGEARD, directeur actuel du laboratoire, de participer à ce jury de thèse et d'avoir accepté d'en assumer la présidence.

Je tiens à témoigner toute ma reconnaissance à Madame S. TURRELL, Professeur à L'USTL, pour m'avoir encadrée au cours de ce travail de recherche, pour son soutien et ses encouragements et par dessus tout pour les qualités humaines dont elle fait preuve.

Je suis très honorée de la participation, en tant que rapporteurs, de Messieurs R.M. ALMEIDA, Directeur de Recherche de l'Instituto de Engenharia de Sistemas e Computadores de Lisbonne et J.C. RIGHINI, Directeur du département d'optoélectronique et de photonique de l'Istituto di Ricerca sulle Onde Elettromagnetiche-CNR de Florence.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur J. MUGNIER, Professeur à l'Université Claude Bernard de Lyon I, pour avoir accepté de juger ce travail.

Cette thèse s'inscrit dans le cadre d'un projet du Centre d'Etude et de Recherche sur les Lasers et Applications (CERLA). Je remercie vivement Monsieur M. DOUAY, Professeur à L'USTL qui en est ici le représentant, d'avoir accepté de prendre part à ce jury de thèse. Je tiens également à le remercier pour avoir mis à ma disposition l'équipement nécessaire au traitement thermique sous hydrogène et à l'irradiation UV des guides d'onde.

Ce travail est le fruit d'une collaboration avec le Laboratoire de Spectroscopie Hertzienne en la personne de Monsieur M. BOUZAOUÏ, Maître de conférence à L'USTL. Je le remercie vivement de m'avoir fait bénéficier de ses compétences notamment dans le domaine de l'élaboration des guides d'onde par voie sol-gel et des techniques guidées. Je lui exprime également toute ma reconnaissance pour l'intérêt quotidien qu'il a porté à ce travail.

Cette thèse aurait pris une toute autre tournure sans la collaboration mise en place avec Messieurs M. FERRARI, Chercheur au CNR-Centro Fisica Stati Aggregati et M. MONTAGNA, Professeur de l'Istituto Nazionale per la Fisica della Materia et directeur du département de physique à l'Université de Trento. Je ne saurais en quelques mots exprimer toute la reconnaissance que je leur porte. Au cours des multiples périodes que j'ai passé au sein de leur équipe, ils m'ont initiée à la spectroscopie des ions de terres rares et n'ont jamais hésité à répondre à mes questions. Je les remercie également pour le vif intérêt qu'ils ont porté à ce travail et pour m'avoir fait confiance même si me montrer à la hauteur n'a pas toujours été chose facile. Je les remercie enfin pour tous les efforts qu'ils ont déployé pour m'assurer un soutien financier à l'occasion de mes nombreux déplacements et séjours à Trento.

J'adresse tous mes remerciements aux personnes du laboratoire que j'ai régulièrement sollicitées au cours de ces années et qui se sont toujours montrées disponibles. Une pensée particulière va à Monsieur Luc, pour son efficacité dans la résolution des problèmes de ce cher spectromètre Raman T800 et à toute l'équipe De JEAGER, pour les "bouffées d'air" qu'elle m'a apportée.

Merci également aux deux Dominique du P5, le premier pour les modifications des alkoxydes de germanium et le second pour son aide dans les traitements sous hydrogène et l'irradiation des guides d'onde.

Je tiens à exprimer mes remerciements les plus sincères à l'ensemble de l'équipe italienne pour l'accueil chaleureux qu'ils m'ont réservé dès mon arrivée parmi eux. Merci à Claudio pour sa sympathie et sa disponibilité. Ce fut réellement un plaisir de travailler avec lui. Georg ne m'a jamais refusé son aide, je l'en remercie vivement. J'ai beaucoup apprécié sa rigueur scientifique. Un grand merci à Enrico pour son apport irremplaçable et hautement qualifié dans la manutention et la réparation des dispositifs expérimentaux.

Je ne saurais oublier toutes les personnes qui m'ont accompagnée au cours de ces années à l'université. Merci à Pierre sans qui je ne serai jamais arrivée jusque là, Sophie, Fabrice et Martine. Merci à Isabelle pour le soutien moral quotidien et surtout pour avoir pris le temps de relire ce manuscrit une semaine avant sa propre soutenance.

Mon intégration en Italie, l'apprentissage de l'italien et accessoirement du dialecte trentin n'auraient pu être chose plus facile grâce aux nombreux professeurs dont j'ai pu bénéficier. Merci à Andres, Carlo&Betty, Fabrizio, Fedallessia, Mauro&Lavinia et à tous les autres. Merci de votre amitié.

Je remercie du fond du cœur mes parents et proches pour m'avoir toujours apporté leur soutien au cours de toutes ces années et pour la confiance qu'ils m'ont portée.

Les mots me manquent pour exprimer ma gratitude envers Franco. Merci pour ta confiance, tes encouragements, ton soutien moral dans les moments difficiles et ta joie de vivre dans les moments plus heureux. Merci de tous les moments de bonheur que tu m'as fait partager.

RÉSUMÉS EN VUE DE L'OBTENTION DU
LABEL EUROPÉEN

Résumé

Les matériaux vitreux, et en particulier les verres à base de silice, sont très largement utilisés dans la plupart des domaines de la technologie optique. Ils répondent en effet aux exigences technologiques de ce domaine puisqu'ils présentent de faibles pertes à la propagation et une faible dispersion au voisinage de la longueur d'onde du signal à transmettre. Ils possèdent également une stabilité chimique et mécanique élevée et leur indice de réfraction peut être facilement modifié par dopage avec d'autres oxydes. Parmi ces derniers, l'oxyde de germanium occupe une place de choix. En effet, sa structure étant proche de celle de la silice, son adjonction en affecte peu les caractéristiques optiques. Cette modification de l'indice de réfraction offre la possibilité de confiner la lumière et permet ainsi l'élaboration de composants appelés guides d'onde.

Au cours de ce travail, des guides d'onde planaires germanosilicates ont ainsi été élaborés. Pour ce faire, le procédé sol-gel, qui a déjà prouvé son efficacité pour la préparation de guides d'onde plans de qualité optique, a été choisi. Il présente de plus l'avantage d'utiliser de faibles températures d'élaboration par rapport aux techniques traditionnelles et permet un contrôle précis de la microstructure. Sur la base d'études antérieures, les conditions optimales ont été déterminées afin d'obtenir des sols de précurseurs homogènes. Cette étape est particulièrement délicate dans le cas du système germanosilicate à cause de la différence de réactivité entre les précurseurs qui peut entraîner des inhomogénéités lors de l'étape d'élaboration. Afin de remédier à ce problème, les alkoxydes de germanium, qui sont les plus réactifs, ont été modifiés afin d'augmenter, par effet stérique, leur stabilité par rapport aux réactions d'hydrolyse et de condensation. Les alkoxydes de silicium ont également été partiellement préhydrolysés, dans le but de diminuer la différence entre les cinétiques des réactions. Tout au long de l'étude le rapport molaire entre les deux espèces a été maintenu constant égal à un. La déposition de la couche guidante sur un substrat a été réalisée par la méthode de trempage-tirage ("dip-coating"). Un protocole expérimental complet, c'est à dire le choix des composés de départ et le mode de préparation des sols ainsi que le processus d'élaboration des films minces, a été développé. Celui-ci a permis l'élaboration de guides d'onde monomodes, de composition $50\text{SiO}_2\text{-}50\text{GeO}_2$, de bonne qualité optique et exempts de craquelures.

Les propriétés optogéométriques de ces guides ont été déterminées en utilisant la spectroscopie m-line et en mesurant les coefficients d'atténuation. Les guides ont une

épaisseur moyenne de 0.4 μm (ce qui correspond à 36 dépôts successifs) et un indice de réfraction de l'ordre de 1.53. Les pertes mesurées à 632.8 nm pour des échantillons d'une longueur d'environ 4 cm et traités à 700°C sont de l'ordre de 1.5 dB/cm (le plus bas coefficient obtenu est de 0.5 dB/cm). Ces valeurs correspondent à des guides de bonne qualité compte tenu du nombre élevé de dépôts successifs.

La structure finale d'un matériau vitreux élaboré par voie sol-gel ne dépend pas uniquement des produits de départ et des techniques d'élaboration mais également des processus de densification responsables de la transition sol-gel. La connaissance des mécanismes accompagnant cette étape est essentielle pour permettre la compréhension des propriétés du matériau. La spectroscopie Raman est pour cela un outil de choix, puisqu'elle permet de suivre et de caractériser l'évolution structurale du xérogel tout au long de sa transformation. Une analyse détaillée des spectres Raman d'un guide d'onde germanosilicate recuit à différentes températures comprises entre 500°C et 880°C a ainsi été conduite dans une large gamme spectrale y compris dans le domaine des très basses fréquences.

De part la faible épaisseur des films déposés, les mesures Raman, ainsi que l'ensemble des autres analyses spectroscopiques, ont été effectuées en configuration guidée. Ces dispositifs expérimentaux spécifiques aux guides d'onde permettent en effet de s'affranchir du signal provenant du substrat et de n'obtenir que le signal provenant du film déposé. Ces analyses Raman ont permis de mettre en évidence que le verre est constitué d'un seul réseau germanosilicate mixte et non pas de deux réseaux de SiO_2 et de GeO_2 distincts. Le choix des paramètres d'élaboration a ainsi pu être validé.

Les modifications structurales que subit le réseau au cours du processus de densification ont également été caractérisées. La présence de groupements hydroxyles n'est plus détectable au-delà d'une température de recuit de 700°C. L'analyse des profils des bandes et de l'évolution des fréquences du pic de boson et de la bande centrée autour de 430 cm^{-1} (associée à des vibrations T-O-T (T= Si ou Ge) du réseau germanosilicate), a cependant montré que la réorganisation de la matrice se poursuit jusqu'à 800°C. Nous avons ainsi démontré que la présence du pic de boson, associé à l'état vitreux, n'est pas suffisante pour identifier la complète densification du matériau. En revanche, la position et l'intensité de ce pic, ainsi que celles de la bande à 430 cm^{-1} , sont apparues comme étant des indicateurs fiables du degré de densification des films.

Pour compléter cette étude de la matrice germanosilicate, nous avons fait appel à différentes techniques de spectroscopie de luminescence appliquées à l'ion europium

trivalent. Cet ion, de part la relative simplicité de son diagramme des niveaux d'énergie, est en effet reconnu comme étant une sonde idéale pour étudier l'évolution structurale des matériaux sol-gel, en particulier lors de l'étape conduisant à leur densification. L'analyse de ses propriétés spectroscopiques nous a permis de décrire l'environnement de cet ion et son évolution en fonction de la température de recuit des guides.

Des études antérieures de gels de silice dopés par des ions de terres rares ont cependant mis en évidence que la sonde peut introduire d'importantes perturbations dans la matrice. Nous avons donc étudié l'influence du dopage par les ions Eu^{3+} sur la matrice germanosilicate. Il a été montré que la présence de cet ion conduit à un ralentissement de l'ensemble du processus de densification. Cet effet a, dans un premier temps, été mis en évidence macroscopiquement par les mesures de m-line qui ont révélé que la présence de dopant conduit à une diminution de l'indice de réfraction et à une augmentation de l'épaisseur de la couche mince par rapport à un guide analogue non dopé. La spectroscopie Raman a permis de caractériser, à l'échelle moléculaire, ce ralentissement de la polycondensation.

Il a ainsi été montré que la présence des groupements hydroxyles est maintenue pour les plus hautes températures dans le cas des guides dopés. L'analyse du profil et des fréquences de la bande Raman à 430 cm^{-1} et du pic de boson nous ont permis de mettre en évidence que le dopage avec les ions Eu^{3+} augmente la stabilité des cycles de tétraèdres TO_4 (T=Si ou Ge) d'ordre faible et conduit à une augmentation de la taille des domaines cohésifs dans le réseau. Les spectroscopies de luminescence ont révélé une diminution de la distance europium-oxygènes voisins et ainsi une augmentation de la covalence de ces liaisons avec la concentration en ions dopants. Elles nous ont également permis de confirmer la diminution de la rigidité de la structure en présence d'ions dopants.

La connaissance acquise de la structure de la matrice germanosilicate et des propriétés spectroscopiques de l'ion europium nous a ensuite permis d'entreprendre l'étude des mécanismes à l'origine d'une propriété particulière de notre matériau. Les verres germanosilicates sont en effet photosensibles ; c'est à dire que leur indice de réfraction peut être modifié de façon permanente à la suite d'une irradiation lumineuse. Cette propriété, très importante pour les applications dans le domaine des technologies optiques, fait actuellement l'objet d'une recherche très active. Cependant, bien que différents modèles aient été proposés pour expliquer ce phénomène, les mécanismes microscopiques qui en sont à l'origine ne sont toujours pas complètement élucidés.

Toutefois, il est à présent admis que la photosensibilité a pour origine soit une variation de la polarisabilité soit d'une densification du milieu. Cette compaction devrait s'accompagner de modifications de la structure du matériau. C'est pourquoi l'utilisation des spectroscopies de diffusion Raman et de luminescence sont apparues parfaitement adaptées à l'étude de ce phénomène. Les conditions d'irradiations ont été déterminées sur la base d'études antérieures et d'études en cours au sein de notre groupe de recherche. Les guides ont ainsi été hydrogénés à chaud, afin d'exalter leur photosensibilité, puis irradiés par un faisceau ultraviolet. D'importantes modifications des spectres Raman ont été observées dans le cas des guides fortement irradiés ($100\text{W}/\text{cm}^2$). La compaction du matériau a été mise en évidence. Il a également été montré que l'irradiation après hydrogénation s'accompagne de la création de groupements Ge-OH. La présence de ces groupements conduit à une structure moins rigide dans laquelle la taille des domaines cohésifs est plus importante. En se basant sur un modèle proposé pour des fibres germanosilicates hydrogénées mais non irradiées, nous avons proposé un mécanisme permettant l'interprétation de ces résultats. Ces interprétations ont ensuite été appuyées par une étude en spectroscopie de luminescence et par les mesures des déclin de fluorescence de l'ion europium. Ces techniques se sont en outre montrées plus sensibles aux faibles modifications puisqu'elles ont détecté, pour des faibles doses d'irradiation, des variations de la structure qui n'avaient pas été mises en évidence par spectroscopie Raman. La permanence de ces modifications structurales dans le temps a également été démontrée.

Outre l'utilisation d'un ion dopant comme sonde structurale d'une matrice, le dopage peut être effectué afin d'utiliser l'activité optique de l'ion en vue d'applications pour la réalisation de composants tels que des lasers ou des amplificateurs. Dans ce cas, la compacité et la performance des composants optiques intégrés sont liées à l'efficacité de l'action de l'ion dopant, qui doit être optimisée, et aux pertes qui doivent être minimisées. Il est donc important de développer des matériaux permettant le dopage avec des concentrations élevées d'ions de terres rares et de déterminer la concentration limite acceptée par une matrice permettant d'obtenir une efficacité optimale.

De nombreuses recherches ont montré que le codopage avec Al_2O_3 et P_2O_5 permet de disperser les ions de terres rares dans les gels de silice et les matrices vitreuses à base de silice. Il nous est donc apparu intéressant d'envisager également le cas du système mixte $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$. L'ion praséodyme, de part la richesse de son spectre d'émission, est un excellent candidat pour l'étude de la dynamique des processus de relaxation radiative et

non-radiative dans les systèmes sol-gel. Il permet de comparer les contributions de processus tel que la relaxation croisée ou la relaxation multiphononique qui affectent fortement l'efficacité quantique de la fluorescence et par conséquent les applications technologiques. Le dopage de guides d'onde par l'ion praséodyme peut également permettre d'obtenir des composés optiques basés sur l'émission dans le jaune et le bleu, les mécanismes d'up-conversion et l'amplification à 1.3 μm qui correspond à l'une des trois fenêtres des télécommunications.

L'analyse Raman des guides dopés par l'ion Pr^{3+} a montré que, comme dans le cas de l'ion europium, le dopage est bien accepté par la matrice. Les spectres se sont en effet révélés caractéristiques du système germanosilicate et aucune bande attribuable à une cristallisation n'a été observée. La diffusion Raman nous a permis de constater qu'à la température de 700°C une quantité encore appréciable de groupements hydroxyles est présente dans la matrice. Ces groupements s'éliminent et ne deviennent plus détectables à 800°C. Les mesures de luminescence ont mis en évidence une intense luminescence à partir des deux niveaux émetteurs de cet ion, $^1\text{D}_2$ et $^3\text{P}_0$. Les valeurs des durées de vie du niveau $^1\text{D}_2$ et les profils des courbes de déclin proches de fonctions exponentielles simples ont mis en évidence un rendement quantique élevé pour des concentrations en ions Pr^{3+} atteignant 1% molaire. Il faut noter que les résultats reportés dans la littérature pour des gels de silice contenant la même concentration en ions praséodyme montrent une extinction totale de la luminescence du niveau $^1\text{D}_2$. Nous avons ainsi pu conclure, comme dans le cas des aluminosilicates, que le système mixte $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$ permet une meilleure dispersion des ions de terres rares et donc un amoindrissement du phénomène d'agrégation.

La comparaison avec les systèmes massifs a également montré que les guides d'onde permettent une meilleure densification. La quantité de groupements hydroxyles résiduels est ainsi inférieure, ce qui permet d'obtenir une efficacité de luminescence plus élevée. L'étude des courbes de déclin a mis en évidence les différentes probabilités de relaxation des niveaux émetteurs $^1\text{D}_2$ et $^3\text{P}_0$. Sur cette base, la luminescence de ces deux niveaux a pu être isolée par spectroscopie de luminescence résolue dans le temps.

Enfin l'influence de la présence de groupements hydroxyles sur les propriétés spectroscopiques de l'ion Pr^{3+} a été étudiée et nous avons montré que cet effet est particulièrement appréciable pour le niveau $^1\text{D}_2$. Ceci est dû à la probabilité de relaxation radiative de ce niveau qui est très inférieure à celle du niveau $^3\text{P}_0$.

Abstract

Glasses, and in particular silica-based glasses, are widely used in most areas of optical technology. In fact, these materials respond to the technological requirements of this field because they show low propagation losses and low dispersion around the wavelength of the signal to be transmitted. They also have high chemical and mechanical stability and doping with other oxides can easily modify their refractive indices. Among these systems; the germanium oxide is of particular interest. In fact, its structure being similar to that of silica, its addition does not affect most optical behaviours even though it leads to a considerable increase in value of the refractive index. This modification of refractive index offers the possibility to confine light and hence allows the elaboration of components called waveguides.

During this work, the sol-gel process was chosen to fabricate germanosilicate planar waveguides. This technique requires low elaboration temperatures compared to traditional techniques, and it allows precise control of the microstructure. The difference of reactivity between silica and germania precursors can lead to inhomogeneities during the preparation of the material. In order to remedy this problem, germanium alkoxides, which are more reactive than their silicon counterparts, were modified by using steric effect to increase their stability with respect to hydrolysis and condensation. Silica alkoxides were also partially pre-hydrolysed, thus reducing the difference between the kinetics of the reactions. The molar ratio between the two species was kept equal to one throughout the entire study. Deposition of the guiding layer on a substrate was carried out using the dip coating technique. The whole experimental process, which corresponds to the choice of the started compounds, the way of preparation of the sols and the process of elaboration of the films was developed and permitted the preparation of 50SiO₂-50GeO₂ monomode waveguides of high optical quality and without cracks.

Optic and geometric properties of these guides were determined using m-line spectroscopy and by measuring attenuation coefficients. The guides have an average thickness of 0.4 μm (which corresponds to 36 successive depositions) and a refractive index of about 1.53. Losses measured at 632.8 nm for 4 cm-long samples heat-treated at 700°C are about 1.5 dB/cm (the lowest coefficient obtained is 0.5 dB/cm). These

values indicate good quality waveguides considering the large number of successive depositions.

The final structure of a glassy material prepared via the sol-gel process depends not only on the starting compounds and the technique of elaboration but also on the densification processes responsible for the sol-gel transition. Knowledge of the mechanisms accompanying this step is essential for understanding the properties of the material. Raman spectroscopy is well adapted to this study because it allows the structural evolution of the xerogel to be followed all along its transformation. A detailed study of the Raman spectra of a germanosilicate waveguide heat-treated at different temperatures, between 500°C and 880°C, was then carried out over a wide spectral range including the very low frequency range. Because of the thinness of the deposited films, Raman analyses, as well as all the other spectroscopic analyses, were carried out in the waveguide configuration. This set-up, specific of waveguides, makes it possible to avoid the signal from the substrate and to obtain only the signal coming from the deposited film.

These Raman analyses showed that the glass is composed of only one mixed germanosilicate network and not two distinct SiO₂ and GeO₂ networks. Hence, the choice of the elaboration parameters was validated.

Structural modifications sustained by the network during the densification process were also characterised. Presence of hydroxyl groups cannot be detected for temperatures higher than 700°C. However, the analysis of the band profiles and of the frequency evolution for boson peak and for the band centered around 430 cm⁻¹ (associated with T-O-T (T= Si or Ge) vibrations of the germanosilicate network) showed that reorganisation of the matrix continues up to 800°C. It was then demonstrated that the presence of the boson peak, associated to glassy state, is not sufficient for the identification of the complete densification of the material. On the contrary, the position and the intensity of this band and of the band at 430 cm⁻¹, appear to be reliable indicators of the degree of densification of the films.

In order to extend this study of the germanosilicate matrix, different techniques of luminescence spectroscopy applied to the trivalent europium ion were used. This ion, because of the relative simplicity of its energy diagram, is in fact recognised to be an ideal probe for the study of the structural evolution of sol-gel materials, in particular during the stage leading to their densification. The analysis of the spectroscopic

properties of this ion allowed the description of its environment and its evolution with the annealing temperature of the guides.

Previous studies carried out on silica xerogels doped with rare-earth ions have shown that the probe can introduce significant perturbations in the matrix. So we studied the influence of doping with Eu^{3+} ions on the germanosilicate matrix. It was shown that the presence of this ion leads to a retardation of the entire densification process. This effect was pointed out first on the macroscopic scale by results of m-line measurements which showed that the presence of the dopant leads to a decrease of the refractive index and to an increase of the film thickness when compared to an analogous undoped waveguide. Raman spectroscopy has allowed the characterisation, on the molecular scale, of this retardation of polycondensation. Presence of hydroxyl groups is in fact maintained for higher temperatures in the doped waveguides. Analysis of the band profiles and frequencies of the Raman band at 430 cm^{-1} and of the boson peak allowed the realisation that doping with Eu^{3+} ion increases the stability of the smaller rings of TO_4 tetrahedra ($\text{T} = \text{Si}$ or Ge) and leads to an increase of the size of the cohesive domains in the network. Results using luminescence spectroscopies showed a decrease of the europium-neighbouring oxygens distance and hence an increase of the covalency of these bonds with increasing concentration of dopant ions. They also permitted to confirm the decrease of the rigidity of the structure with presence of dopant ions.

The knowledge thus acquired of the structure of the germanosilicate matrix and of the spectroscopic properties of the europium ion was extended to the study of mechanisms responsible for a very particular property of our materials. These glasses are in fact photosensitive, which means that their refractive index can be modified in a permanent way after irradiation. This property, of great importance for applications in the area of optical technologies, is the subject of a very active research. However, even if different models have been proposed to explain this phenomena, related microscopic mechanisms are still not totally understood. It is admitted at the present time that the origin of the photosensibility is related to a variation of the polarisability of the material or of its densification. This compaction would be accompanied by structural modifications of the material. For this reason, the use of Raman and luminescence spectroscopies seems to be perfectly adapted to the study of this phenomena.

Conditions for laser irradiation were determined on the basis of previously published studies and work in progress in our research group. Hence, waveguides were hydrogenated, in order to increase their photosensitivity, then irradiated by an UV laser beam. Significant modifications of the Raman spectra were observed in the case of highly irradiated waveguides (100w/cm^2). Compaction of the material was also pointed out. It was also shown that irradiation after hydrogenation leads to the creation of Ge-OH groups. Presence of these groups leads to a decrease of the rigidity of the structure with an increased size of cohesive domains. Using a model for hydrogenated but non irradiated germanosilicate fibers, we proposed a mechanism allowing the interpretation of these results. For a confirmation of these interpretations, studies using luminescence spectroscopy and measurements of europium fluorescence decay times were undertaken. These techniques proved to be more sensitive to weak modifications since, at low irradiation doses, they allowed the detection of variations of the structure which had not been detected by Raman spectroscopy. It was also shown that these structural modifications are permanent in time.

Aside from using a dopant ion as a structural probe of a matrix, doping can also be done in order to use the optical activity of the ion for applications for the development of optical components like lasers and amplifiers. In this case, the compactness and the performance of optical components are related to the efficiency of the activity of the doping ion, which has to be optimized and to losses, which have to be minimized. It is then important to develop materials which allow doping with high concentrations of rare-earth ions and to determine the concentration accepted by the matrix which corresponds to maximum efficiency.

A lot of research has shown that codoping with Al_2O_3 et P_2O_5 allows a greater dispersion of the rare earth ions in silica xerogels and glassy silica based matrices. Hence, it was of interest to consider the case of the $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$ mixed systems. Because of the richness of its emission spectrum, the praseodymium ion appeared to be an excellent candidate for the study of the dynamics of radiative and non radiative relaxation processes in sol-gel systems.

It allows a comparison of contributions of processes like cross-relaxation or multiphonon relaxation, which greatly affect the fluorescence efficiency and hence the technological applications. Doping of waveguides with the praseodymium ion can also lead to the elaboration of components based on emission in the yellow and the blue, up-

conversion mechanisms and amplification at 1.3 μm which corresponds to one of the three telecommunication windows. Raman analysis showed that, as in the case of the europium ion, doping is well accepted by the matrix. Spectra are in fact characteristics of the germanosilicate system and no bands related to crystallisation were observed. The Raman scattering technique let us to note that at 700°C an appreciable quantity of hydroxyl groups is still present in the matrix and that it is no more detectable at 800°C. Luminescence measurements revealed an intense luminescence from the two emitting levels of this ion, $^1\text{D}_2$ et $^3\text{P}_0$. Values of the decay times of the $^1\text{D}_2$ level and profiles of the decay curves which are found to be nearly single-exponential functions are indicative of a high quantum yield for concentrations Pr^{3+} ions as great as 1 molar %. Results reported in the literature for silica gels show a total quenching of the luminescence from the $^1\text{D}_2$ level for samples containing the same content of praseodymium ions. We were thus able to conclude that, as in the case of aluminosilicate, the $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$ binary system allows a greater dispersion of the rare earth ions and then a reduction of aggregation. Comparison with monolithic systems shows also that densification is much better for thin films. The quantity of residual hydroxyl groups is hence lower which allows a greater luminescence efficiency. Study of the decay curves showed the different relaxation probabilities of the two emitting levels $^1\text{D}_2$ and $^3\text{P}_0$. On this basis, luminescence from these two levels was identified by time resolved luminescence spectroscopy. Finally, the influence of the presence of hydroxyl groups on the spectroscopic properties of the Pr^{3+} ion was studied and we showed that this effect is particularly important for the $^1\text{D}_2$ level because of the relaxation probability of this level which is much lower than that of the $^3\text{P}_0$ level.

Table des matières

INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	7
PREMIÈRE PARTIE: GÉNÉRALITÉS ET DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX	
Chapitre I-1. Les guides d'onde planaires.....	15
1.1 La propagation de la lumière dans une structure guidante.....	16
1.1.1 Les guides d'onde planaires.....	16
1.1.2 Les différentes approches de la théorie du guidage.....	18
1.1.2.a Propagation des modes normaux selon l'approche géométrique.....	19
1.1.2.b Approche électromagnétique: Résolution des équations de Maxwell.....	23
1.1.2.c Répartition du champ électrique.....	27
1.2 Excitation des modes guidés.....	28
1.2.1 Le couplage par prisme.....	28
1.2.2 Le couplage par la tranche.....	31
1.2.3 Le couplage par réseau.....	32
1.3 Les pertes en optique guidée.....	33
1.3.1 Les différents types de pertes.....	34
1.3.1.a Pertes par diffusion.....	34
1.3.1.b Pertes par absorption.....	35
1.3.1.c Pertes par radiation.....	35
1.3.2 Techniques de mesure.....	36
Références.....	39
Chapitre I-2. Le procédé sol-gel : Application à l'élaboration de films minces germanosilicates.....	41
2.1 Généralités sur le procédé sol-gel.....	43
2.2 Elaboration des sols.....	44
2.2.1 Mécanismes réactionnels.....	45
2.2.2 Influence des paramètres chimiques d'élaboration.....	46

2.2.3 Préparation des sols germanosilicates.....	49
2.2.3.a Systèmes multicomposants.....	49
2.2.3.b Modification des alkoxydes de germanium.....	51
2.2.3.c Préparation de sols.....	52
2.2.3.d Dopage avec les ions de terres rares.....	54
2.3 Protocole d'élaboration des couches minces.....	54
2.3.1 Choix et préparation des substrats.....	54
2.3.2 Dépôt des couches minces	56
2.3.2.a Principe du dip-coating.....	57
2.3.2.b Aspect physique du procédé.....	57
2.3.2.c Paramètres de dépôt	58
2.3.2.d Protocole de dépôt.....	59
2.3.3 Formation du film : La transition sol-gel.....	60
2.3.4 Densification et traitement thermique.....	61
Références.....	65
Chapitre I-3. Spectroscopie des ions de terres rares trivalents.....	71
3.1 L'ion de terres rares libre.....	73
3.1.1 Description de l'hamiltonien de l'ion libre.....	73
3.1.2 Niveaux d'énergie de l'ion libre.....	74
3.2 L'ion de terres rares introduit dans une matrice.....	75
3.3 Transitions radiatives.....	78
3.3.1 Règles de sélection.....	78
3.3.2 Hypersensibilité.....	80
3.3.3 Effet néphélauxétique.....	81
3.4 Transitions non radiatives.....	81
3.5 Transfert d'énergie.....	83
3.5.1 Transfert d'énergie résonnant.....	84
3.5.2 Transfert d'énergie assisté par phonons.....	84
3.5.3 Up-conversion.....	85
3.6 Largeur de bande: homogène et inhomogène.....	87
Références.....	89

Chapitre I-4. Dispositifs expérimentaux: Techniques d'analyses optiques et spectroscopiques des guides d'onde.....	93
4.1 Techniques de caractérisation optogéométrique.....	94
4.1.1 La spectroscopie m-line.....	94
4.1.2 Mesure de l'atténuation en optique guidée.....	103
4.2 Spectroscopies Raman et de luminescence.....	105
4.2.1 La spectroscopie Raman en configuration guidée.....	106
4.2.2 La luminescence guidée.....	108
4.2.3 Luminescence résolue dans le temps et déclin de luminescence.....	110
4.3 Irradiation des échantillons.....	113
Références.....	115

DEUXIÈME PARTIE: CATACTÉRISATION STRUCTURALE DES GUIDES GERMANOSILICATES

Chapitre II-1. Etude de la densification des guides d'onde germanosilicates par spectroscopie Raman en configuration guidée.....	117
1.1 La diffusion Raman dans les solides.....	119
1.1.1 Généralités.....	119
1.1.2 Diffusion Raman basses fréquences.....	121
1.2 Diffusion Raman du système SiO ₂ -GeO ₂	123
1.2.1 Spectres Raman des verres de SiO ₂ et de GeO ₂	124
1.2.1.a Région des hautes fréquences.....	126
1.2.1.b Bandes de défauts.....	126
1.2.1.c Bandes dans la région de 420 cm ⁻¹	129
1.2.1.d Région des basses fréquences.....	129
1.2.2 Evolution des spectres Raman avec la composition du système (1-x)SiO ₂ -xGeO ₂	130
1.3 Evolution structurale des guides germanosilicates en fonction de la température de recuit.....	134

1.3.1 Résultats expérimentaux.....	135
1.3.2 Interprétation.....	142
<i>1.3.2.a Evolution de la fréquence de la bande $\nu(T-O-T)$ centrée à 430 cm^{-1}.....</i>	142
<i>1.3.2.b Evolution de la fréquence du pic de boson.....</i>	143
1.3.3 Conclusion.....	148
Références.....	149
Chapitre II-2. Utilisation de l'ion europium trivalent comme sonde structurale du système SiO_2-GeO_2.....	
2.1 Spectroscopie de l'ion europium trivalent.....	157
2.2 Influence de la concentration en ions Eu^{3+} sur la structure de la matrice germanosilicate.....	161
2.2.1 Détermination des paramètres optiques par m-line.....	162
2.2.2 Spectroscopie de diffusion Raman.....	163
<i>2.2.2.a Résultats expérimentaux.....</i>	163
<i>2.2.2.b Interprétation.....</i>	165
2.2.3 Spectroscopie de luminescence.....	168
2.3 Evolution structurale d'un échantillon dopé avec la température de traitement.....	172
2.3.1 Détermination des paramètres optiques par m-line.....	173
2.3.2 Spectroscopie de diffusion Raman.....	174
2.3.3 Spectroscopie de luminescence.....	178
2.3.4 Dynamique de fluorescence.....	181
2.4 Conclusion.....	184
Références.....	187
TROISIÈME PARTIE: ÉTUDE DE LA PHOTSENSIBILITÉ DES GUIDES D'ONDE GERMANOSILICATES.....	
1.1 Modèles de l'effet photoréfractif.....	193
1.1.1 Présentation des principaux défauts de la matrice germanosilicate...	193

1.1.1.a Les centres diamagnétiques.....	193
1.1.1.b Les centres paramagnétiques.....	194
1.1.2 Modèles microscopiques proposés pour rendre compte de la photosensibilité.....	196
1.1.2.a Les modèles locaux.....	197
1.1.2.b Les modèles non locaux.....	199
1.1.2.c Conclusion.....	200
1.2 Etude expérimentale.....	200
1.2.1 Conditions d'irradiation.....	200
1.2.2 Paramètres optiques.....	201
1.2.3 Influence de la puissance d'irradiation.....	202
1.2.3.a Spectroscopie de diffusion Raman.....	202
1.2.3.b Spectroscopie de luminescence.....	211
1.2.3.c Déclins de fluorescence.....	215
1.2.3.d Conclusion.....	218
1.3 Conclusion.....	218
Références.....	221

QUATRIÈME PARTIE: ACTIVATION DES GUIDES D'ONDE GERMANOSILICATES PAR L'ION PRASÉODYME TRIVALENT..... 227

1.1 Elaboration et évaluation des guides.....	228
1.2 Caractérisation structurale.....	229
1.3 Spectroscopie de l'ion Pr ³⁺ dans les guides SiO ₂ -GeO ₂	232
1.3.1 Luminescence continue.....	235
1.3.2 Déclins de fluorescence.....	244
1.3.2.a Niveau ¹ D ₂	244
1.3.2.b Niveau ³ P ₀	249
1.3.2.c Cas du guide partiellement densifié.....	253
1.3.3 Luminescence résolue dans le temps.....	256
1.4 Conclusion.....	258
Références.....	261

CONCLUSION GÉNÉRALE.....	265
ANNEXE.....	269
INDICE DES FIGURES.....	279
INDICE DES TABLEAUX.....	287
TRAVAUX SCIENTIFIQUES.....	289

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction générale

Les télécommunications optiques, qui reposent sur le transport de l'information par le biais d'ondes lumineuses se propageant dans un guide d'onde, ont permis d'accroître considérablement le débit de transmission des données, comparées aux moyens de communication électroniques [1]. Ainsi, depuis une dizaine d'années, leur développement n'a cessé de croître.

Pour satisfaire aux exigences technologiques, les matériaux utilisés dans le réseau des télécommunications optiques pour la génération, le guidage et l'amplification de la lumière doivent présenter de faibles pertes de propagation et une faible dispersion au voisinage de la longueur d'onde du signal à transporter.

Les matériaux vitreux, et en particulier les verres à base de silice, apparaissent comme de très bons candidats. Ils possèdent également une stabilité chimique et mécanique élevée. Leur indice de réfraction peut de plus être facilement modifié par dopage avec d'autres oxydes. Les silicates sont ainsi actuellement très largement utilisés dans la plupart des domaines de la technologie optique.

Pour permettre le confinement de la lumière, la structure des guides d'onde doit se composer de plusieurs milieux d'indice de réfraction différents. Parmi les dopants utilisés pour modifier l'indice de réfraction de la silice, l'oxyde de germanium occupe depuis longtemps une place de choix. En effet, sa structure étant proche de celle du verre de silice [2], son adjonction en affecte peu les caractéristiques optiques. Le système germanosilicate offre également la possibilité d'obtenir un matériau possédant un indice de réfraction contrôlable dans une large gamme allant de 1.46 (indice de la silice pure) à 1.6 (indice de l'oxyde de germanium pur).

La géométrie des guides d'onde a longtemps été limitée à celle des fibres optiques. Puis, en 1969, un bouleversement considérable s'est opéré. A cette date, pour répondre à un besoin de miniaturisation et pour s'affranchir des problèmes d'alignement rencontrés en optique classique, S.E. Miller proposa de réaliser différents composants

optiques sur une même puce [3]. La connexion entre ces composants est assurée par de petits guides d'onde planaires qui confinent la lumière dans un espace limité. Ainsi née l'optique intégrée.

Parmi les nombreuses techniques disponibles pour la réalisation de couches minces optiquement guidantes sur un substrat, le procédé sol-gel connaît depuis maintenant vingt ans un développement considérable. Les faibles températures d'élaboration par rapport aux techniques traditionnelles associées à un contrôle précis de la microstructure (stœchiométrie, porosité, pureté) se présentent en effet comme des atouts majeurs. Ce procédé offre de plus la possibilité de préparer de nouveaux matériaux. L'élaboration de systèmes multicomposants a ainsi permis d'améliorer certaines propriétés de la silice.

L'obtention par voie sol-gel de guides d'onde de très haute qualité optique n'est encore à ce jour pas aisée. Le développement d'un protocole expérimental complet est nécessaire. Celui-ci concerne le choix des composés de départ et le mode de préparation des sols ainsi que l'établissement d'un processus d'élaboration des films minces. Dans le cas de la déposition par trempage ("dip-coating"), qui est l'une des techniques couramment utilisées pour le dépôt des couches minces, il faut ainsi déterminer la viscosité de la solution afin d'obtenir une épaisseur de dépôt optimale. La vitesse de tirage, le traitement thermique et la procédure de densification du film sont également des paramètres très importants. Cette dernière étape est de plus primordiale dans le cas des échantillons élaborés par dépôts multiples.

Un protocole expérimental d'élaboration des couches minces germanosilicates a été proposé pour la première fois par Chen en 1991 [4] et a été développé au sein de notre groupe de recherche par Mohamed Benatsou à l'occasion de son stage de DEA [5].

La structure finale d'un matériau vitreux élaboré par voie sol-gel ne dépend pas uniquement des produits de départ et des techniques d'élaboration mais également des processus de densification responsables de la transition gel-verre. La connaissance des mécanismes accompagnant cette étape est essentielle pour permettre la compréhension des propriétés du matériau. La spectroscopie Raman est pour cela un outil de choix,

puisqu'elle permet de suivre et de caractériser l'évolution structurale du xérogel tout au long des étapes de sa transformation.

Outre la modification de l'indice de réfraction, le dopage d'un matériau peut être motivé par diverses raisons. Dans le cas du dopage par des ions de terres rares, deux objectifs sont généralement visés. L'activité optique de l'ion dopant peut être utilisée en vue d'applications pour la réalisation de composants tels que des lasers ou des amplificateurs. Dans le cadre d'une étude fondamentale, l'ion joue au contraire le rôle de sonde de la structure de la matrice hôte.

L'ion europium trivalent, grâce à la relative simplicité de son diagramme des niveaux d'énergie, est reconnu comme étant une sonde idéale pour étudier l'évolution structurale des matériaux sol-gel en particulier lors de l'étape conduisant à leur densification [6,7]. L'analyse des propriétés spectroscopiques de cet ion Eu^{3+} permet d'obtenir des informations sur la structure à courte distance de la matrice. Elle renseigne en effet sur la première sphère de coordination de l'ion dopant.

Cependant, plusieurs études de gels de silice dopés par des ions de terres rares [8,9] ont mis en évidence que la sonde elle-même peut introduire d'importantes perturbations dans la matrice. Il convient donc de porter également une attention toute particulière à cet aspect.

Les verres germanosilicates possèdent une propriété très importante pour les applications dans le domaine des technologies optiques. Ces verres sont en effet photosensibles, c'est à dire que leur indice de réfraction peut être modifié de façon permanente à la suite d'une irradiation lumineuse. Cette propriété est actuellement couramment utilisée pour l'inscription de réseaux de Bragg et fait l'objet d'une recherche très active dans deux laboratoires appartenant au Centre d'Etude et de Recherche sur les Lasers et Applications (CERLA).

Il est actuellement admis que la photosensibilité a pour origine soit une variation de la polarisabilité soit une densification du milieu. Cependant, bien que différents modèles

aient été proposés pour expliquer ce phénomène, les mécanismes microscopiques à l'origine de la photosensibilité ne sont toujours pas complètement élucidés.

L'hypothèse de densification, prouvée expérimentalement par Cordier et al [10] et Poumellec et al [11] devrait s'accompagner de modifications de la structure du matériau. C'est pourquoi l'utilisation des spectroscopies de diffusion Raman et de luminescence semble parfaitement adaptée à l'étude de ce phénomène.

Enfin, nous avons vu qu'une matrice peut être dopée par des ions optiquement actifs dans un but applicatif [12-14]. Dans ce cas, la compacité et la performance des composants optiques intégrés sont liées à l'efficacité de l'action de l'ion dopant, qui doit être optimisée et aux pertes qui doivent être minimisées. Il est donc important de développer des matériaux permettant le dopage avec des concentrations élevées d'ions de terres rares et de déterminer la concentration limite acceptée par une matrice permettant d'obtenir une efficacité optimale.

De nombreuses recherches ont montré que le codopage avec Al_2O_3 [15-17] et P_2O_5 [18] permet de disperser les ions de terres rares dans les gels de silice et les matrices vitreuses à base de silice. Il semble donc être intéressant d'envisager également le cas du système mixte $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$.

L'ion praséodyme, de part la richesse de son spectre d'émission, est un excellent candidat pour l'étude de la dynamique des processus de relaxation radiatifs et non-radiatifs dans les systèmes sol-gel. Il permet de comparer les contributions de processus tel que la relaxation croisée ou la relaxation multiphononique qui affectent fortement l'efficacité quantique de la fluorescence et par conséquent les applications technologiques. Le dopage de guides d'onde par l'ion praséodyme peut également permettre d'obtenir des composés optiques basés sur l'émission dans le jaune et le bleu, les mécanismes d'up-conversion et l'amplification à $1.3 \mu\text{m}$ qui correspond à l'une des trois fenêtres des télécommunications [19,20].

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'un projet regroupant deux laboratoires de la Faculté des Sciences et Technologies de Lille. Le Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (L.A.S.I.R) dirigé par le Docteur D. Bougeard et le Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules (Ph.L.A.M) dirigé par le Professeur P. Glorieux. Ces deux laboratoires appartiennent au Centre d'Etude et de Recherche sur les Lasers et Applications (CERLA) soutenu par le CNRS, le FEDER et la Région Nord Pas de Calais. Le projet mis en place par ces laboratoires sous le nom de VIRGIL (Variation d'Indice de Réfraction dans les Guides d'ondes par Insolation Laser) a pour objectif le développement de nouveaux matériaux photosensibles et la compréhension des phénomènes microscopiques qui en sont à l'origine.

Un étroite collaboration a également été mise en place avec le groupe de recherche du Docteur M. Ferrari et du Professeur M. Montagna de Trente spécialisés entre autres dans l'étude de matériaux dopés par des ions de terres rares. Cette collaboration s'est effectuée dans le cadre d'un programme de recherche du Consiglio Nazionale delle Ricerche intitulé "Glass waveguides for non-linear optics" avec également le soutien du programme franco-italien Galiléo "Etude de la photosensibilité de matériaux inorganiques élaborés par voie sol-gel-application aux dispositifs tout-optiques".

Ce manuscrit est organisé en quatre parties :

La première partie concerne la présentation de principes généraux relatifs au système étudié ainsi que des différents dispositifs expérimentaux utilisés. Il est composé de quatre chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à un bref rappel des principes physico-chimiques du procédé sol-gel ainsi qu'aux principales techniques de dépôt de films minces. Nous nous sommes attachés tout particulièrement à la description de la technique de dépôt par trempage-retrait (dipping) que nous avons utilisée. Nous présentons ensuite la synthèse du sol précurseur germanosilicate et le protocole expérimental qui nous a permis l'élaboration de couches minces optiquement guidantes.

- Les propriétés optiques de ces guides sont présentées au second chapitre dans le cadre de la description de la propagation d'une onde lumineuse dans une structure

guidante. Nous présentons ensuite les principes et les différentes techniques de couplage en mettant l'accent sur le couplage par prisme employé dans toutes les techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail.

- Quelques propriétés spectroscopiques des ions de terres rares sont développées dans le troisième chapitre.

- Le dernier chapitre de cette section est consacré à la présentation des différents dispositifs expérimentaux de caractérisation optogéométrique et spectroscopique employés au cours de cette étude.

La seconde partie de ce manuscrit concerne la caractérisation structurale des guides d'onde germanosilicates et se compose de deux chapitres. Le premier présente une analyse détaillée de la densification des guides par spectroscopie de diffusion Raman en configuration guidée. Le second chapitre de cette section présente une étude par spectroscopie de luminescence des propriétés de l'ion europium inséré dans les guides germanosilicates en fonction de la température de traitement thermique. Les perturbations engendrées par son insertion dans la matrice sont également étudiées par les deux techniques.

La troisième partie se présente comme une contribution aux nombreuses recherches consacrées à la compréhension des mécanismes à l'origine du phénomène de photosensibilité. Elle présente une étude par spectroscopie Raman des couches minces après insolation laser ainsi qu'une étude originale utilisant nos connaissances des propriétés spectroscopiques de l'ion europium trivalent pour caractériser ce phénomène à l'échelle microscopique.

La dernière partie de ce manuscrit est consacrée à l'activation des guides germanosilicates par l'ion praséodyme. Elle présente une étude par différentes techniques de luminescence des propriétés de cet ion en fonction du dopage et de la température de traitement des guides d'onde.

Introduction générale : Références

- [1] B. WEDDING and B. FRANZ,
"Unregenerated optical transmission at 10Gbits/s via 204 standard single-mode fibre using a directly modulated laser diode",
Electron. Lett., 29 (1993) 402

- [2] 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 (1983) 1052

- [3] S.E. MILLER,
"Integrated optics : an introduction",
The Bell System Technical Journal, 18 (1969) 2059

- [4] D.G. CHEN,
"Synthesis and characterisation of SiO_2 - GeO_2 planar waveguides",
PhD dissertation, University of Florida (1991)

- [5] M. BENATSOU,
"Elaboration et caractérisation de guides d'ondes planaires SiO_2 - GeO_2 préparés par voie sol-gel",
Mémoire de D.E.A, Université de Lille, Lille (1995)

- [6] R. CAMPOSTRINI, G. CARTURAN, M. FERRARI, M. MONTAGNA and O. PILLA ,
"Luminescence of Eu^{3+} ions during thermal densification of SiO_2 gel",
J. Mater. Res. 7 (1992) 745

- [7] A.BOUAJAJ, M. FERRARI, M. MONTAGNA, E. MOSER, A. PIAZZA, R. CAMPOSTRINI and G. CARTURAN,
"Optical spectroscopy of Eu^{3+} doped silica gels",
Philos. Mag. B, 71 (1995) 633

- [8] C. ARMELLINI, L. Del LONGO, M. FERRARI, M. MONTAGNA, G. PUCKER and P.SAGOO,
"Spectroscopic study of Pr^{3+} doped silica xerogels",
J. Sol-Gel Sci. Technol., (1998) sous presse

- [9] A.BOUAJAJ, M. FERRARI and M. MONTAGNA,
"Crystallisation of silica xerogels: A study by Raman and fluorescence spectroscopy",
J. Sol-Gel Sci. and Techn., 8 (1997) 391

- [10] P. CORDIER, J.C. DOUKHAN, E. FERTEIN, P. BERNAGE, P. NIAY, J.F. BAYON and T. GEORGES,
"T.E.M. characterisation of densification associated to Bragg grating inscription in germanosilicate optical fibre preform",
Opt. Comm., 111 (1994) 269

- [11] B. POUMELLE, P. GUENOT, P. SANSONETTI, I. RIAN, P. NIAY and P. BERNAGE,
“*U.V. induced densification during Bragg grating inscription in Ge :Si preforms*”,
Opt. Mat., 4 (1995) 441
- [12] A.J. BERRY and T.A. KING,
“*Characterisation of doped sol-gel derived silica hosts for use in tunable glass lasers*”,
J. Phys. D, 22 (1989) 1419
- [13] A. POLMAN,
“*Erbium-implanted thin film photonic materials*”,
J. Appl. Phys., 82 (1997) 1
- [14] M.BENATSOU,
“*Elaboration par voie sol-gel et caractérisation de guides d’onde dopés aux ions erbium : application à l’amplification optique*”,
Thèse de doctorat, USTL, Lille (1998)
- [15] T. FUJIYAMA, T. YOKOYAMA, M. HORI and M. SASAKI,
“*Silica glass doped with nd and al prepared by sol-gel method. changes in the state of aluminium in the formation process*”,
J. Non-Cryst. Solids, 135 (1991) 198
- [16] I.M. THOMAS, S.A. PAYNE and G.D. WILKE,
“*Optical properties and laser demonstration of nd-doped sol-gel silica glasses*”,
J. Non-Cryst. Solids, 151 (1992) 183
- [17] M.J. LOCHHEAD and K.L. BRAY,
“*Rare-earth clustering and aluminium codoping in sol-gel silica: investigation using europium (III) fluorescence spectroscopy*”,
Chem. Mater. 7 (1995) 572
- [18] K. SUN, W. H. LEE, and W.M. RISEN JR.,
J. Non-Cryst. Solids, 92 (1987) 145
- [19] C. FOUASSIER,
Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2 (1997) 231
- [20] J.S. WILKINSON and M. HEMPSTEAD,
Current Opinion in Solid State and Materials Science, 2 (1997) 194

-Première partie-

GÉNÉRALITES ET DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX

Chapitre I-1 :

Les guides d'onde planaires..... 15

Chapitre I-2 :

Le procédé sol-gel : Application à l'élaboration de films minces
germanosilicates..... 41

Chapitre I-3 :

Spectroscopie des ions de terres rares trivalents..... 71

Chapitre I-4 :

Dispositifs expérimentaux : Techniques d'analyses optiques et
spectroscopiques des guides d'onde..... 93

LES GUIDES D'ONDE PLANAIRES

Ce chapitre est consacré à la description de la propagation d'une onde lumineuse dans les couches minces optiquement guidantes. Le cas considéré est celui des guides d'onde plans à saut d'indice, pour lesquels l'indice de réfraction est constant sur toute l'épaisseur du film déposé et les guides sont supposés parfaits.

Dans ce cas idéal, le film est assimilé à un milieu homogène, isotrope et exempt de défauts de surface. L'onde lumineuse se propage alors en effectuant une succession de réflexions totales aux interfaces séparant la couche guidante des milieux qui l'entoure (le substrat et le superstrat). Deux approches permettent de décrire la propagation: la *théorie des rayons* ou approche géométrique qui en présente un modèle simplifié et la *théorie électromagnétique* plus rigoureuse qui permet en particulier d'accéder à la répartition du champ électromagnétique dans le guide. La première partie de ce chapitre est consacrée à la description de ces deux modèles dans le cas de structures planaires idéales.

Nous aborderons dans la seconde partie les principales techniques d'excitation des modes guidés. Nous nous intéresserons tout particulièrement au principe du couplage par prisme sur lequel repose les mesures de caractérisation optogéométriques et spectroscopiques que nous avons réalisées.

Dans la réalité, les films ne sont pas parfaits. La propagation des ondes lumineuses est perturbée par plusieurs phénomènes liés principalement, dans le cas des matériaux diélectriques, aux imperfections présentes dans la couche guidante. La présentation de ces différents types de pertes, ainsi que les techniques employées pour les mesurer, seront présentées dans la dernière partie de ce chapitre.

1.1 La propagation de la lumière dans une structure guidante

1.1.1 Les guides d'onde planaires

Un guide d'onde planaire est un milieu diélectrique, caractérisé par son indice de réfraction n_2 et son épaisseur d (généralement de l'ordre du micromètre), positionné entre un superstrat et un substrat d'indices respectifs n_3 et n_1 tous deux inférieurs à n_2 . Il peut être plan (cf. Figure 1.1) ou à géométrie rectangulaire (cf. Figure 1.2).

Un guide d'onde plan peut être symétrique ($n_3 = n_1$), ou asymétrique ($n_3 \neq n_1$) (dans ce cas, le superstrat est le plus souvent l'air ($n_3=1$)).

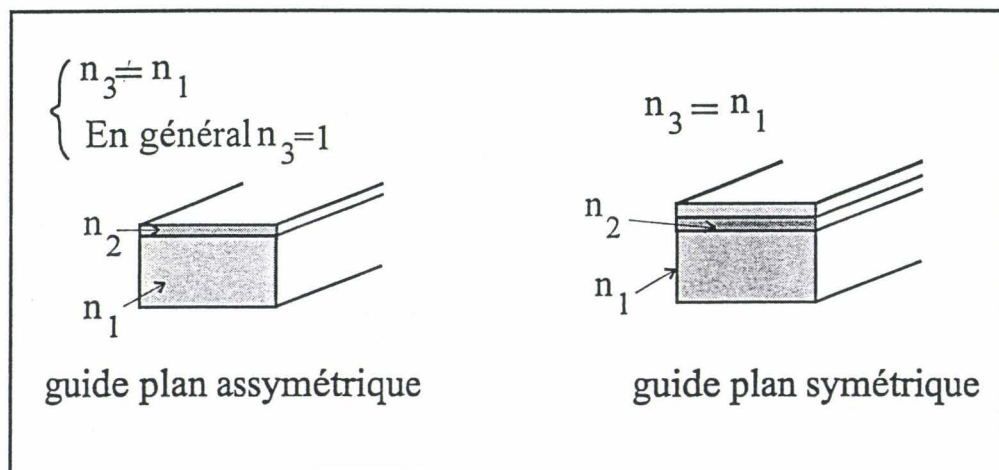


Figure 1.1 : Les différentes géométries de guides d'onde plans

Les guides d'onde plans sont intéressants bien qu'ils ne permettent le confinement de la lumière que dans une seule direction. Les guides d'onde à géométrie rectangulaire sont quant à eux utilisés pour des applications dans des domaines comme celui des circuits intégrés qui requièrent un confinement bidimensionnel.

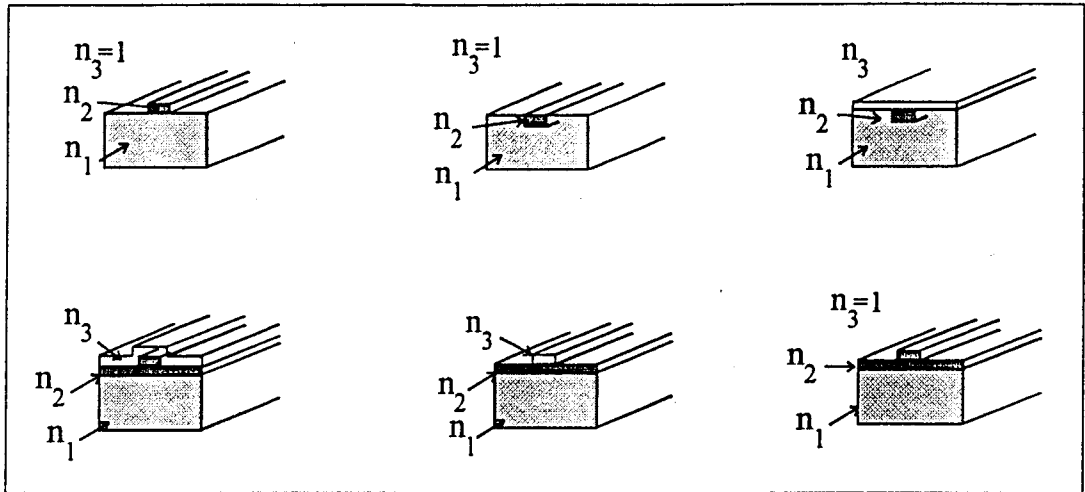


Figure 1.2 : Exemples de configurations de guides d'onde à géométrie rectangulaire

Un guide d'onde plan peut avoir, selon sa méthode de préparation, un profil à saut d'indice (pour lequel n_2 est constant sur toute l'épaisseur du film cf. Figure. 1.3.(a)) ou à gradient d'indice (pour lequel l'indice varie à l'intérieur de la couche cf. Figure 1.3.(b)).

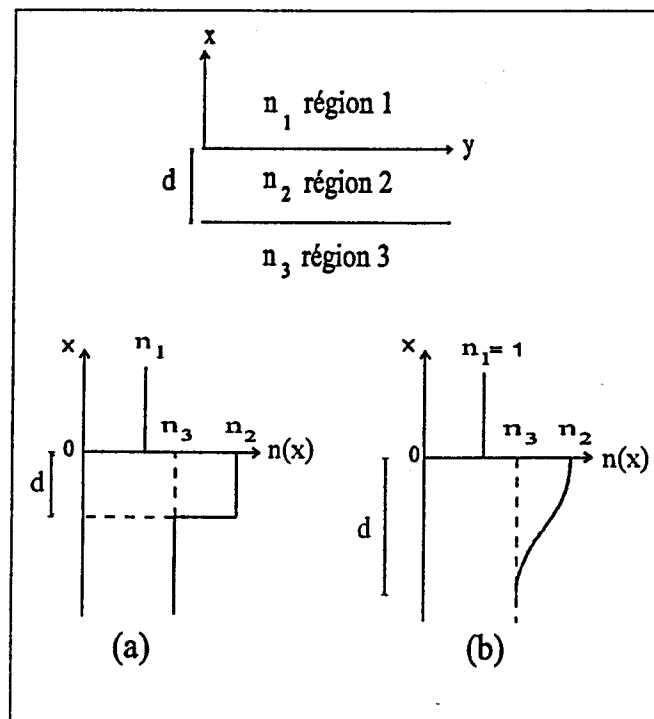


Figure 1.3 : Les différents profils d'indice d'un guide d'onde plan

Au cours de cette étude, les guides considérés sont des guides d'onde plans à saut d'indice. Le détail de cette configuration géométrique est présentée sur la Figure 1.4.

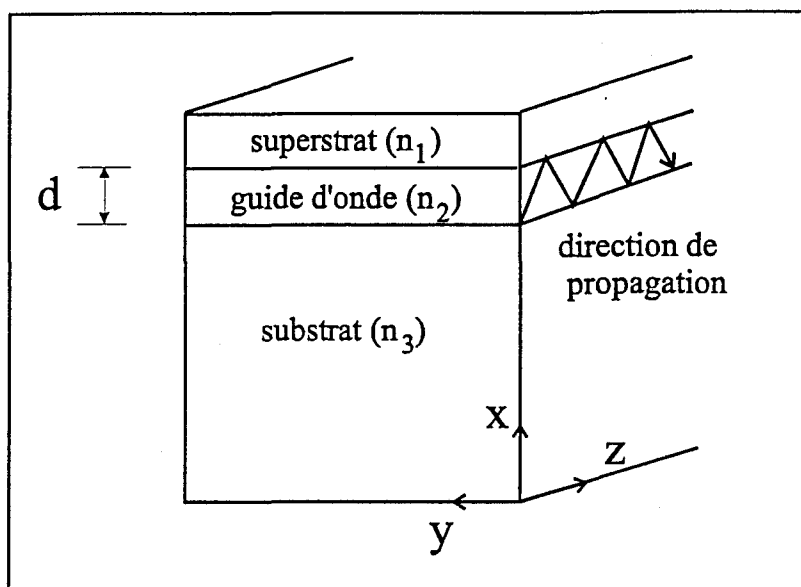


Figure 1.4 : Composition d'un guide d'onde plan

1.1.2 Les différentes approches de la théorie du guidage

Lorsque certaines conditions portant sur les indices de réfraction du substrat, du film et du superstrat sont vérifiées, la lumière se propage à l'intérieur du film selon un certain nombre de **modes normaux du champ électromagnétique**. Deux approches peuvent être considérées pour traiter cette propagation : une première, classique, basée sur l'optique géométrique et une seconde plus rigoureuse basée sur la résolution des équations de Maxwell. Ces deux modèles, présentés en détail dans l'ouvrage de Hunsperger [2], permettent le calcul des modes normaux à partir des paramètres fondamentaux que sont les indices de réfraction des trois milieux et l'épaisseur du film. Le traitement nécessite cependant de se placer dans le cas d'un guide idéal, c'est à dire pour lequel les trois milieux sont **diélectriques, isotropes, d'épaisseur constante et sans pertes**.

1.1.2.a Propagation des modes normaux selon l'approche géométrique

Cette approche considère la propagation de la lumière dans un guide d'onde plan homogène comme un déplacement de celle-ci dans la direction z le long de la couche guidante selon des trajectoires en zigzag dans le plan x - z . La lumière subit alors des réflexions internes totales aux interfaces limitant le guide d'onde. Les couches sont considérées infinies dans les directions y et z et semi-infinies dans la direction x pour le substrat et le superstrat.

Les conditions nécessaires (mais non suffisantes) permettant la propagation des modes normaux sont $n_2 > n_1$ et $n_2 > n_3$. Dans le cas où le superstrat est l'air, il s'ajoute une condition supplémentaire qui est $n_2 > (n_1=1)$. Ces conditions impliquent l'existence de deux angles limites ϕ_1 et ϕ_3 , correspondant à la réflexion totale aux interfaces 1-2 (air-film) et 2-3 (film-substrat), déterminés par la loi de Descartes tels que :

$$\phi_1 = \arcsin \frac{n_1}{n_2} \quad \text{et} \quad \phi_3 = \arcsin \frac{n_3}{n_2} \quad (1.1)$$

Les angles d'incidence et de réfraction sont mesurés par rapport à la normale aux plans d'interfaces. Trois situations peuvent se présenter en fonction de la valeur de l'angle d'incidence [3] :

- (a) Pour de très petits angles d'incidence ϕ_i correspondant à des angles réfractés $\phi < \phi_1$ et $\phi < \phi_3$, la lumière incidente du substrat est réfractée selon les lois de Descartes et passe librement au travers des deux interfaces sans être confinée. C'est ce qu'on appelle un *mode de radiation* (Figure 1.5.a).
- (b) Lorsque ϕ_i augmente de façon telle que $\phi_1 < \phi < \phi_3$ (Figure 1.5.b), la lumière est réfractée à l'interface 3-2 puis totalement réfléchi à l'interface 2-1. On parle de *mode de substrat*.
- (c) Enfin, lorsque ϕ devient supérieur à ϕ_1 et ϕ_3 , il y a réflexion totale aux deux interfaces. Dans ce cas, la lumière reste confinée dans le film et se propage dans la direction z . La Figure 1.5.c représente ce *mode guidé*.

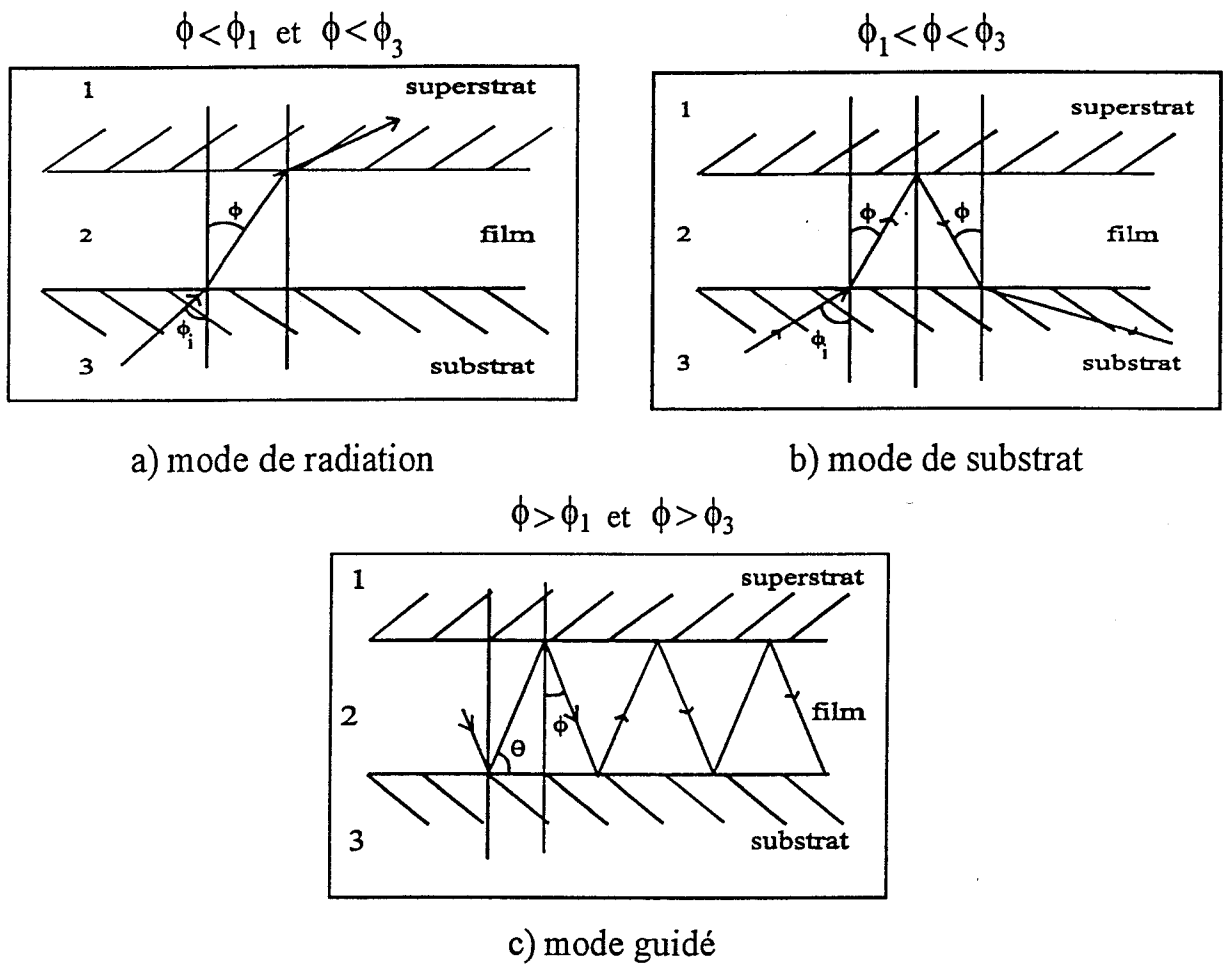


Figure 1.5 : Représentation géométrique des trois différents modes de propagation dans un guide d'onde plan

Dans ce système parfait, l'amplitude de l'onde guidée, après réflexion aux différents interfaces, ne subit pas d'atténuation. Cependant, l'angle de réflexion dans le parcours en zigzag est différent pour chaque mode ce qui induit des déphasages qui font que seul un nombre limité de rayons (et donc de modes) peut se propager. Ainsi, la dernière condition permettant l'existence d'un mode normal dans un guide concerne la somme des déphasages des ondes. Après réflexion aux interfaces, elle doit être égale à un multiple de 2π , c'est à dire que les ondes doivent interférer de façon constructive. Cette condition est dite de *résonance transverse*.

En appelant $\delta_{1,2}$ et $\delta_{1,3}$ les déphasages apparaissant aux cours des réflexions totales internes aux interfaces respectives, la condition de résonance devient :

$$2d.k.n_2.\cos\theta_m - \delta_{1,2} - \delta_{2,3} = 2m\pi \quad m = 0,1,2\dots \quad (1.2)$$

où d est l'épaisseur du film n_2 , l'indice de réfraction du film
 θ_m , l'angle de réfraction (avec $\theta_m = \pi/2 - \phi_m$) m , l'ordre du mode
 \vec{k} , le vecteur d'onde de la lumière incidente

Ce vecteur d'onde \vec{k} , caractéristique de la propagation, est orienté suivant la normale à la surface du plan d'onde. Il est défini par :

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \frac{2\pi}{\lambda_0} \cdot n_2 = k_0 \cdot n_2 \quad (1.3)$$

avec \vec{k}_0 , le vecteur d'onde dans le vide λ_0 , la longueur d'onde dans le vide
 λ , la longueur d'onde dans le guide

La résolution de l'équation (1.2) aboutit à l'obtention de valeurs discrètes θ_m de l'angle θ correspondant à un certain nombre de valeurs discrètes de la constante de propagation β_m définie de la façon suivante :

$$\beta_m = k_0.n_2.\cos \theta_m = k_0.n_2.\sin \phi_m \quad (1.4)$$

Cette variable correspond à la projection du vecteur d'onde des radiations se propageant dans le guide suivant la direction de propagation (Oz). Très souvent, on utilise également une autre variable appelée indice effectif n_m définie par :

$$n_m = \beta_m/k_0 = n_2 \sin \phi_m \quad (1.5)$$

Les déphasages $\delta_{1,2}$ et $\delta_{1,3}$ de l'expression (1.2) dépendent de la polarisation de l'onde incidente et peuvent être calculés à partir des équations de Fresnel [4]. En injectant

les expressions développées de ces déphasages dans l'équation (1.2), on obtient pour la *polarisation transverse électrique TE* (vecteur champ électrique parallèle au plan du guide):

$$\frac{2d}{\lambda} (n_2^2 - n_m^2)^{1/2} - \frac{1}{\pi} \operatorname{arctg} \left(\frac{n_m^2 - n_3^2}{n_2^2 - n_m^2} \right)^{1/2} - \frac{1}{\pi} \operatorname{arctg} \left(\frac{n_m^2 - n_1^2}{n_2^2 - n_m^2} \right)^{1/2} = m \quad (1.6.a)$$

et pour la *polarisation transverse magnétique TM* (vecteur champ magnétique parallèle au plan du guide):

$$\frac{2d}{\lambda} (n_2^2 - n_m^2)^{1/2} - \frac{1}{\pi} \operatorname{arctg} \left[\frac{n_2^2}{n_3^2} \left(\frac{n_m^2 - n_3^2}{n_2^2 - n_m^2} \right)^{1/2} \right] - \frac{1}{\pi} \operatorname{arctg} \left[\frac{n_2^2}{n_1^2} \left(\frac{n_m^2 - n_1^2}{n_2^2 - n_m^2} \right)^{1/2} \right] = m \quad (1.6.b)$$

Ces équations, appelées *équations de dispersion*, peuvent être interprétées en représentant graphiquement les indices effectifs n_m en fonction de l'épaisseur d du film. L'analyse des courbes résultantes permet la détermination de l'épaisseur de coupure pour un mode m considéré, c'est à dire l'épaisseur minimale en dessous de laquelle le mode ne peut se propager. Ce traitement permet également de déterminer le nombre de modes pouvant se propager dans un guide d'épaisseur donnée.

L'épaisseur de coupure peut également être déterminée directement à partir de la condition de "*cutoff*" [2]. Ainsi, dans l'approximation $n_2 \gg n_3$ ($n_1=1$) (c'est à dire par exemple $n_2=1.53$ et $n_3=1.45$ comme dans notre cas), l'épaisseur minimale d_{\min} permettant la propagation de $m+1$ modes à la longueur d'onde λ_L est déterminée par :

$$d_{\min}^2 \geq \frac{(2m+1)^2 \lambda_L^2}{16(n_2^2 - n_3^2)} \quad (1.7)$$

L'utilisation de cette approche optogéométrique présente certains avantages : en tenant compte des déphasages $\delta_{1,2}$ et $\delta_{1,3}$, les ondes sont définies à l'intérieur de la couche guidante, sans qu'il soit nécessaire de faire intervenir des conditions de continuité aux interfaces. Le traitement mathématique du problème en est ainsi simplifié.

Le modèle de propagation en zigzag permet également de prévoir, en se basant sur le nombre de réflexions, les pertes par diffusion observées dans le guide (cf. § 1.3.1). Cette approche ne permet cependant pas la détermination de la répartition du champ électromagnétique dans le guide d'onde. Pour cela, il est nécessaire de prendre en considération les équations de Maxwell.

1.1.2.b Approche électromagnétique : Résolution des équations de Maxwell

Dans l'approche précédente, un mode guidé est défini comme une distribution spatiale d'énergie optique dans une ou plusieurs dimensions. L'équivalent mathématique de cette définition est qu'un mode guidé peut être considéré comme un *champ électromagnétique solution de l'équation d'onde de Maxwell*. Ces solutions sont soumises à certaines conditions limites aux interfaces entre plans d'indices de réfraction différents. Les ondes planes se propagent selon la direction z en supportant un ou plusieurs modes ayant chacun une vitesse de phase différente.

Les équations de Maxwell dans un milieu isotrope, homogène, non chargé et non magnétique s'écrivent :

$$\text{rot}\vec{H} = n^2 \epsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (1.8.a) \quad \text{div}\vec{H} = 0 \quad (1.8.b)$$

$$\text{rot}\vec{E} = -\mu_0 \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \quad (1.8.c) \quad \text{div}\vec{E} = 0 \quad (1.8.d)$$

dans lesquels μ_0 désigne la perméabilité du vide et $\epsilon_0 = \epsilon_r \epsilon_r$, ϵ représentant la permittivité et ϵ_r la constante diélectrique du milieu considéré avec $\epsilon_r = n^2$

En supposant la variation du champ modal de forme exponentielle $e^{-j\omega t}$, chaque mode se propage avec une vitesse de phase $v_p = \omega/\beta$, et les composantes du champ électromagnétique s'écrivent :

$$\vec{E}(x, y, z, t) = \vec{E}(x, y) \cdot e^{j(\beta z - \omega t)} \quad (1.9.a)$$

$$\vec{H}(x, y, z, t) = \vec{H}(x, y) \cdot e^{j(\beta z - \omega t)} \quad (1.9.b)$$

L'équation d'onde est alors donnée par:

$$\nabla^2 \vec{E}(\mathbf{r}) + k^2 \cdot n^2(\mathbf{r}) \cdot \vec{E}(\mathbf{r}) = 0 \quad \text{avec } k = \omega/c \quad (1.10)$$

On considère le cas d'une onde plane uniforme se propageant dans la direction z , c'est à dire de la forme : $E(\mathbf{r}) = E(x, y) \cdot e^{-i\beta z}$. Le guide étant supposé infini dans la direction y et les dérivées du champ électrique nulles selon y , cette équation d'onde devient pour les trois régions superstrat, film et substrat selon l'axe x :

$$\frac{\partial^2 E_i(x, y)}{\partial x^2} + (k^2 n_i^2 - \beta^2) E_i(x, y) = 0 \quad \text{région } i \quad (1.11)$$

avec $i = 1, 2, 3$ pour les trois régions du guide et $E_i(x, y)$ composante cartésienne du champ électrique dans chacune de ces régions.

Les solutions de cette équation sont, suivant la valeur positive ou négative de $(k^2 n_i^2 - \beta^2)$, des fonctions de forme exponentielle ou sinusoïdale pour chacune des trois régions. Les différents modes possibles sont représentés sur la Figure 1.6.

Lorsque la condition de guidage est respectée, à savoir $n_3 < \beta/k < n_2$ (cf. cas *b* et *c* de la Figure 1.6), on obtient des valeurs discrètes de la constante de propagation dans la région 2 du film (solution oscillante) et des solutions évanescentes exponentielles dans les régions 1 et 3 (superstrat et substrat, respectivement).

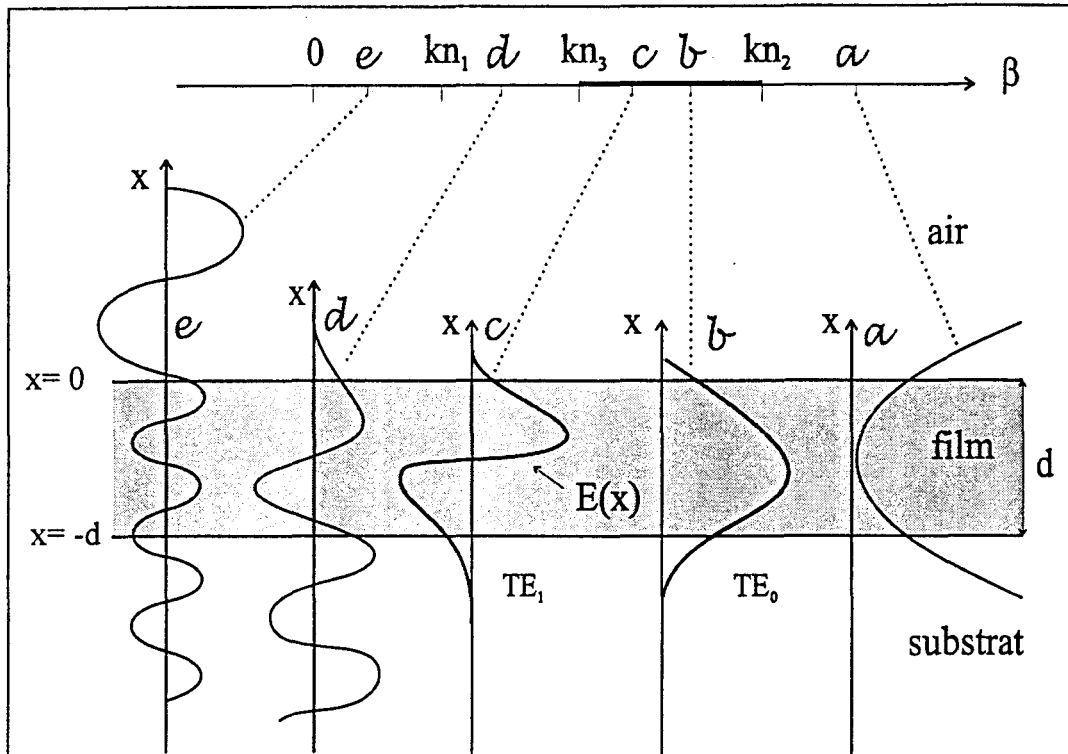


Figure 1.6 : Diagramme des différents modes possibles dans un guide d'onde plan (d'après [2])

Les solutions transverses électriques (TE) et transverses magnétiques (TM) étant dans un état de polarisation orthogonal, l'expression de ces modes ne nécessite que la détermination des composantes transverses des champs (E_y pour les modes TE et H_y pour les modes TM), les autres composantes se déduisant de ces dernières.

Modes TE ($E_z = E_x = H_y = 0$)

Les composantes tangentielles E_y et H_z doivent être continues aux interfaces. On note également que E_y ne dépend ni de y ni de z car le guide est supposé infini dans ces deux directions, excluant la possibilité de réflexions et d'ondes stationnaires. En appliquant la relation (1-11) à la composante E_y on obtient :

$$\frac{\partial^2 E_y(x)}{\partial x^2} + (k^2 n^2 - \beta^2) E_y(x) = 0 \quad (1.12)$$

Compte tenu de la continuité de la composante tangentielle E_y aux interfaces couche-substrat ($x=-d$) et couche-superstrat ($x=0$), les solutions dans chacune des trois régions sont de la forme :

$$E_y = Ae^{-rx} \quad x \geq 0 \quad (1.13.a)$$

$$E_y = A \cos(qx) + B \sin(qx) \quad -d \leq x \leq 0 \quad (1.13.b)$$

$$E_y = (A \cos(dq) - B \sin(dq))e^{p(x+d)} \quad x \leq -d \quad (1.13.c)$$

$$\text{avec :} \quad r = \sqrt{\beta^2 - n_1^2 k^2} \quad q = \sqrt{\beta^2 - n_2^2 k^2} \quad p = \sqrt{\beta^2 - n_3^2 k^2}$$

Les composantes H_z et H_x se déduisent alors selon:

$$H_z = -\frac{i}{\omega \mu_0} \frac{\partial E_y(x)}{\partial x} \quad (1.14)$$

$$H_x = -\frac{\beta}{\omega \mu_0} E_y(x) \quad (1.15)$$

La continuité des composantes tangentielles E_y et H_z du champ électromagnétique aux interfaces impose de plus :

$$-rA = qB \quad \text{pour } x = 0 \quad (1.16)$$

$$q(A \cos(dq) + B \sin(dq)) = p(A \cos(dq) - B \sin(dq)) \quad \text{pour } x = -d \quad (1.17)$$

La combinaison de ces deux équations permet d'obtenir l'expression suivante:

$$\tan qd = \frac{p+r}{q(1 - \frac{pr}{q^2})} \quad (1.18)$$

Laquelle permet, en remplaçant q , p et r par leurs expressions développées, d'obtenir à une relation analogue à la relation (1.6.a).

Modes TM ($H_z=H_x=E_y=0$):

En raisonnant de façon similaire, on peut obtenir les expressions des équations de dispersion pour les modes TM et la distribution du champ électromagnétique dans les trois milieux. En tenant compte des conditions de continuité aux interfaces, on obtient la même expression que la relation (1.6.b).

1.1.2.c Répartition du champ électrique

La Figure 1.7 représente, à gauche, le trajet de la lumière pour différents modes guidés et à droite la répartition du champ correspondante. Il apparaît que l'angle θ diminue lorsque l'ordre du mode augmente. On constate également que l'ordre du mode correspond au nombre de nœuds, c'est à dire au nombre de fois que la composante $E(x)$ du champ électrique s'annule.

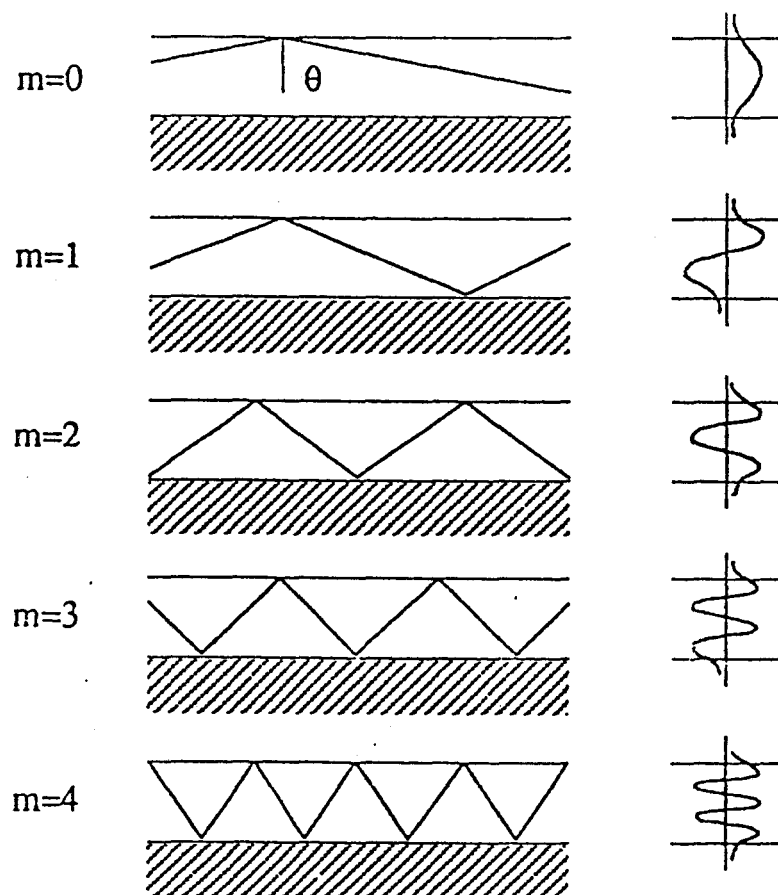


Figure 1.7: Distribution du champ électrique et trajectoires des rayons correspondantes pour les cinq premiers modes guidés (d'après [1])

Nous venons de voir en détail les deux approches permettant de décrire la propagation de la lumière dans un guide d'onde. Le paragraphe qui suit présente les différentes techniques de couplage permettant l'injection de la lumière dans un guide et l'excitation de ses modes.

1.2 Excitation des modes guidés

La géométrie intrinsèque des guides d'onde nécessite certaines techniques particulières d'excitation des modes [5]. Il est évident qu'un mode ne peut être excité efficacement en exposant de façon quelconque la surface du guide au faisceau laser. En effet, dans ces conditions, la lumière entrerait dans le film en suivant les lois de réfraction et ne pourrait en aucun cas se trouver dans les conditions de réflexion totale à l'interface film-substrat. La lumière parcourrait ainsi le trajet d'un mode de radiation (cf. Figure 1.5.a).

Il existe à ce propos un nombre conséquent de méthodes permettant l'excitation des modes d'un guide. Elles ont toutes leurs propres avantages et applications et sont définies par leur efficacité et leur sélectivité. L'efficacité du couplage est généralement exprimée par la fraction de la puissance totale du faisceau laser qui est couplée (ou découplée) dans le guide d'onde.

La méthode de couplage utilisée peut être soit sélective (c'est à dire n'exciter qu'un seul mode : c'est le cas du couplage par prisme et du couplage par réseau) ou non (c'est à dire excitation de plusieurs modes comme dans le cas du couplage par la tranche).

1.2.1 Le couplage par prisme

Le couplage par prisme est particulièrement bien adapté à la géométrie des guides d'onde plans et connaît de nombreuses utilisations [6-8]. Il est en effet non destructif et permet l'injection du faisceau laser en tout point de la surface du guide ainsi que l'excitation sélective des modes [9]. L'efficacité de couplage théorique est relativement élevée, de l'ordre de 88%. Celle-ci dépend néanmoins de nombreux paramètres tels que la qualité du guide, l'alignement des éléments optiques, l'épaisseur du gap d'air, la section du faisceau à la base du prisme et le profil de l'onde incidente. Le prisme est caractérisé par son indice de réfraction n_p et son angle δ .

Dans cette géométrie, un faisceau laser de diamètre W est dirigé sur la face principale du prisme en faisant un angle θ_i avec la normale à la face d'entrée (cf. Figure 1.8). Après réfraction, le faisceau atteint la base du prisme avec un angle θ_p . Le guide est maintenu parallèle à cette base grâce à un système de serrage par vis micrométrique ou par un piston pneumatique.

Pour respecter les conditions de propagation des modes guidés décrites au paragraphe 1.1, l'indice du prisme (n_p) doit être supérieur à celui du guide (n_2). Le faisceau peut ainsi se trouver dans les conditions de réflexion totale au niveau de la face du prisme en contact avec le guide.

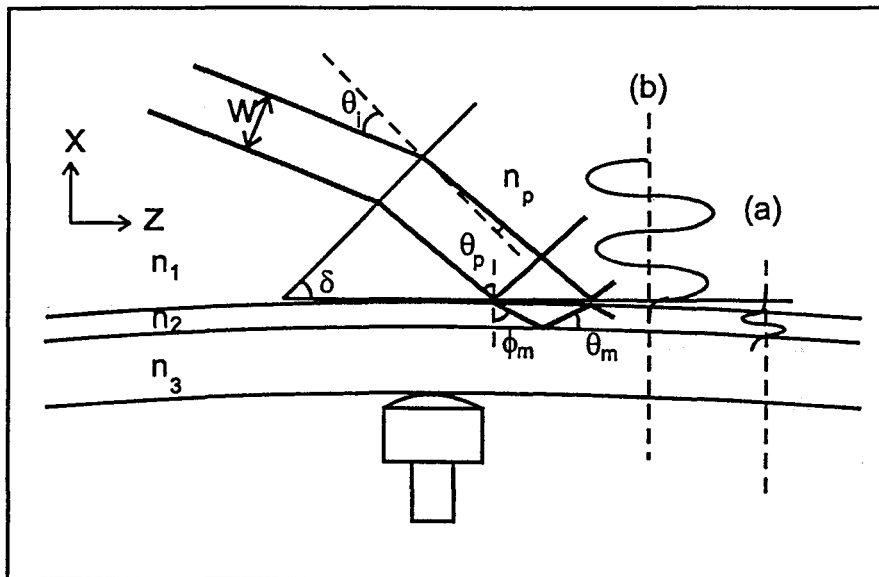


Figure 1.8 : Principe du coupage par prisme

Dans ces conditions, la projection du vecteur d'onde du faisceau incident sur la base du prisme selon la direction de propagation Oz vaut :

$$\beta_p = k \cdot n_p \cdot \sin \theta_p \quad (1.19)$$

Dès lors, pour exciter sélectivement les modes du guide il suffit de faire varier l'angle θ_p (en modifiant l'angle d'incidence θ_i du faisceau) jusqu'à ce que pour certains angles θ_{pm} la relation suivante appelée *condition d'accord de phase* soit vérifiée :

$$\beta_{pm} = k \cdot n_p \cdot \sin \theta_{pm} = k \cdot n_2 \cdot \sin \phi_m = \beta_m \quad m=1,2,3 \dots \text{ordre du mode} \quad (1.20)$$

Dans ce cas, la projection suivant z de la constante de propagation de l'onde incidente à l'interface prisme/gap d'air est égale à la constante de propagation β_m du mode à exciter.

Ce gap d'air entre le prisme et le guide est nécessaire pour permettre le transfert d'énergie [10]. En effet, c'est le recouvrement au niveau du gap d'air de la partie exponentielle de l'onde correspondant au mode excité (cf Figure 1.8 (a)) avec celle de l'onde stationnaire créée par le champ électrique à l'intérieur du prisme (cf. Figure 1.8 (b)) qui permet le transfert d'énergie: on parle d'effet de *tunnel optique* par analogie avec l'effet de tunnel quantique. La zone à laquelle s'effectue le transfert est appelée *point de couplage*.

L'angle θ_{im} du faisceau incident réalisant la condition d'accord de phase (*angle synchrone*) permet la détermination de l'indice effectif n_m du mode correspondant suivant la relation :

$$n_m = n_p \sin \left(\delta + \arcsin \left(\frac{\sin \theta_{im}}{n_p} \right) \right) \quad (1.21)$$

où δ est l'angle du prisme et n_p son indice de réfraction.

Il est à noter que cette technique est sélective. Le faisceau laser doit donc être de même polarisation (TE ou TM) que le mode que l'on désire exciter.

Deux géométries de prisme, représentées sur la Figure 1.9, peuvent être utilisées en fonction de l'application désirée [11]. Le prisme isocèle permet d'observer la lumière réfléchiée frustrée lors du couplage d'un mode au voisinage du point de contact prisme-guide (Figure 1.9.a). Dans ce cas, la lumière ne se propage pas dans le film. C'est cette configuration qui est utilisée pour la spectroscopie m-line (cf. Chapitre I-4) [8].

Le couplage utilisant un prisme à angle droit s'effectue près de cet angle et la lumière couplée se propage le long du guide (Figure 1.9.b). Cette configuration a été utilisée pour les mesures de pertes ainsi que pour toutes les mesures de spectroscopie Raman et de luminescence (cf. chapitres ultérieurs).

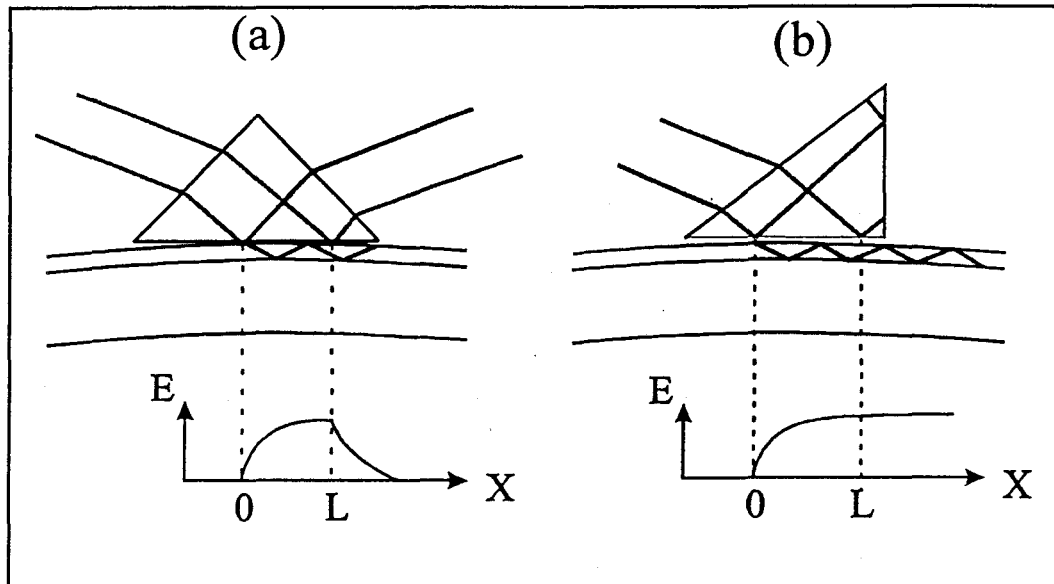


Figure 1.9 : Les deux géométries utilisées pour le couplage par prisme

1.2.2 Le couplage par la tranche

Le faisceau est ici directement injecté dans la section transversale du guide d'onde. Dans le cas le plus simple, le faisceau laser est directement focalisé à l'aide d'un objectif de microscope mais l'injection peut également s'effectuer à l'aide d'une fibre optique ou d'un autre guide [2] (cf. Figure 1.10).

Le transfert d'énergie à un mode donné est réalisé par recouvrement du champ du faisceau laser avec celui du mode guidé (le transfert d'énergie maximal se fera entre un faisceau gaussien et un mode TE_0 du guide).

Le diamètre du faisceau laser doit alors être du même ordre de grandeur que l'épaisseur du guide. En théorie, l'efficacité de couplage est proche de 100% lorsque le recouvrement des champs est effectué correctement, mais en pratique, elle est de l'ordre de 60% du fait de la faible épaisseur de film (de l'ordre du micromètre) et de l'alignement qui est ainsi relativement critique à réaliser.

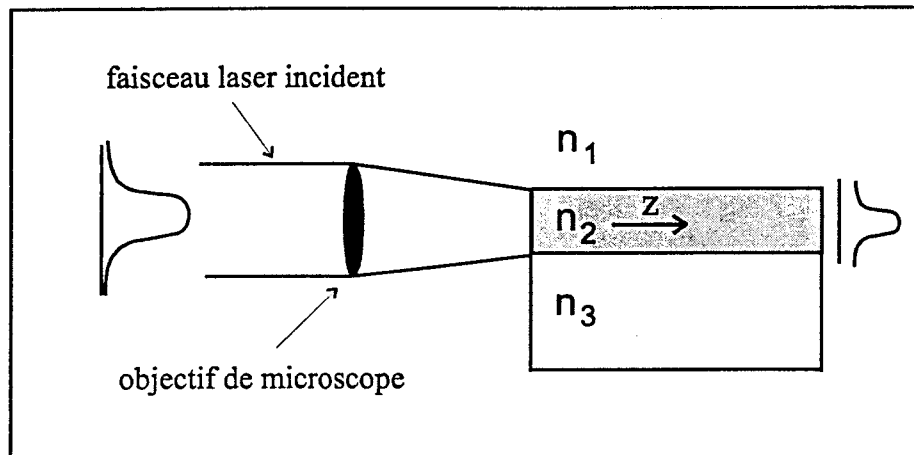


Figure 1.10 : Le couplage par la tranche

1.2.3 Le couplage par réseau

De part sa nature périodique, le réseau perturbe les modes guidés dans la région proche de celle où il a été gravé, créant pour chacun d'eux une série d'harmoniques spatiales se propageant suivant la direction z avec une constante de la forme [3]:

$$\beta_v = \beta_0 + \frac{2\pi v}{\Lambda} \quad (1.22)$$

avec Λ le pas du réseau et $v = l'$ ordre de diffraction

Le faisceau incident est diffracté par le réseau et peut être couplé à un mode guidé (cf. Figure 1.11) lorsque la condition d'accord de phase est respectée [12], à savoir :

$$\beta_v = k \cdot n_1 \cdot \sin \theta_m \quad (1.23)$$

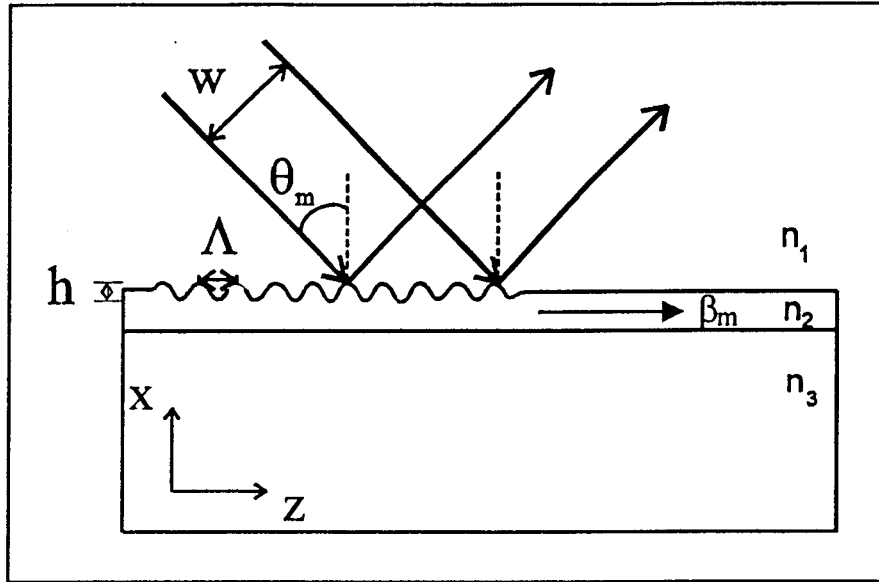


Figure 1.11 : Le couplage par réseau

Comme dans le cas du couplage par focalisation directe, l'efficacité théorique est très élevée [13] (environ 80% en couplant un faisceau gaussien à un réseau). Elle dépend surtout de la structure du réseau (pas et profondeur), du faisceau incident et de la zone de couplage.

Le principal avantage du couplage par réseau est qu'une fois inscrit, il est partie intégrante de la structure du guide et l'efficacité de couplage n'est pas altérée par les vibrations mécaniques. Il est particulièrement intéressant dans le cas de guides d'onde semi-conducteurs ayant un indice de réfraction élevé pour lesquels il est difficile de trouver un prisme adapté.

1.3 Les pertes en optique guidée

Un des paramètres important permettant de définir la qualité d'un guide est l'atténuation des modes guidés. Trois principaux mécanismes en sont à l'origine : les pertes par diffusion, les pertes par absorption et les pertes par radiation [14]. Le coefficient de pertes qui rend compte de cette atténuation dépend de la longueur d'onde et s'exprime en décibel par centimètre (dB/cm).

1.3.1 Les différents types de pertes

Lors du traitement mathématique de la propagation des modes dans un guide, l'hypothèse d'un guide idéal, c'est à dire sans pertes, était faite. Dans la réalité, la propagation du faisceau dans le guide peut être affectée par un certain nombre de distorsions dues à des imperfections du matériau [15].

1.3.1.a Pertes par diffusion

Il existe deux types de pertes par diffusion : les pertes par diffusion de volume et de surface.

La diffusion de volume est générée par les défauts présents dans le film, c'est à dire les imperfections, les impuretés et les défauts cristallins (cf. Figure 1.12). Lorsqu'un photon rencontre un de ces obstacles, il est dévié (variation de θ qui devient différent de θ_m) et ne participe plus au mode guidé. Cela conduit à une diminution de l'intensité. Les pertes par unité de longueur sont proportionnelles au nombre d'imperfections ainsi qu'à leur taille comparativement à la longueur d'onde utilisée. En général, les pertes par diffusion de volume sont négligeables par rapport aux pertes de surface.

Ces dernières sont principalement dues au fait que les surfaces du film ne sont jamais parfaitement parallèles. Dans le cas d'un mode d'ordre élevé, ces pertes peuvent être importantes même pour de bonnes qualités de surface car les ondes se propageant interagissent fortement avec les surfaces du guide en réalisant de nombreuses réflexions (plusieurs dizaines de milliers).

Cet effet peut être représenté en utilisant l'approche classique basée sur l'optique géométrique comme on peut le voir sur la Figure 1.12. Les pertes, dues au fait que le faisceau peut être diffusé à d'autres angles que ceux propres au guide, causent une diminution de l'intensité du mode.

Les pertes par diffusion sont dominantes dans les guides d'onde diélectriques, représentant environ 0.5 à 5 dB/cm des pertes totales pour les modes d'ordre faible et plus pour les ordres supérieurs [17].

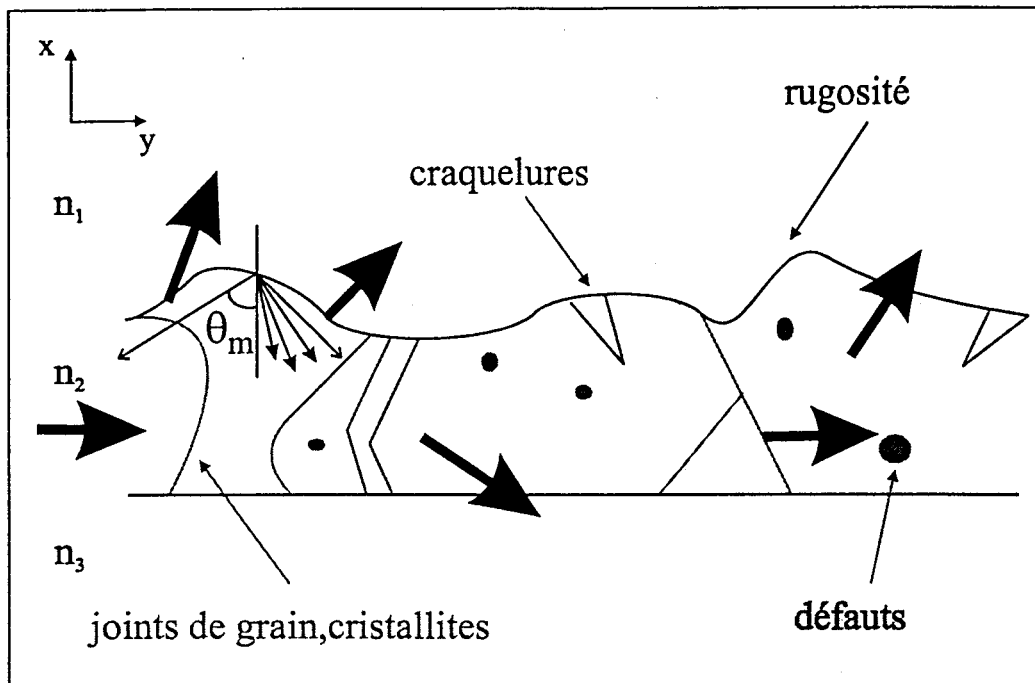


Figure 1.12 : Les différents défauts à l'origine des pertes par diffusion dans une couche mince (d'après [16])

1.3.1.b Pertes par absorption

Ces pertes, comparées aux pertes par diffusion, sont généralement négligeables dans les régions du visible et du proche infrarouge pour les matériaux diélectriques isolants. Elles peuvent cependant devenir très significatives en présence de centres colorés ou d'ions impurifiés ayant des transitions électroniques dans le visible ou d'agrégats métalliques (ou de semi-conducteur).

1.3.1.c Pertes par radiation

Dans ce cas, la diminution d'énergie du mode est due au fait qu'il existe une certaine probabilité pour qu'un photon participant au mode soit transmis à travers l'une des deux interfaces film-air ou film-substrat et ne soit plus guidé, c'est à dire qu'une partie de l'énergie soit transférée d'un mode guidé à un mode de radiation.

La Figure 1.13 illustre ce phénomène. β_c représente la valeur de "cut-off" c'est à dire la valeur de β au delà de laquelle le mode n'est plus guidé. Les pertes par radiation sont généralement négligeables pour les modes bien confinés loin des conditions limites ($\beta \gg \beta_c$). Elles sont au contraire plus importantes pour les modes d'ordre élevé qui se situent plus proche des conditions de cut-off.

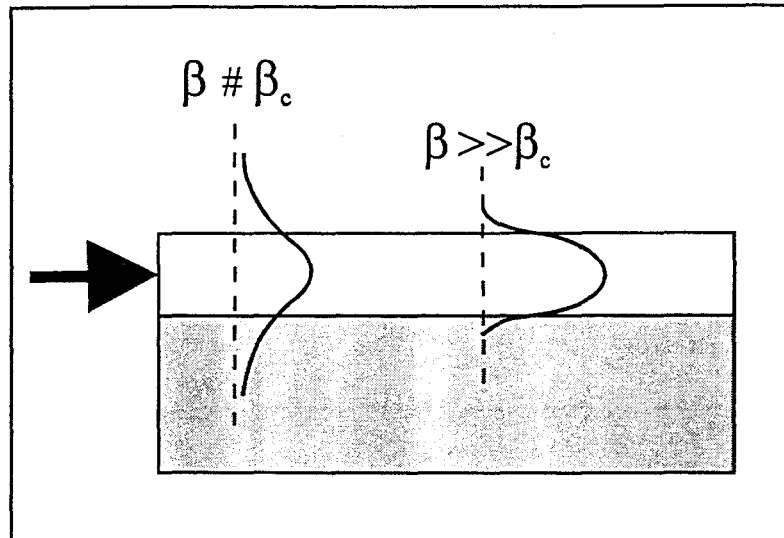


Figure 1.13 : Répartition du champ électrique dans un guide en fonction des valeurs de β

1.3.2 Techniques de mesure

Il existe un nombre important de techniques de mesure de pertes. Le choix de l'une d'entre elles dépend du type de guide d'onde utilisé, de la nature des pertes dominantes ainsi que de l'ordre de grandeur des pertes mesurées.

L'une des techniques les plus simples est la focalisation d'un faisceau laser directement par la tranche polie ou clivée du guide et la mesure de la puissance transmise à l'autre extrémité de l'échantillon par un détecteur optique. L'alignement doit cependant être effectué avec attention pour obtenir un couplage maximum. Cette méthode n'est pas sélective et tous les modes peuvent être excités en même temps. Pour palier à cet inconvénient, d'autres techniques sont envisageables comme les montages faisant intervenir le couplage par prisme. Il existe là encore deux configurations possibles. La

première fait appel à un montage à deux prismes [18]. Le premier est positionné fixement à une extrémité du guide (*prisme de couplage*). Le second est relié à un photodétecteur et se déplace suivant la direction de propagation (*prisme de découplage*) de manière à enregistrer les variations d'énergie découplée en fonction de la distance.

La seconde configuration faisant intervenir le couplage par prisme est basée sur l'analyse de la trace de propagation [19] (méthode initialement développée par Tiefenthaler et al [20]) et utilise le fait que la lumière diffusée quitte le guide d'onde suivant une direction perpendiculaire à la direction de propagation dans le guide. Cette méthode est celle que nous avons utilisée. Le dispositif sera présenté en détail dans le Chapitre I-4.

Chapitre I-1 : Références

- [1] P.K. TIEN,
"Integrated optics and new wave phenomena in optical waveguides",
Rev. Mod. Phys., 49 (1977) 361
- [2] R.G. HUNSPERGER,
"Integrated Optics: Theory and Technology",
3rd Ed. Springer Series in Optical Science, Springer-Verlag, New York, (1991)
- [3] P.K. TIEN,
"Light waves in thin films and integrated optics",
Appl. Opt., 10 (1971) 2395
- [4] M. BORN and E. WOLF,
"Principles of optics",
Pergamon, New York (1970)
- [5] E. PELLETIER, F. FLORY and Y. HU,
"Optical characterisation of thin films by guided waves",
Appl. Opt., 28 (1989) 2918
- [6] F. FLORY, G. ALBRAND, D. ENDELEMA, N. MAYTHAVEEKULCHAI, E. PELLETIER and H. RIGNEAULT,
"Guided-wave characterisation techniques for the comparison of properties of different optical coatings",
Opt. Eng., 33 (1994) 1669
- [7] C. DUVERGER, S. TURRELL, M. BOUAZAOU, F. TONELLI, M. MONTAGNA and M. FERRARI,
"Preparation of $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2\text{: Eu}^{3+}$ planar waveguides and characterisation by waveguide Raman and luminescence spectroscopies",
Phil. Mag. B, 77 (1998) 363
- [8] T.W. HOU and C.J. MOGAB,
"Plasma silicon oxide films on garnet substrates: measurement of their thickness and refractive index by the prism coupling technique",
Appl. Opt., 20 (1981) 3184
- [9] P.K. TIEN, R. ULRICH and R.J. MARTIN,
"Modes of propagating light waves in thin deposited semiconductor films",
Appl. Phys. Lett., 14 (1969) 291
- [10] R. ULRICH,
"Theory of prism-coupler by plane wave analysis",
J. Opt. Soc. Am., 60 (1970) 1337
- [11] M. ULRICH and R. TORGE,
"Measurement of thin film parameters with a prism coupler",
Appl. Opt., 12 (1973) 2901

- [12] K. TIEFENTHALER, V. BIGUET, E. BUSER, M. HORISBERGER and W. LUKOSZ,
"Preparation of planar optical silicon dioxide-titanium dioxide and lithium nitrate waveguides with a dip-coating method and an embossing technique for fabricating grating couplers and channel waveguides",
Proc. Soc. Photo. Opt. Instrum. Eng., (1983) 401
- [13] M.L. DAKSS, L. KUHN, P.F. HEIDRICH, and B.A. SCOTT,
Appl. Phys. Lett., 16 (1970) 144
- [14] J.M. MIR and J. A. AGOSTINELLI,
"Optical thin films for waveguide applications",
J. Vac. Sci. Technol., 12 (1994) 1439
- [15] J.E. GOELL,
"Loss mechanisms in dielectric waveguides" in *Introduction to integrated optics*",
Ed. by M.K. Barnoski (Plenum, New York 1974)
- [16] G. YI and M. SAYER,
"Sol-gel processing of complex oxide films"
Ceram. Bull., 70 (1991) 1173
- [17] D.G. HALL, G.H. AMES and R.A. MODAVIS,
J. Opt. Soc. Am., 72 (1982) 1821
- [18] M. OLIVIER, J.C. PEUZIN, J.S. DANIEL and D. CHALLETON,
"Absorption spectra of garnet films between 1.0 and 1.8 μm by guided-wave optical spectroscopy",
Appl. Phys. Lett., 38 (1981) 79
- [19] Y. OKAMURA, S. YOSHINAKA and S. YAMAMOTO,
"Measuring mode propagation losses of integrated optical waveguides: a simple method",
Appl. Opt., 22 (1983) 3892

LE PROCÉDÉ SOL-GEL : APPLICATION À L'ÉLABORATION DE FILMS MINCES GERMANOSILICATES

Le procédé sol-gel, déjà étudié à la fin du siècle dernier, a connu depuis une vingtaine d'années un essor considérable pour la fabrication des verres et des céramiques appliqués à de nombreux domaines technologiques [1-10].

En 1982, Mackenzie [11] effectue, à partir de la littérature, une comparaison des verres obtenus par la méthode sol-gel avec ceux préparés par fusion. Il aboutit à la conclusion que les deux voies de préparation conduisent à des matériaux de structure et de propriétés identiques et prouve ainsi la viabilité du sol-gel pour la préparation de matériaux de haute qualité.

Ce procédé présente de nombreux avantages par rapport aux techniques de fusion conventionnelles. Citons entre autres les faibles températures d'élaboration (qui permettent de minimiser les interactions chimiques et facilitent le contrôle de la cinétique des réactions), la pureté des matériaux obtenus (liée à la pureté des précurseurs), leur homogénéité (car les réactions se font en phase liquide à l'échelle moléculaire) et leur facilité de mise en forme (monolithes, poudres, fibres, membranes et films minces). Il permet également l'accès à une grande variété de compositions [12], ce qui a, entre autre, conduit à l'élaboration de verres non accessibles par fusion.

Ces atouts font donc du sol-gel une technique d'élaboration bien adaptée à la réalisation de couches minces optiquement guidantes, nécessitant des matériaux de haute

qualité, non absorbants à la longueur d'onde de travail et exempts de défauts de taille supérieure à cette longueur d'onde. Comparée aux autres techniques de déposition (pulvérisation cathodique [13], sputtering [14], dépôt chimique en phase vapeur : C.V.D *Chemical Vapor Deposition* [15] et P.E.C.V.D *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition* [16]....), l'élaboration de couches minces par voie sol-gel présente l'avantage d'une relative facilité de mise en œuvre et d'un coût de production assez bas.

Dans ce chapitre, nous présenterons les deux étapes principales d'élaboration de films minces par voie sol-gel. Nous rappellerons, dans un premier temps, les principes physico-chimiques de préparation des sols ainsi que l'importance des paramètres chimiques d'élaboration et leur influence sur la structure finale des matériaux obtenus. Nous décrirons ensuite le protocole expérimental utilisé pour l'élaboration des sols germanosilicates.

La seconde partie sera consacrée au principe de déposition des couches minces par la méthode de trempage ou « dip-coating » que nous décomposerons en quatre parties : la préparation des substrats, le dépôt des couches minces, la formation du film et sa densification. Nous nous attacherons tout particulièrement à souligner l'importance des précautions qui ont été prises au cours des différentes étapes du procédé expérimental et qui nous ont permis d'obtenir des couches minces optiquement guidantes de haute qualité.

2.1 Généralités sur le procédé sol-gel

Un sol se définit comme une dispersion stable et homogène de particules solides de petite taille au sein d'un liquide. On distingue les sols colloïdaux (suspension de particules submicroniques) [17,18] et les sols polymériques. Pour ces derniers, des sels (nitrates, chlorates...) ou plus généralement des alkoxydes métalliques [19,20] sont utilisés comme précurseurs chimiques.

Les gels quant à eux se présentent sous forme d'un réseau tridimensionnel expansé à travers un milieu liquide appelé liquide de synérèse (composé de solvant, d'eau...). Selon la nature des sols utilisés, on aboutira à des gels polymériques ou des gels colloïdaux.

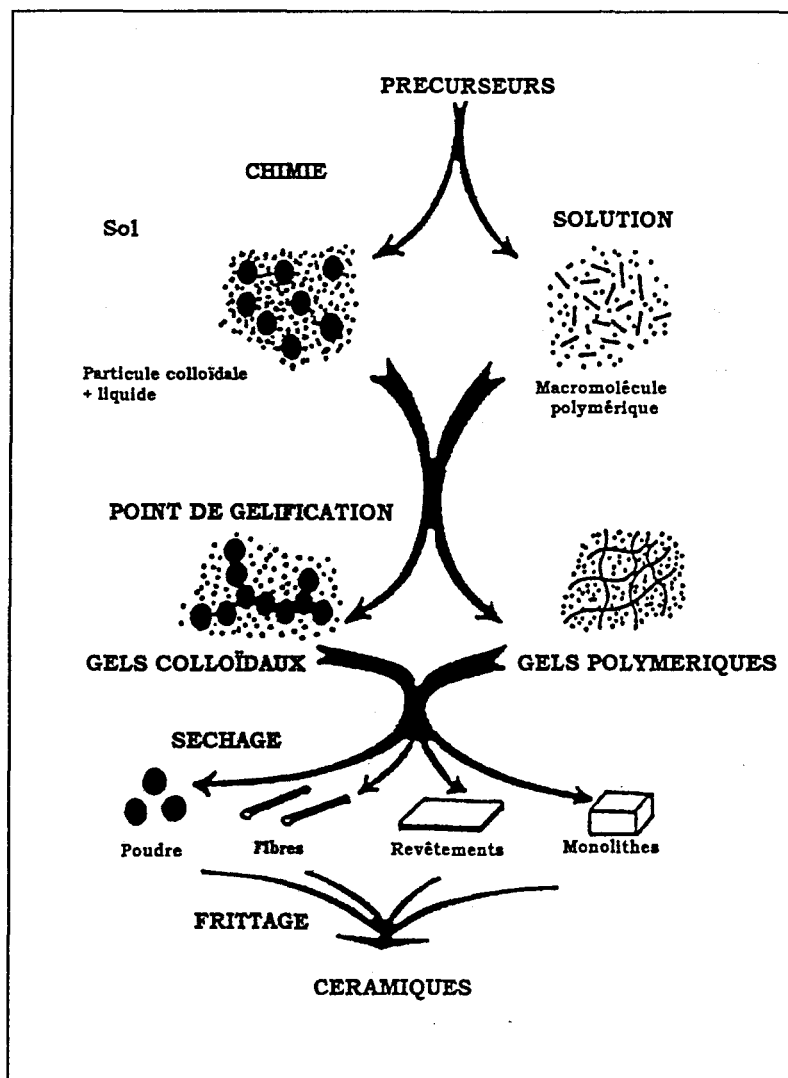


Figure 2.1 : Les deux voies du procédé sol-gel et les matériaux qui en sont issus. (d'après [21])

La transformation d'un sol en gel passe par ce qu'on appelle un point de gélification. D'un point de vue macroscopique, on lui associe une brusque modification des paramètres physico-chimiques tel qu'une divergence de la viscosité η en phase sol et une croissance de la constante élastique en phase gel (cf. Figure 2.2).

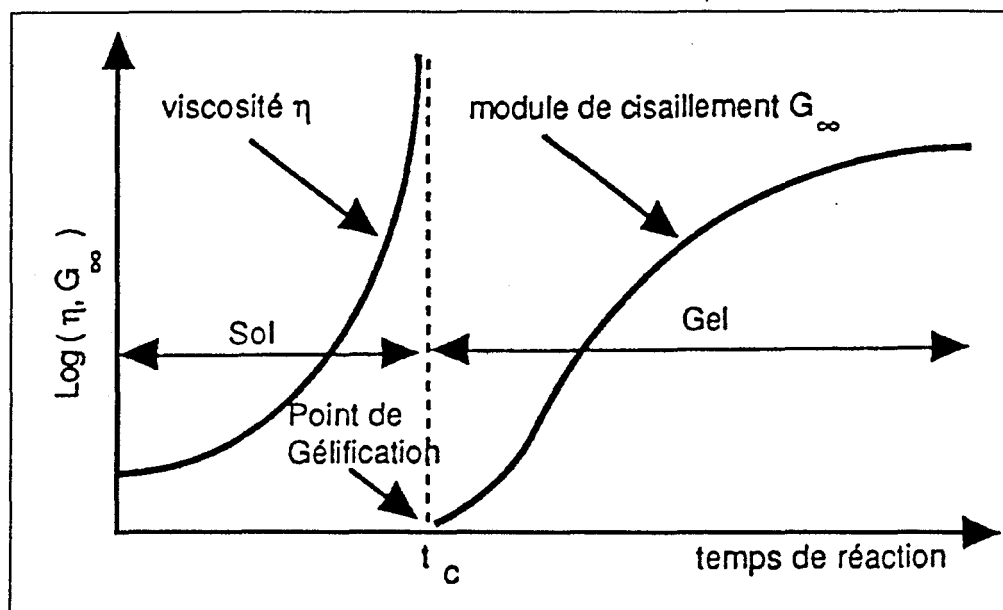


Figure 2.2 : Evolution de la viscosité en phase sol et de la constante élastique en phase gel (d'après [21])

Un traitement thermique est ensuite nécessaire à la densification du matériau et à sa transformation en une phase purement inorganique. Dans le cas des matériaux monolithiques, on peut procéder à une évacuation en autoclave dans des conditions hypercritiques [22] qui conduira à un matériau appelé "aérogel" caractérisé par une porosité pouvant atteindre 98% du volume total [23-25]. Un chauffage modéré, lent et progressif à pression ambiante, aboutira à un autre type de matériau appelé "xérogel" [26,27].

2.2 Elaboration des sols

La majorité des matériaux sol-gel sont obtenus à partir de précurseurs d'alcoxydes métalliques [20, 27-32], de formule générale $M(\text{OR})_n$ dans laquelle M désigne le métal, n son nombre de coordination et R un groupement alkyl $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$. Ils sont caractérisés par

une solubilité élevée dans un grand nombre de solvants organiques et ont une bonne stabilité thermodynamique [33].

2.2.1 Mécanismes réactionnels

La chimie de ces alkoxydes met en jeu deux réactions : l'hydrolyse et la condensation des précurseurs qui sont décrites de la façon suivante [21,34,35] :

I) Hydrolyse

Cette première réaction peut être considérée comme une étape d'activation qui permettra ensuite aux alkoxydes de se condenser à température ambiante. Elle consiste en l'hydrolyse des groupements alkoxy -OR et conduit à la formation de groupements hydroxy -OH. Elle est schématisée par :

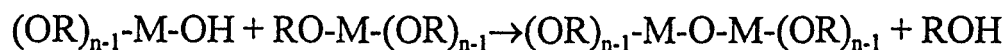


Elle correspond en fait à la substitution nucléophile d'un groupement alkoxy -OR par un groupement hydroxy -OH. La réaction s'accompagne d'une consommation d'eau et de la formation de molécules d'alcool.

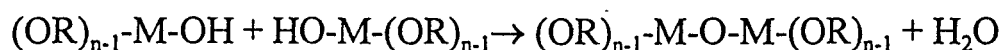
II) Condensation

Les groupements -OH générés au cours de l'hydrolyse se condensent pour former des ponts oxo M-O-M par :

désalcoolisation:



déshydratation:



Quand, au cours de la condensation, les centres métalliques se trouvent suffisamment proches les uns des autres, il peut y avoir addition nucléophile de groupements –OR et –OH terminaux sur d'autres centres métalliques voisins. C'est l'étape de polymérisation. Elle se produit lorsque l'ion métallique peut encore augmenter sa coordinence et si l'encombrement des coordinats autour du centre métallique le permet.

2.2.2 Influence des paramètres chimiques d'élaboration

Les réactions d'hydrolyse et de condensation ont tendance à se produire simultanément et leurs cinétiques relatives déterminent la structure du produit final. Ainsi, une hydrolyse effectuée en milieu acide avec un rapport eau/alkoxyde faible aboutira à des réseaux formés de longues chaînes polymériques faiblement ramifiées alors qu'une hydrolyse en milieu basique avec une proportion d'eau élevée conduira préférentiellement à des oxydes hydratés colloïdaux ou des amas fractals résultant d'une agrégation de monomères hydrolysés [36]. Les paramètres chimiques d'élaboration étant étroitement liés aux cinétiques de réaction, leur choix détermine l'obtention de l'une ou l'autre de ces structures.

➤ Les précurseurs d'alkoxydes

La réactivité de ces précurseurs dépend principalement de l'électronégativité et de la coordinence du métal. Ainsi, plus la différence entre l'électronégativité de l'atome d'oxygène (pris comme référence par Pauling, $\chi_o = 3.44$) et celle du métal M est grande, plus il sera possible pour le métal d'augmenter sa coordinence et plus les alkoxydes seront réactifs [29]. Livage et Henry ont élaboré un modèle appelé "modèle des charges partielles" [30] basé sur le transfert de charge lors de la combinaison de deux atomes qui permet de calculer la charge partielle de chaque atome d'une molécule et de prévoir ainsi sa réactivité.

La longueur ainsi que l'encombrement stérique des groupes alkyls sont également des facteurs importants. Chen et al [37] ont ainsi montré que la cinétique de l'hydrolyse diminue avec l'augmentation de la taille des chaînes carbonées du précurseur. Nous verrons par la suite que, dans le cas du système germanosilicate, l'augmentation de l'encombrement stérique des alkoxydes de germanium nous permettra de diminuer leur réactivité et d'obtenir ainsi une structure homogène.

➤ Nature du solvant

Le rôle du solvant est principalement de permettre la miscibilité entre les différentes espèces afin d'obtenir une réaction homogène. Il intervient également dans la cinétique des réactions. Ainsi, des solvants polaires et protiques tels que l'eau et l'alcool favorisent les réactions d'hydrolyse [36]. Les alcools et en particulier l'éthanol sont les solvants les plus souvent utilisés.

➤ Rôle du catalyseur et du pH

Dans le cas d'une catalyse acide, la réaction d'hydrolyse est favorisée et pratiquement complète avant que la réaction de condensation ne débute. Les monomères hydrolysés réagissent alors entre eux pour former des oligomères qui s'agrègent progressivement pour former des espèces polymériques. Ce processus conduit à la création d'un réseau de longues chaînes polymériques peu ramifiées (Figure 2.3.a).

La catalyse acide permet l'obtention de films minces faiblement poreux (permettant une élimination facile du solvant) et des structures très denses après traitement thermique [38].

En milieu basique, la condensation, qui est la réaction prédominante, conduit à la formation de particules colloïdales (Figure 2.3.c). Les films ainsi obtenus sont beaucoup plus poreux [38].

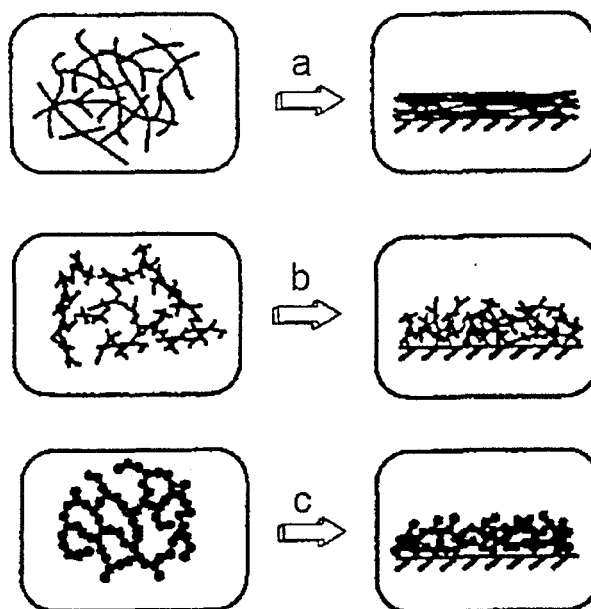


Figure 2.3 : Influence du pH sur la structure des solutions obtenues et des films minces déposés. a) $\text{pH} < 2$, b) $2 < \text{pH} < 7$, c) $\text{pH} > 7$. (d'après [39])

➤ Teneur en eau des solutions

Le rapport molaire eau/alkoxyde R peut être modulé dans une très large gamme pouvant s'étendre de $R = 1$ à 25 suivant les applications désirées [34]. En particulier, une augmentation de R favorise la réaction d'hydrolyse [40]. Il faut cependant garder à l'esprit que l'influence de la valeur de R sur les structures finales des gels est très fortement liée au caractère acide ou basique de la solution [41].

➤ Concentration des alkoxydes en solution

En milieu fortement dilué, les espèces réactives sont plus éloignées les unes des autres, diminuant considérablement leur probabilité de collision. La réaction de polymérisation est donc ralentie ce qui conduit à une augmentation du temps de gélification [42]. Par ailleurs, la viscosité de la solution étant plus faible, on aboutit à une épaisseur de dépôt moindre [43].

2.2.3 Préparation des sols germanosilicates

2.2.3.a Systèmes multicomposants

L'un des principaux avantages du procédé sol-gel est qu'il rend possible la synthèse de sols multicomposants faisant intervenir plusieurs types d'alkoxydes [44]. Il a ainsi permis d'atteindre de nouvelles phases difficilement accessibles par les procédés de trempe conventionnels à cause de la présence d'une lacune de miscibilité comme par exemple les systèmes $\text{SiO}_2\text{-CaO}$ [45] et $\text{SiO}_2\text{-SrO}$ [46]. La complexité des mécanismes du procédé sol-gel est cependant accrue car les réactions d'hydrolyse et de condensation s'effectuent simultanément avec des cinétiques différentes qui dépendent de la réactivité des précurseurs et des conditions d'élaboration. Les trois cas de figure pouvant se présenter lors de la réalisation d'un sol multicomposant sont les suivants (cf. Figure 2.4):

- Cas a : Les précurseurs ne réagissent pas entre eux (ce peut être le cas si le solvant n'est pas commun aux précurseurs).
- Cas b : La différence des vitesses d'hydrolyse des précurseurs est trop importante. Dans ce cas on obtient une solution inhomogène dans laquelle le réseau n'est pas formé.
- Cas c : Les conditions sont correctement choisies. Dans ce cas la solution est homogène et les deux alkoxydes peuvent réagir entre eux.

Il est donc nécessaire d'ajuster les paramètres d'élaboration afin d'obtenir une solution homogène et stable dans laquelle tous les précurseurs sont solubles et de réactivité semblable. Plusieurs solutions sont envisageables afin de résoudre le problème des différences de cinétiques d'hydrolyse [21] :

- Ralentir l'hydrolyse par dissolution dans un autre solvant,
- Hydrolyser le mélange avec une proportion sous-stœchiométrique d'eau ou utiliser l'humidité de l'air comme unique apport d'eau,
- Hydrolyser partiellement au préalable l'alcoolate dont l'hydrolyse est la plus lente,

- Modifier l'alkoxyde le plus réactif en remplaçant ses groupements alkyls par d'autres plus encombrés stériquement et donc diminuer sa réactivité.

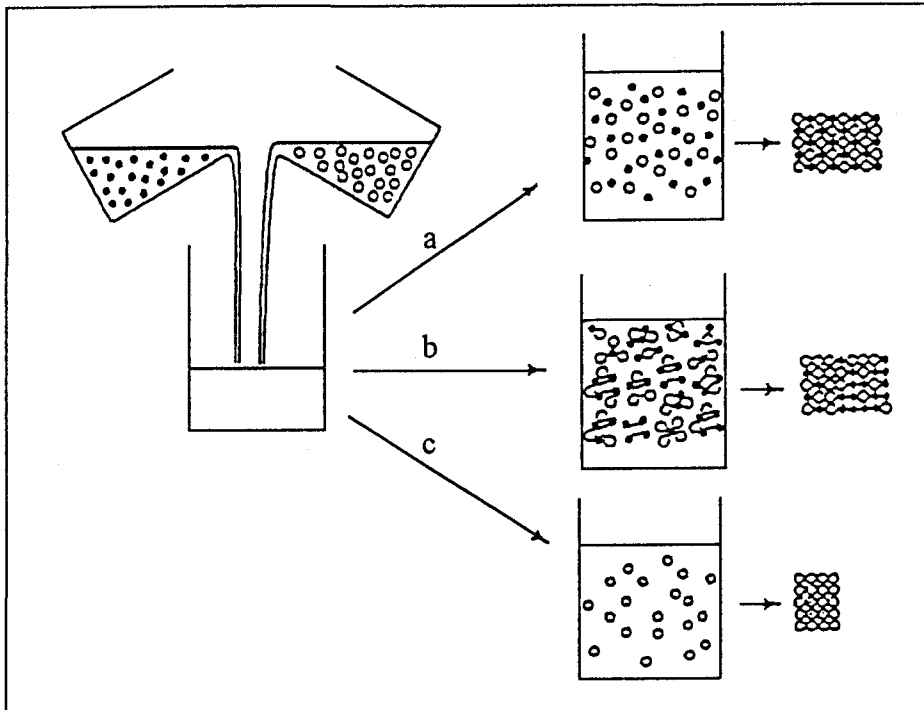


Figure 2.4 : Les trois cas de figure pouvant se présenter lors de l'élaboration d'un matériau multicomposant. (a) les précurseurs ne réagissent pas entre eux, (b) les cinétiques de réactions des précurseurs sont différentes, (c) les réactions conduisent à un sol homogène à l'échelle moléculaire. (d'après [33])

Nous nous sommes intéressés, dans le cadre de ce travail, à l'un de ces systèmes multicomposants : le système $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$. En l'absence d'une procédure d'élaboration soignée, le mélange d'alkoxydes de silicium et de germanium aboutit à une précipitation (cas (b) de la Figure 2.4). Les alkoxydes de germanium sont en effet extrêmement sensibles à l'humidité et leurs vitesses d'hydrolyse et de condensation sont par conséquent beaucoup plus importantes que celles des alkoxydes de silicium.

Afin de remédier à ce problème, et de rendre possible l'élaboration de sols germanosilicates, les groupements éthyls de l'éthoxyde de germanium ont été remplacés par d'autres groupements alkyls supérieurs augmentant ainsi, par effet stérique, la stabilité de l'alkoxyde de germanium par rapport aux réactions d'hydrolyse et de condensation. L'alkoxyde de silicium a également été préhydrolysé afin de réduire la différence entre les cinétiques de réaction.

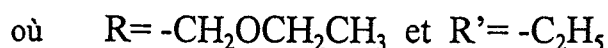
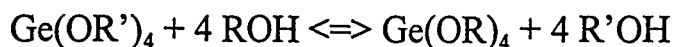
2.2.3.b Modification des alkoxydes de germanium

La première étape de l'élaboration des sols germanosilicates consiste donc en la modification des alkoxydes de germanium. Le procédé est basé sur la méthode d'échange d'alcool décrite par Bradley [47] et déjà utilisé par Chen pour synthétiser des alkoxydes de germanium contenant des groupements alkyls supérieurs (propyl, butyl et methoxyethyl) [48].

Cette réaction s'effectue en deux étapes:

- 1- Réaction d'échange d'alcool proprement dite.
- 2- Distillation sous vide de l'alkoxyde obtenu afin d'éliminer toutes traces résiduelles de solvant et d'obtenir un produit de très haute pureté.

Une solution contenant du tétraéthoxygermanate TEOG ($\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) (Aldrich, 99,95%), du 2-méthoxy-éthanol (qui fournira les groupements alkyls supérieurs) et du n-hexane (utilisé comme solvant) est distillée dans une colonne en verre sous courant continu d'azote dans les proportions molaires 1:25:60. Une distillation isotropique est effectuée afin d'éliminer totalement un azéotrope qui se forme spontanément à la composition massique de 21% d'éthanol et de 79% d'hexane à 58,68°C à pression ambiante. La réaction d'échange d'alcool s'exprime:



Après élimination complète de l'azéotrope et du solvant, l'alkoxyde de germanium modifié est à son tour distillé afin d'obtenir un produit de haute pureté. Cette seconde distillation s'effectue sous vide afin de diminuer la température de réaction.

2.2.3.c Préparation des sols

L'alkoxyde avec lequel nous avons travaillé est le TEOS (tetraéthoxysilane) qui est, avec le TMOS (tetraméthoxysilane), l'alkoxyde de silicium le plus couramment employé dans la technique sol-gel. A cause de l'immiscibilité de l'eau et des précurseurs d'alkoxydes [49], l'éthanol est utilisé comme solvant. Le sol de silicium est ainsi préhydrolysé dans l'éthanol. L'apport d'eau nécessaire à cette préhydrolyse provient de l'eau présente dans l'éthanol (rapport molaire eau : alkoxyde dans la gamme 0.5-1.5). En effet, bien que l'éthanol soit de haute pureté et de surcroît séché sur tamis moléculaire, une faible quantité d'eau, suffisante au déroulement de la réaction, reste présente dans la solution. Cette quantité est contrôlée par dosage à l'aide d'un appareil Karl-Fischer afin de s'assurer du respect des proportions eau/alkoxyde. Une faible quantité d'acide chlorhydrique HCl, qui joue le rôle de catalyseur, est également ajoutée à la solution. Le pH de la solution finale est d'environ deux. La solution est ainsi maintenue sous forte agitation pendant vingt-quatre heures. L'addition du sol de germanium s'effectue ensuite simplement par mélange selon les compositions finales désirées et toujours sous forte agitation pendant environ une heure. Dans le cas présent un rapport molaire égal à un a été maintenu constant entre les deux alkoxydes.

Ainsi que nous avons pu le voir précédemment, l'épaisseur du film déposée à chaque immersion dépend de la vitesse de tirage et de la viscosité de la solution. Augmenter la vitesse de tirage peut entraîner des problèmes d'uniformité des couches, il est donc préférable d'agir sur la viscosité des solutions. Nous avons pour cela utilisé un additif organique, l'hydroxypropylcellulose (HPC), compatible avec le système c'est à dire n'entraînant ni précipitation, ni dégradation de la solution. Typiquement, 1.25 g/l d'HPC ont été ajoutés à la solution en fin de réaction. Il est à noter que l'ajout de tout composé solide a été suivi d'un passage de la solution dans un bain à ultrasons afin de s'assurer de sa complète dissolution. La solution ainsi obtenue est transparente avec une concentration totale en alkoxydes de 0,2M (les conditions de stabilité de la solution requièrent une proportion d'alkoxydes inférieure à 0,5M [50]). Elle reste stable plusieurs semaines dans un récipient hermétiquement clos et environ deux jours lorsqu'elle est utilisée pour l'élaboration des films (donc exposée à l'humidité de l'air). L'ensemble de la procédure est repris sur la Figure 2.5.

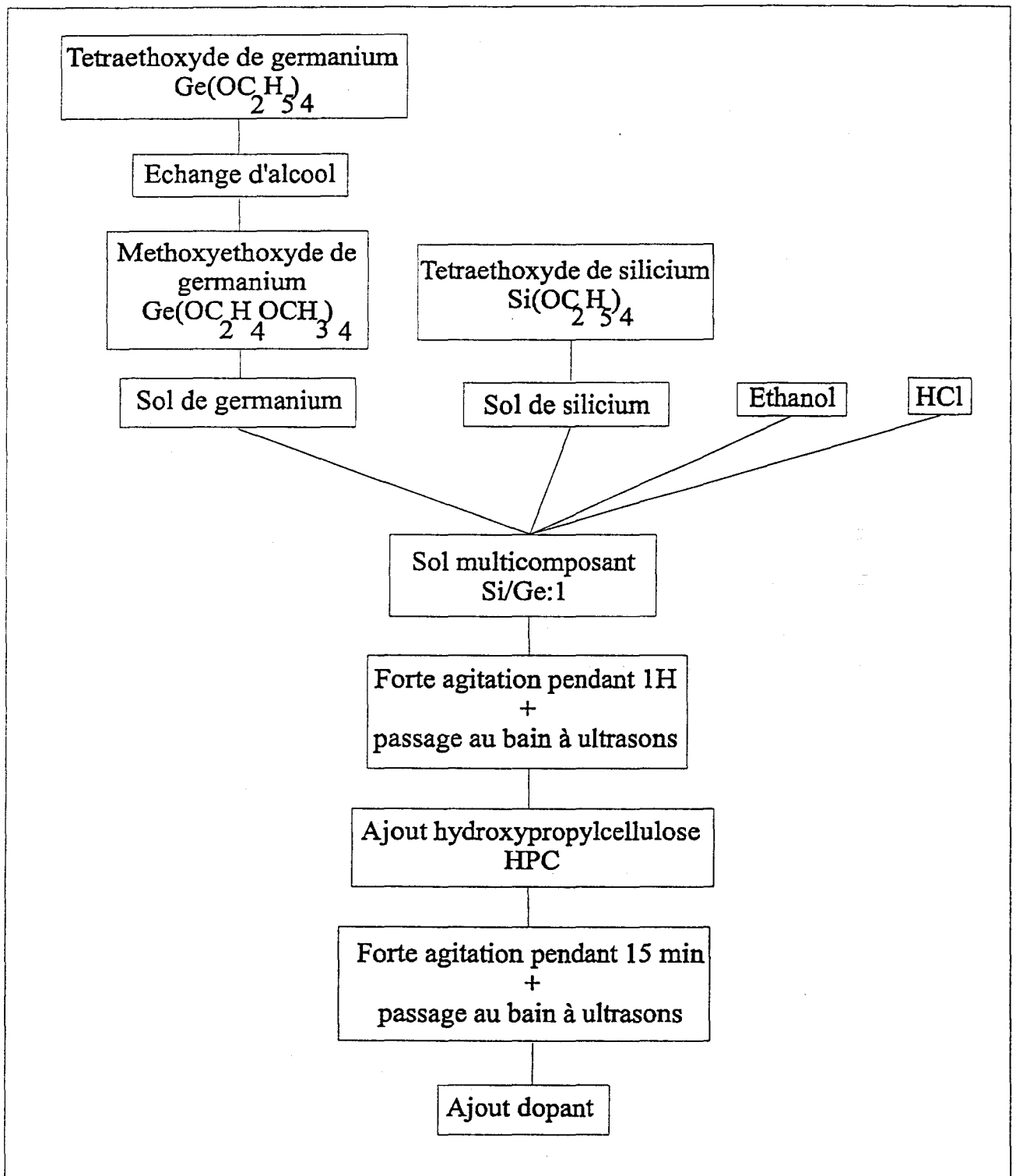


Figure 2.5 : Procédure expérimentale d'élaboration des sols germanosilicates

2.2.3.d Dopage avec les ions de terres rares

Les réactions du procédé sol-gel s'effectuant en phase liquide, le dopage des solutions est extrêmement simple et conduit à un système homogène à l'échelle moléculaire. Les ions de terres rares sont introduits sous forme de sels de nitrates multihydratés (Aldrich, pureté 99.9%) directement dans le sol de germanosilicate et dissout selon plusieurs cycles d'agitation et de passages dans un bain à ultrasons.

2.3 Protocole d'élaboration des couches minces

L'élaboration de couches minces optiquement guidantes nécessite de nombreuses précautions et ce au cours de toutes les étapes de la procédure. Schématiquement, un dépôt sol-gel peut être décomposé en quatre étapes :

- préparation des substrats,
- dépôt des couches minces,
- formation du film,
- densification du film et traitement thermique.

2.3.1 Choix et préparation des substrats

Le choix d'un substrat est l'un des points essentiels pour l'obtention d'une surface guidante de bonne qualité. Il doit répondre à un certain nombre de critères:

- **La géométrie** : Elle doit être adaptée à la technique utilisée. Dans le cas du dip-coating, les substrats sont généralement de forme rectangulaire. La technique de spin-coating utilise quant à elle préférentiellement des substrats de géométrie cylindrique.
- **L'état de surface** : La surface doit être de très bonne qualité, dépourvue de graisse, de rayures et d'aspérités pour permettre une bonne adhérence de la couche et une épaisseur de dépôt uniforme.
- **La nature du substrat** : Elle dépend des températures de travail (température de fusion du matériau), des applications ultérieures et des méthodes de caractérisation (transparent ou non, possibilité de clivage...) du matériau déposé (il faut éviter la contamination du film, avoir un indice de réfraction suffisamment inférieur à celui du

film déposé, avoir un coefficient de dilatation thermique comparable à celui du film déposé pour limiter les contraintes lors des recuits.

Au cours de ce travail deux types de substrats ont été utilisés :

- **La silice pure** (Suprasil 1). Elle se présente sous forme de lames rectangulaires d'environ 70mm x 25mm et de 0.5 ou un millimètre d'épaisseur. Son indice de réfraction est de 1.457 à 632.8 nm et son coefficient de dilatation thermique d'environ $6 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Grâce à ses qualités de transparence optique, de faibles pertes de propagation et de faible dispersion, la silice est un matériau bien adapté pour l'optique intégrée.
- **Le silicium** présente l'avantage d'avoir d'excellentes propriétés mécaniques et thermiques. Sur le plan optique, il ne joue pas le rôle de substrat à cause de son indice de réfraction élevé (3.85 à $\lambda=632.8$ nm) mais celui de simple support mécanique et thermique. C'est le dépôt sur le silicium, par la technique de PECVD, d'une couche mince de silice (2 μm) qui joue le rôle de vrai substrat. Il peut être orienté selon certains axes cristallographiques pour faciliter le clivage. Pour assurer la complète densification de cette couche de silice, les substrats sont traités thermiquement à 900°C pendant 24 heures avant toute procédure de dépôt.

Nous avons vu que l'état de surface des substrats conditionne la qualité des dépôts. Le lecteur peut, pour de plus amples détails, se référer à l'ouvrage de Pulker qui a dédié un chapitre entier aux procédures de nettoyages des surfaces vitreuses [51].

La déposition est donc précédée d'une procédure de nettoyage bien définie. Dans le cas des substrats de silice, les lames sont brossées avec un détergent doux, rincées à l'eau déminéralisée plusieurs fois, rincées au méthanol puis séchées à l'abri des poussières. Juste avant la déposition, les poussières résiduelles sont éliminées à l'aide de papier optique légèrement imbibé de méthanol. Dans le cas des substrats de silicium, l'élimination des poussières est suffisante, les substrats étant protégés par une pellicule plastifiée après le dépôt de silice. Le travail en salle blanche est également un moyen d'assurer une excellente qualité aux films déposés.

2.3.2 Dépôt des couches minces

On distingue essentiellement deux techniques de dépôt de films minces dérivant du procédé sol-gel :

- La centrifugation ou “**spin-coating**” : Elle consiste à déposer une petite quantité de solution sur un substrat animé d’un mouvement de rotation. L’épaisseur du film déposée varie en fonction de la viscosité de la solution, de la vitesse et de la durée de rotation du substrat [52]. Elle est particulièrement avantageuse lorsque les alkoxydes employés ne sont disponibles qu’en petite quantité.
- La technique de trempage ou “**dip-coating**” est celle que nous avons choisie d’employer. Son principe ainsi que les détails expérimentaux seront présentés dans le paragraphe suivant.

On note également l’existence d’autres techniques moins courantes telles que la technique de “**drain coating**” [53] qui, au lieu de déplacer le substrat, consiste à baisser progressivement le niveau du sol dans le récipient, celle du “**meniscus coating**” [52] et la technique de pulvérisation ultrasonore [54].

La technique de dip-coating présente de nombreux avantages. Elle est de conception relativement simple, permet le contrôle de l’épaisseur de dépôt et offre la possibilité d’ajuster sa microstructure finale (porosité, cristallinité...). Les films obtenus ont une très bonne qualité de surface : ils sont homogènes, reproductibles et ne présentent pas de variations significatives d’épaisseur. Cette technique permet de plus une grande versatilité dans le choix de la taille et de la forme des substrats. Il est en effet possible d’utiliser des substrats de taille pouvant atteindre plusieurs mètres et de formes diverses (tubes, fibres...). Enfin, le fait de procéder par dépôts multiples permet l’obtention de films dont les caractéristiques peuvent être ajustées à volonté (épaisseur, nombres de modes guidés...).

2.3.2.a Principe du dip-coating

Cette méthode consiste à tremper lentement le substrat dans une solution puis à le retirer à vitesse constante. Scriven décompose ce procédé en cinq étapes [55] décrites dans la Figure 2.6 : L'immersion, le "start-up" (précédé d'un lapse de temps au cours duquel le substrat est maintenu immobile afin de stabiliser le liquide perturbé), la déposition, le drainage et l'évaporation.

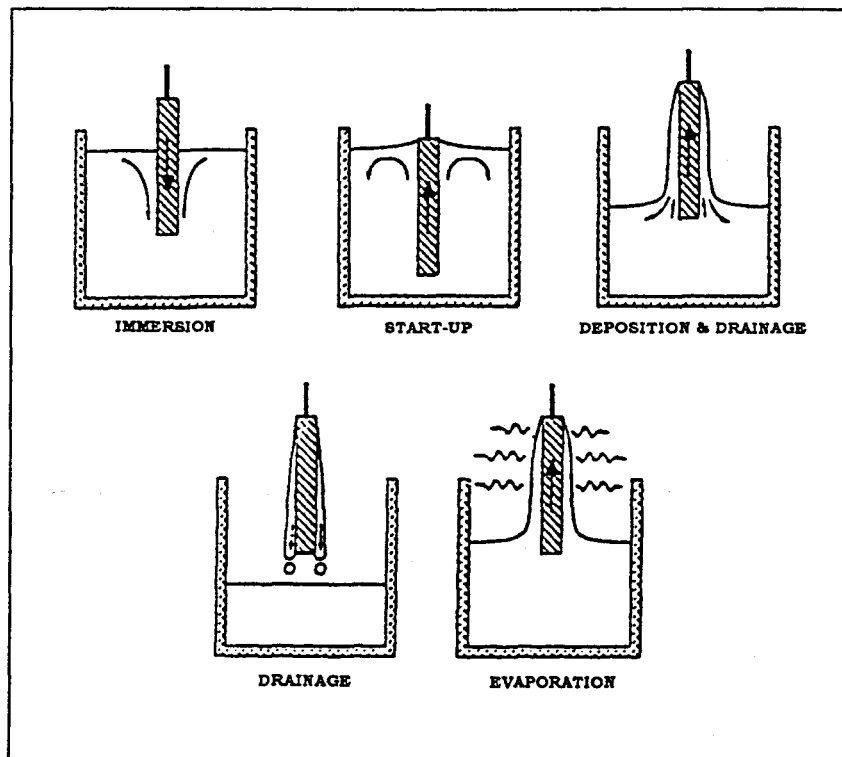


Figure 2.6 : Les différentes étapes du procédé de dépôt par dip-coating. (d'après [34])

2.3.2.b Aspect physique du procédé

Au cours de son retrait de la solution, le substrat entraîne une partie du sol sous forme d'un film fluide qui se scinde en deux à l'approche du ménisque. La partie interne du film située à proximité du substrat suit son mouvement ascensionnel. La partie externe, quant à elle, retourne dans la solution (Figure 2.7).

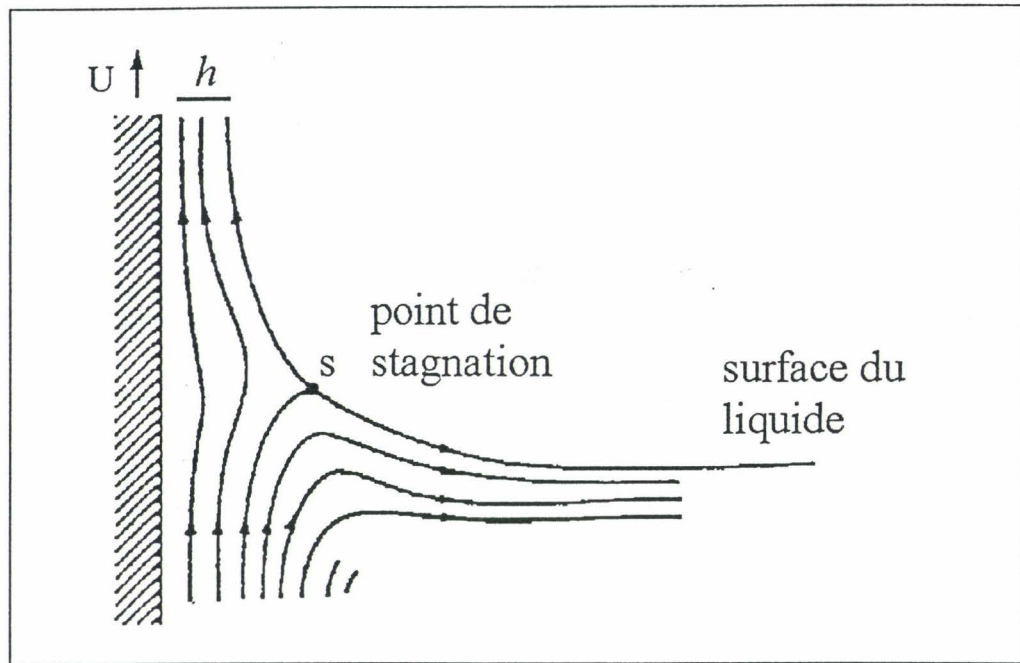


Figure 2.7 : Principe physique de la déposition par dip-coating. U est la vitesse de tirage, S le point de stagnation et h l'épaisseur du film fluide déposée. (d'après [55])

Scriven [55] relie l'épaisseur du film déposée à la position de la ligne séparatrice située à l'intersection du ménisque et de la surface séparant les deux parties. Cette ligne est définie comme une ligne de stagnation et traduit l'équilibre entre l'entraînement visqueux et la gravitation. Les détails de ce principe sont largement présentés dans l'ouvrage de Brinker et Scherer [34].

2.3.2.c Paramètres de dépôt

Comme dans le cas de l'élaboration de blocs monolithiques, le point de départ des techniques de dépôt sol-gel est une solution d'alkoxydes métalliques. Cependant, bien qu'utilisant les mêmes mécanismes réactionnels, les sols destinés à l'élaboration des couches minces doivent présenter des caractéristiques spécifiques. La cinétique de gélification doit en particulier être suffisamment lente pour assurer la stabilité des paramètres physico-chimiques du sol tout au long du procédé de déposition. Ainsi, la viscosité de la solution est l'un des deux principaux paramètres de dépôt, le second étant la vitesse de tirage [56,57]. Ce sont eux qui définissent l'épaisseur et la qualité de film déposé. D'une manière générale, et en première approximation, l'épaisseur du dépôt liquide est liée à ces deux paramètres par la relation [52] :

$$\text{Épaisseur de dépôt} \propto \left[\frac{\text{viscosité} \times \text{vitesse de tirage}}{\text{densité}} \right]^{1/2}$$

Si la densité et la viscosité restent constantes au cours du tirage, l'épaisseur de film déposée peut être considérée proportionnelle à la racine carrée de la vitesse de tirage. Ceci n'est évidemment qu'une approximation car la viscosité et la densité de la solution ne restent jamais constante à cause de l'évaporation du solvant au cours du temps. De nombreuses études ont été réalisées afin de définir les relations liant les différents paramètres. Citons en particulier les travaux de Brinker et al [58] et Scriven [55].

2.3.2.d Protocole de dépôt

La solution est tout d'abord filtrée (filtre 0.2 μm , Millipore) afin d'éliminer les éventuelles impuretés résiduelles non dissoutes. Elle est ensuite placée dans un récipient en téflon puis positionnée sur le système de tirage. Le dispositif expérimental est présenté sur la Figure 2.8.

Le substrat préalablement nettoyé est fixé sur le porte échantillon. Il est ensuite immergé dans la solution, maintenu immobile 30 secondes afin de stabiliser la solution puis retiré à la vitesse constante de 40 mm/min. Ces opérations sont automatisées par un système Microcontrôle assurant la continuité du déplacement de la lame de substrat. L'ensemble du dispositif est protégé des fluctuations de l'environnement ambiant et de la contamination par une cage de plexiglas. Le système est de plus positionné sur une table antivibrations pour assurer l'homogénéité en épaisseur des dépôts. L'ensemble est effectué en salle blanche pour limiter la contamination par les poussières présentes dans l'air.

La viscosité des solutions germanosilicates utilisée et la vitesse de tirage de 40 mm/min conduisent à une épaisseur de l'ordre de 11 nm par dépôt. Ces opérations sont répétées à volonté en fonction des caractéristiques finales du film désirées (épaisseur du film et donc nombre de modes guidés).

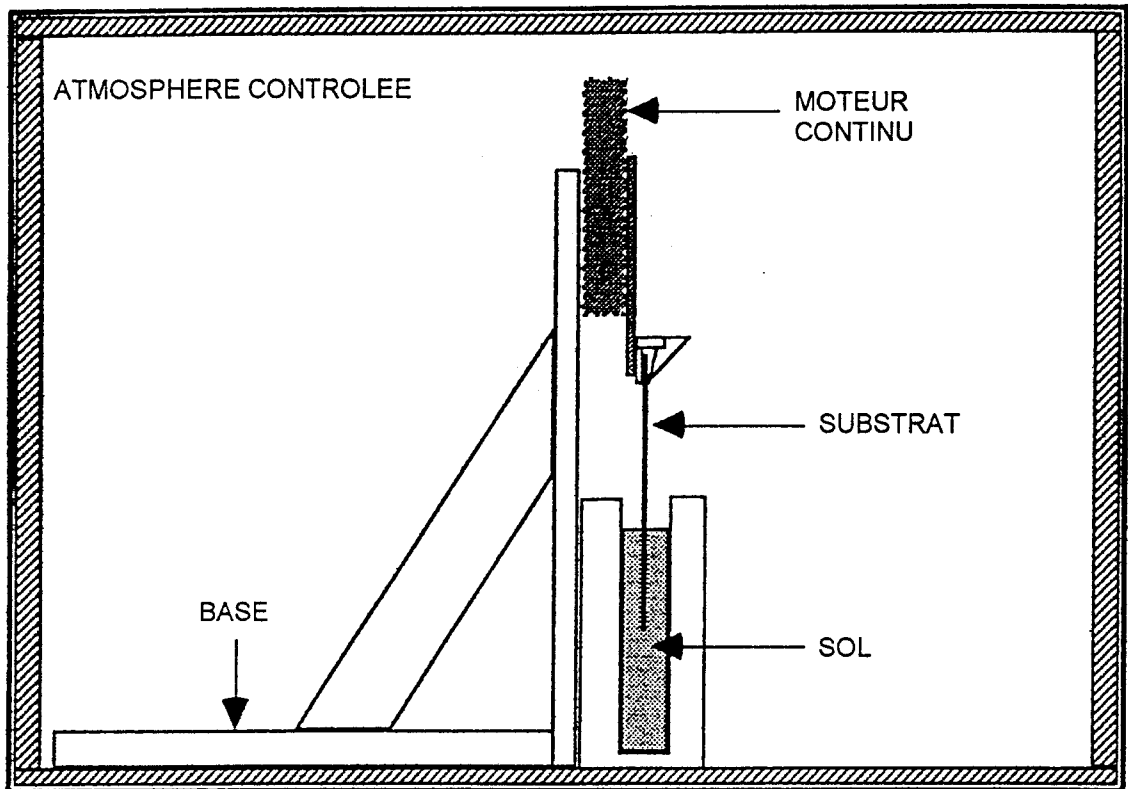


Figure 2.8 : Dispositif expérimental de dip-coating

2.3.3 Formation du film : La transition sol-gel

La Figure 2.9 représente schématiquement l'étape de déposition du film. Les espèces polymériques initialement diluées n'interagissent pas et sont rapidement concentrées à la surface du substrat par suite du drainage et de l'évaporation du solvant. La concentration de la solution est alors multipliée par un facteur allant de 20 à 30. Par conséquent, les précurseurs se rapprochent fortement entraînant une polymérisation rapide. La taille des espèces croît ensuite progressivement pour former un réseau tridimensionnel de chaînes polymériques comprenant des pores de différentes tailles remplis principalement de solvant. Cette étape correspond à la transition sol-gel.

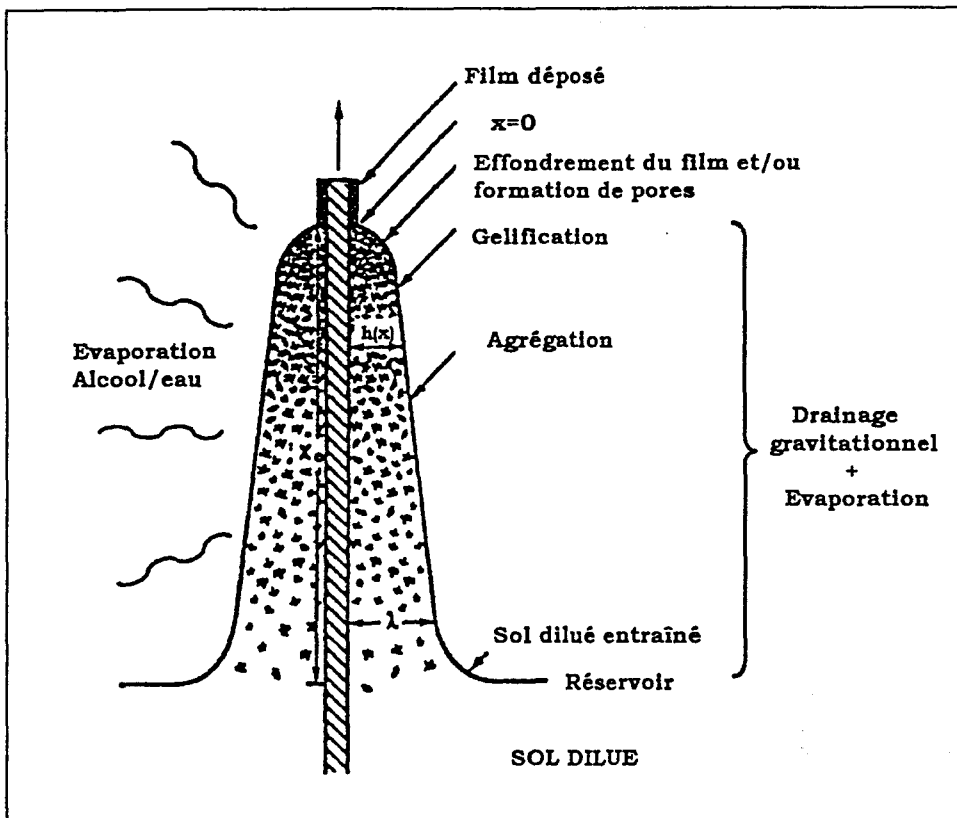


Figure 2.9 : Les différentes étapes du développement structural du film résultant du drainage accompagné de l'évaporation du solvant et des réactions de condensation. (d'après [34])

Dans le cas des films, les étapes d'hydrolyse et de condensation, de gélification et de séchage s'effectuent sur une échelle de temps de quelques secondes à quelques minutes plutôt que sur plusieurs semaines ou mois pour les systèmes massifs.

2.3.4 Densification et traitement thermique

Le séchage de la couche est une étape importante car il permet l'évacuation des solvants les plus volatils par diffusion à travers les pores. La fermeture progressive de ces pores s'accompagne d'une réduction de volume et induit simultanément une contraction du matériau entraînant l'apparition de fortes tensions au sein du film. Cette étape de l'élaboration des matériaux sol-gel a été largement étudiée par Scherer [59-61].

Dans notre protocole expérimental, le séchage s'effectue après chaque dépôt. Il consiste à traiter l'ensemble film/substrat à une température allant de 500 à 700°C selon les cas, pendant quelques minutes dans un four tubulaire sous un flux constant d'oxygène propre et sec (cf. Figure 2.10). Dans le cadre d'une procédure de dépôts multiples, il permet d'éviter la formation de craquelures par densification partielle des couches internes.

La densification complète du matériau est obtenue au cours du traitement thermique qui s'effectue, lui aussi, dans un four tubulaire sous flux d'oxygène. La présence d'oxygène facilite l'élimination des produits carbonés lors de la pyrolyse ainsi que l'oxydation des résidus organiques.

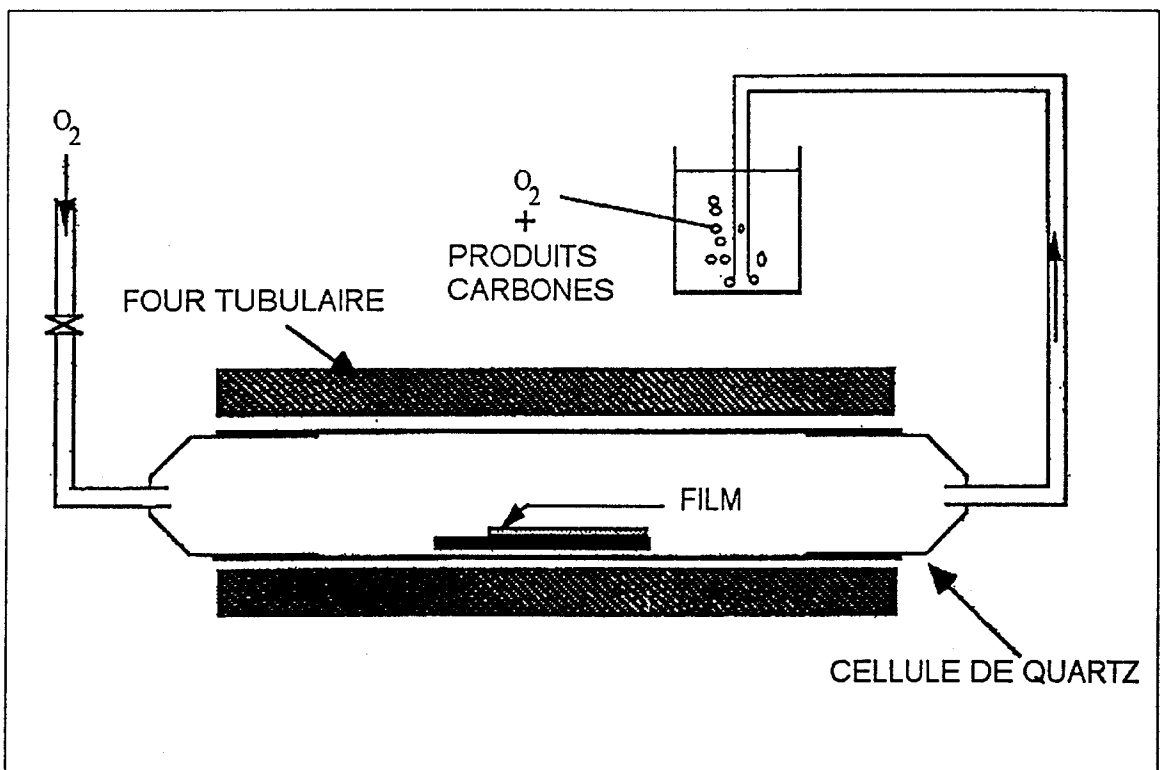


Figure 2.10 : Dispositif expérimental de traitement thermique des guides

Dans le cas de notre système, les procédures de séchage et de traitement thermique ont généralement été réalisées à 700°C, température à laquelle l'élimination des composés organiques et d'une grande partie des groupements hydroxyles résiduels est complète. Au cours des traitements thermiques, les échantillons ont été maintenus à la température désirée pendant une heure.

Pour des températures de recuit plus élevées, il peut y avoir décollement de la couche et apparition de craquelures. Ceci peut s'expliquer par le fait que le séchage est plus rapide en surface qu'à l'interface couche/substrat. Il se crée alors un gradient de vitesse d'évaporation associé à de fortes contraintes mécaniques. La réduction de ces contraintes nécessite de prendre des précautions lors des recuits à des températures supérieures à 700°C :

- i) L'échantillon doit être introduit dans le four à une température proche de celle utilisée pour le séchage (environ 650°C par exemple si l'échantillon a été élaboré à une température de séchage et de traitement thermique de 700°C) et la vitesse de montée en température doit être lente (environ 2°/min jusqu'à des températures avoisinant les 800°C et jusqu'à 0.5°C/min lorsque l'on cherche à atteindre des températures proches de 900°C).
- ii) Il est préférable d'utiliser une solution peu visqueuse qui nécessite un nombre important de dépôts plutôt qu'une solution très visqueuse qui conduit à la déposition de couches très épaisses.
- iii) Le traitement thermique ne doit pas être effectué seulement en fin de process. Il est préférable de procéder par cycles et d'effectuer un traitement thermique complet (environ une heure) après un certain nombre de dépôts. Le nombre de dépôts entre chaque traitement dépendra de la nature du système considéré et des paramètres d'élaboration. Dans notre cas il a été fixé à douze dépôts. L'épaisseur ainsi déposée (environ 130 nm) restait satisfaisante quant à la formation des craquelures.

L'inconvénient principal de ce protocole est le temps de mise en forme. Dans le cas de notre système, l'obtention d'un guide d'onde supportant au moins un mode guidé (cf. Chapitre I-1) a nécessité une épaisseur minimale de dépôt de l'ordre de 0.4 μm ce qui correspond à trois cycles de douze dépôts.

Chapitre I-2: Références

- [1] H. DISLICH,
“*Glassy and crystalline systems from gels, chemical basis and technical applications*”,
J. Non-Cryst. Solids, 63 (1984) 237
- [2] J.D. MACKENZIE,
“*Applications of the sol-gel process*”,
J. Non-Cryst. Solids, 100 (1988) 162
- [3] J. P. BOILOT and P. H. COLOMBAN,
“*Superionic Conductors From the Sol-gel Process*”,
in “*Sol-Gel Technology for Thin Film, Fibers, Preforms, Electronics and Specialty Shapes*” Edited by L.C. KLEIN- Noyes publications- Park Ridge, New Jersey, (1988)
- [4] R.B. PETIT, C.S. ASHLEY, S.T. REED and C.J. BRINKER
“*Antireflective films from the sol-gel process*”,
in “*Sol-Gel Technology for Thin Film, Fibers, Preforms, Electronics and Specialty Shapes*” Edited by L.C. KLEIN- Noyes publications- Park Ridge, New Jersey, (1988)
- [5] G.H. HAERTLING,
“*Electro-Optic Ceramics and Devices*”,
in “*Electronic Ceramics*”, Edited by L.M. LEVINSON, Marcel Dekker, New York and Basel, Swizerland (1988)
- [6] A. MATSUDA, Y. MATSUNO, S. KATAYAMA and T. TSUNO,
“*Weathering Resistance of Glass Plates coated with Sol-Gel derived $9\text{TiO}_2\text{-1SiO}_2$ Films*”,
J. Mater. Sci. Lett., 8 (1989) 902
- [7] G. KORDAS,
“*Sol-gel Processing of Ceramic Superconductors*”,
J. Non-Cryst. Solids, 121 (1990) 436
- [8] O. DE SANCTIS, L. GOMEZ, N. PELLEGGRI, C. PARODI, A. MARAJOFSKI and A. DURAND,
“*Protective Glass Coating on Metallic Substrates*”,
J. Non-Cryst. Solids, 121 (1990) 338
- [9] A. YOSRY, Y.A. ATTIA, M.S. AHMED and M. ZHU,
“*Sol-Gel prepared Aerogels for the capture of Pollution Gases*”,
in “*Sol-Gel Processings and Applications*”
Edited by Y.A. ATTIA, Plenum Press, New York and London, (1994)
- [10] H.G. FLOCH, P.F. BELLEVILLE and J.J. PRIOTTON,
“*Sol-gel Optical Coatings for Laser, II*”,
Am. Ceram. Soc. Bull., 74 (1995) 84

- [11] J.D. MACKENZIE,
"Glasses from melts and glasses from gels, a comparison",
J. Non-Cryst. Solids, 48 (1982) 1
- [12] P.F. JAMES,
"The gel to glass transition: chemical and microstructural evolution",
J. Non-Cryst. Solids, 100 (1988) 93
- [13] Y.Y. GUU, J.F. LIN, C.F. AI
"The tribological characteristics of titanium carbonitride coatings prepared by cathodic-arc ion plating technique",
Thin Film Solids, 287 (1996) 16
- [14] L. BOUKHIS, J.M. POITEVIN,
"Electrical resistivity, structure and composition of D.C. sputtered WN_x ",
Thin Solid Films, 310 (1997) 222
- [15] R. GORDON,
"Chemical vapor deposition of coating on glass",
J. Non-Cryst. Solids, 218 (1997) 81
- [16] C. MARTINET, V. PAILLARD, A. GAGNAIRE and J. JOSEPH,
"Deposition of SiO_2 and TiO_2 thin films by plasma enhanced chemical vapor deposition for antireflection coating",
J. Non-Cryst. Solids, 216 (1997) 77
- [17] D.L. SEGAL,
"Sol-gel processing: Routes to oxide ceramics using colloidal dispersions of hydrous oxides and alkoxide intermediates",
J. Non-Cryst. Solids, 63 (1984) 183
- [18] W.SCHERER and J.C. LUONG,
"Glasses from colloids",
J. Non-Cryst. Solids, 63 (1984) 163
- [19] L.L. HENCH and W. VASCONCELOS,
"Gel-silica science",
Annu. Rev. Mater. Sci., 20 (1990) 269
- [20] M. GUGLIELMI and G. CARTURAN,
"Precursors for sol-gel preparations",
J. Non-Cryst. Solids, 100 (1988) 16
- [21] A.C. PIERRE,
"Introduction aux procédés sol-gel",
Collection Forceram, Editions Septima, Paris (1992)
- [22] J. ZARZYCKI, M. PRASSAS, J. PHALIPPOU,
"Synthesis of glasses from gels: the problem of monolithic gels",
J. Mat. Sci. 17 (1982) 3371
- [23] J. FRICKE,
"Aerogels and their applications",
J. Non-Cryst. Solids, 147&148 (1992) 356

- [24] M. FORET, J. PELOUS and R. VACHER,
"An investigation of the structure of colloidal aerogels",
J. Non-Cryst. Solids, 147&148 (1992) 382
- [25] J. PHALIPPOU, G.W. SCHERER, T. WOIGNIER, D. BOURRET and R. SEMPERE,
"Ultraporous material with low permeability",
J. Non-Cryst. Solids, 186 (1995) 64
- [26] R. LEBODA, E. MENDYK, A.GIERAK and V.A. TERTYKH
"Hydrothermal modification of silica gels (xerogels). 2.Effect of the duration of treatment on their porous structure",
Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 105 (1995)191
- [27] R. CAMPOSTRINI, G. CARTURAN, M. FERRARI, M. MONTAGNA and O. PILLA ,
"Luminescence of Eu^{3+} ions during thermal densification of SiO_2 gel",
J. Mater. Res., 7 (1992) 745
- [28] D. C. BRADLEY, R. C. MEHROTRA, and D. P. GAUR,
"Metal Alkoxides",
Academic Press, London (1978)
- [29] C. SANCHEZ, J. LIVAGE, M. HENRY and F. BABONNEAU,
"Chemical modification of alkoxide precursors",
J. Non-Cryst. Solids, 100 (1988) 65
- [30] J. LIVAGE, M.HENRY and C.SANCHEZ,
"Sol-gel chemistry of transition metal oxides",
Prog. Solids St. Chem, 18 (1988)259
- [31] R.C. MEHROTRA,
"Synthesis and reactions of metal alkoxides",
J. Non-Cryst. Solids, 100 (1988) 1
- [32] T.N.M. BERNARDS, M.J. VAN BOMMEL, E.W.J.L. OOMEN and A.H. BOONSTRA,
"Hydrolysis-condensation mechanism of a two-step sol-gel process of mixtures of TEOS and TEOG"
J. Non-Cryst. Solids, 147&148 (1992) 13
- [33] C.D. CHANDLER, C. ROGER, and M. J. HAMPDEN-SMITH,
"Chemical aspects of solution routes to perovskite-phase mixed-metal oxides from metal-organic precursors",
Chem. Rev., 93 (1993) 1205
- [34] C.J. BRINKER and G.W. SHERER, Editors
"Sol-gel Science, the physics and chemistry of sol-gel processing",
Academic press, San Diego, (1990)
- [35] L.C. KLEIN,
"Sol-gel processing of silicates",
Annu. Rev. Mater. Sci., 15 (1985) 227

- [36] C.J. BRINKER,
"Hydrolysis and condensation of silicates: effect on structure",
J. Non-Cryst. Solids, 100 (1988) 31
- [37] K.C. CHEN, T. TSUCHIYA and J. D. MACKENZIE,
"Sol-gel processing of silica. I. The role of the starting compounds",
J. Non-Cryst. Solids, 81 (1986) 227
- [38] E.J.A. POPE and J.D. MACKENZIE,
"Sol-gel processing of silica. II. The role of the catalyst",
J. Non-Cryst. Solids, 87 (1986) 185
- [39] R.M. ALMEIDA and C.G. PANTANO,
"Structural investigation of silica gel films by infra red spectroscopy",
J. Appl. Phys., 68 (1990) 4225
- [40] J.C. POUXVIEL, J.P. BOILOT, J.C. BELOEIL and J.Y. LALLEMAND,
"NMR study of the sol/gel polymerisation",
J. Non-Cryst. Solids, 89 (1987) 345
- [41] S. SAKKA and K.KAMIYA,
"The sol-gel transition in the hydrolysis of metal alkoxides in relation to the
formation of glass fibers and films",
J. Non-Cryst. Solids, 48 (1982) 31
- [42] S.Y. CHANG and T.A. RING,
"Map of gel times for three phase region tetraethoxysilane, ethanol and water",
J. Non-Cryst. Solids, 147&148 (1992) 56
- [43] C.McDONAGH, F. SHERIDAN, T. BUTLER and B.D. MacCRAITH,
"Characterisation of sol-gel-derived silica films",
J. Non-Cryst. Solids, 194 (1996) 72
- [44] L.C. KLEIN, Editor
"Sol-gel optics: Processing and applications",
Kluwer Academic Publishers, New York (1994)
- [45] T. HAYASHI and H. SAITO,
"Preparation of calcium oxide silica glasses by the sol-gel method",
J. Mat. Sci., 14 (1979) 1843
- [46] M. YAMANE and T. KOJIMA
"Low temperature synthesis of non-crystalline solids of the system SrO-SiO₂",
J. Non-Cryst. Solids, 44 (1981) 181
- [47] D.C.BRADLEY, L.J. KAY and W.W. WARDLAW,
J. Chem. Soc., (1956) 4916
- [48] D.G. CHEN,
"Synthesis and characterisation of SiO₂-GeO₂ waveguides",
Ph.D. dissertation
University of Florida, Gainesville, Fla. (1991)
- [49] S.P. MUKHERJEE,
"Homogeneity of gels and gel-derived glasses",
J. Non-Cryst. Solids, 63 (1984) 35

- [50] D.G.CHEN, B.G. POTTER and J.H. SIMMONS,
"SiO₂-GeO₂ thin films for planar waveguide application",
J. Non-Cryst. Solids, 178 (1994) 135
- [51] H.K. PULKER,
"Coatings on glass",
Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, (1984)
- [52] I. M. THOMAS,
"Optical coating fabrication",
page 141. In Klein [32],
- [53] L. LOU, J. MUGNIER, M. BAHTAT, E. SIMONI, V. BRANDEL and M.
GENET,
"Thorium phosphate xerogel thin film light guide",
J. Non-Cryst. Solids, 171 (1994) 115
- [54] M. LANGLET, D. WALZ, P. MARAGE and J.C. JOUBERT,
"SiO₂ thin films deposited by a new sol-gel technique",
J. Non-Cryst. Solids, 147&148 (1992) 488
- [55] L.E. SCRIVEN,
"Physics and applications of dip coating and spin coating",
Mat. Res. Symp. Proc. 121 (1988) 717
- [56] 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
- [57] M. GUGLIELMI and S. ZENEZINI,
"The thickness of sol-gel silica coatings obtained by dipping",
J. Non-Cryst. Solids, 121 (1990) 303
- [58] 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
- [59] G.W. SCHERER,
"Drying gels. I. General theory",
J. Non-Cryst. Solids, 87 (1986) 199
- [60] G.W. SCHERER,
"Drying gels. II. Film and flat plate",
J. Non-Cryst. Solids, 89 (1987) 217
- [61] G.W. SCHERER,
"Recent progress in drying of gels",
J. Non-Cryst. Solids, 147&148 (1992) 363

SPECTROSCOPIE DES IONS DE TERRES RARES TRIVALENTS

Les ions de terres rares dérivent d'éléments ayant un numéro atomique compris entre $Z=58$ (La) et $Z=71$ (Lu). Ils peuvent être divalents ou tétravalents mais on les rencontre principalement à l'état trivalent. Les ions de terres rares trivalents adoptent une configuration électronique de la forme: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 4d^{10} 4f^{N-1} 5s^2 5p^6$.

Lorsqu'il est introduit dans une matrice, l'ion est soumis à l'effet d'un champ électrique produit par son environnement, appelé champ cristallin, qui modifie la structure de ses niveaux d'énergie.

La situation des ions de terres rares insérés dans une matrice est très différente de celle des ions des métaux de transition qui est l'autre grande famille d'ions optiquement actifs. Pour ces derniers en effet, les électrons de valence occupent l'orbitale $3d$ qui est la plus externe. Ils subissent ainsi de fortes perturbations sous l'effet du champ cristallin. Dans le cas des ions de terres rares, l'orbitale $4f$ n'est pas la plus externe : elle est masquée par les orbitales saturées $5s^2$ et $5p^6$ qui présentent des extensions radiales plus grandes. Leurs niveaux électroniques sont ainsi peu perturbés par l'environnement externe. Ce phénomène est dit de "contraction des lanthanides" [1]. Il permet d'expliquer le fait que les spectres des ions de terres rares insérés dans une matrice soient très proches de ceux rencontrés dans le cas des ions libres [2].

Plusieurs paramètres influencent cependant les propriétés spectroscopiques de ces ions :

- Tout d'abord la symétrie selon laquelle sont disposés les premiers voisins autour de l'ion est importante. Dans un cristal, chaque ion est affecté par le même champ cristallin et donc les transitions entre ses niveaux, en l'absence de vibrations, donnent lieu à des bandes fines. Dans un système désordonné, les sites accueillant les ions optiquement actifs ne sont plus équivalents. Le champ cristallin varie alors de site en site et les niveaux d'énergie des ions sont légèrement différents les uns des autres. Une telle situation conduit à un élargissement des bandes d'émission appelé élargissement inhomogène.

- La concentration des ions dopants est également un paramètre significatif. Pour des basses concentrations, on peut étudier les caractéristiques d'un ion isolé mais dans le cas de concentrations plus importantes, il faut également prendre en considération les procédés d'interaction entre les ions qui modifient la structure du spectre et rendent plus difficile l'analyse des résultats.

Le dopage d'une matrice par des ions optiquement actifs peut avoir deux objectifs :

- L'utilisation de l'ion comme sonde de la matrice. L'ion n'est alors pas utilisé pour son activité optique propre mais sert à obtenir des renseignements sur la structure du système dans lequel il est inséré. Ceci est le cas par exemple de l'ion europium [3,4].

- L'utilisation des propriétés émettrices de l'ion en vue d'applications dans le domaine de la photonique et de l'optoélectronique pour la réalisation de composants tels que des lasers [5] ou des amplificateurs [6].

Dans ce chapitre, nous analyserons dans un premier temps les propriétés spectroscopiques de l'ion libre puis nous nous intéresserons aux conséquences de son insertion dans une matrice hôte. Nous présenterons ensuite les principaux phénomènes de transfert d'énergie et pour finir nous expliquerons brièvement les phénomènes d'élargissement des bandes.

3.1 L'ion de terres rares libre

3.1.1 Description de l'hamiltonien de l'ion libre

Les niveaux d'énergie des électrons de valence 4f peuvent être déterminés en ne prenant en considération que les interactions entre les électrons de cette orbitale. En effet, les autres orbitales sont toutes saturées et donc de symétrie sphérique. Leur effet sur les électrons 4f est donc globalement négligeable et ne consiste qu'en un déplacement général des niveaux d'énergie. Ces niveaux d'énergie peuvent ainsi être calculés avec une bonne approximation à partir d'un hamiltonien ne contenant que les interactions des N électrons de valence entre eux et avec la charge efficace du noyau (masquée partiellement par les électrons se trouvant dans les orbitales internes). Cet hamiltonien s'écrit :

$$\hat{H}_0 = \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \Delta_i}_{\hat{H}_{\text{conf}}} - \underbrace{\sum_{i=1}^N \frac{Z \cdot e^2}{r_i}}_{\hat{H}_{\text{el}}} + \underbrace{\sum_{(i<j)=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}^2}}_{\hat{H}_{\text{S-O}}} + \underbrace{\sum_{i=1}^N \xi(r_i) \cdot s_i \cdot l_i}_{\hat{H}_{\text{S-O}}} \quad (3.1)$$

où N=1....14 est le nombre d'électrons 4f,

$-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^N \Delta_i$ est l'énergie cinétique des électrons,

$\sum_{i=1}^N \frac{Z \cdot e^2}{r_i}$ décrit l'énergie potentielle des électrons f dans le champ des noyaux, Z.e étant la charge du noyau masquée par les orbitales saturées et r_i la distance électron-noyau.

◆ Ces deux premiers termes représentent l'hamiltonien de configuration \hat{H}_{conf} , responsable des différentes configurations électroniques. Celles-ci s'obtiennent par la résolution de l'équation de Schrödinger pour une charge en mouvement dans un potentiel central coulombien.

◆ $\sum_{(i<j)=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}^2} = \hat{H}_{\text{el}}$ représente l'effet de la répulsion coulombienne inter-électronique, dans laquelle r_{ij} est la distance entre les électrons i et j. Du fait de cette interaction, les

moments l_i et s_i ne peuvent plus être considérés comme des bons nombres quantiques et sont remplacés par la composition de ces moments sur tous les électrons de valence L et S avec $L = \sum_i l_i$ (moment angulaire orbital total) et $S = \sum_i s_i$ (moment de spin). Cela conduit à une levée partielle de la dégénérescence des niveaux d'énergie en ^{2S+1}L termes spectraux.

- ◆ Enfin la fonction de couplage $\sum_{i=1}^N \xi(r_i) s_i \cdot l_i = \hat{H}_{S-O}$ décrit l'interaction spin-orbite dans laquelle ξ est le paramètre de couplage spin-orbite. L'interaction spin-orbite décompose les termes spectroscopiques en $^{2S+1}L_J$ niveaux d'énergie.

Dans la théorie atomique deux cas limites sont présents :

- lorsque $\hat{H}_{el} \ll \hat{H}_{S-O}$; on parle de **couplage j-j** dans lequel l'interaction spin-orbite est très forte.
- si $\hat{H}_{el} \gg \hat{H}_{S-O}$; on parle de **couplage de Russell-Saunders** : l'interaction spin-orbite n'entraîne alors qu'une faible perturbation de la structure des niveaux.

L'approximation de Russell-Saunders est valable pour les éléments légers et considérée comme satisfaisante pour les ions de terres rares. En réalité, l'ordre de grandeur des deux contributions est à peu près identique, elles devraient donc être considérées simultanément dans le cadre du **couplage intermédiaire**.

3.1.2 Niveaux d'énergie de l'ion libre

Un niveau d'énergie est représenté par le terme $^{2S+1}L_J$, dans lequel :

- S est le spin total et peut prendre une valeur positive entière, semi-entière ou nulle ;
- L est le moment angulaire orbital total ($L= 0,1,2,3...$ correspondent aux symboles S, P, D, F...);
- J est le moment angulaire total résultant de la somme vectorielle de L et de S. Il peut être entier semi-entier ou nul ;
- $(2S+1)$ est la multiplicité de spin et $(2J+1)$ la dégénérescence du niveau.

considère donc les positions moyennes des atomes qui en réalité oscillent aux fréquences de vibration de la matrice. Les interactions dynamiques avec la matrice, avec les complexes moléculaires ou avec des ions individuels ne sont pas prises en considération. Le champ cristallin ainsi défini provoque d'une part une distorsion des orbitales pleines mais agit surtout sur l'orbitale 4f incomplète. L'hamiltonien total d'un ion de terres rares introduit dans une matrice solide s'exprime alors comme la somme de la contribution du champ cristallin \hat{H}_c et de l'hamiltonien de l'atome isolé \hat{H}_0 sous la forme simple [8]:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_c \quad (3.2)$$

avec :

$$\hat{H}_c = \sum_i eV(r_i, \theta_i, \varphi_i) = \sum_i e \sum_{l,m} A_{lm} r_i^l Y_m^l(\theta_i, \varphi_i) \quad (3.3)$$

où $(r_i, \theta_i, \varphi_i)$ sont les coordonnées radiales et angulaires du $i^{\text{ème}}$ électron, $Y_m^l(\theta_i, \varphi_i)$ est la $i^{\text{ème}}$ composante de l'harmonique sphérique d'ordre m , et A_{lm} les paramètres qui dépendent du groupe spécifique de symétrie du site.

Ce champ n'agit cependant que sur la partie orbitale des fonctions d'ondes laissant intact celles de spin. Il en résulte une légère modification de la position des niveaux électroniques de l'ion et principalement une levée partielle de leur dégénérescence en M_J . L'expérience montre que cette séparation d'énergie des niveaux (appelés **sous niveaux Stark**) ne dépasse généralement pas la distance entre deux niveaux J voisins. Il a été également démontré avec une bonne approximation que seuls les premiers voisins de l'ion contribuent au champ cristallin [9].

La séparation en énergie causée par l'effet du champ cristallin comprend deux aspects :

- i) tout d'abord le nombre de sous-niveaux suivant lequel un multiplet $^{2S+1}L_J$ est décomposé. Cet effet dépend de la symétrie du champ cristallin [10].
- ii) également l'amplitude de cette séparation qui dépend de la force du champ cristallin. Les électrons occupant l'orbitale 4f sont masqués par les orbitales remplies plus externes $5s^2$ et $5p^6$ qui jouent le rôle d'écran. En conséquence, le champ cristallin n'introduit, en première approximation, que de faibles modifications des états électroniques des électrons f et n'est considéré que comme une perturbation de l'hamiltonien de l'ion libre.

\hat{H}_{el}	\hat{H}_{s-o}	\hat{H}_c
10^4	10^3	10^2

Tableau 3.1 : Ordre de grandeur des séparations des niveaux d'énergie exprimées en cm^{-1} dans le cas de l'ion Eu^{3+}

La séparation des niveaux d'énergie peut ainsi être utilisée pour l'analyse de la symétrie des sites occupés par l'ion de terres rares.

La théorie des groupes permet de calculer le nombre de sous niveaux Stark suivant lesquels un niveau dégénéré est décomposé lorsqu'il est introduit dans un champ de symétrie inférieure à la symétrie sphérique de l'ion libre.

Groupe de symétrie	Dégénérescence	Valeurs de J											
		0	1	2	3	4	5	6	1/2	3/2	5/2	7/2	9/2
Cubique (O , T , T_h , O_h , T_d)	1	1	0	0	1	1	0	2	0	0	0	0	0
	2	0	0	1	0	1	1	1	1	0	1	2	1
	3	0	1	1	2	2	3	3	0	0	0	0	0
	4	0	0	0	0	0	0	0	0	1	1	1	2
Tétragonale (D_{2h} , C_{4h} , D_{4h} , C_4 , D_{4h} , S_4 , C_{4v})	1	1	1	3	3	5	5	7	0	0	0	0	0
	2	0	1	1	2	2	3	3	1	2	3	4	5
Hexagonale (D_{3h} , D_6 , D_{6h} , C_6 , C_{3h} , C_{6h} , C_{6v})	1	1	1	1	3	3	3	5	0	0	0	0	0
	2	0	1	2	2	3	4	4	1	2	3	4	5
Trigonale (C_{3v} , D_{3d} , D_3 , C_3 , S_6)	1	1	1	1	3	3	3	5	0	0	0	0	0
	2	0	1	2	2	3	4	4	1	2	3	4	5
Rhombique (C_{2v} , D_2 , D_{2h}), Triclinique (C_1 , C_i), Monoclinique (C_s , C_2 , C_{2h})	1	1	3	5	7	9	11	13	0	0	0	0	0
	2	0	0	0	0	0	0	0	1	2	3	4	5

Tableau 3.2 : Dégénérescence des termes spectroscopiques dans quelques symétries du champ cristallin

Pour illustrer ce tableau, on peut prendre l'exemple d'un état possédant $J=1$. Celui-ci est triplement dégénéré en symétrie cubique ; il se sépare en un singulet ($M_J=0$) et un doublet ($M_J=\pm 1$) en symétrie tétragonale, hexagonale et trigonale et enfin en trois singulets lorsque l'ion se trouve dans un champ à symétrie plus basse. Le nombre maximal de sous niveaux Stark en lesquels un niveau peut se séparer est $(2J+1)$.

Comme on peut le remarquer sur la Figure 3.1.a, l'effet du champ cristallin sur les ions de terres rares est inférieur à celui de l'interaction spin-orbite. Pour les ions des métaux de transition, on a généralement l'effet inverse, les électrons de valence se trouvant dans l'orbitale incomplète 3d qui est la plus externe.

L'effet du champ cristallin se traduit également par le phénomène de "*J-mixing*" [11]. Le champ cristallin cause une faible interaction entre états ayant des valeurs de J différentes. Les fonctions d'ondes qui en résultent contiennent ainsi une contribution supplémentaire due à une composition d'états ayant des valeurs de J différentes.

Cet effet augmente avec la force du champ cristallin. Bien que le *J-mixing* n'ait en général que peu d'importance sur la séparation des niveaux d'énergie, il peut avoir une influence non négligeable sur l'intensité d'une transition. Dans le paragraphe suivant, nous détaillerons l'effet de ce phénomène sur les transitions de dipôle électrique.

3.3 Transitions radiatives

3.3.1 Règles de sélection

Les transitions radiatives observées dans les spectres des ions de terres rares sont la conséquence de couplage entre deux niveaux d'énergie. Elles peuvent être de différente nature et n'ont pas toutes la même probabilité, ce qui explique les fortes différences d'intensités des lignes spectrales observées. La plupart des transitions radiatives observées résulte de transitions entre niveaux d'énergie de la configuration 4f. Elles sont essentiellement de nature [12] :

1. dipolaire électrique forcée
2. dipolaire magnétique

➤ *Transitions dipolaires électriques*

Ces transitions, lorsqu'elles sont permises, sont les plus intenses. Elles ont en effet une probabilité de transition de l'ordre de 10^8 s^{-1} . Elles doivent vérifier, pour être permises, la règle de Laporte qui impose que les états impliqués soient de parité opposée. Cette règle interdit en particulier toutes les transitions dipolaires électriques entre les états de la configuration $4f^n$ qui sont tous de même parité [13].

Comme nous l'avons vu précédemment, les ions insérés dans une matrice subissent l'effet du champ cristallin qui a pour conséquence le mélange des états de la configuration $4f^n$ avec ceux de la première configuration excitée $4f^{n-1} 5d^1$. Ces deux configurations étant de parité opposée, les fonctions d'ondes obtenues n'ont pas de parité bien définie. Les transitions dipolaires électriques deviennent ainsi permises et sont appelées transitions dipolaires électriques forcées. Dans les solides, le mélange des fonctions d'ondes provient d'interactions avec des composantes impaires du champ cristallin ou avec des vibrations de la matrice de symétrie impaire. En 1962, Judd [14] et Ofelt [15] publièrent une théorie décrivant les intensités de ces transitions.

En utilisant ce modèle et en considérant les différents termes de couplage de spin orbite et du champ cristallin, on obtient les règles de sélection suivantes pour les transitions dipolaires électriques forcées d'un ion introduit dans une matrice:

$$\begin{aligned} \Delta l &= \pm 1 \text{ (règle de Laporte)} & \Delta L &\leq 6 \\ \Delta S &= 0 & |\Delta J| &\leq 6 \text{ (si } J \text{ ou } J' = 0 \text{ alors } |\Delta J| = 2, 4, 6) \end{aligned}$$

➤ *Transitions dipolaires magnétiques*

Ces transitions sont beaucoup moins intenses que les transitions dipolaires électriques. Leurs règles de sélection pour un ion introduit dans une matrice sont les mêmes que celles pour l'ion libre :

$$\begin{aligned} \Delta l &= 0 \text{ (pas de changement de parité)} & \Delta J &= 0, \pm 1 \text{ [sauf } 0 \leftrightarrow 0] \\ \Delta L &= 0, \pm 1 & \Delta S &= 0 \end{aligned}$$

3.3.2 Hypersensibilité

Les formes et intensités de certaines transitions dans les spectres des ions de terres rares dépendent fortement de l'interaction coordination de terres rares (qui dépend de la symétrie de l'environnement, de la polarisabilité des ligands, de la force du champ cristallin...). Les intensités peuvent varier d'un facteur 200 en fonction de l'environnement [18]. Peu après la formulation de la théorie de Judd-Ofelt, Jorgensen et Judd ont les propriétés suivantes [16].

- L'intensité d'une transition hypersensible est nulle lorsque l'ion de terres rares occupe un site possédant un centre d'inversion [19],
- De faibles distorsions d'une symétrie d'inversion cause une considérable augmentation de l'intensité des transitions hypersensibles, alors que l'intensité des autres transitions reste quasiment inchangée [20],
- L'intensité des transitions hypersensibles diminue avec la nature des coordinats dans l'ordre $I > Br > Cl > H_2O > F^-$ [18,21].

Le Tableau 3.3 présente les transitions hypersensibles pour les ions europium et praséodyme trivalents.

Ion	Configuration électronique	Transitions hypersensibles
Pr^{3+}	$4f^2$	$^3P_2 \rightarrow ^3H_4$ (abs.) $^1I_6 \rightarrow ^3H_4$ (abs.)
Eu^{3+}	$4f^6$	$^7F_0 \rightarrow ^5D_2$ (abs.) $^7F_1 \rightarrow ^5D_1$ (abs.) $^7F_2 \rightarrow ^5D_0$ (abs.) $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (ém.)

Tableau 3.3 : Transitions hypersensibles des ions Pr^{3+} et Eu^{3+} . (abs.) représente absorption et (ém.) émission

3.3.3 Effet néphélauxétique

Lorsqu'un ion de terres rares est inséré dans une matrice, les positions de ses multiplets $^{2S+1}L_J$ sont légèrement déplacées par rapport aux positions des multiplets de l'ion libre. Ces variations de position surviennent à la suite d'un remplissage partiel des orbitales f dû à un transfert de charges des ligands vers le cœur de l'ion central. Cet effet est fortement lié au concept de covalence de la liaison entre l'ion et son environnement [22,23] et on l'utilise, dans les verres d'oxydes, pour mesurer la covalence de la liaison métal-oxygène. Dans le cas des ions de terres rares, les déplacements observés sont de l'ordre d'une centaine de cm^{-1} . Les transitions singulet-singulet sont choisies pour suivre l'effet néphélauxétique car elles permettent d'éviter la superposition avec l'éclatement des niveaux dû à l'effet du champ cristallin. La transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ est ainsi utilisée dans le cas de l'ion europium.

3.4 Transitions non radiatives

La probabilité totale (W_T) de relaxation d'un état électronique excité i est donnée en première approximation par la somme de toutes les probabilités de transitions radiatives (A_{ij}) (qui comprend les transitions purement radiatives et celles assistées par phonons) et non radiatives (W_{NRij}) permettant au système de passer de l'état i à n'importe quel état j :

$$W_T = \sum_j (A_{ij} + W_{NRij}) \quad (3.4)$$

Le terme W_{NR} contient les contributions relatives aux processus qui tendent à dépeupler l' $i^{\text{ème}}$ état excité, tel que la relaxation multiphononique ou le transfert d'énergie entre couple d'ions processus qui sera décrit dans le paragraphe suivant.

La probabilité W_T est inversement proportionnelle à la durée de vie moyenne τ qui régule le déclin temporel de la luminescence selon l'équation:

$$I = I_0 \cdot e^{-t/\tau} \quad (3.5)$$

dans laquelle I est l'intensité du signal de la luminescence au temps t et I_0 est l'intensité à l'instant initial c'est à dire juste après l'excitation.

Il est donc possible de corréler la durée de vie de l'état excité i à la probabilité de transition totale, en utilisant la relation:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_{NR}} = W_T \quad (3.6)$$

En général, la principale contribution aux processus non radiatifs est la relaxation multiphononique [24]. La probabilité liée à ce procédé dépend fortement de la différence d'énergie entre les deux niveaux de la transition et du nombre de phonons de la matrice concernés, en plus de la température de l'échantillon. La relation est exprimée par l'équation suivante [25] :

$$W_{NR}^p(T) = W_{NR}^p(0) \left(1 + \frac{1}{e^{\frac{\Delta E}{kT}} - 1} \right)^p \quad (3.7)$$

où p est le nombre de phonons nécessaires pour couvrir le gap d'énergie ΔE entre les deux états concernés dans la transition et $W_{NR}(0)$ est la probabilité à zéro Kelvin. La forme détaillée de la probabilité de relaxation multiphononique à 0 K est la suivante:

$$W_{NR}^p(0) = \beta_{el} \cdot e^{-\alpha(\Delta E - 2\hbar\omega_{max})} \quad (3.8)$$

dans laquelle β_{el} et α sont deux paramètres expérimentaux que l'on peut trouver dans la littérature pour différents systèmes vitreux [26] et $\hbar\omega_{max}$ est l'énergie maximale des phonons présents dans le matériau considéré. Le Tableau 3.4 reporte ces paramètres pour des matrices vitreuses de SiO_2 et GeO_2 .

Matrice	$\beta_{el} (10^7 s^{-1})$	$\alpha (10^3 cm)$	$\hbar\omega_{max} (cm^{-1})$
SiO_2	9.0	4.7	1100
GeO_2	6.1	4.6	900

Tableau 3.4 : Paramètres β_{el} et α et énergie maximale des phonons pour les verres d'oxyde de silicium et de germanium

A parité d'énergie des phonons, la probabilité de déclin non radiatif diminue exponentiellement avec ΔE : lorsque la différence d'énergie est telle que le nombre de phonons nécessaire est supérieur à quatre, cette probabilité est extrêmement réduite. Il en résulte que plus la différence d'énergie entre les états concernés est grande, plus la probabilité de transition radiative par rapport à celle non radiative est élevée.

En outre, la dépendance en température de la probabilité de transition non radiative est minimale lorsque l'écart énergétique ΔE est grand par rapport à l'énergie thermique kT (qui par exemple à température ambiante vaut $kT: 200\text{cm}^{-1}$)

Dans un système désordonné, l'ion dopant peut occuper des sites de structure et de symétrie différentes. W_R et W_{NR} dépendent tous deux du site. Cela signifie que chaque ion possède son propre diagramme de niveaux d'énergie, ses propres probabilités de transitions W_R et W_{NR} entre couples de niveaux et donc ses propres durées de vie τ_i . En l'absence de sélection de site en excitation et en détection, les déclins temporels ont généralement un comportement non exponentiel résultant de la composition des contributions de différents sites.

3.5 Transfert d'énergie

Jusqu'à présent seuls les processus d'émission et d'absorption de photons et/ou phonons par un seul ion ont été considérés. Mais, comme nous l'avons dit dans le paragraphe précédent, de nombreux processus contribuent au dépeuplement d'un niveau excité de façon non radiative.

Les processus de transfert d'énergie de site à site dépendent de la distance entre les ions et sont généralement peu efficaces pour une faible concentration en ions. Lorsque la concentration augmente, il peut y avoir interaction entre les ions [27]. Plusieurs d'entre eux peuvent ainsi participer aux processus d'absorption et d'émission. Typiquement, dans un processus de transfert d'énergie, un ion excité appelé **donneur**, transfère son énergie, sans émission radiative, à un ion voisin appelé **accepteur** [28]. D'autres processus peuvent également faire intervenir deux ions pour l'absorption ou l'émission d'un photon.

3.5.1 Transfert d'énergie résonnant

L'ion donneur (*a*) relaxe d'un état excité A^* vers son état fondamental A , cédant l'énergie en excès à l'ion (*b*) (l'accepteur) qui passe de l'état fondamental B à l'état excité B^* . Le processus est résonnant lorsque les deux transitions $A^* \rightarrow A$ et $B \rightarrow B^*$ ont la même énergie. Ceci est un exemple de relaxation croisée (*cross-relaxation*). On peut également avoir transfert d'énergie sans intervention de l'état fondamental. Le donneur cède dans ce cas une partie de son énergie d'excitation pour passer à un niveau inférieur et l'accepteur passe à un état supérieur en absorbant l'énergie cédée par le donneur (Figure 3.2).

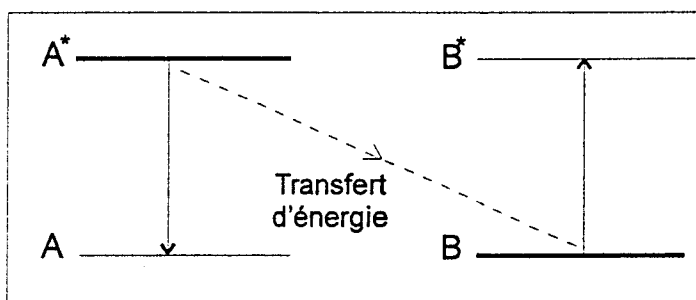


Figure 3.2 : Représentation d'un processus de transfert d'énergie résonnant

3.5.2 Transfert d'énergie assisté par phonons

Ce processus est similaire à celui du transfert résonnant, mais il y a, dans ce cas, une différence d'énergie entre l'émission du donneur et l'absorption de l'accepteur. La conservation de l'énergie est alors assurée par l'émission ou l'absorption d'un ou de plusieurs phonons suivant que l'énergie de la transition $A \rightarrow A^*$ soit supérieure ou inférieure à celle de la transition $B \rightarrow B^*$ (Figure 3.3).

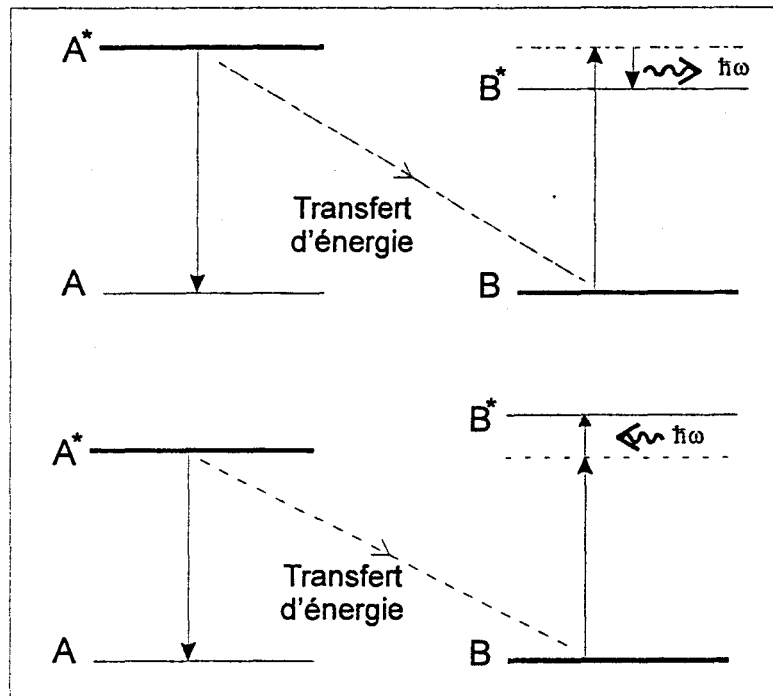


Figure 3.3 : Transfert d'énergie assisté par phonons

3.5.3 Up-conversion

Dans ce processus, l'énergie émise peut être supérieure à l'énergie de la radiation incidente et donner lieu à l'émission d'un photon d'énergie supérieure à celle de l'excitation [29].

➤ Absorption dans l'état excité

Le premier photon excite un ion qui passe de l'état fondamental A à un état excité A* (Ground State Absorption, G.S.A); le second photon est utilisé pour exciter le même ion qui passe de l'état A* à un autre état excité A** (Excited State Absorption, E.S.A) (Figure 3.4).

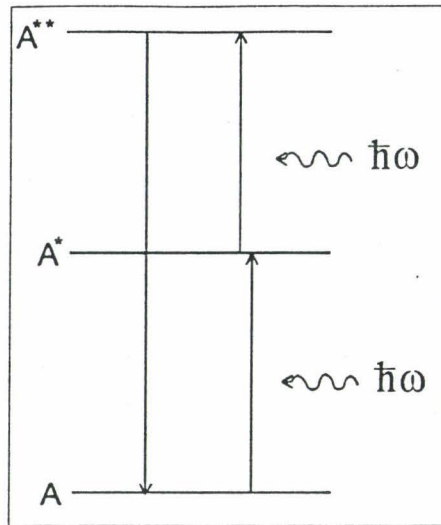


Figure 3.4 : Processus d'up-conversion à deux photons

➤ *Processus à deux ions*

Lorsque suffisamment d'ions ont été excités et portés à l'état intermédiaire A^* et s'ils sont assez proches les uns des autres, le processus suivant peut se produire. L'un des ions relaxe non radiativement vers son état fondamental A en cédant son énergie à un second ion qui est excité vers un de ses niveaux supérieurs B^{**} (Figure 3.5).

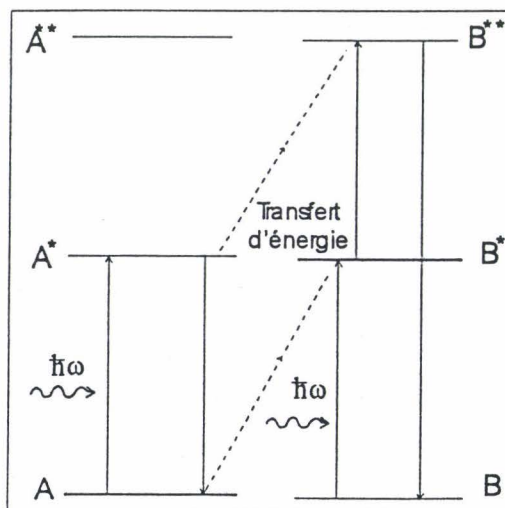


Figure 3.5: Processus d'up-conversion à deux ions

L'intensité de la luminescence à partir des états A** (processus à deux photons) et B** (processus à deux ions) est proportionnelle au carré de l'intensité d'excitation pour les deux types de processus. En effet, dans les deux cas d'up-conversion par absorption de deux photons par un seul ion ou par relaxation croisée entre deux ions excités, deux photons absorbés sont mis en jeu.

Ces deux phénomènes présentent cependant des comportements différents en fonction de la concentration en ions de terres rares. L'intensité de la luminescence varie linéairement avec la concentration dans le cas du processus à un ion et avec le carré de la concentration dans le cas du processus à deux ions.

Ce processus peut donner lieu à l'émission de radiations visibles après excitation de l'échantillon dans l'infrarouge et ainsi conduire à des applications très intéressantes telles que des révélateurs infrarouge ou des lasers [5,30].

3.6 Largeur de bande: homogène et inhomogène

Les spectres des ions de terres rares présentent en théorie des bandes de largeur imperceptibles sur l'échelle des énergies. Dans les spectres réels, au contraire, on observe des lignes ou encore plus souvent des bandes de largeur pouvant atteindre 500 cm⁻¹ [31]. Pour expliquer ce phénomène, deux contributions sont à prendre en considération [32] :

➤ L'élargissement homogène

C'est une propriété intrinsèque aux deux niveaux de l'ion impliqués dans la transition. Elle dépend de leurs probabilités de dépeuplement (τ) et du temps de cohérence de phase (τ_s) lié au couplage avec les phonons de la matrice qui varie avec la température [33]. Elle conduit à des raies de quelques cm⁻¹ de largeur à température ambiante. La largeur homogène peut être exprimée sous la forme [34]:

$$\Gamma_{\text{hom}} = \frac{1}{2\pi\tau} + \frac{1}{\pi\tau_s} \quad (3.9)$$

➤ L'élargissement inhomogène:

Lorsque l'ion est introduit dans un solide, il subit l'influence du champ local dû à l'interaction avec les atomes constituant son environnement. Dans le cas des verres, qui sont caractérisés par un fort désordre structural, la force du champ cristallin et sa symétrie varie d'un site à l'autre [35]. Les niveaux d'énergie des ions dans des sites différents n'ont donc pas tous la même valeur. Ceci conduit à un déphasage en énergie des raies d'émission provenant d'ions différents. Dans le spectre, seule la convolution de ces raies très proches les unes des autres est visible et on parle dans ce cas d'élargissement inhomogène de raie (cf. Figure 3.6).

Les spectres se compliquent lorsque des multiplets séparés en sous-niveaux Stark par l'interaction de l'ion avec le champ cristallin sont impliqués. La séparation énergétique des sous niveaux n'est en effet pas très grande et se confond avec l'élargissement inhomogène des lignes. Le résultat final est la présence dans le spectre d'une bande très large (de l'ordre de quelques centaines de cm^{-1}) centrée sur la valeur d'énergie moyenne du multiplet considéré. En définitive l'élargissement inhomogène donne des informations sur la diversité de l'environnement des ions de terres rares. Il est souvent utilisé pour analyser la structure de la matrice étudiée.

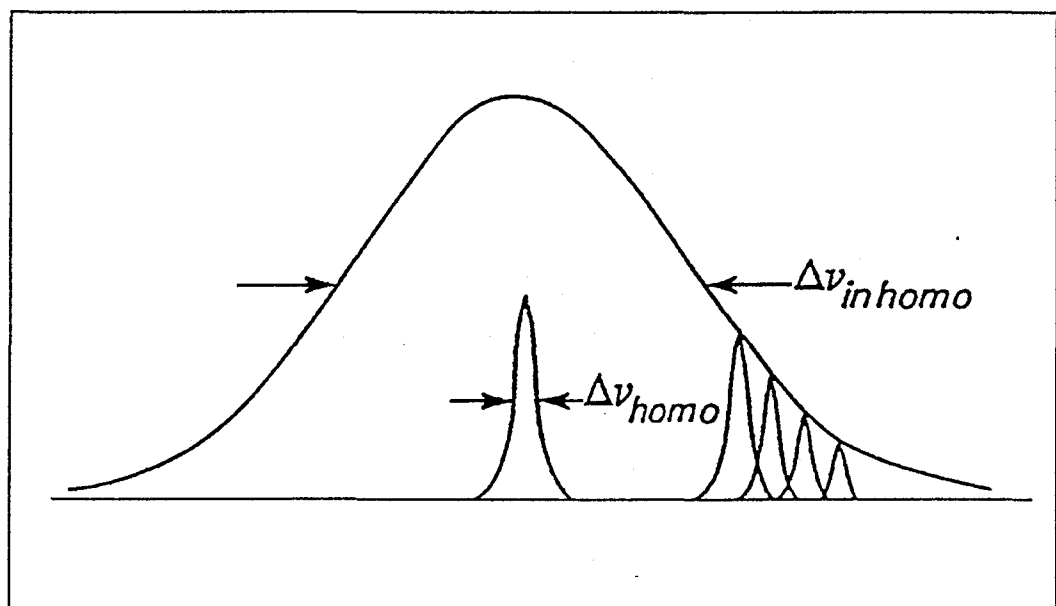


Figure 3.6 : Elargissement homogène et inhomogène de raie

Chapitre I-3 : Références

- [1] B.J. WYBBOURNE,
"Spectroscopic properties of rare earth",
Interscience, New York (1965)
- [2] S. HÜFFNER,
"Optical spectra of transparent rare earth compounds",
Academic Press (1978)
- [3] C. DUVERGER, S. TURRELL, M. BOUZAOUÏ F. TONELLI, M. MONTAGNA
and M. FERRARI,
"Preparation of $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$: Eu^{3+} planar waveguides and characterisation by
waveguide Raman and luminescence spectroscopies",
Phil. Mag. B, 77 (1998) 363
- [4] R. CAMPOSTRINI, G. CARTURAN, M. FERRARI, M. MONTAGNA and O.
PILLA ,
"Luminescence of Eu^{3+} ions during thermal densification of SiO_2 gel",
J. Mater. Res. 7, 745 (1992)
- [5] W. LENTH and R.M. MacFARLANE,
"Excitation mechanisms for up-conversion lasers",
J. Lumin., 45 (1990) 346.
- [6] A. POLMAN,
"Erbium implanted thin film photonic materials",
J. Appl. Phys., 82 (1), 1 (1997);
- [7] H. BETHE,
Ann. Phys., 3 (1929) 133
- [8] B. Di BARTOLO,
"Optical interactions in solids",
Wiley, New York (1968)
- [9] Y. KIMURA and M. NAKAZAWA,
"Multiwavelength CW laser oscillation in a Nd^{3+} and Er^{3+} doubly doped fiber
laser",
Appl. Phys. Lett., 53 (1988) 1251
- [10] K. GATTERER, P. DAY, H.P. FRITZER and G. SPERKA,
"Spectroscopic studies and crystal field investigations on a complex neodymium
(III) azide",
J. Mol. Struct., 174 (1988) 429
- [11] G. H. DIEKE,
"Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals",
Wiley, New York (1968)
- [12] J.H. VAN VLECK,
"Rare-earth spectra in solids",
J. Chem. Phys., 41 (1937) 67

- [13] P.W. ATKINS,
"Molecular quantum mechanics",
Oxford University Press (1983)
- [14] B.R. JUDD,
"Optical absorption intensities of rare-earth ions",
Phys. Rev., 127 (1962) 750
- [15] G.S. OFELT,
"Intensities of crystal spectra of rare-earth ions",
J. Chem. Phys., 37 (1962) 511
- [16] B.R. JUDD and C.K. JOERGENSEN,
"Hypersensitive pseudoquadrupole transitions in lanthanides",
Mol. Phys., 8 (1964) 281
- [17] R. D. PEACOCK,
"The intensity of lanthanide $f \leftrightarrow f$ transitions",
Structure and Bonding, Vol. 22, Editions J. D. Dunitz et al, Springer, New York
(1975)
- [18] D.M. GRUEN and C.W. DEKOCK,
J. Chem. Phys., 45 (1966) 455
- [19] G. BLASSE, A. BRIEL and W.C. NIEWPOORT,
*"Eu³⁺ fluorescence in mixed metal oxides (I) crystal structure sensitivity of the
intensity ratio of electric and magnetic dipole emission"*,
J. Phys. Chem. Solids, 27 (1966) 1587
-
- [20] J.L. RYAN and C.K. JOERGENSEN,
"Absorption spectra of octahedral lanthanide hexahalides",
J. Phys. Chem., 70 (1966) 2845
- [21] W.F. KRUPKE,
*"Optical absorption and fluorescence intensities in several rare-earth doped Y₂O₃
and LaF₃ single crystals"*,
Phys. Rev. A, 145 (1966) 325
- [22] D.E. HENRIE and G.R. CHOPPIN,
*"Environmental effects on f-f transitions : Hypersensitivity of some complexes of
trivalent Neodimium"*,
J. Chem. Phys., 49 (1968) 477
- [23] P.E. CARO, O. BEAURY and E. ANTIC,
"The nephelauxetic effect for the 4f^N configurations in the solid phase",
J. Phys., Paris 37 (1976) 671
- [24] C.B. LAYNE, W.H. LOWDERMILK and M. J. WEBER,
"Multiphonon relaxation of rare earth ions in oxide glasses",
Phys. Rev. B, 16 (1977) 1

- [25] L.A. RIESBERG and H.W. MOSS,
"Multiphonon orbital lattice relaxation of excited states of rare-earth ions in crystals",
Phys. Rev., 174 (1968) 429
- [26] J.M.F. Van DJIK and F.H. SCHURMANN,
"On the non-radiative and radiative decay rates and a modified exponential energy gap law for 4f-4f transitions in rare-earth ions",
J. Chem. Phys., 78 (1983) 5317
- [27] R. REISFELD,
"Spectra and energy transfert of rare earths in inorganic glasses",
Structure and Bonding, Vol. 13, Editions J. D. Dunitz et al, Springer, New York (1973)
- [28] T. MIYAKAWA and D.L. DEXTER,
"Phonon sidebands, multiphonon relaxation of excited states and phonon-assisted energy transfert between ions in solids",
Phys. Rev. B, 1 (1970) 2961
- [29] F. AUZEL,
"Up-conversion processes in coupled ion systems",
J. Lumin., 45 (1990) 341
- [30] W.E. CASE, M.E. KOCH and A.W. KUENY,
"The photon avalanche in rare-earth crystals",
J. Lumin., 45 (1990) 351
- [31] C. BRECHTER and L.A. RISEBERG,
"Laser induced fluorescence line narrowing in Eu glass : a spectroscopic analysis of coordination structure",
Phys. Rev. B, 13 (1976) 81
- [32] A. YARIV,
"Quantum electronics",
Wiley, New York (1975)
- [33] F. DURVILLE, G.S. DIXON and R. POWELL,
"Comparison of the spectral and temperature dependences of the homogeneous linewidths in Eu³⁺ doped fluoride and oxide glasses",
J. Lumin., 36 (1987) 221
- [34] J. HEGARTY, R.T. BRUNDAGE and W.M. YEN,
"Line shape deconvolution in fluorescence line narrowing",
Appl. Opt., 19 (1980) 1889
- [35] R.M. MacFARLANE and R.M. SHELBY,
"Homogeneous line broadening of optical transitions of ions and molecules in glasses",
J. Lumin., 36 (1987) 179

DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX: TECHNIQUES D'ANALYSES OPTIQUES ET SPECTROSCOPIQUES DES GUIDES D'ONDE

Ce chapitre est consacré à la présentation des dispositifs expérimentaux utilisés au cours de ce travail. Nous aborderons dans une première partie les techniques de caractérisation optogéométrique par spectroscopie m-line et par les mesures d'atténuation. Nous nous attacherons en particulier à la détermination de l'épaisseur et de l'indice de réfraction du film dans le cas de guides monomodes. Nous présenterons ensuite le dispositif de mesure des pertes de propagation.

Les mesures spectroscopiques de diffusion Raman et de luminescence ont été réalisées en configuration guidée. Cette spécificité, liée à la géométrie des guides d'onde, a nécessité la conception et la réalisation d'un dispositif de couplage par prisme pour les mesures de diffusion Raman. L'activité de recherche sur les guides d'onde a en effet débutée dans notre laboratoire avec cette thèse. Une partie de celle-ci a ainsi été dédiée au développement d'un système stable, compatible avec le spectromètre Raman présent mais également amovible pour permettre le travail en configuration classique. Cette platine supportant tous les éléments optiques a été réalisée en étroite collaboration avec l'équipe technique du laboratoire.

La dernière partie de ce chapitre présentera le dispositif employé pour l'irradiation ultraviolette en régime continu des échantillons.

4.1 Techniques de caractérisation optogéométrique

4.1.1 La spectroscopie m-line

Cette technique permet de déterminer l'indice de réfraction et l'épaisseur d'un film ainsi que la position des modes de propagation guidés en fonction de l'angle d'incidence du faisceau laser. Le système que nous avons utilisé (Metricon Mod. 2010) se base sur le couplage par prisme décrit dans le Chapitre I-1. Le prisme utilisé est un granate de gallium et gadolinium (GGG) taillé selon des angles de 45° - 90° - 45° . Son indice de réfraction est de $n_p=1.964$ à $\lambda_L=632.8$ nm et $n_p=1.975$ à $\lambda_L=543.5$ nm. L'appareil dispose de deux lasers He-Ne dont les longueurs d'onde correspondent à celles citées ci-dessus. Ce dispositif permet de sélectionner l'un des deux lasers au moyen d'obstacles mobiles positionnés le long du parcours optique. Deux rotateurs de polarisation ($\lambda/2$) peuvent également être alternativement insérés ou retirés le long du trajet optique pour permettre les mesures en configuration TE ou TM.

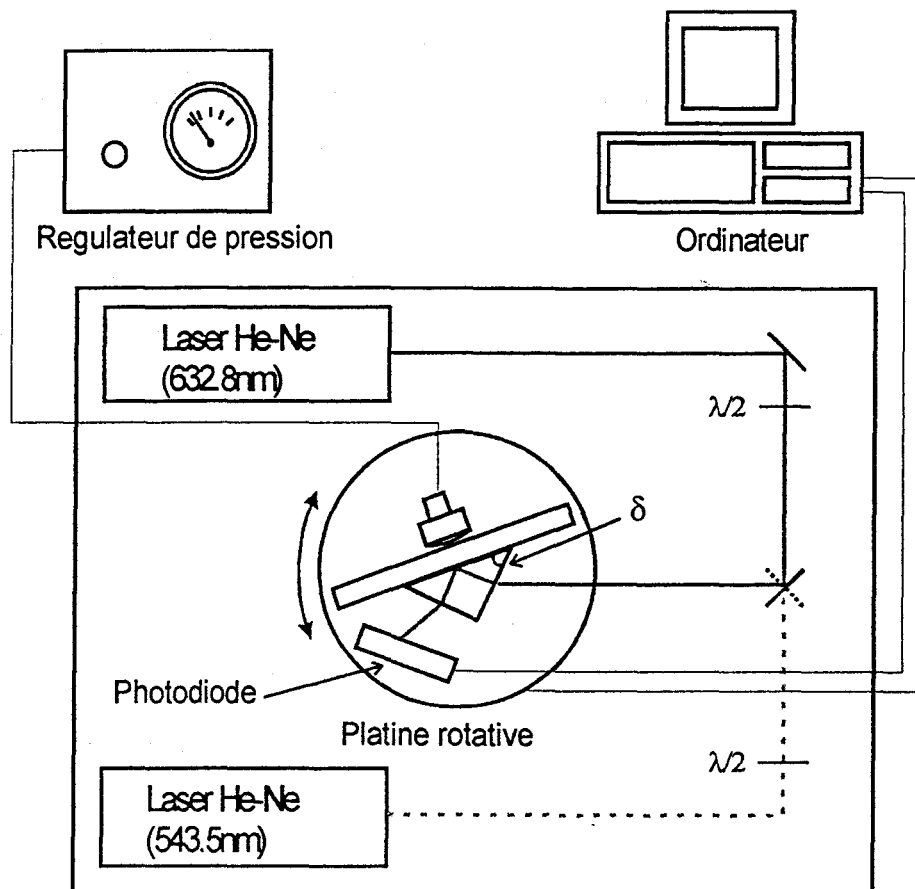


Figure 4.1 : Dispositif expérimental de spectroscopie m-line

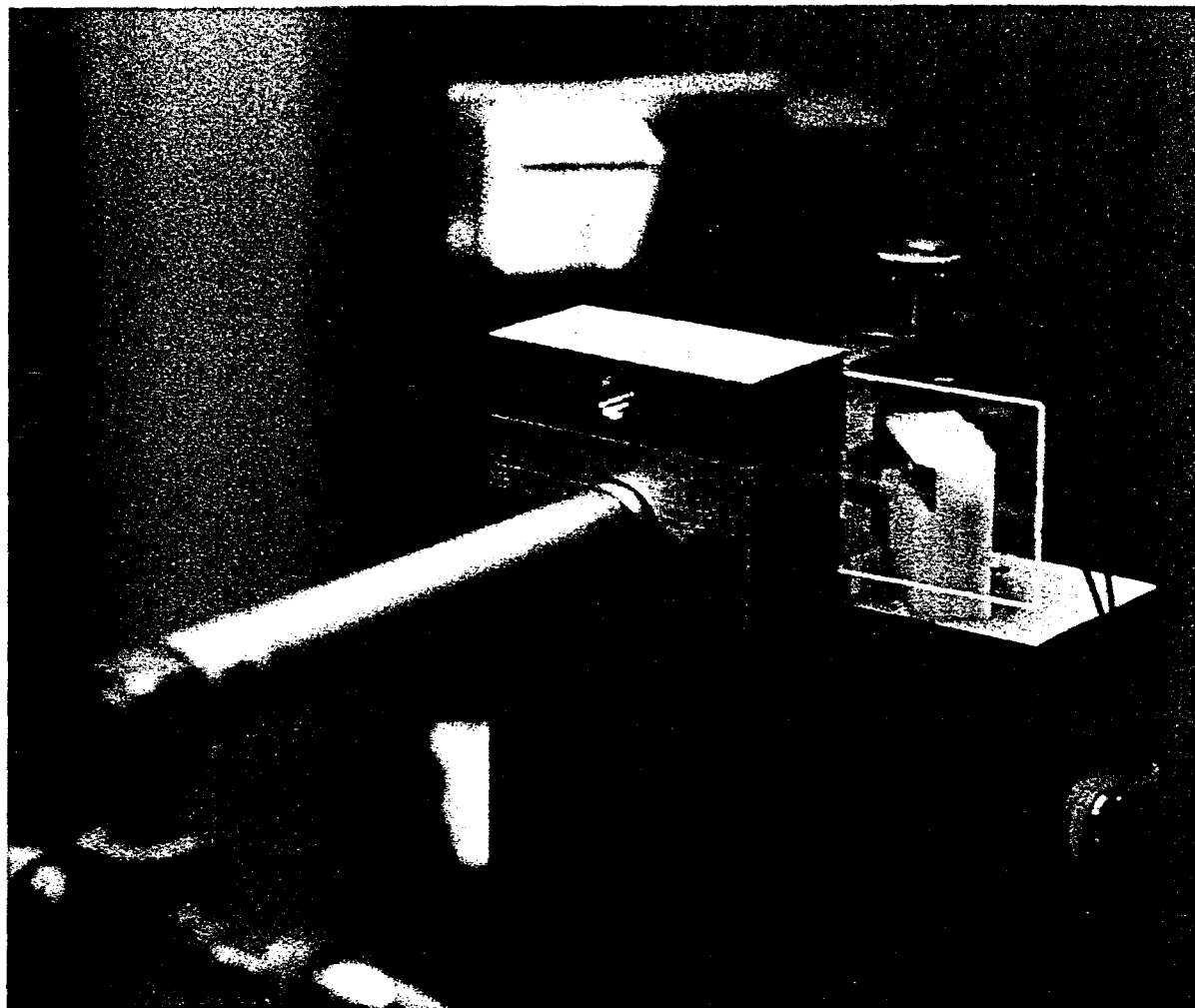


Figure 4.2 : Photographie du dispositif de spectroscopie m-line (Photo: Paolo Chisté, Centro di Tecnologia Multimediali). En premier plan, le piston à pression réglable. En arrière plan, le guide d'onde et le mode qui se propage à l'intérieur du film ainsi que la photodiode qui recueille la lumière provenant du prisme (ce dernier n'est pas visible sur la photo)

Le contact entre le film et la base du prisme est assuré par un piston à pression réglable. L'angle d'incidence θ_i du laser par rapport à la normale de la face d'entrée dans le prisme peut être modifié au moyen d'une platine rotative dont le mouvement est régulé par ordinateur et sur laquelle sont montés le piston, le prisme, la photodiode et le guide d'onde. Pour certaines valeurs de l'angle d'incidence θ_{im} ($m=0,1,2\dots$), dit angles synchrones, les photons passent, selon un phénomène "d'effet tunnel optique" (décrit plus en détail dans le Chapitre I-1.), de la base du prisme vers le guide d'onde entraînant une diminution brutale de l'intensité de la lumière atteignant la photodiode.

Au cours de la mesure, le signal (intensité de la lumière sortant du prisme en fonction de l'angle d'incidence θ_i) est digitalisé et enregistré sur un fichier. Les indices de réfraction effectifs des modes sont obtenus en utilisant l'expression 1-21 du Chapitre I-1. La résolution de l'appareil sur la détermination de θ_i est de $0.45' = 0.0075^\circ$.

Les valeurs d'épaisseur et d'indice de réfraction du film sont ensuite déterminées automatiquement à partir des équations 1.6.a (pour les modes TE) et 1.6.b (pour les modes TM) du Chapitre I-1.

De manière générale, il est suffisant de connaître la position d'au moins deux modes (de même polarisation) pour pouvoir déterminer en même temps les valeurs d'indice de réfraction et d'épaisseur.

Dans le cas de guides monomodes, il est possible d'obtenir un résultat équivalent en mesurant l'indice de réfraction effectif du mode dans les deux polarisations TE et TM. Ce traitement n'est valable que dans l'hypothèse de films non-biréfringents ($n_{TE} = n_{TM}$). On a alors un système de deux équations à deux inconnues (indice de réfraction et épaisseur) dont la résolution aboutit à la détermination de ces paramètres. Notre dispositif offre la possibilité d'effectuer ce type de traitement de façon automatique.

Lorsque les valeurs des indices effectifs sont distantes de moins de 0.005, l'erreur sur la détermination de l'épaisseur et de l'indice de réfraction devient très importante et le dispositif ne permet plus la détermination des paramètres optiques. Cette erreur peut être estimée en considérant l'indice de réfraction du substrat et les indices effectifs affectés d'une erreur $\delta n = \pm 0.0005$ (correspondant à la résolution de l'appareil) et en résolvant l'équation des modes (épaisseur en fonction de l'indice de réfraction) en utilisant, une à une, les différentes combinaisons possibles.

L'erreur est estimée comme étant la plus grande différence entre les points d'intersection des différentes courbes. Dans l'exemple présenté sur la Figure 4.3, l'indice du substrat vaut $n_f = 1.4536$ à $\lambda = 632.8$ nm et les indices effectifs des modes TE et TM $n_{\text{effTE}} = 1.4894$ et $n_{\text{effTM}} = 1.4832$. Les courbes pleines et en pointillés représentent respectivement les différentes combinaisons relatives aux modes TE et aux modes TM.

On obtient ainsi un indice de réfraction compris entre $1.526 < n_f < 1.538$ et une épaisseur comprise entre $515 \text{ nm} < d < 615 \text{ nm}$. Dans une telle situation, l'indice de réfraction et l'épaisseur sont donc obtenus avec une précision respective de ± 0.01 et ± 100 nm.

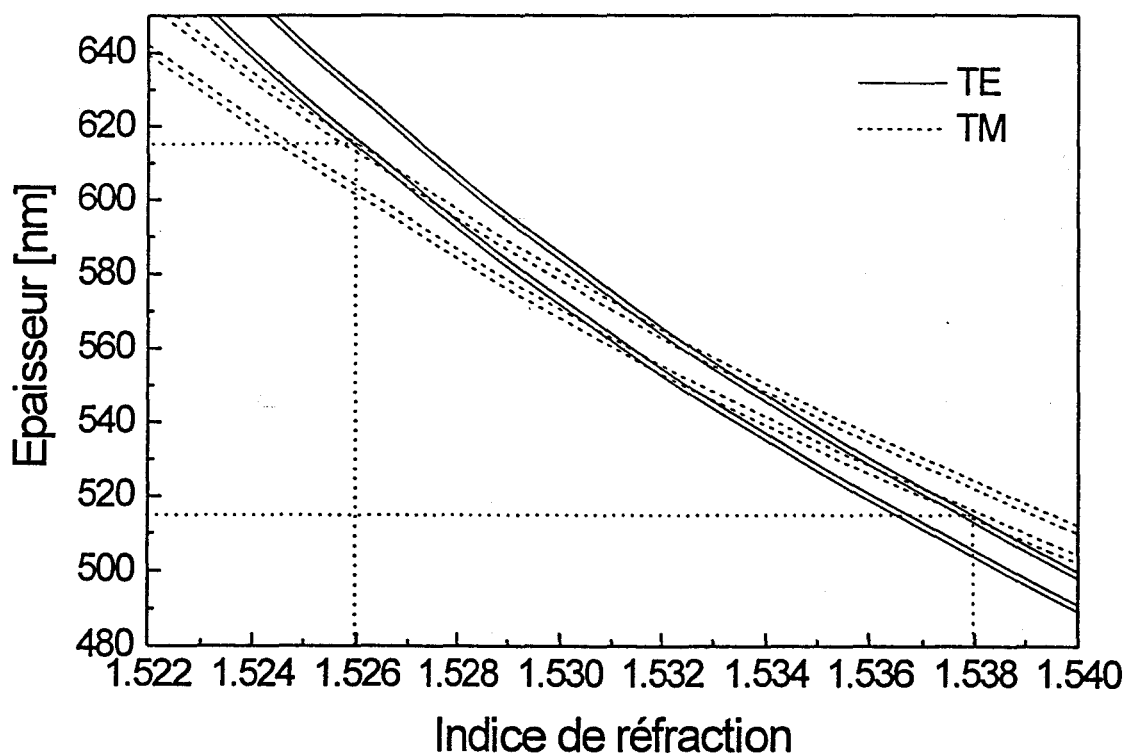


Figure 4.3 : Représentation de l'erreur sur la détermination de l'épaisseur et de l'indice de réfraction dans le cas où la séparation des indices effectifs est inférieure à 0.005

Si on trace la différence entre les indices effectifs n_{effTE} et n_{effTM} pour différentes valeurs de l'indice de réfraction du film (en maintenant constant l'indice de réfraction du substrat) on s'aperçoit que, dans la gamme d'épaisseur qui nous intéresse (entre 0.3 et 0.6 μm), cette valeur s'approche de la limite (représentée par la ligne horizontale hachurée sur la figure) lorsque l'indice de réfraction diminue.

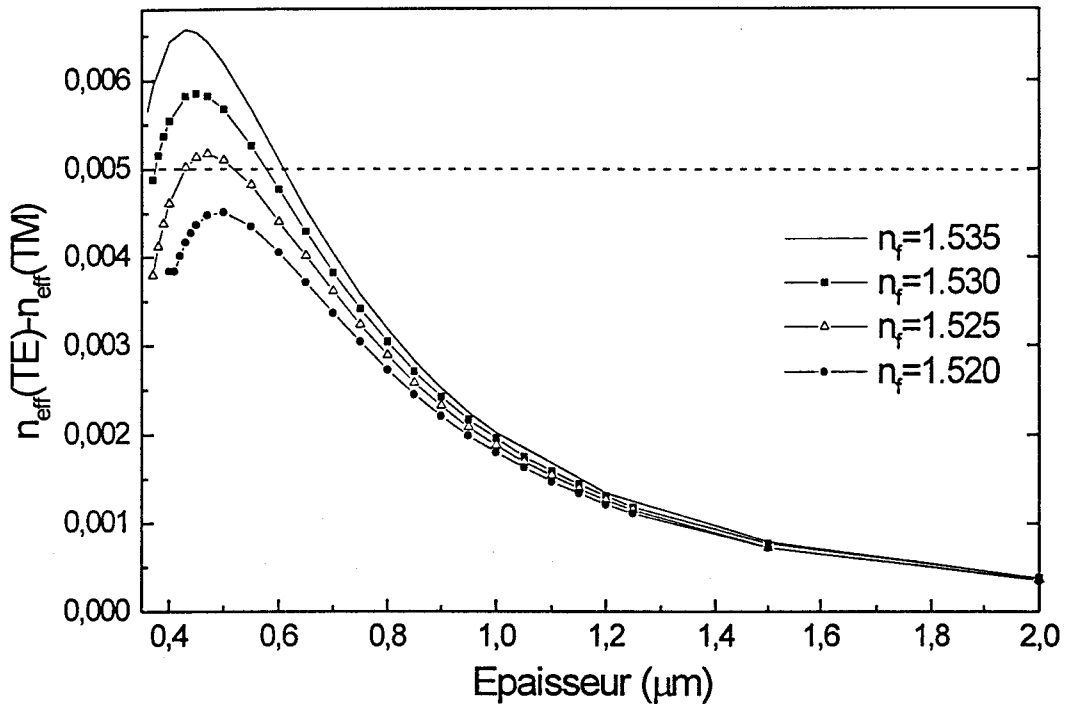


Figure 4.4 : Différence entre n_{effTE} et n_{effTM} en fonction de l'épaisseur pour différents indices de réfraction du film. $n_s = 1.465$, $\lambda = 632.8 \text{ nm}$

De même, quand on trace cette différence en maintenant constant l'indice de réfraction du film et en faisant varier l'indice de réfraction du substrat (cf. Figure 4.5), on s'aperçoit que cette limite est plus facilement atteinte lorsque l'indice de réfraction du substrat augmente.

Le facteur qui apparaît à l'origine de ce phénomène n'est donc pas uniquement la valeur de l'indice de réfraction du film ou celle de l'indice du substrat mais la différence entre ces deux indices.

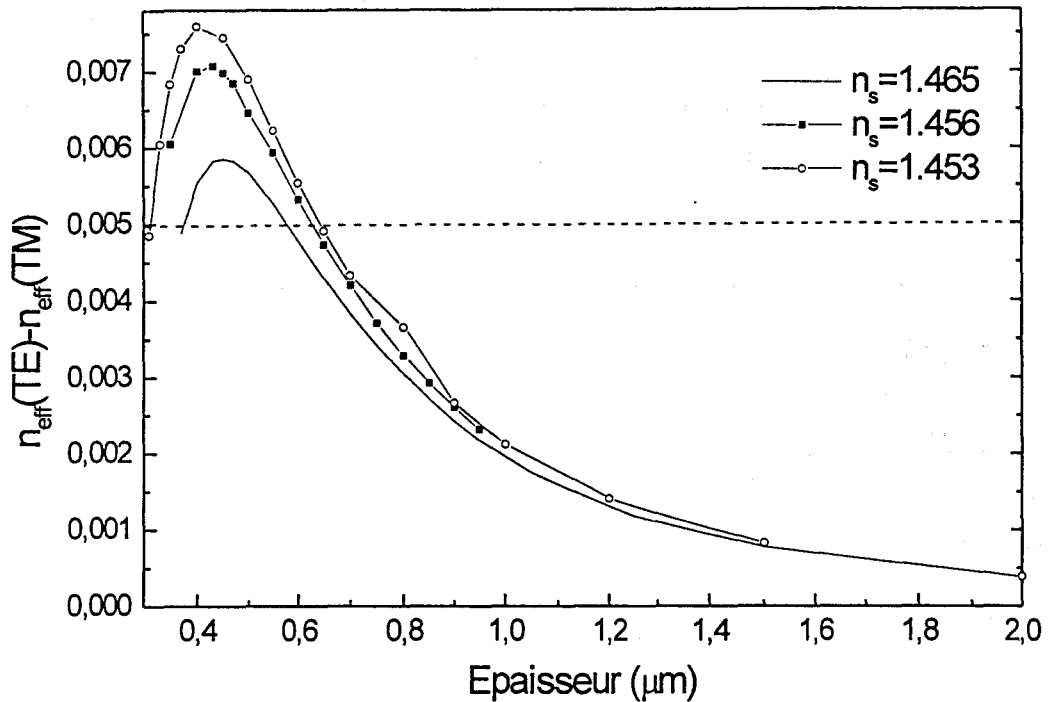


Figure 4.5 : Différence entre n_{effTE} et n_{effTM} en fonction de l'épaisseur pour différents indices de réfraction du substrat. $n_{\text{film}} = 1.53$, $\lambda = 632.8 \text{ nm}$

Les guides considérés dans ce travail ont tous été élaborés avec un rapport molaire Si/Ge=1. En faisant l'hypothèse que le système étudié soit un mélange parfaitement homogène, le modèle de Lorentz-Lorenz [1] nous permet de corréler l'indice de réfraction du système à la fraction molaire de chacun des deux composants. L'expression est de la forme:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = f_a \frac{n_a^2 - 1}{n_a^2 + 2} + f_b \frac{n_b^2 - 1}{n_b^2 + 2} \quad (4.1)$$

Les lettres a et b représentent respectivement SiO_2 et GeO_2 , n est l'indice de réfraction du système et f la fraction molaire de chacun des deux composants.

La Figure 4.6 représente cette fonction. Les valeurs des indices de réfraction de la silice et de l'oxyde de germanium purs sont respectivement $n(\text{SiO}_2) = 1.4575$ et $n(\text{GeO}_2) = 1.6000$ ce qui conduit à un indice de réfraction de 1.53 pour le système $50\text{SiO}_2\text{-}50\text{GeO}_2$.

Cependant, on s'aperçoit qu'une faible erreur liée à la préparation de la solution peut entraîner une variation de l'indice de réfraction du verre dans la gamme 1.520-1.535.

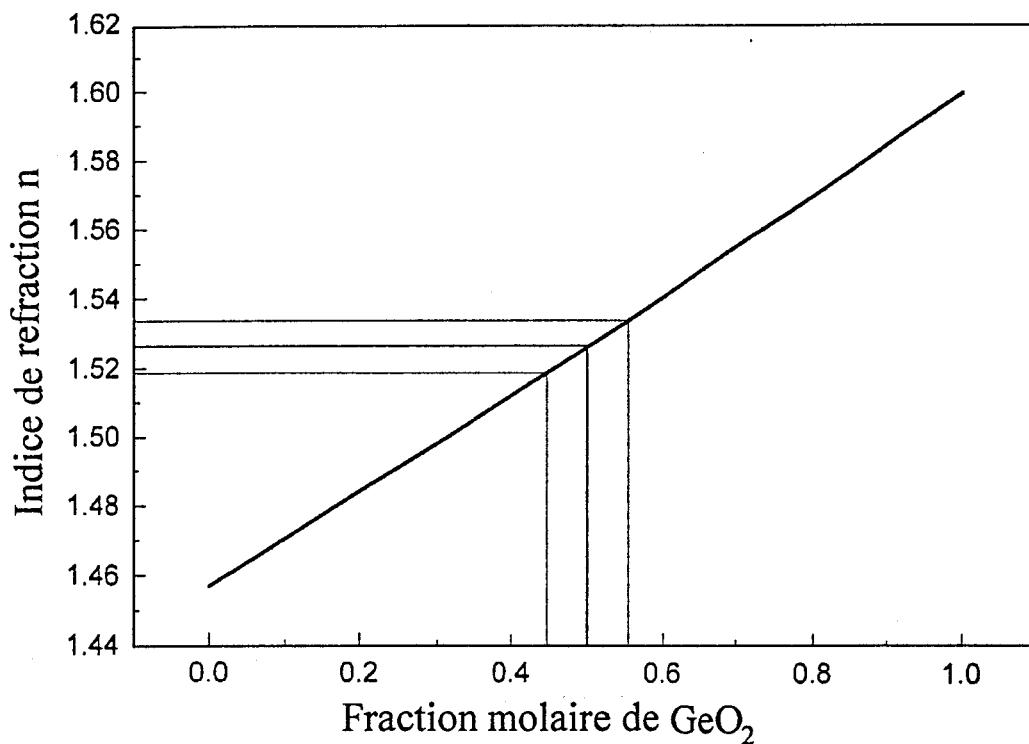


Figure 4.6 : Modèle de Lorentz-Lorenz appliqué au système $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$

Le dépôt de silice sur les substrats de silicium est obtenu par PECVD, on peut donc supposer que la présence d'impuretés au cours de la déposition puisse entraîner une variation de l'indice de réfraction final du substrat.

La Figure 4.7 présente un exemple de spectre obtenu dans le cas d'un guide d'onde 0.5% molaire Eu^{3+} : $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$, traité à 700°C et déposé sur un substrat de SiO_2/Si .

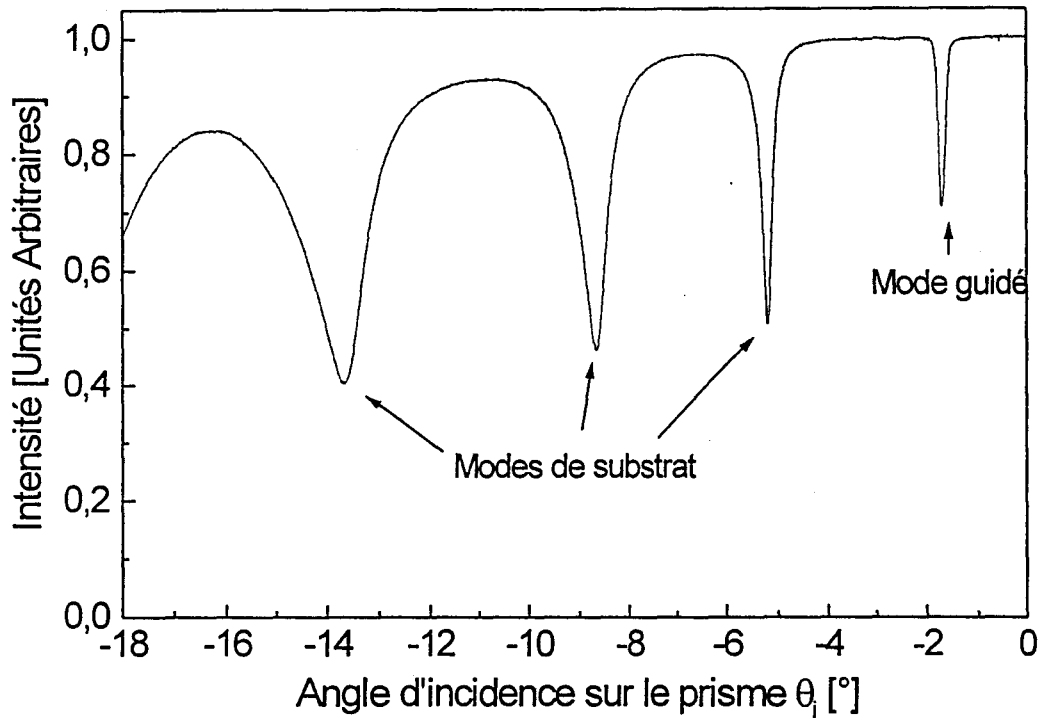


Figure 4.7 : Spectre m-line d'un guide d'onde $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2\text{:Eu}^{3+}$, traité à 700°C et déposé sur un substrat de SiO_2/Si

Parmi les pics observés sur ce spectre, seul le plus étroit, correspondant à une valeur de θ_1 proche de zéro, est associé à un mode guidé. Les autres pics sont également présents dans le cas d'une lame vierge et correspondent à des modes de substrats.

La pression appliquée sur le film a une forte influence sur le profil des spectres obtenus. Ainsi, une faible pression conduit à une très faible efficacité de couplage. Au contraire, une pression trop forte conduit à un découplage de la lumière entre le film et le prisme ainsi qu'à une dissymétrie du profil des modes et à un déplacement de leur position. La Figure 4.8 présente les spectres m-line d'un échantillon déposé sur un substrat de silice pure SiO_2 en fonction de la pression exercée par le piston.

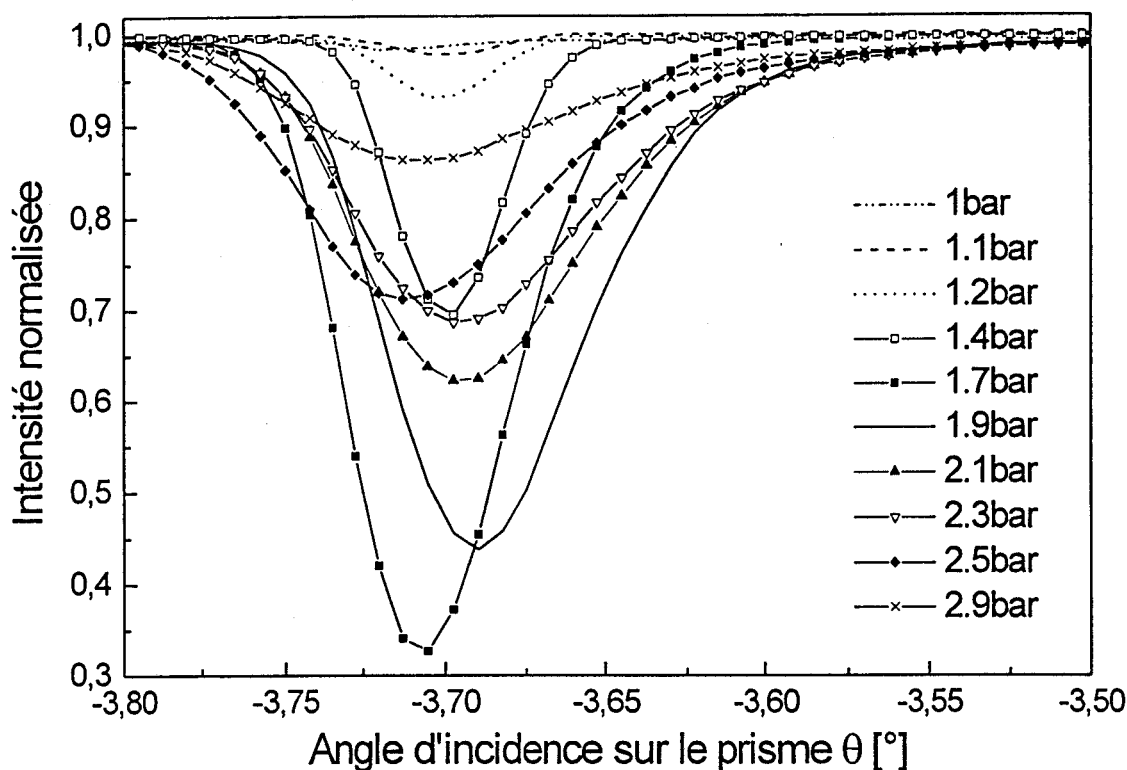


Figure 4.8 : Evolution de la position et de l'intensité d'un mode guidé en fonction de la pression exercée pour un échantillon déposé sur un substrat de SiO_2

On observe bien un déplacement de la position du mode ainsi qu'une variation de l'intensité du pic en fonction de la pression exercée. La pression correspondant au profil de mode le plus symétrique et au confinement le meilleur est dans ce cas de 1.7 bar. Nous utiliserons par la suite cette pression au cours de toutes nos mesures.

Il est à noter que cette pression est légèrement différente suivant la nature du substrat utilisé. En effet, la pression à exercer pour obtenir un couplage optimum est légèrement inférieure (de l'ordre de 1.5 bar) pour un échantillon déposé sur un substrat de SiO_2/Si . Ceci peut être interprété simplement par la différence d'épaisseur des substrats, les lames de silice ayant une épaisseur d'environ deux millimètres alors que les substrats SiO_2/Si sont plus fins (moins d'un millimètre). Il est ainsi nécessaire, pour obtenir la même courbure (qui permet la formation du gap d'air nécessaire au couplage), d'exercer une pression plus importante pour un film déposé sur silice que pour un guide déposé sur SiO_2/Si .

4.1.2 Mesure de l'atténuation en optique guidée

Ce dispositif permet de mesurer les pertes de propagation dans les guides d'onde. Il est constitué d'un laser He-Ne ($\lambda = 632.8$ nm), d'un polariseur, d'une lentille, d'une platine tournante et d'un coupleur à prisme permettant d'exciter les modes guidés. Le faisceau laser He-Ne est couplé dans la couche guidante au voisinage de l'angle droit d'un prisme à réflexion totale. Dans le cas de guides multimodes, le mode guidé désiré est choisi en faisant varier l'angle d'incidence du faisceau sur la base du prisme. L'atténuation de chaque mode est évaluée en exploitant la lumière diffusée le long de la direction de propagation.

La ligne de propagation est enregistrée par une caméra CCD reliée à un ordinateur équipé d'une carte d'acquisition vidéo, puis numérisée en vue de son traitement. Cette étape s'effectue en temps réel favorisant ainsi l'optimisation du couplage.

Le calibrage sur la longueur de la ligne de propagation et sur la résolution de l'image est effectué en enregistrant une image de l'échantillon, dans les mêmes conditions que celles de la mesure réelle, auprès duquel est ajouté un morceau de papier millimétré. On peut ainsi connaître la correspondance entre le nombre de pixels et la longueur en centimètres (environ 180 pixel/cm).

Après adaptation de l'échelle des distances (correspondance pixel/distance), le logarithme de l'intensité transportée par le mode guidé est tracé en fonction de la position x .

Le coefficient de diffusion est supposé uniforme le long du guide. Dans ces conditions, la lumière diffusée en un point est proportionnelle à l'intensité guidée au même point. En l'absence de défauts locaux (en particulier grains de poussière), l'intensité lumineuse de la ligne de propagation décroît exponentiellement avec la distance et le coefficient d'atténuation α s'exprime selon la loi suivante [2]:

$$10 \log \left(\frac{I_{\text{diff}}(x + \Delta x)}{I_{\text{diff}}(x)} \right) = -\alpha \cdot \Delta x \quad (4.2)$$

La valeur du coefficient d'atténuation (exprimé en décibel par centimètres dB/cm) est déterminée en recherchant le meilleur accord possible entre cette loi exponentielle et la décroissance de la ligne de propagation.

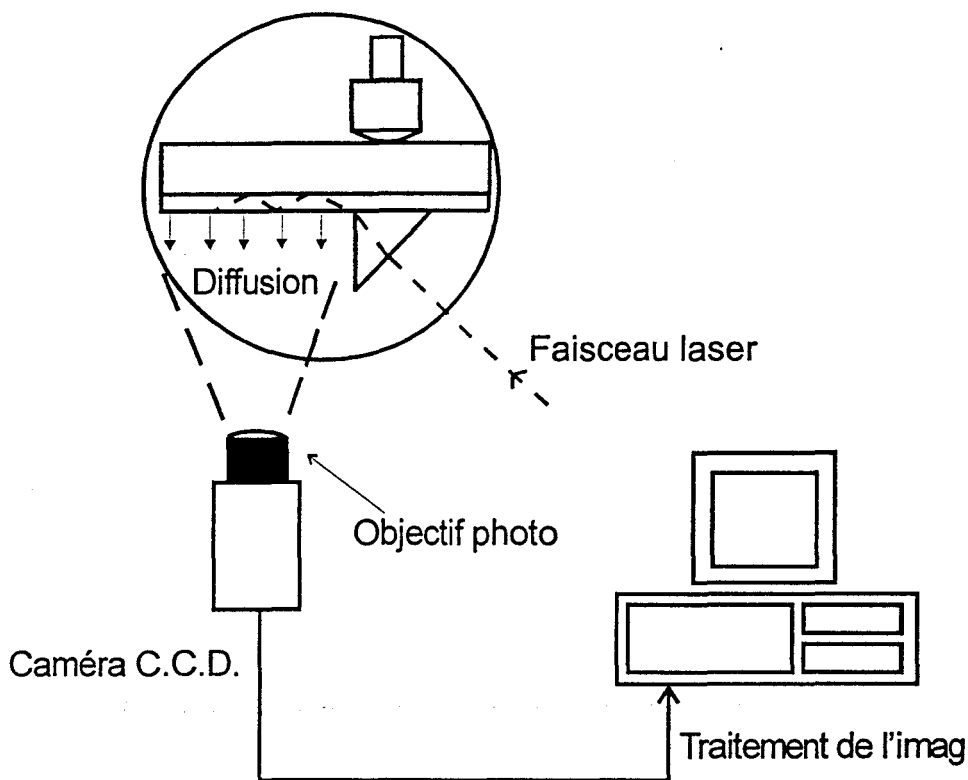


Figure 4.9 : Dispositif de mesure de pertes

Cette technique est très sensible puisqu'elle permet de mesurer des pertes de quelques dixièmes de dB/cm.

La Figure 4.10 représente l'intensité de la lumière guidée en fonction de la position pour un guide $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$ non dopé traité à 700°C déposé sur un substrat de SiO_2/Si . Pour une valeur de x proche de zéro, l'intensité lumineuse est faible car cette zone correspond à l'endroit où est placé le cache utilisé pour masquer le prisme. La brusque augmentation de l'intensité à $x=2$ cm correspond à l'extrémité finale du guide. On obtient dans ce cas un coefficient d'atténuation égal à 1.4 dB/cm en accord avec les valeurs reportées dans la littérature pour des guides d'onde préparés par la méthode sol-gel [3-5]. Il faut savoir que même si le procédé est réalisé en salle blanche, les guides ont été

élaborés par dépôt successif de 40 couches ce qui a entraîné l'introduction de poussières qui perturbent la qualité de l'échantillon.

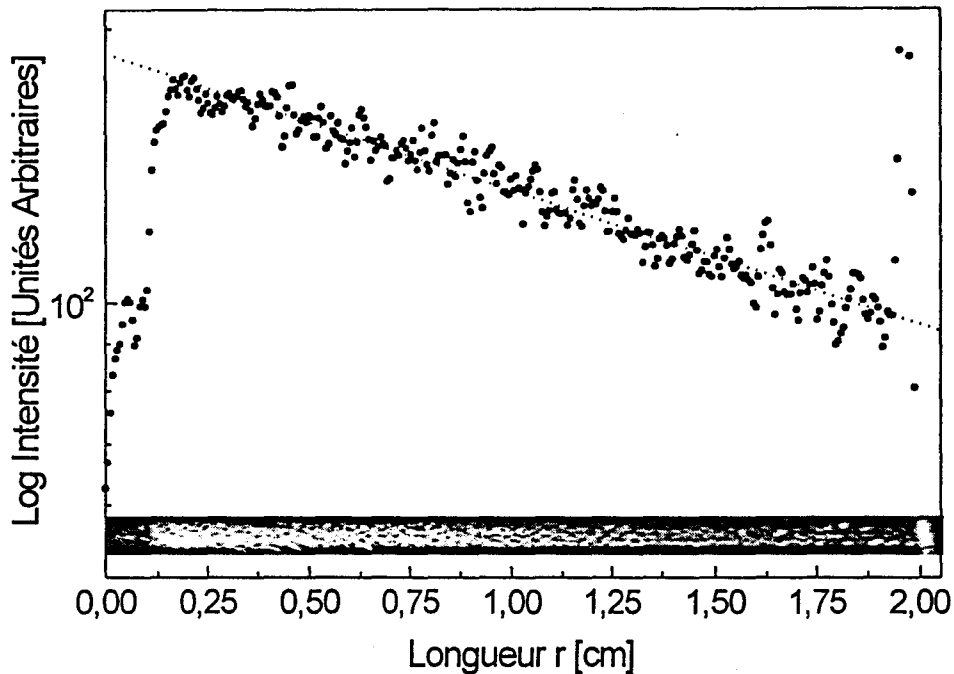


Figure 4.10 : Image d'un mode guidé et représentation mathématique correspondante permettant la détermination du coefficient d'atténuation

4.2 Spectroscopies Raman et de luminescence

La diffusion Raman et la spectroscopie de luminescence sont des techniques non destructives très intéressantes qui nous ont permis la caractérisation structurale de nos systèmes et l'étude des propriétés spectroscopiques pour les matériaux dopés par des ions de terres rares. Dans leur configuration classique, elles sont cependant peu adaptées à l'étude des films minces à cause de la très faible épaisseur des échantillons.

L'épaisseur du substrat est en effet très grande devant celle du film (dans le cas présent on a environ $0.4\mu\text{m}$ de film pour 1 ou 2 mm de substrat dans le cas d'un substrat de silice). Il en résulte un masquage complet du signal provenant du film par celui du substrat.

La spectroscopie en configuration guidée (Waveguide Raman Spectroscopy WRS et Waveguide Luminescence Spectroscopy WLS) élimine ce problème car le substrat n'est que très partiellement excité dans le cas de guides ne présentant pas de trop fortes

perdes par radiation. La forte densité d'énergie confinée dans la couche guidante induit de plus une augmentation importante du signal provenant du matériau uniquement.

En contrepartie, il est bien évidemment indispensable de respecter les conditions de guidage concernant l'épaisseur et l'indice de réfraction des échantillons à étudier.

Ainsi, la spectroscopie Raman guidée a, dans un premier temps, été appliquée principalement à l'étude de films minces de polymères déposés sur un substrat. Par la suite, parallèlement au développement du procédé sol-gel, l'utilisation de la configuration guidée a été étendue à l'étude de films minces élaborés par cette méthode, en particulier en étendant le domaine spectral étudié aux basses fréquences [6-8] et dans différentes polarisations [9].

Nous présenterons dans le paragraphe suivant les dispositifs expérimentaux utilisés pour les mesures de spectroscopie Raman et de luminescence ainsi que pour les mesures de luminescence résolue dans le temps.

4.2.1 La spectroscopie Raman en configuration guidée

Mis à part l'excitation des modes guidés, le dispositif expérimental utilisé pour les mesures de diffusion Raman est un dispositif classique. Dans notre cas, l'ensemble des mesures ont été effectuées en utilisant la raie à $\lambda=514.5$ nm d'un laser à argon ionisé (Spectra Physics 2000).

Le signal Raman provenant du mode guidé est focalisé sur la fente d'entrée d'un triple monochromateur (Dilor T800). Les trois réseaux sont montés sur un axe commun pour garantir la synchronisation de leur rotation et possèdent 1800 traits/mm, une focale de 80 cm, une dispersion linéaire de 5 cm^{-1}/mm à 632,8nm et assurent un taux de réjection très élevé (10^{-14} par rapport à l'excitatrice à $\Delta\nu= 50 \text{ cm}^{-1}$). Le signal est recueilli par un photomultiplicateur (EMI 9558A), analysé et amplifié par un photomètre 'Dry Current' puis transféré à un ordinateur.

Il est nécessaire de souligner les problèmes d'alignement du dispositif pour le couplage par prisme. La Figure 4.11 présente un agrandissement de cette partie du montage.

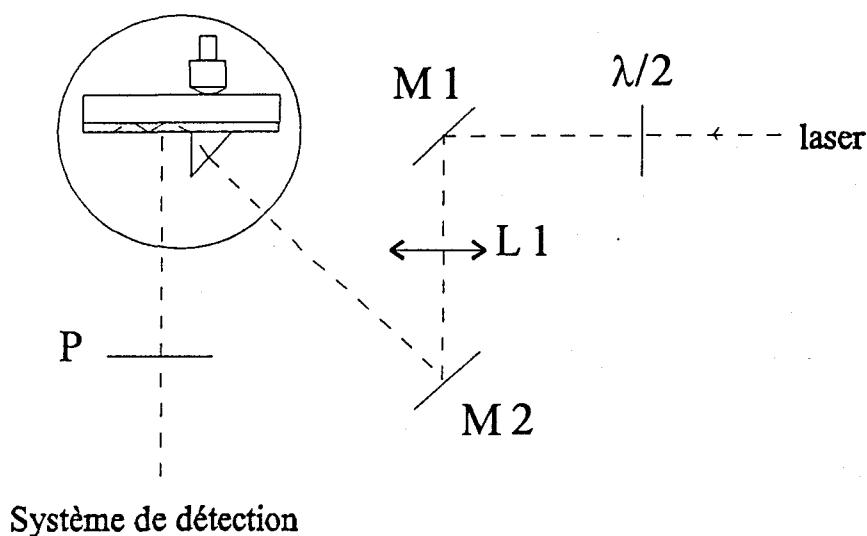


Figure 4.11 : Système de couplage par prisme pour les mesures spectroscopiques en configuration guidée

Les miroirs M1 et M2 sont utilisés afin que le faisceau laser atteigne le prisme avec l'angle désiré permettant l'excitation d'un mode TE ou TM. La lentille L1 est positionnée de façon à focaliser le faisceau à proximité du point de couplage (c'est à dire le point correspondant à l'endroit où le piston appui sur le guide). Le polariseur P et la lame demi-onde $\lambda/2$ permettent les mesures dans les deux polarisations V-V et H-V (la première lettre correspond à la polarisation du faisceau laser incident et la seconde celle de la lumière détectée).

Le principal problème de ce type d'alignement consiste à disposer le système de couplage de manière à ce que le guide soit positionné parallèlement à la fente d'entrée du monochromateur et qu'en même temps les conditions sur l'angle d'incidence du faisceau sur le prisme soient telles de permettre la propagation d'un mode. Les opérations d'optimisation du signal sont donc critiques puisque après chaque mouvement du système de couplage (dans les directions x, y et z), il est nécessaire de réajuster le faisceau (et donc de repositionner le miroir M2 et éventuellement également la lentille L1) de façon à retrouver les conditions optimales de guidage. Il est, en outre, important d'éviter la lumière diffusée par le prisme. Ceci s'effectue simplement en masquant le signal du prisme par une pièce mécanique.

4.2.2 La luminescence guidée

Dans cette étude, deux types de lasers sont employés. Un laser à Argon cw (Coherent, modèle Innova-20), dont les lignes les plus intenses ont été utilisées :

$$\begin{array}{ll} \lambda=514,5 \text{ nm } (\nu = 19436 \text{ cm}^{-1}) & \lambda=501.7 \text{ nm } (\nu = 19932 \text{ cm}^{-1}) \\ \lambda=496.5 \text{ nm } (\nu = 20141 \text{ cm}^{-1}) & \lambda=488.0 \text{ nm } (\nu = 20492 \text{ cm}^{-1}) \\ \lambda=476,4 \text{ nm } (\nu = 20987 \text{ cm}^{-1}) & \lambda=457.9 \text{ nm } (\nu = 21836 \text{ cm}^{-1}) \end{array}$$

Un laser accordable continu à colorant (Ring Dye laser Coherent, modèle CR-699-21) pompé par la ligne 514.5 nm d'un laser à argon ionisé (Coherent, modèle Innova 20) a également été utilisé. Pour ces mesures, la Rhodamine 6G a été employée comme colorant permettant ainsi d'obtenir une excitation variable dans la gamme 560 nm (17857 cm^{-1}) à 650 nm (15385 cm^{-1}). Une puissance de pompe de 6W permet d'obtenir une puissance maximale de 600 mW à $\lambda=571.5$ nm.

Le montage expérimental utilisé pour les mesures de luminescence est reporté sur la Figure 4.12. Le dispositif d'excitation des modes guidés est analogue à celui des mesures Raman.

Le guide est positionné au niveau du point focal de la lentille L2. La lentille L3 focalise le signal sur la fente d'entrée (F1) du monochromateur (Spex, modèle 1401) située à environ un mètre de l'échantillon. Les deux réseaux R1 et R2 ont 1200 traits/mm, une focale de 80 cm et une dispersion linéaire de 0.5 nm/mm (= 0.01 $\text{cm}^{-1}/\mu\text{m}$) dans le rouge. Le prisme de Dove est fondamental puisqu'il permet de tourner l'image horizontale provenant du guide de 90° pour la rendre parallèle à la fente d'entrée verticale du système de détection. Ainsi, le signal arrivant au monochromateur est maximal. La lumière passant au travers de la fente de sortie (F3) est recueillie sur la photocathode d'un photomultiplicateur (Hamamatsu R943-02) (PM) à faible bruit d'obscurité (< 3 coups/sec, 12 ns de temps de réponse) refroidi à - 30°C par une cellule de Peltier. Les impulsions électriques issues du photomultiplicateur sont séparées, amplifiées et converties en impulsions TTL (PA), puis sont envoyées au système d'acquisition constitué d'un détecteur multicanal (CATO-Silena) et d'un ordinateur munis d'une carte d'acquisition. Les problèmes d'alignement sont analogues à ceux décrit dans la section précédente.

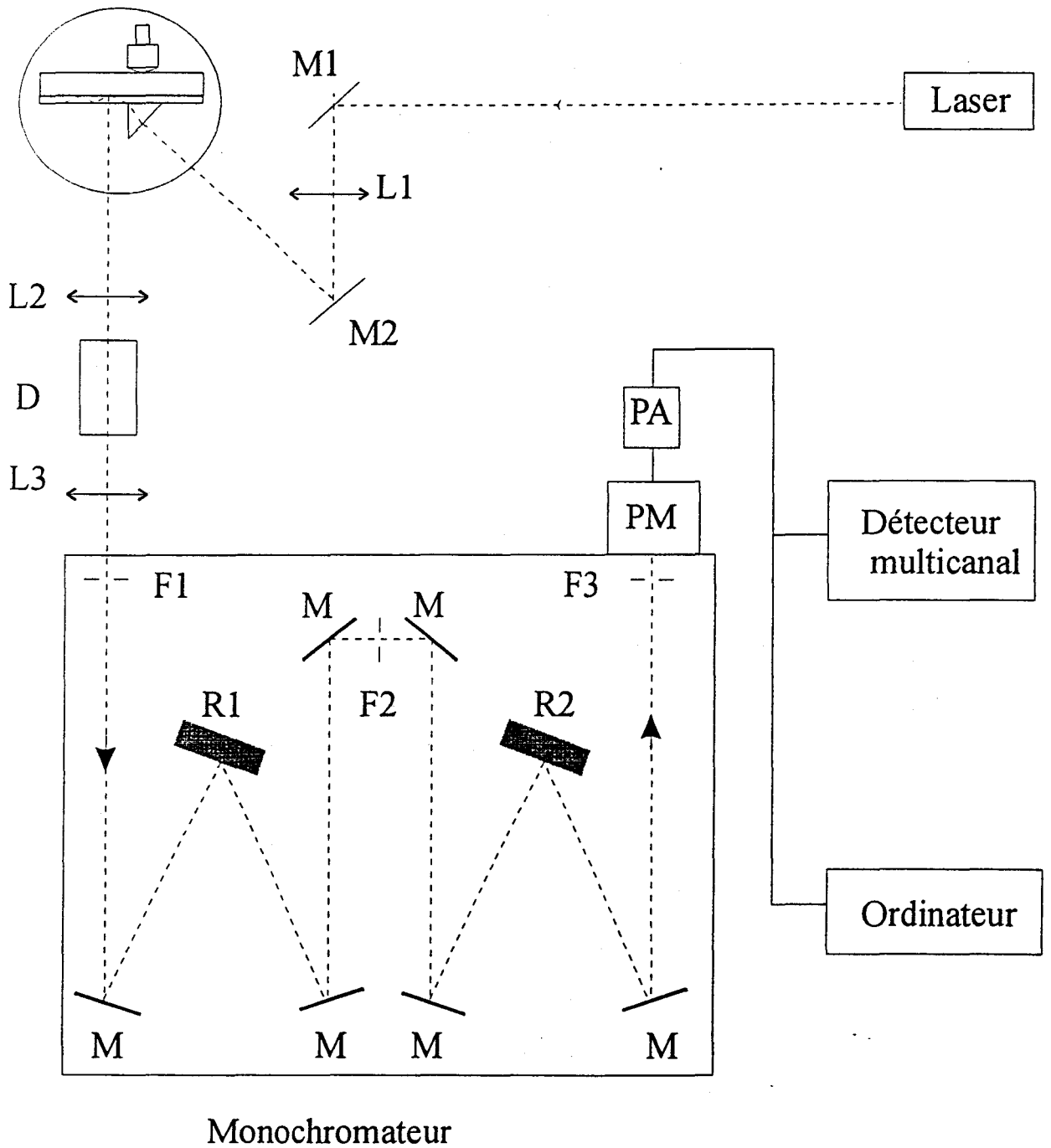


Figure 4.12 : Montage expérimental utilisé pour les mesures de luminescence en excitation continue. L1, L2, L3 sont les lentilles; D le prisme de Dove; F1, F2, F3 les fentes; R1, R2 les réseaux de diffraction; M, M1, M2 les miroirs; PM le photomultiplicateur et PA l'amplificateur

4.2.3 Luminescence résolue dans le temps et déclin de luminescence

Ce dispositif (Figure 4.13) diffère du précédent aussi bien en ce qui concerne l'excitation que la détection. Dans ce cas le laser d'excitation est un laser à impulsions, accordable à colorant (Lambda Physik Mod. FL-2001), excité par un laser à état solide Nd:YAG (Quanta System mod. Handy YAG HYL 101 S). Le laser de pompe (et donc également le laser à colorant) émet des impulsions d'une durée de 6 ns avec une fréquence de répétition de 10 Hz. La longueur d'onde de ce faisceau est de $\lambda_1=1064$ nm. Son énergie moyenne est de 400 mJ et sa puissance crête de 6.7 MW pour chaque impulsion. La présence de deux cristaux doubleurs de fréquence permet de sélectionner en sortie deux autres longueurs d'onde (harmoniques supérieures); $\lambda=532.5$ nm et $\lambda=355$ nm de puissance crête 3.3 MW et 1.3MW, respectivement. Ceci augmente notablement la possibilité de recouvrement avec les bandes d'absorption des différents colorants.

Les colorants utilisés pour nos mesures ont été la Coumarine 47, excité par la troisième harmonique du laser de pompe ainsi qu'un mélange de Rhodamine 610 et de Rhodamine 6G excité par la seconde harmonique de ce même laser. Dans les proportions Rh610:Rh6G 3:1, le mélange présente un maximum d'émission à 590 nm. Les caractéristiques de ces trois colorant sont les suivantes:

	<i>Coumarine 47</i>	<i>Rhodamine B (610)</i>	<i>Rhodamine 6G</i>
Maximum d'émission	457 nm (21880 cm ⁻¹)	598 nm (16700 cm ⁻¹)	480 nm (20830 cm ⁻¹)
Gamme de longueur d'onde accessible	440-475 nm	583 -630 nm	460 -510 nm
Solvant	méthanol	méthanol	méthanol
Concentration	0.3 g/l	0.37 g/l	0.18 g/l

Tableau 4.1 : Caractéristiques des différents colorants employés

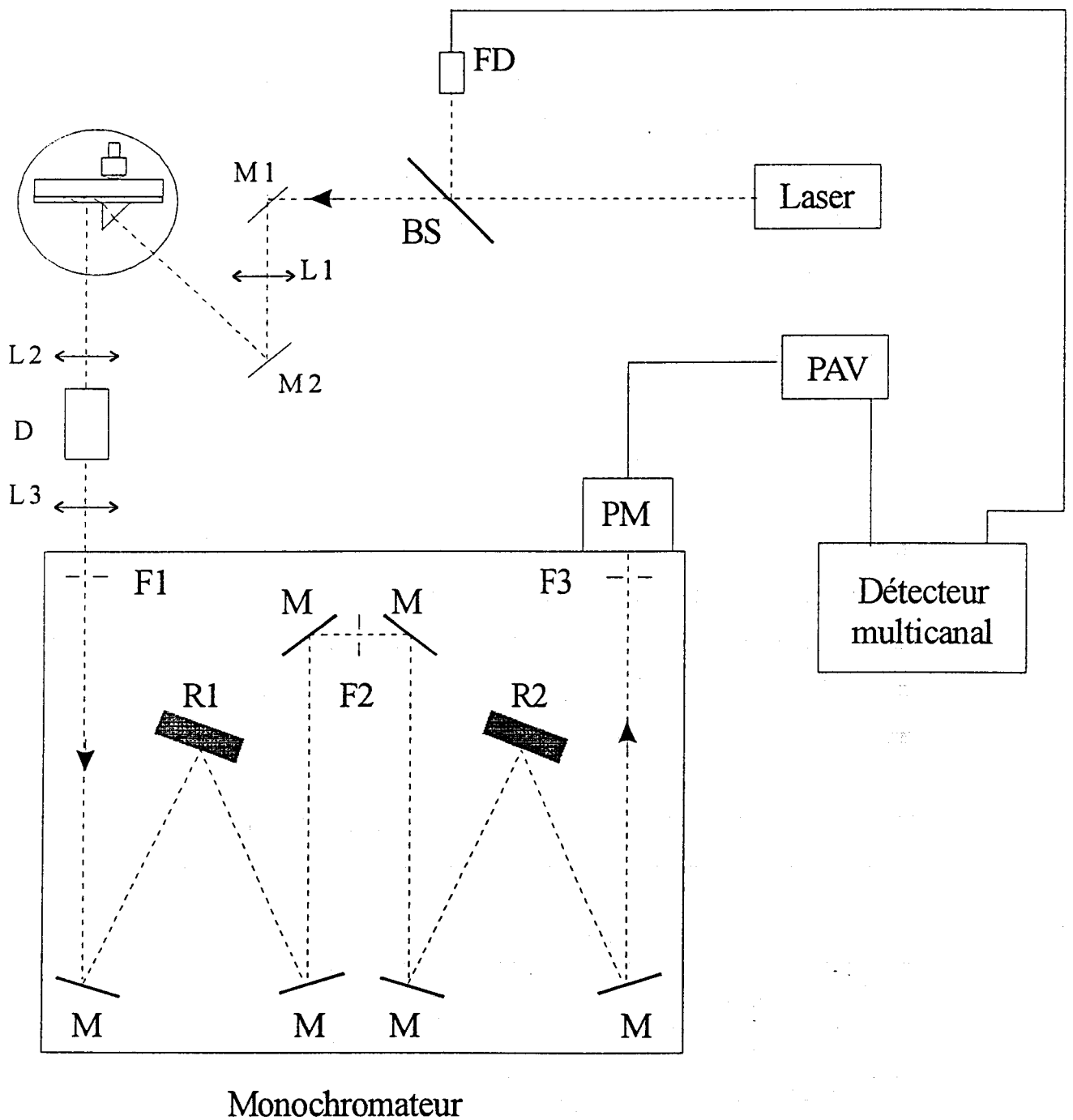


Figure 4.13 : Dispositif expérimental de mesures des déclinés de luminescence. L1, L2, L3 = lentilles de focalisation; M1, M2, M = miroirs; D = prisme de Dove; F1, F2, F3 = fentes; R1, R2 = réseaux de diffraction; PM = photomultiplicateur; PAV = amplificateur du signal; BS = séparateur de faisceau; FD = photodiode.

Pour assurer la synchronisation de l'excitation et de la détection, une partie du faisceau est prélevée à l'aide d'un séparateur de faisceau (Beam Splitter) (BS) et envoyée sur une photodiode (FD).

Pour les mesures de luminescence résolues dans le temps, un dispositif électronique programmable relié à la carte d'acquisition de l'ordinateur permet de sélectionner cinq fenêtres correspondant à cinq intervalles temporels d'intégration du signal. Le retard ainsi que la largeur des fenêtres temporelles d'acquisition minimal que l'on puisse sélectionner est de 200 ns. La Figure 4.14 illustre le principe de fonctionnement de ce dispositif. Dans cet exemple, trois fenêtres temporelles ont été sélectionnées:

$D_1 = 200 \text{ ns}$	$W_1 = 100 \text{ ms}$
$D_2 = 200 \text{ ns}$	$W_2 = 10 \mu\text{s}$
$D_3 = 10 \mu\text{s}$	$W_3 = 300 \mu\text{s}$

On peut, de cette manière, suivre l'évolution temporelle de la luminescence.

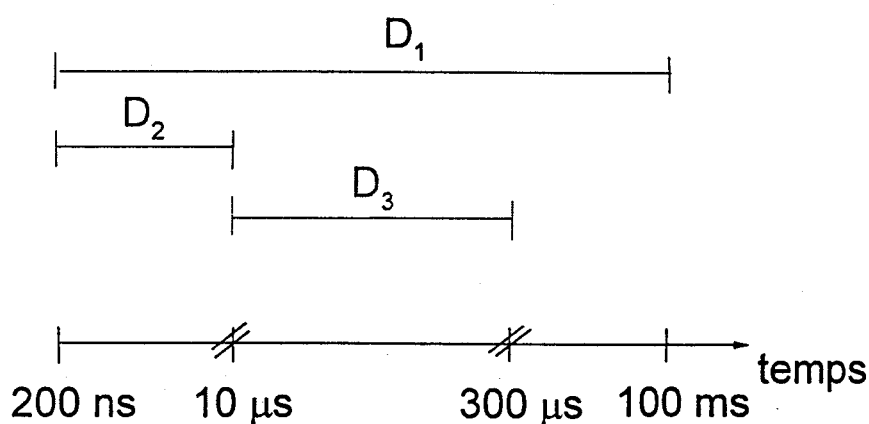


Figure 4.14 : Principe de fonctionnement du système d'acquisition de la luminescence résolue dans le temps

Les impulsions du phototube sont envoyées au dispositif de contrôle des fenêtres temporelles (TWC) pour assurer la synchronisation de la partance des retards avec les impulsions du laser d'excitation.

Le même dispositif expérimental d'excitation permet de mesurer les temps de déclins de fluorescence des états excités. Ces mesures diffèrent cependant par le dispositif d'acquisition du signal. Dans ce cas, les impulsions provenant du phototube sont envoyées à un préamplificateur rapide (PAV) (Stanford, modèle SR445) à gain réglable et ayant un temps de montée minimal de 1.2 ns. Après amplification, le signal est directement envoyé à un analyseur multicanal rapide fonctionnant à 300MHz (Stanford, modèle SR430), qui discrimine le signal en entrée et le représente en faisant apparaître l'intensité de fluorescence en fonction du temps après chaque impulsion. Le temps minimal d'intégration que l'on puisse sélectionner est de 5 ns.

4.3 Irradiation des échantillons

Les échantillons sont tout d'abord traités à 450°C pendant deux heures dans un four tubulaire sous le flux d'un mélange gazeux composé de 10% d'hydrogène et 90% d'azote. L'introduction et l'extraction des échantillons du four sont toujours précédées d'une purge de l'enceinte par un flux d'argon. Après refroidissement et nettoyage à l'aide d'un papier optique imbibé de méthanol, les échantillons sont irradiés à $\lambda = 244$ nm au moyen d'un laser à argon ionisé continu (Système FRED de la société Coherent) équipé d'un cristal doubleur de fréquence B.B.O. placé intra-cavité. Le montage expérimental est représenté sur la Figure 4.15.

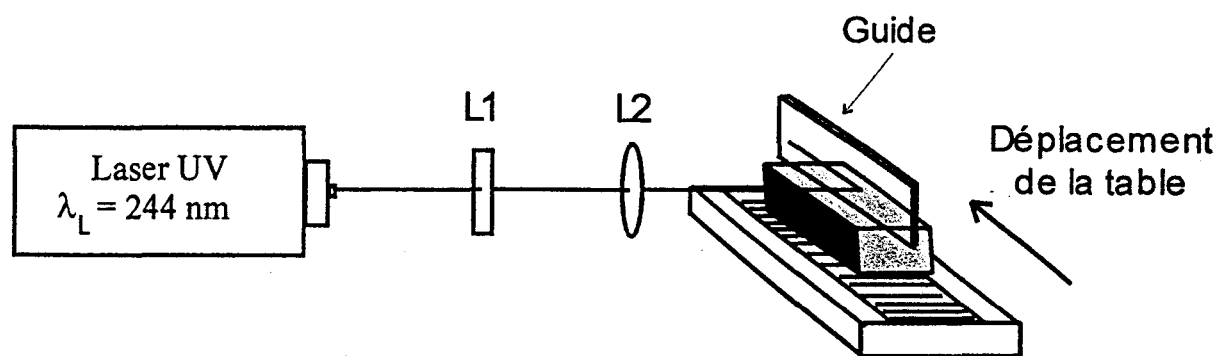


Figure 4.15 : Montage expérimental d'irradiation des guides d'onde

La lentille L1 est placée en sortie du faisceau afin de modifier sa géométrie et de lui donner une forme rectangulaire. Un système de fentes est également placé afin d'obtenir un profil net. La seconde lentille L2 focalise le faisceau sur l'échantillon. Les

positions de ces éléments optiques sont modifiées en fonction des conditions d'irradiation désirées (densité de puissance, largeur de la ligne d'irradiation). Le faisceau atteignant le guide est donc de géométrie rectangulaire. L'échantillon est positionné sur une table à déplacement continu. On effectue ainsi un balayage suivant la longueur du guide. La largeur de la ligne d'irradiation est choisie de manière à pouvoir coupler en plusieurs points. La densité de puissance est contrôlée à l'aide de papier photosensible. L'irradiation ne conduisant à aucune modification visible à l'œil des échantillons, les extrémités du guide sont recouvertes de feutre coloré. Ainsi, lors du passage du faisceau laser, le feutre est éliminé ce qui permet le repérage de la zone irradiée.

- [1] M. BORN and E. WOLF,
"Principles of optics",
Pergamon, New York (1970)
- [2] Y. OKAMURA, S. YOSHINAKA and S. YAMAMOTO,
"Measuring mode propagation losses of integrated optical waveguides: a simple method",
Appl. Opt., 22 (1983) 3892
- [3] A. MARTUCCI, G. BRUSATIN, M. GUGLIELMI, C. STROHHOFER, J. FICK; S. PELLI
and G.C. RIGHINI,
"Fabrication and characterisation of sol-gel GeO₂-SiO₂ erbium-doped planar waveguides",
J. Sol-gel Sci. and Tech., sous presse
- [4] C. URLACHER and J. MUGNIER,
"Waveguide Raman spectroscopy used for structural investigations of ZrO₂ sol-gel waveguiding layers",
J. of Raman Spectr., 27 (1996) 785
- [5] X. ORIGNAC, D. BARBIER, X.M. DU and R.M. ALMEIDA,
"Fabrication and characterisation of sol-gel planar waveguides doped with rare earth ions",
Appl. Phys. Lett., 69 (1996) 895
- [6] J. MUGNIER, B. VARREL, M. BAHTAT, C. BOVIER and J. SERUGHETTI,
J. Mater. Sci. Lett., 11 (1992) 875
- [7] M. BAHTAT, J. MUGNIER, L. LOU and J. SERUGHETTI,
SPIE 1758 (1992) 173
- [8] C. URLACHER, M. BAHTAT, J. MUGNIER, C. BOVIER and J. SERUGHETTI,
Rad. Eff. Defects Solids, 137 (1995) 165
- [9] L. LOU, J. MUGNIER, M. BAHTAT, V. BRANDEL and M. GENET,
SPIE 1758 (1992) 83

-Deuxième partie-

CARACTÉRISATION STRUCTURALE DES GUIDES GERMANOSILICATES

Chapitre II-1:

Etude de la densification des guides d'onde germanosilicates par spectroscopie Raman en configuration guidée..... 117

Chapitre II-2:

Utilisation de l'ion europium trivalent comme sonde structurale du système SiO₂-GeO₂ 155

ÉTUDE DE LA DENSIFICATION DES GUIDES D'ONDE GERMANOSILICATES PAR SPECTROSCOPIE RAMAN EN CONFIGURATION GUIDÉE

La structure finale d'un matériau vitreux élaboré par voie sol-gel ne dépend pas uniquement des produits de départ et des techniques d'élaboration mais également des processus de densification responsables de la transition gel-verre. L'étude de cette transformation présente plusieurs intérêts.

D'un point de vue fondamental, elle permet la compréhension des modifications structurales accompagnant le processus de densification et la détermination de la température à partir de laquelle le matériau peut être considéré comme parfaitement densifié. D'un point de vue applicatif, elle permet de comprendre le rôle de la matrice sur l'efficacité de l'activité des éléments dopants optiquement actifs tels que les ions de terres rares et les ions des métaux de transitions.

Ce chapitre présente une étude détaillée des modifications structurales accompagnant la densification des guides d'onde germanosilicates élaborés par voie sol-gel. Seule une étude par diffusion Raman concernant cet aspect est reportée dans la

littérature [1]. Celle-ci ne comporte cependant qu'une analyse partielle des spectres et ne s'attache pas à l'étude de la région basses fréquences de ces spectres. C'est l'un des propos de ce chapitre. Il s'articule de la façon suivante :

La première partie sera tout d'abord consacrée à un rappel succinct des bases de la diffusion Raman et des particularités propres au cas des matériaux amorphes. Nous nous intéresserons ensuite à la région des basses fréquences dans laquelle apparaît le pic de boson, caractéristique universelle des systèmes vitreux.

La compréhension de la structure de notre système germanosilicate nécessite une bonne connaissance de la structure des verres purs de SiO_2 et GeO_2 ainsi que les conséquences du mélange de ces deux composants. Ceci constituera la seconde partie de ce chapitre. La comparaison des spectres Raman obtenus pour notre système avec les données reportées dans la littérature nous permettra également de valider le procédé d'élaboration présenté au Chapitre I-2.

Enfin, la dernière partie de ce chapitre sera consacrée à l'analyse détaillée des spectres Raman basses et hautes fréquences obtenus en configuration guidée d'un guide $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$ ($\text{Si/Ge}=1$) en fonction de la température de traitement thermique.

1.1 La diffusion Raman dans les solides

1.1.1 Généralités

La diffusion Raman correspond à une diffusion inélastique de la lumière par un matériau. Dans le cas le plus simple, une molécule isolée (non linéaire) comportant N atomes peut être assimilée à un système mécanique à $3N$ degrés de liberté auquel on associe $3N$ modes normaux. Cette molécule possède trois mouvements de rotation, trois mouvements de translation et $3N-6$ mouvements attribuables à des modes internes et qui constituent les vibrations fondamentales. Ces $3N$ modes normaux se séparent en $3N-3$ modes optiques (modes de vibration et rotations) et 3 modes acoustiques (translations) et peuvent être à caractère longitudinal ou transverse. A chacun de ces modes normaux correspond une énergie représentée par un niveau discret E_i repéré par la valeur du nombre quantique de vibration ν [2].

Expérimentalement, l'illumination d'un échantillon par une lumière monochromatique de fréquence ν_a choisie (radiation excitatrice) conduit principalement à la réflexion, à la transmission et/ou à l'absorption de la lumière. Seule une faible fraction de la radiation est diffusée et ce dans toutes les directions de l'espace.

Parmi les photons diffusés, la plupart ont la même fréquence que le rayonnement incident. Ce phénomène de diffusion élastique est appelé *diffusion Rayleigh*.

Une fraction beaucoup plus faible des photons diffusés le sont avec une fréquence ν_e différente de ν_a qui correspond à l'*effet Raman* (cf. Figure 1.1). Ce processus se fait par absorption ou émission de photons par la molécule. Ainsi, on parle de diffusion *Stokes* lorsque le photon diffusé possède une énergie inférieure à celle du photon absorbé et de diffusion *anti-Stokes* quand le photon diffusé possède une énergie supérieure à celle du photon absorbé. Le changement en énergie du rayonnement diffusé ν_i (avec $\nu_e = \nu_a \pm \nu_i$) est mesuré par rapport à l'énergie du faisceau incident et est caractéristique des fréquences de vibration des molécules.

Pour un système à l'équilibre thermique, on peut calculer le nombre de molécules dans l'état vibrationnel i par rapport à celui dans l'état fondamental ($\nu=0$) à partir de la distribution de Boltzmann :

$$\frac{N_i}{N_0} = \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right) \quad (1.1)$$

où k est la constante de Boltzmann ($k=1.38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$),

T , la température

$$\Delta E = E_i - E_0$$

On note ainsi que la population décroît exponentiellement en fonction de l'énergie considérée. A température ambiante, le niveau fondamental duquel part la transition Stokes est donc plus peuplé et cette raie est plus intense que la raie anti-Stokes pour laquelle la transition part d'un état excité.

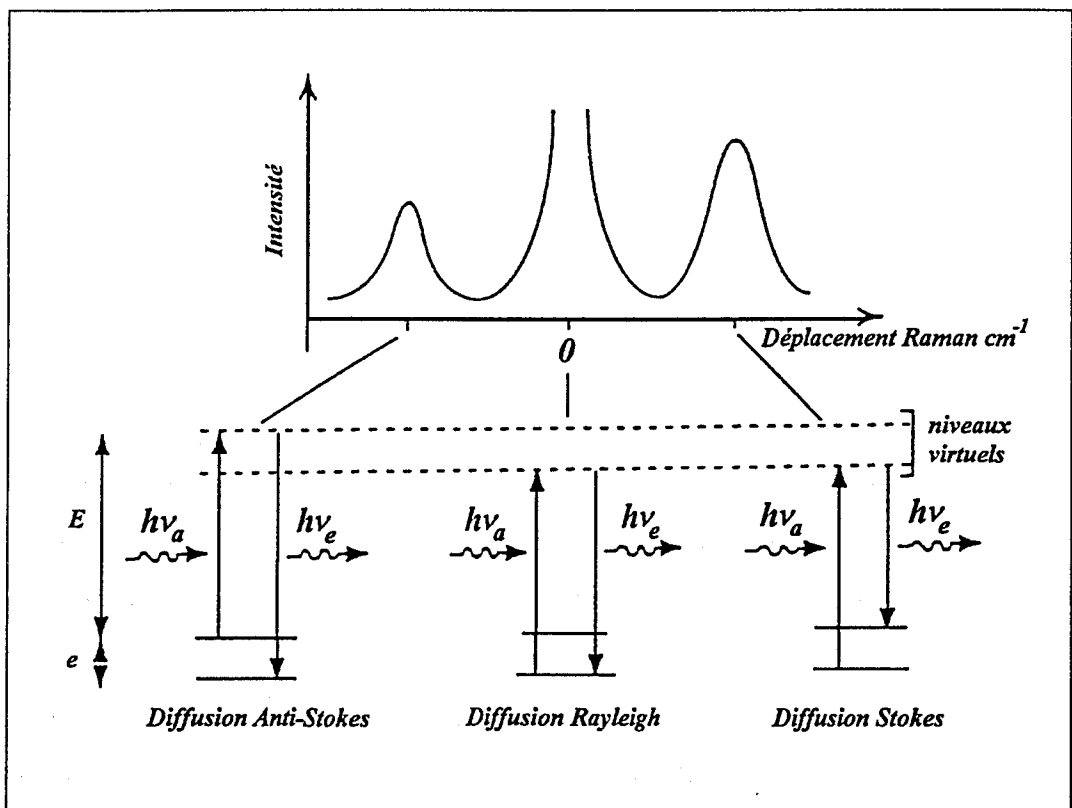


Figure 1.1 : Principe de la diffusion Raman. $h\nu_a$ caractérise le photon absorbé et $h\nu_e$ le photon émis

Pour pouvoir être actif en diffusion Raman, un mode de vibration doit induire une variation de la polarisabilité α de la molécule. Celle-ci représente la capacité du nuage électronique à se déformer sous l'action d'un champ électrique et dépend de l'orientation de la molécule.

Un solide n'a pas les mêmes degrés de liberté qu'une molécule isolée. Du fait des interactions plus ou moins fortes qui existent dans le solide, les vibrations des "molécules" de l'ensemble du solide sont fortement liées. Dans le cas des solides cristallins, les courbes de dispersion permettent de relier l'énergie des phonons à leur vecteur d'onde $k=2\pi/\lambda$.

D'un point de vue physique, la diffusion Raman provient des modes de vibration non-propagatifs. Dans le cas d'un cristal, les modes acoustiques (basses fréquences) ne participent pas à la diffusion Raman de la lumière puisqu'ils sont propagatifs. Seul les modes optiques, c'est à dire les modes localisés à l'échelle de la liaison moléculaire sont détectés. Sur le plan expérimental cela se traduit par une absence de signal à basses fréquences et une série discrète de raies fines pour des fréquences supérieures.

Dans le cas des matériaux amorphes, l'étendue spatiale des modes de vibration n'est plus infinie comme dans le cas du cristal mais devient limitée par le désordre structural. Les règles de sélection disparaissent et on voit apparaître à basses fréquences une large bande caractéristique de la diffusion Raman par les modes de vibration acoustiques.

1.1.2 Diffusion Raman basses fréquences

Comme nous venons de le voir, le désordre structural présent dans les matériaux amorphes conduit à l'observation en diffusion Raman des modes de vibration acoustiques. Cependant, la comparaison du spectre Raman basses fréquences d'un verre avec les courbes de dispersion du cristal correspondant met en évidence l'existence d'une bande supplémentaire dans le spectre Raman dont l'origine ne peut être attribuée aux modes acoustiques du cristal. Cette bande, appelée **pic de boson**, est une caractéristique universelle de l'état vitreux.

Le domaine spectral concerné par la diffusion Raman basses fréquences dans les verres est situé approximativement entre $\omega=1\text{cm}^{-1}$ et $\omega=200\text{cm}^{-1}$ (pour suivre la notation couramment utilisée dans la littérature relative à la diffusion Raman basses fréquences, ω désignée comme une fréquence est exprimée en cm^{-1}). Il est limité vers les basses fréquences par les raies de diffusion Brillouin et vers les hautes fréquences par la diffusion Raman des modes optiques.

L'intensité du pic de boson en fonction de la température obéit, comme son nom l'indique, à la fonction de distribution de Bose-Einstein :

$$n(\omega) = \left[\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1 \right]^{-1} \quad (1.2)$$

Pour rendre compte de la localisation spatiale des modes acoustiques pour un matériau amorphe, Shucker et Gammon ont introduit une longueur de corrélation sur laquelle la cohérence d'un mode (conservation de la périodicité des oscillations responsables des fluctuations de la susceptibilité dans le temps (fréquence) et dans l'espace (vecteur d'onde)) est conservée [3]. En tenant compte de cette localisation, l'intensité Raman basses fréquences $I(\omega, T)$ s'écrit, pour la diffusion Stokes:

$$I(\omega, T) = \frac{C(\omega)g(\omega)(n(\omega, T) + 1)}{\omega} \quad (1.3)$$

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

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

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

Malgré de nombreuses études expérimentales et théoriques [4-9], l'origine du pic de boson n'est pas encore comprise. Plusieurs modèles, dont les principaux sont présentés en Annexe, ont été proposés pour rendre compte de sa présence dans les spectres Raman des matériaux amorphes.

Au cours de ce travail, nous n'entrerons pas dans le détail de ces modèles mais utiliserons la notion de taille moyenne de domaines cohésifs R_c que bon nombre d'entre eux relie à la fréquence du maximum du pic de boson, et qui définit un ordre à moyenne distance dans le matériau :

$$R_c \propto \frac{v}{\omega_0} \quad (1.4)$$

v étant la vitesse du son dans le matériau et ω_0 la fréquence correspondant au maximum du pic de boson.

1.2 Diffusion Raman du système $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$

Les verres massifs de SiO_2 et GeO_2 ont été amplement étudiés par de nombreuses méthodes physico-chimiques [10-15]. Les diffractions des rayons X et des neutrons ont en particulier montré que les verres de GeO_2 adoptent la même structure que les verres de silice [16]. Celle-ci se compose, dans le cas idéal, de tétraèdres TO_4 ($\text{T}=\text{Si}, \text{Ge}$) liés entre eux par les oxygènes pontants pour former un réseau tridimensionnel de chaînes T-O-T. Ce réseau, organisé en cycles de différentes tailles formés de n tétraèdres TO_4 (n pouvant varier de deux à plus de six), peut être représenté localement de la façon suivante [17,18]:

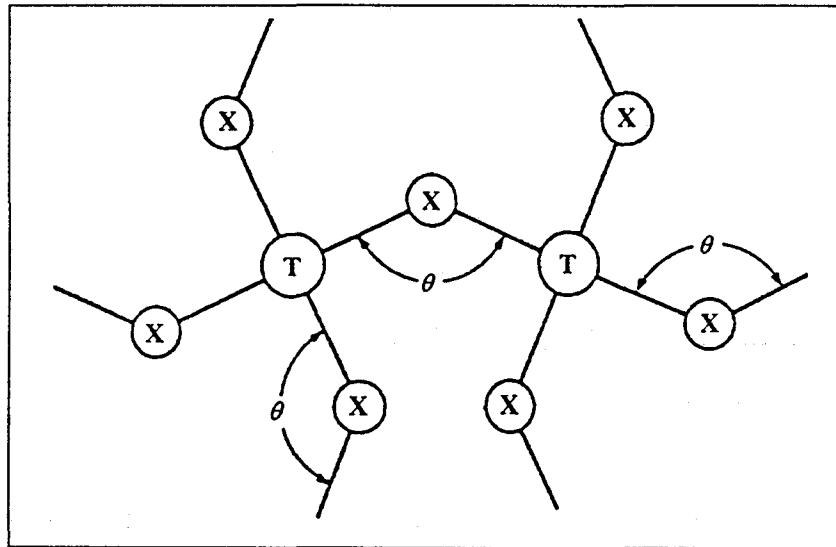


Figure 1.2 : Représentation schématique de l'ordre local adopté par un verre de formule générale TX_2 [17,18]

T représente dans le cas présent les atomes de silicium ou de germanium et X les atomes d'oxygène. Dans une structure parfaite, les longueurs de liaisons T-O sont toutes identiques et les angles O-T-O valent tous 109.5° ce qui correspond à la configuration tétraédrique. Par contre, les angles T-O-T représentés par θ varient.

Il a été montré que cet angle θ est distribué autour d'une valeur principale de l'ordre de $\theta = 144^\circ$ pour un verre de SiO_2 [19] et $\theta = 133^\circ$ dans le cas d'un verre de GeO_2 [20].

Le réseau vitreux, de part sa nature, contient quant à lui de nombreux éléments de désordre du fait qu'il n'est pas périodique dans l'espace et que les angles T-O-T peuvent prendre de nombreuses valeurs [18].

Pour comprendre les caractéristiques spectroscopiques du système vitreux germanosilicate, il est important, dans un premier temps, d'étudier en détail la structure des verres de SiO_2 et de GeO_2 . Nous utiliserons pour cela les données reportées dans la littérature pour ces verres sous forme de massifs [21].

1.2.1 Spectres Raman des verres de SiO_2 et de GeO_2

Les caractéristiques générales des spectres Raman des verres de SiO_2 et GeO_2 sont similaires. Ils présentent en effet tous deux une bande à basses fréquences centrée autour de 50 cm^{-1} , une bande très intense centrée autour de 420 cm^{-1} et deux bandes de faible intensité dans la région des hautes fréquences (cf. Figure 1.3). Nous verrons que les attributions de ces bandes sont associées, pour les deux systèmes, à des modes de vibration similaires.

Les différences observées concernant la position et la largeur des bandes peuvent être reliées aux différences de masse entre les atomes de silicium et de germanium ainsi qu'à, dans le cas du verre de GeO_2 , des contraintes plus importantes liées à l'encombrement stérique relatif à la plus grande taille de l'atome central de germanium [21].

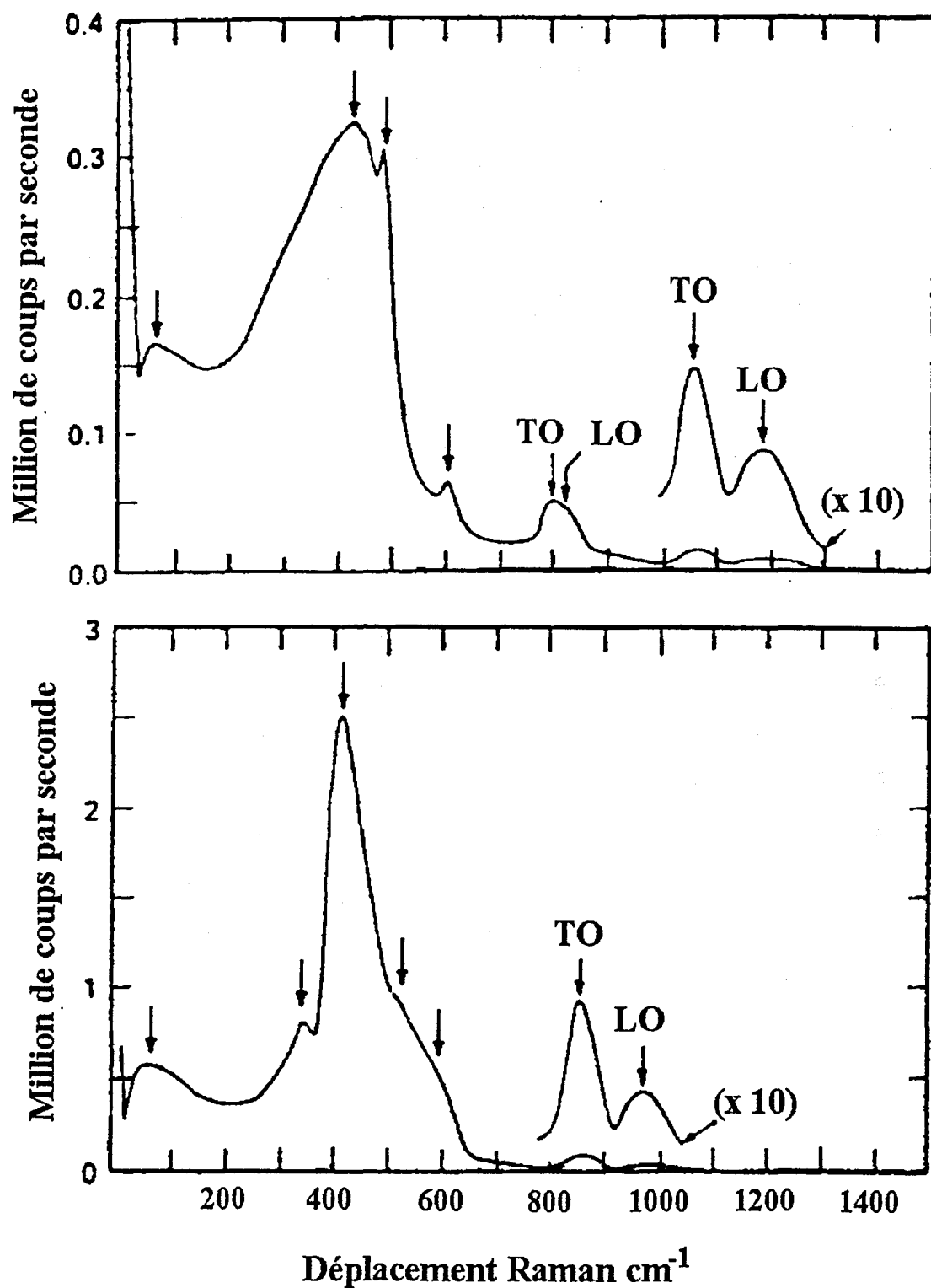


Figure 1.3 : Spectres Raman des verres de SiO_2 et de GeO_2 en polarisation V-V [18]

1.2.1.a Région des hautes fréquences ($\bar{\nu} > 500 \text{ cm}^{-1}$)

Les deux bandes larges, dépolarisées et de faible intensité centrées à 1060 et 1190 cm^{-1} dans le spectre du verre de SiO_2 sont attribuées à un mode d'élongation antisymétrique des oxygènes pontants liés aux atomes de silicium dans Si-O-Si (éclaté en une composante transverse optique (TO) et une composante longitudinale optique (LO)) [17,22,23]. Les atomes d'oxygène et de silicium participent tous deux à ce mode de vibration [17,18,22].

De la même manière, les deux bandes larges, dépolarisées et de faible intensité centrées à 858 et 973 cm^{-1} dans le spectre du verre de GeO_2 sont attribuées à un mode analogue des oxygènes pontants liés aux atomes de germanium dans Ge-O-Ge [22].

L'enveloppe centrée autour de 800 cm^{-1} , qui est en fait un doublet composé d'une bande vers 797 cm^{-1} (TO) et d'une autre vers 830 cm^{-1} (LO), est associée au réseau du verre de silice. Elle fut attribuée pour la première fois par Bell et Dean [24,25] à une vibration complexe faisant intervenir un mouvement de l'atome de silicium associé à un mouvement d'élongation de l'oxygène dans la liaison Si-O-Si. Le mouvement à la fois des atomes de silicium et d'oxygène a été vérifié par spectroscopie Raman en effectuant une substitution isotopique de ^{16}O et ^{28}Si par ^{18}O et ^{30}Si [26,27].

Dans le spectre de GeO_2 , l'épaule apparaissant vers 558 cm^{-1} est attribué à un mode de vibration analogue à celui associé à cette enveloppe dans SiO_2 [22].

1.2.1.b Bandes de défauts

Comme nous l'avons évoqué au paragraphe 1.2 pour les verres de formule générale TO_2 , les réseaux formés contiennent des cycles de différentes tailles composés de plusieurs tétraèdres TO_4 . Ces cycles peuvent être représentés de la façon suivante :

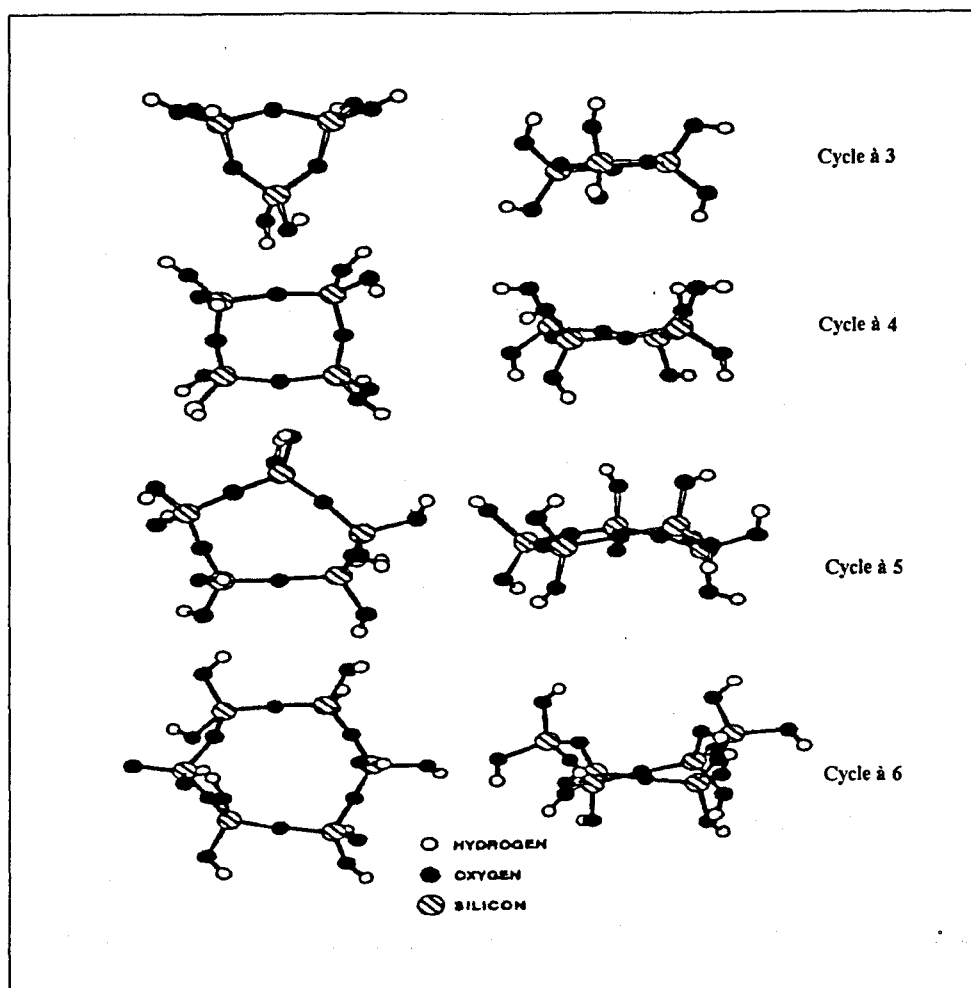


Figure 1.4 : Cycles d'ordre $n=3$ à 6 dans SiO_2 (n représente le nombre d'atomes de silicium qui composent le cycle) [28]

Les deux bandes fines, observées dans le spectre Raman du verre de SiO_2 et appelées D_1 (490 cm^{-1}) et D_2 (606 cm^{-1}), ont tout d'abord été reliées à des "défauts" dans le réseau de silice sans définir leur origine précise [29]. Galeener [18,30] et plus récemment Barrio et al [31] ont ensuite attribué la bande D_1 à un mode de vibration de cycles réguliers formés de quatre tétraèdres de SiO_4 (tétrasiloxane) (cf. Figure 1.4).

La bande D_2 a, dans un premier temps, été attribuée à un mouvement similaire de cycles de tétraèdres SiO_4 . Il a ensuite été montré que son intensité augmente sous l'effet d'un bombardement de neutrons [32] et avec la température fictive du verre [33] suivant ainsi la même évolution que la densité de SiO_2 . Cette bande a ainsi été associée à une structure plus dense, telle que des cycles formés de trois tétraèdres de SiO_4 (trisiloxane) (cf. Figure 1.4) [30,34].

Galeener a montré, par substitution isotopique dans SiO_2 , que les modes de vibration associés aux bandes D_1 et D_2 n'impliquent peu ou pas de mouvement des atomes de silicium [34]. Il a ainsi attribué ces modes à *un mouvement de respiration des cycles lié au déplacement des atomes d'oxygène*.

L'attribution de l'épaule à 520 cm^{-1} apparaissant dans le spectre de GeO_2 n'est pas encore clarifiée. Il a cependant été montré que son intensité augmente sous l'effet d'un bombardement de neutrons [35] et que cette vibration ne concerne que des mouvements des atomes d'oxygène [26]. Ces caractéristiques étant similaires à celles rencontrées pour les bandes D_1 et D_2 dans le verre de silice, l'épaule a été associée à des défauts dans le réseau de GeO_2 analogues à ceux responsables de la bande D_2 dans le spectre de SiO_2 [26].

L'attribution de la bande centrée vers 344 cm^{-1} dans le spectre Raman de GeO_2 vitreux est également incertaine. Plusieurs hypothèses ont été proposées : elle a ainsi été associée à des modes optiques longitudinaux [22] ou à des défauts de la structure [36]. Cependant aucune de ces hypothèses n'a pu être confirmée à partir des spectres à haute température de GeO_2 . En effet, Seifert et al ont observé que pour des températures supérieures à 1250°C , l'intensité de la bande vers 973 cm^{-1} diminue fortement [37]. Cette diminution de l'intensité est attendue car une augmentation de la température du verre de GeO_2 au-dessus de T_g ($\sim 500^\circ\text{C}$) tend à détruire l'ordre à moyenne distance dans le réseau entraînant ainsi une diminution de l'intensité des modes optiques longitudinaux qui lui sont associés. L'épaule à 344 cm^{-1} est quant à lui observé pour des températures atteignant 1350°C . Le fait que la dépendance en température de cette bande soit différente de celle de la bande à 973 cm^{-1} indique qu'elle ne peut pas être attribuée à des modes optiques longitudinaux. D'autre part, si cette bande était originaire de défauts dans le verre de GeO_2 on pourrait s'attendre à ce que son intensité augmente avec la température au-dessus de T_g , comme le fait l'intensité de la bande de défauts à 520 cm^{-1} . Celle-ci n'augmentant pas, la bande ne peut pas être associée à des défauts de la structure.

Les études de substitution isotopique réalisées par Galeener [38] ont cependant montrées que cette bande est principalement associée à un mouvement des atomes de germanium avec une faible contribution d'un mouvement des atomes d'oxygène.

1.2.1.c Bandes dans la région de 420 cm^{-1}

Les attributions que nous venons d'évoquer concernent les cycles à trois et quatre tétraèdres TO_4 . Cependant, comme il apparaît sur la Figure 1.4, il existe également des cycles plus grands dans le réseau vitreux. Ces cycles à cinq ou six tétraèdres vibrent à des fréquences plus basses qui constituent l'enveloppe de la bande centrée autour de 420 cm^{-1} .

Cette bande intense, centrée à 437 cm^{-1} dans le spectre du verre de SiO_2 , est reliée principalement à un mouvement des oxygènes pontants dans le plan le long de la bissectrice de l'angle de la liaison Si-O-Si [26,27]. Elle est ainsi décrite comme une déformation symétrique des atomes d'oxygène. L'observation d'un déplacement isotopique de cette bande après substitution de ^{16}O par ^{18}O dans SiO_2 est compatible avec cette hypothèse de mouvement de tous les atomes d'oxygènes en phase sans mouvement des atomes de silicium [26].

La bande intense et fine centrée à 416 cm^{-1} dans le spectre de GeO_2 est attribuée à un mode analogue [18]. Elle est cependant beaucoup plus étroite que celle rencontrée dans le cas de SiO_2 . Sharma interprète la position et la faible largeur de cette bande comme une indication que le verre de GeO_2 contient principalement des cycles formés de six tétraèdres de GeO_4 . En effet, une large distribution de taille de cycles entraînerait, toujours selon Sharma, un élargissement de la bande et une asymétrie similaire à celle de la bande à 437 cm^{-1} du verre de SiO_2 [21,39]. Ceci indique donc que l'angle $\theta(\text{Ge-O-Ge})$ possède une distribution de valeurs moins large que l'angle $\theta(\text{Si-O-Si})$.

1.2.1.d Région des basses fréquences

Les spectres Raman des deux verres présentent une bande vers 50 cm^{-1} , attribuée au pic de boson. Ses caractéristiques et les principaux modèles proposés pour expliquer son origine sont respectivement reportés au paragraphe 1.1 de ce chapitre et en Annexe.

Les différentes bandes observées dans les spectres Raman des verres de SiO_2 et de GeO_2 ont toutes été attribuées ; nous allons à présent nous intéresser à l'étude du système mixte germanosilicate.

1.2.2 Evolution des spectres Raman avec la composition du système $(1-x)\text{SiO}_2-x\text{GeO}_2$

Plusieurs études du système vitreux $(1-x)\text{SiO}_2-x\text{GeO}_2$ par diffusion Raman ont été reportées dans la littérature. La plus complète est celle de Sharma réalisée sur des échantillons massifs préparés par fusion pour toute la gamme $x=0$ à 100% [21]. D'autres sont également reportées pour des échantillons massifs préparés par voie sol-gel [40].

En ce qui concerne les études antérieures à la notre sur les films minces, Chen et al [41,42] et Benatsou et al [1] ont étudié par diffusion Raman des guides germanosilicates élaborés par voie sol-gel et déposés suivant la méthode de dip-coating.

Bien que les méthodes d'élaboration et les géométries (films ou massifs) soient différentes, les résultats de ces études sont en accord les uns avec les autres en ce qui concerne la structure des matériaux finaux obtenus.

La comparaison de nos résultats avec ceux des études précédentes va nous permettre de nous assurer de la validité de notre protocole d'élaboration. En effet, l'élaboration de guides d'onde par voie sol-gel est un procédé complexe particulièrement dans le cas de systèmes mixtes. Les étapes se rapportant à l'optimisation de la préparation du sol, à la déposition des films et à la densification sont toutes critiques et l'obtention d'un matériau final homogène n'est pas aisée.

Les spectres d'un guide d'onde $50\text{SiO}_2-50\text{GeO}_2$ sont ainsi reportés sur la Figure 1.5. Ils ont été obtenus en configuration guidée (cf. Chapitre I-4) après excitation à $\lambda=514.5$ nm. Le guide est déposé sur un substrat de SiO_2/Si et traité à 700°C .

La bande centrée à 423 cm^{-1} est fortement polarisée. Le spectre obtenu en configuration H-V permet donc de s'en affranchir et de mieux observer les autres bandes moins intenses situées dans cette région spectrale.

Les positions et les attributions des bandes observées en Figure 1.5 sont reportées dans le Tableau 1.1. Elles sont confrontées à celles obtenues pour un matériau massif élaboré par fusion et pour un guide d'onde élaboré dans les mêmes conditions que les nôtres.

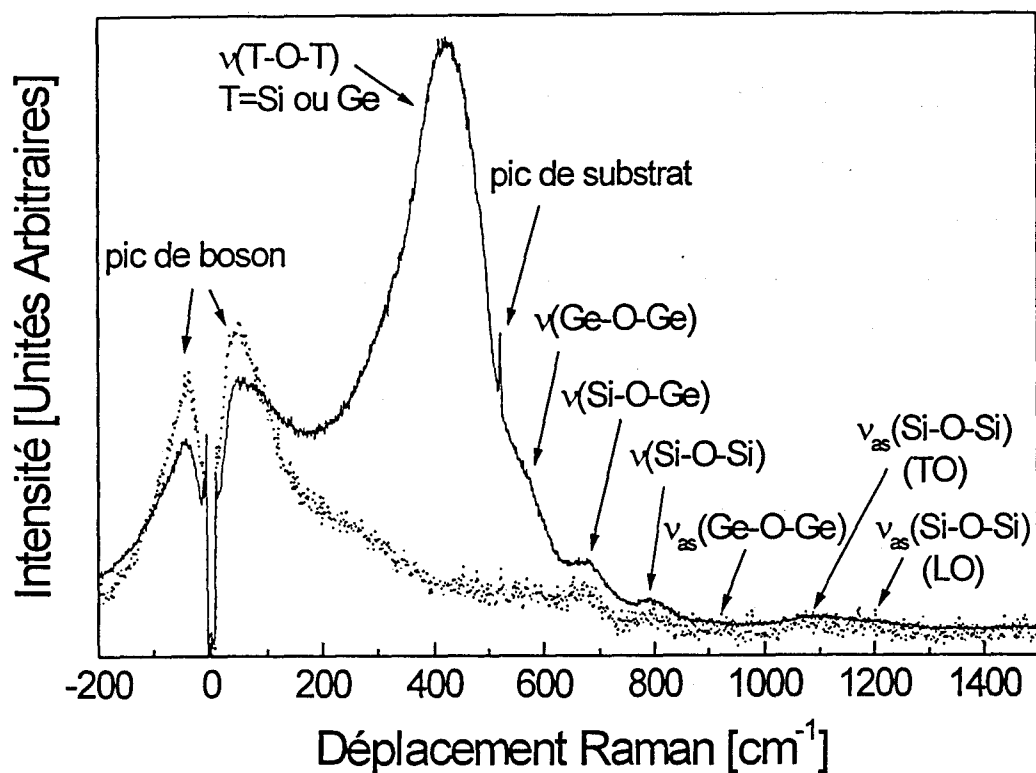


Figure 1.5 : Spectres Raman Stokes et anti-Stokes obtenus en configuration guidée pour un guide germanosilicate traité à 700°C. (—) polarisation V-V et (- - -) polarisation H-V.

Déplacement Raman [cm ⁻¹]			Attributions
Guides d'onde obtenus par sol-gel		Matériau massif obtenu par fusion	
Notre étude T=700°C	Chen et al T>800°C [42]	Sharma et al [21]	
53	-	50	Pic de boson
423	418	428	Mode de réseau ν (T-O-T) T=Si,Ge
522	-	-	Pic du substrat de Si
570	580	566	Mode de réseau ν (Ge-O-Ge)
680	675	670	Mode de réseau ν (Si-O-Ge)
800	800	790	Mode de réseau ν (Si-O-Si)
895	-	880	ν _{as} (Ge-O-Ge)
990	1000	981	ν _{as} (Si-O-Ge)
1100	1100	1094	ν _{as} (Si-O-Si) (TO)
1190	-	-	ν _{as} (Si-O-Si) (LO)

Table 1.1 : Positions et attributions des bandes Raman observées pour le système de composition 50SiO₂-50GeO₂

Le pic observé à 522 cm^{-1} sur le spectre de la Figure 1.5 est attribué au silicium qui compose le substrat sur lequel est déposé le film mince. L'observation de ce pic peut être relié au confinement du mode dans la couche guidante c'est à dire au pourcentage d'énergie correspondant au mode se propageant effectivement dans le film. Il est dans le cas présent, compte tenu de l'épaisseur et de l'indice de réfraction du film, de l'ordre de 66%. Une partie de l'énergie incidente est donc transférée dans le substrat (cf. Chapitre I-1, Fig. 1-13).

De manière générale, nos observations sont en bon accord avec celles de Sharma et al et de Chen et al. Il faut noter que les verres sont obtenus par fusion dans l'étude de Sharma et traités à hautes températures dans celle de Chen. Ils sont donc tous complètement densifiés. Les différences avec nos valeurs sont dues au fait que notre sol-gel traité à 700°C n'a pas encore atteint sa complète densification. En effet, nous verrons par la suite que les positions et les intensités des bandes varient en fonction de la température de traitement.

D'autre part, il a été montré que les matériaux vitreux élaborés par voie sol-gel sont structurellement équivalents à leurs homologues massifs obtenus par des méthodes conventionnelles [40,43]. Il est cependant possible de penser que l'arrangement de la structure au cours de la densification ne soit pas exactement le même pour un échantillon massif et pour un film d'épaisseur inférieure au micromètre.

Les informations structurales obtenues au cours des études de Sharma et al et Chen et al peuvent être résumées de manière suivante (le point de référence est le spectre Raman du verre de SiO_2 pur) :

- i) L'introduction de GeO_2 dans le réseau de silice entraîne la disparition des bandes de défauts D_1 (490 cm^{-1}) et D_2 (606 cm^{-1}) [21,42,44-46]. La substitution de Si par Ge dans le réseau de SiO_2 rend donc instable les cycles à trois et quatre tétraèdres de SiO_4 .
- ii) L'augmentation de la concentration de GeO_2 conduit à un déplacement progressif vers les basses fréquences de la bande intense située à 437 cm^{-1} dans le spectre de SiO_2 . Cette bande est attribuée à un mode de vibration des atomes d'oxygène dans

T-O-T : Si-O-Si, Si-O-Ge et Ge-O-Ge, analogue à celui rencontré dans les spectres des verres de SiO₂ et GeO₂ purs. Cette évolution vers les basses fréquences indique une augmentation de l'angle moyen dans les liaisons T-O-T et apparaît comme une progression logique vers le spectre de GeO₂ pur pour lequel on observe une bande étroite à 416 cm⁻¹. Sa largeur à mi-hauteur diminue également lorsque la concentration de GeO₂ augmente, ce qui indique que la distribution des angles T-O-T dans le réseau (avec T= Si, Ge) diminue dans les verres riches en oxyde de germanium [47]. La présence d'une seule bande T-O-T dans la région de 420 cm⁻¹ à la place des deux bandes à 437 et 416 cm⁻¹ caractéristiques de SiO₂ et de GeO₂ indique que le verre n'est pas constitué des deux réseaux séparés mais d'un seul réseau germanosilicate mixte.

- iii) Pour des concentrations de GeO₂ supérieures à 50%, un épaulement apparaît vers 570 cm⁻¹. Il est analogue à celui présent à 558 cm⁻¹ dans le spectre de GeO₂ pur et est attribué à une vibration Ge-O-Ge faisant intervenir un mouvement à la fois des atomes d'oxygène et de germanium. Cette bande se déplace vers les basses fréquences lorsque la concentration de GeO₂ augmente.
- iv) Une seconde bande apparaît vers 670 cm⁻¹. Elle n'est présente ni dans le spectre de SiO₂ ni dans celui de GeO₂ et est donc attribuée à un mode de vibration de Si-O-Ge analogue à celui décrit en iii) [46,48,49].
- v) Deux bandes sont observées vers 880 cm⁻¹ et 1094 cm⁻¹ pour x=0.5 [21]. Elles sont analogues à celles rencontrées dans GeO₂ et SiO₂ purs, respectivement, et sont attribuées à des modes d'élongation antisymétrique des oxygènes pontants dans Ge-O-Ge et Si-O-Si. Elles se déplacent vers les basses fréquences lorsque la concentration de GeO₂ augmente. Leurs intensités étant très faibles, elles ne sont pas toujours observées.
- vi) Une bande est observée dans la région de 980 cm⁻¹ qui se déplace elle aussi vers les basses fréquences lorsque la concentration de GeO₂ augmente. Elle est attribuée à un mode d'élongation antisymétrique des oxygènes pontants dans Si-O-Ge [46,48,50].

- vii) L'intensité de la bande vers 800 cm^{-1} , attribuée à une vibration complexe de Si-O-Si dans SiO_2 , diminue lorsque la concentration de GeO_2 augmente. Cette bande reste cependant toujours observable même pour des concentrations de GeO_2 importantes.

D'après ces observations, il résulte que l'introduction de GeO_2 dans le réseau de SiO_2 rend instable les cycles à trois et quatre tétraèdres de SiO_4 . La distribution d'angles des liaisons T-O-T apparaît intermédiaire entre celle observée pour Si-O-Si dans SiO_2 et celle de Ge-O-Ge dans GeO_2 . Enfin, il y a formation de liaisons Si-O-Ge. Des études par absorption infrarouge ont confirmé la formation de ces liaisons [51]. Il semble donc que la structure des verres binaires $(1-x)\text{SiO}_2-x\text{GeO}_2$ soit homogène avec des liaisons Si-O-Si, Si-O-Ge et Ge-O-Ge qui s'interconnectent pour former un réseau mixte et non pas avec une ségrégation de phases composée de domaines distincts de SiO_2 et de GeO_2 .

L'élaboration des guides d'onde germanosilicates par voie sol-gel en utilisant les paramètres reportés au Chapitre I-2 nous a permis d'obtenir des échantillons de structure homogène. Les procédures de préparation des solutions, de déposition et de traitement thermique sont donc validées. La méthode est reproductible et la qualité des spectres obtenus souligne l'excellente qualité optique des guides d'onde.

1.3 Evolution structurale des guides germanosilicates en fonction de la température de recuit

La transformation d'un gel en un matériau vitreux a déjà fait l'objet d'un très grand nombre d'études [14,52-56]. Cependant, de multiples questions restent à ce jour ouvertes. Parmi celles-ci, nous nous sommes intéressés aux deux suivantes :

- 1) Quelles sont les modifications structurales que subit le réseau du gel au cours de sa transformation en une structure vitreuse ?
- 2) A partir de quelle température de recuit et par conséquent à partir de quel degré de densification ou de transformation peut-on considérer que le gel a rejoint sa structure finale ?

Dans l'étude qui suit, nous allons essayer d'apporter une réponse à ces questions. Pour ce faire, nous allons présenter une analyse détaillée de l'évolution structurale du système binaire $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$ ($\text{Si/Ge}=1$) en fonction de la température de traitement thermique. Cette analyse s'articule autour des informations obtenues par spectroscopie Raman basses et hautes fréquences.

L'évolution structurale des guides d'onde germanosilicates a été suivie en fonction de la température de recuit pour différentes températures variant de 500°C à 880°C . Pour l'ensemble de cette étude un seul guide a été considéré, dans le but d'éviter tout problème de reproductibilité. Le sol a été préparé suivant la procédure décrite au Chapitre I-2 et le guide a été déposé sur un substrat de SiO_2/Si . Trente-six dépôts, correspondant à une épaisseur d'environ $0.4 \mu\text{m}$ ont été nécessaires à la réalisation d'un guide pouvant supporter un mode TE et un mode TM.

La procédure de séchage après chaque dépôt a été effectuée à 500°C , ce qui constitue la première température de la gamme d'étude considérée. Les traitements thermiques ont ensuite été effectués avec une vitesse de montée en température de $2^\circ/\text{min}$ jusqu'à 800°C et $0.5^\circ/\text{min}$ pour des températures avoisinant les 900°C . Cette température correspond en effet à la limite que l'on puisse atteindre, car au-delà l'échantillon se dégrade et perd ses propriétés de guidage. Après chaque traitement, les spectres ont été enregistrés en polarisation V-V (Figures 1.6 (a) et (b)) et H-V (Figures 1.8 (a) et (b)) après excitation à 514.5 nm .

1.3.1 Résultats expérimentaux

Les spectres Raman enregistrés à différentes températures présentent tous les bandes caractéristiques du système germanosilicate reportées au paragraphe 1.2.2. Leurs intensités et leurs positions évoluent cependant en fonction de la température de traitement. Le spectre correspondant à une température de recuit de 500°C possède, en particulier, certaines caractéristiques qui lui sont propres (Figure 1.6 (a) et Figure 1.7). On observe en effet plusieurs bandes qui ne sont pas présentes pour les autres températures de recuit :

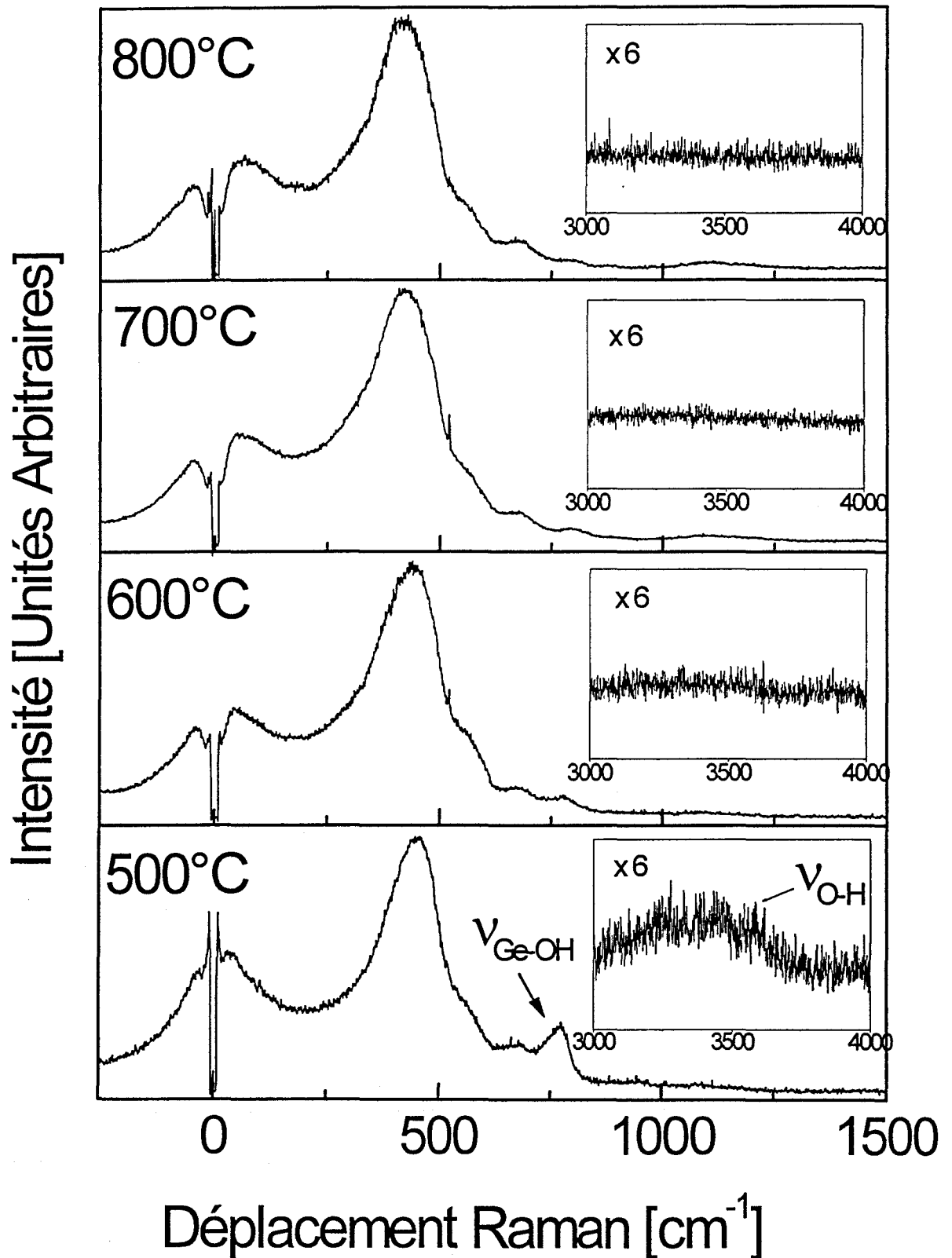


Figure 1.6 (a) : Spectres Raman Stokes et anti-Stokes d'un guide 50SiO₂-50GeO₂ obtenus après excitation du mode TE₀ (configuration V-V) à 514.5 nm en fonction de la température de recuit. Les zones de fréquence 3000-4000 cm⁻¹ sont également représentées

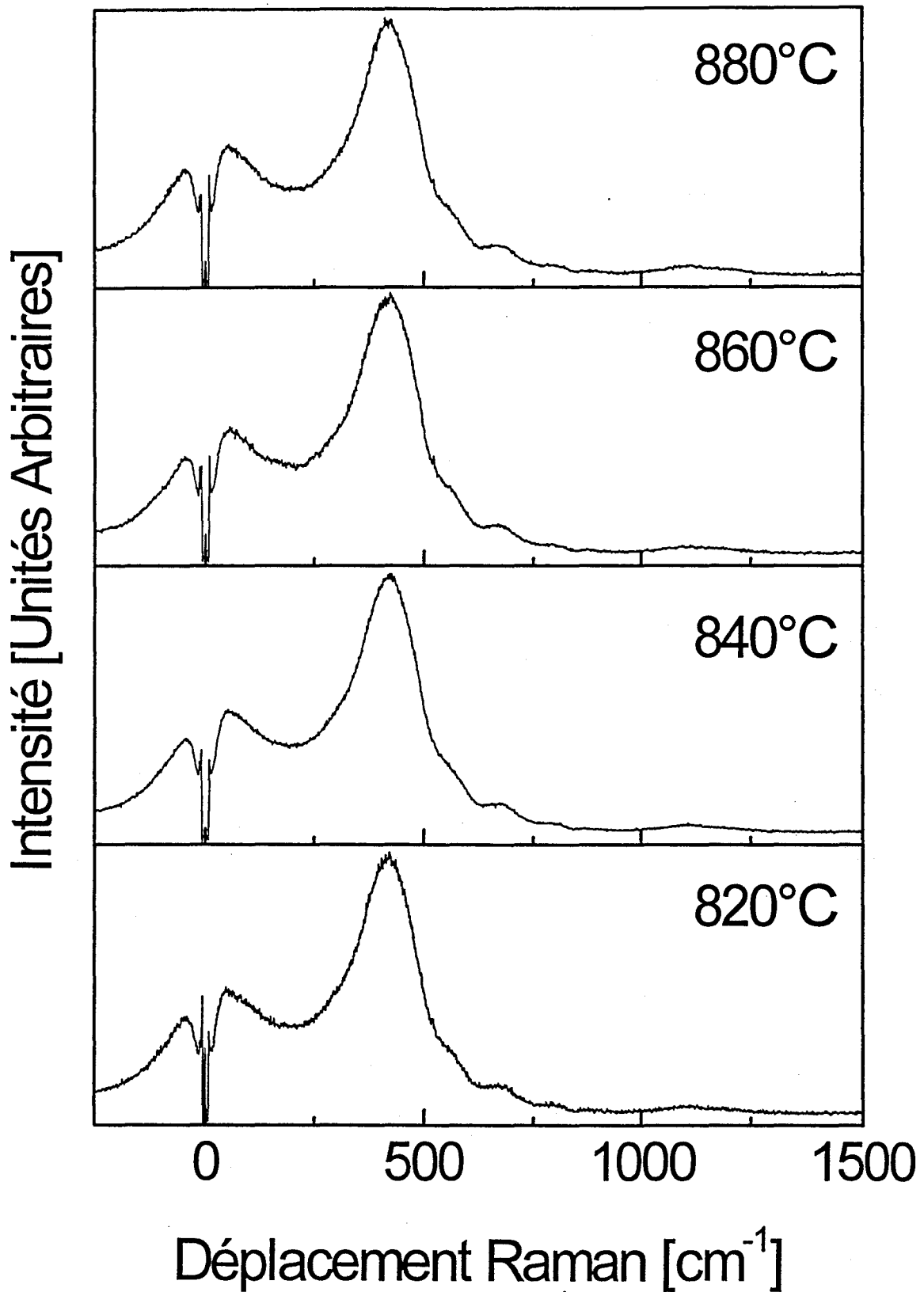


Figure 1.6 (b) : Spectres Raman Stokes et anti-Stokes d'un guide 50SiO₂-50GeO₂ obtenus après excitation du mode TE₀ (configuration V-V) à 514.5 nm en fonction de la température de recuit

- i) La première bande, très large, centrée à environ 3400 cm^{-1} (cf. Figure 1.6 (a)) est attribuée aux modes de vibration de O-H dans des groupements T-OH [40,45,57].
- ii) La seconde, centrée vers 765 cm^{-1} , est associée aux vibrations d'élongation symétrique des groupements Ge-OH [40]. Cette bande est encore visible sur le spectre correspondant à une température de 600°C mais son intensité diminue fortement. Pour des températures supérieures, elle disparaît totalement et une autre bande apparaît vers 800 cm^{-1} . Cette dernière est associée aux vibrations d'élongation de l'oxygène de Si-O-Si (cf. § 1.2.1).
- iii) Enfin la dernière bande propre au spectre de l'échantillon traité à 500°C est celle centrée vers 960 cm^{-1} qui est attribuée aux vibrations d'élongation symétrique des groupements Si-OH [52,57,58]. Elle n'est déjà plus observée à 600°C .

Ces deux dernières bandes apparaissent plus clairement sur la Figure 1.7.

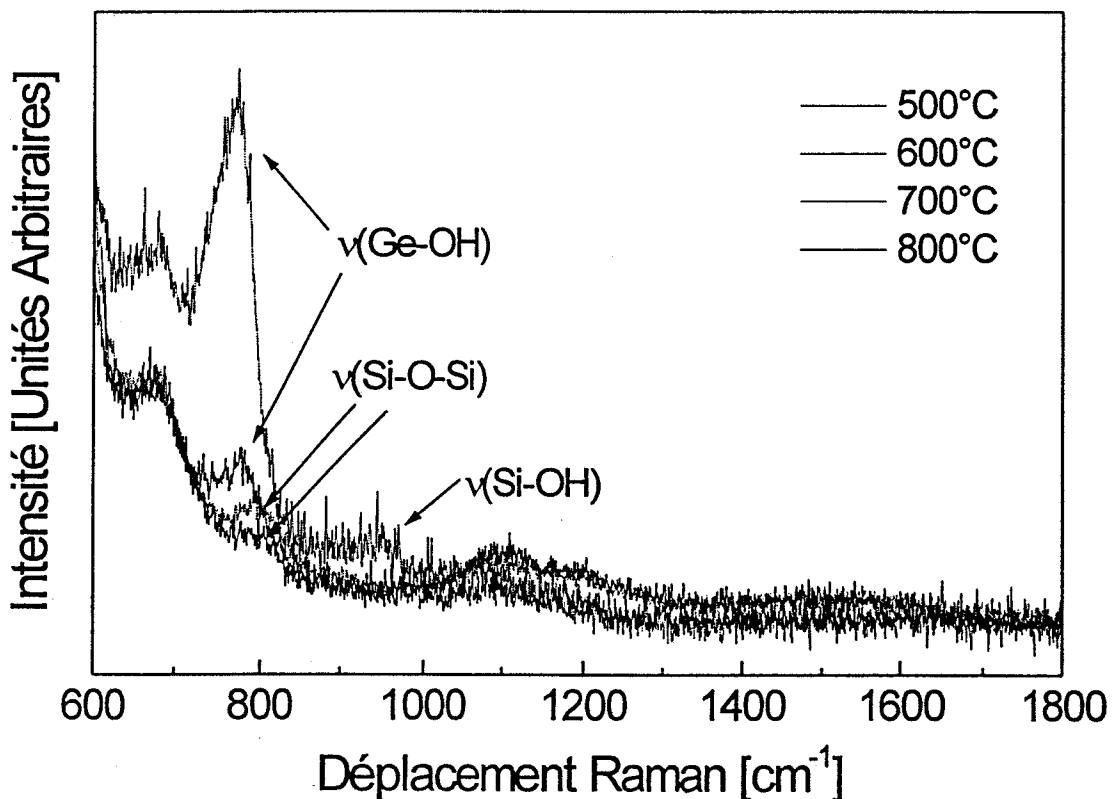


Figure 1.7 : Spectres Raman d'un guide $50\text{SiO}_2\text{-}50\text{GeO}_2$ en fonction de la température de recuit. Zoom de la zone mettant en évidence les modes de vibration T-OH, (avec T= Si, Ge)

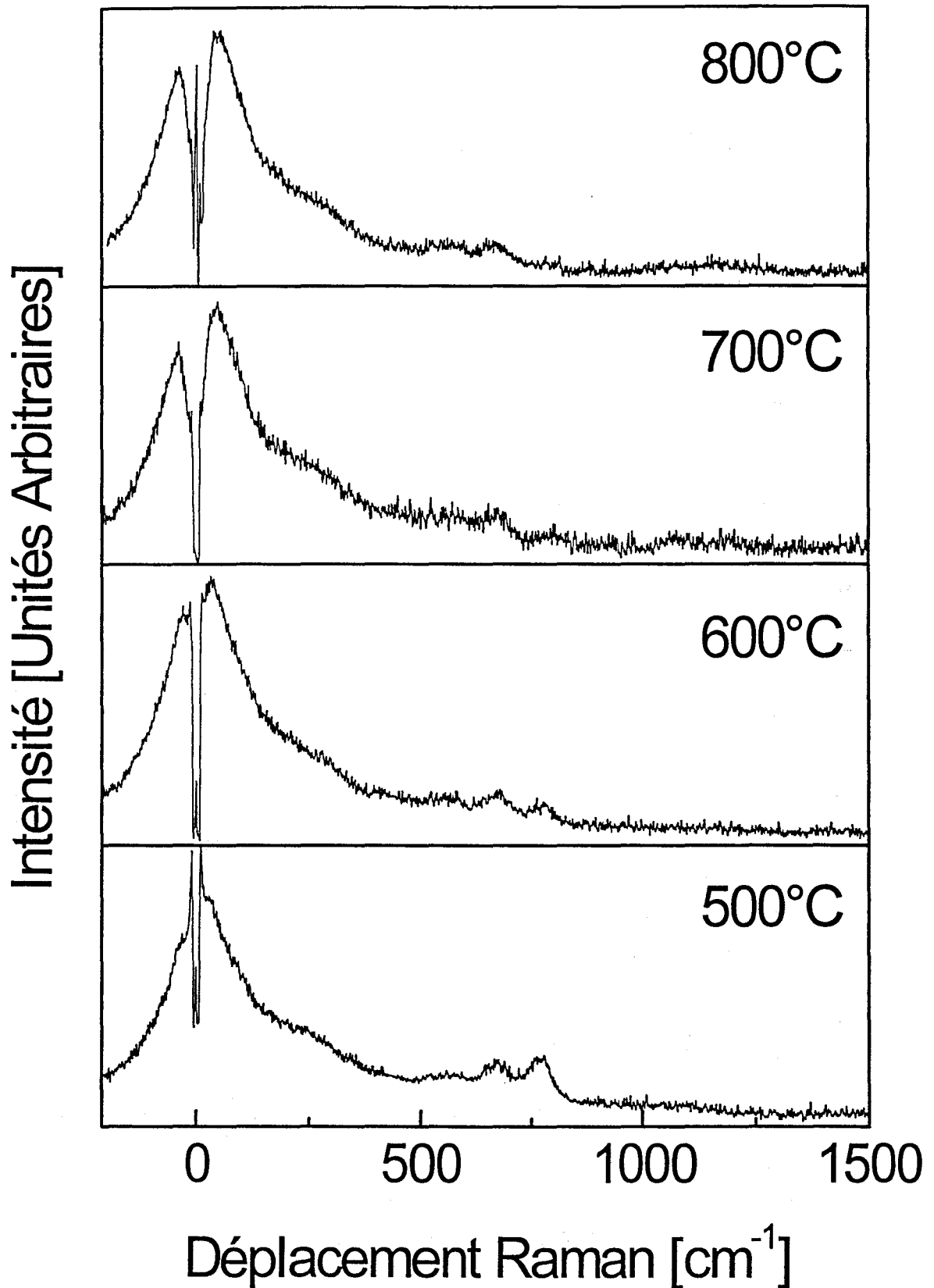


Figure 1.8 (a) : Spectres Raman Stokes et anti-Stokes d'un guide 50SiO₂-50GeO₂ obtenus après excitation du mode TM₀ (configuration H-V) à 514.5 nm en fonction de la température de recuit

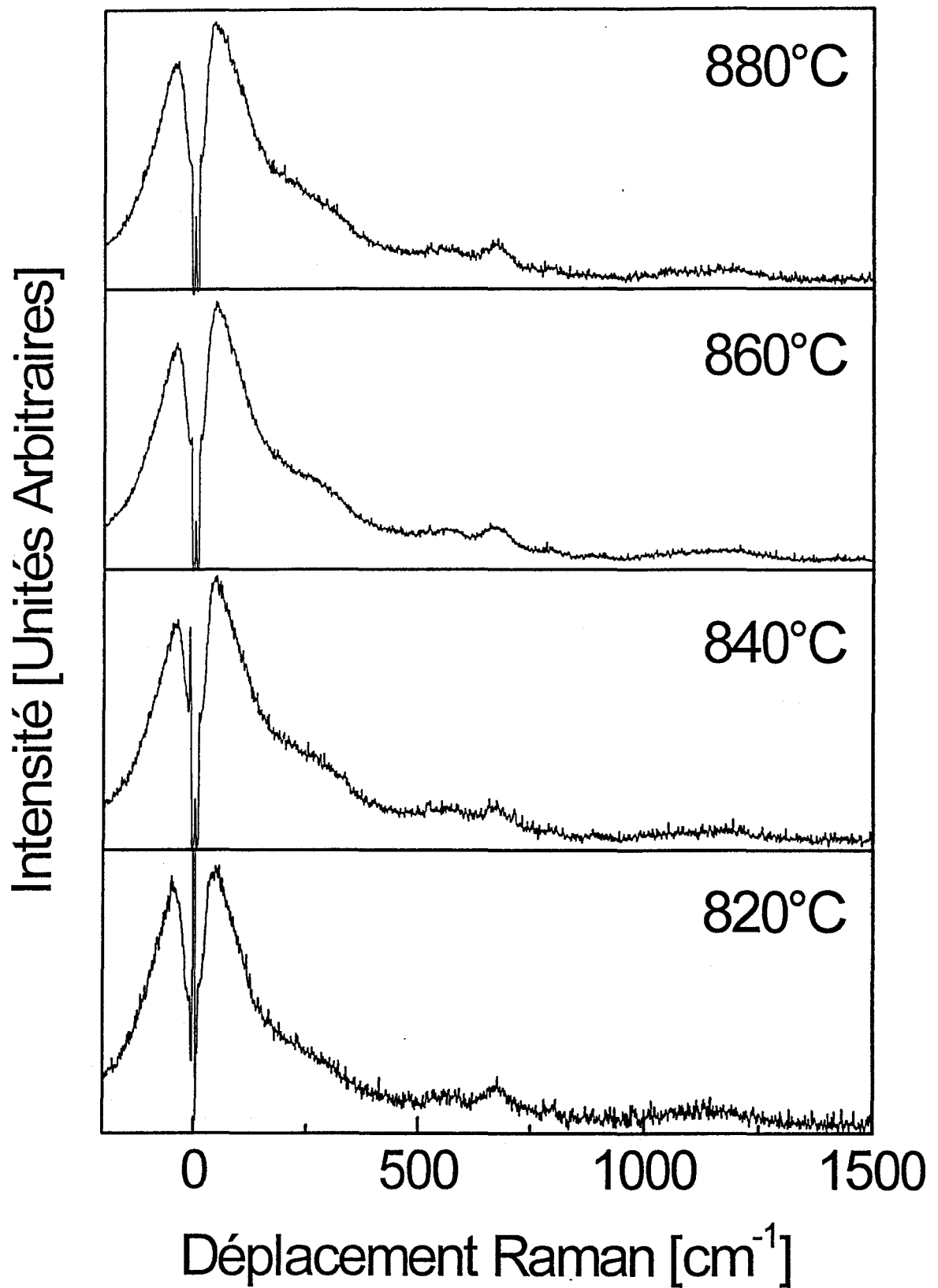


Figure 1.8 (b) : Spectres Raman Stokes et anti-Stokes d'un guide 50SiO₂-50GeO₂ obtenus après excitation du mode TM₀ (configuration H-V) à 514.5 nm en fonction de la température de recuit

En observant les spectres de la Figure 1.7, on s'aperçoit également qu'à partir d'une température de recuit de 700°C, l'intensité des bandes associées aux modes d'élongation antisymétrique TO et LO de (Si-O-Si) dans la région de 1100 cm⁻¹ deviennent clairement observables. De plus, une bande large de très faible intensité centrée autour de 1500 cm⁻¹ apparaît. Cette bande ne correspond pas à un mode de vibration du réseau germanosilicate. Elle peut donc être reliée à un signal de fluorescence correspondant à des défauts dans la matrice germanosilicate.

Les positions des bandes situées dans la région > 600 cm⁻¹ n'évoluent pas de manière significative avec la température de traitement thermique (cf. Figure 1.7). Ceci n'est pas le cas du pic de boson et de la bande $\nu(T-O-T)$ centrée autour de 430 cm⁻¹ (cf. Figures 1.6 et 1.8).

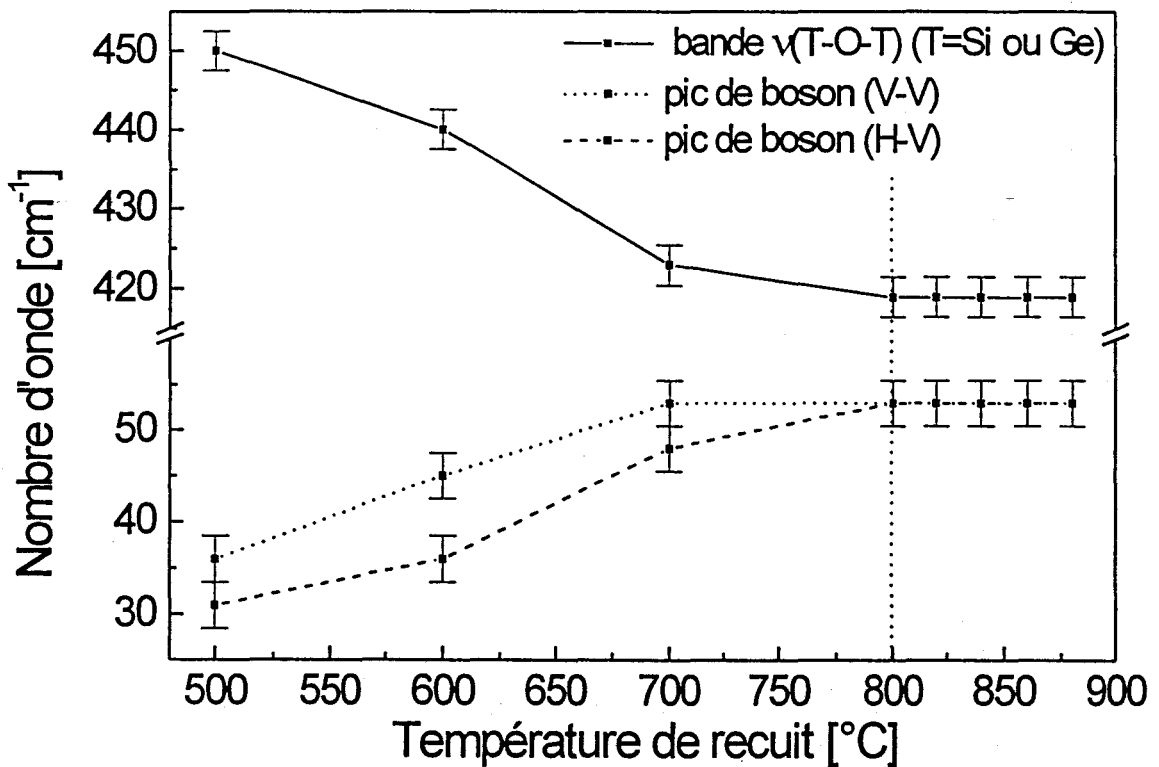


Figure 1.9 : Evolution du maximum du pic de boson et de la bande $\nu(T-O-T)$ centrée autour de 430 cm⁻¹ en fonction de la température de recuit

Les différences entre les positions du pic de boson observées en polarisation V-V et H-V sont principalement dues à la présence, en polarisation V-V, de la bande très intense centrée autour de 430 cm⁻¹ dont l'épaule à basses fréquences contribue à l'intensité

du pic de boson. Les valeurs à considérer sont donc celles relevées sur le spectre obtenu en polarisation H-V. L'évolution de la position de cette bande est cependant similaire dans les deux polarisations.

La Figure 1.9 fait clairement apparaître deux zones distinctes :

- i) Pour des températures de traitement allant de 500 à 800°C, le maximum du pic de boson se déplace de 31 à 53 cm^{-1} . Le maximum de la bande $\nu(\text{T-O-T})$ se déplace quant à lui de 450 à 419 cm^{-1} .
- ii) Au-delà de 800°C, on n'observe plus de déplacements significatifs de la fréquence de ces deux bandes.

1.3.2 Interprétation

1.3.2.a Evolution de la fréquence de la bande $\nu(\text{T-O-T})$ centrée à 430 cm^{-1}

Sen et Thorpe [17] et Galeener [18] ont montré que la fréquence de cette bande, calculée à partir du modèle du champ de force central pour un verre de formule TX_2 , peut être exprimée comme :

$$W^2 = \frac{\alpha}{M_o} (1 + \cos\theta) \quad (1.5)$$

Avec α , la constante de force correspondant à l'élongation de la liaison T-O (les autres constantes de force étant supposées nulles)

W , la fréquence de la bande

M_o , la masse atomique de l'oxygène

θ , l'angle T-O-T entre deux tétraèdres consécutifs (cf. Figure 1.1)

Ce modèle a été développé dans le cas de verres 'simples' (un seul composant). Cependant, comme nous l'avons vu d'après les spectres Raman, la structure du verre germanosilicate semble être organisée en un réseau homogène, sans séparation de phase et avec une bonne interconnexion entre les réseaux de SiO_2 et de GeO_2 .

Nous utiliserons donc ce modèle pour rendre compte de façon qualitative des modifications structurales qui accompagnent le traitement thermique de l'échantillon. D'après cette relation, une diminution de la fréquence de la bande correspond à une augmentation de l'angle T-O-T.

Il a été montré que la silice vitreuse et les verres de GeO_2 ont le même arrangement structural [59], formé d'un réseau tridimensionnel de liaisons T-O (T=Si, Ge) organisé en cycles d'ordre n , n variant de 2 à 6 [34].

L'allure des spectres Raman du système germanosilicate laisse une nouvelle fois penser à une structure homogène dans laquelle les réseaux de SiO_2 et de GeO_2 sont interconnectés. Par analogie avec les descriptions faites pour les verres de SiO_2 et de GeO_2 , on peut penser que le réseau germanosilicate se compose lui aussi d'anneaux de tétraèdres de différentes tailles.

Dans cette hypothèse, le déplacement de la bande $\nu(\text{T-O-T})$ peut être interprété comme une augmentation de l'angle θ (T-O-T) dans le réseau, ce qui peut être associé à une transformation de petits cycles en d'autres cycles plus grands.

On peut enfin remarquer que la largeur à mi-hauteur de cette bande augmente entre 500 et 600°C puis ne varie plus de façon significative pour des températures de recuit supérieures. Ceci nous indique qu'entre 500 et 600°C la distribution d'angles θ (T-O-T) augmente puis reste quasiment constante.

1.3.2.b Evolution de la fréquence du pic de boson

Le processus de densification pour les guides d'onde planaires est beaucoup plus rapide que pour les échantillons massifs (cf. Chapitre I-2). Nous avons ainsi observé dans cette étude des guides germanosilicates que le pic de boson est déjà présent à 500°C alors qu'il n'apparaît que pour une température de l'ordre de 1000°C dans le cas d'un gel massif de silice (celle-ci dépend du procédé d'élaboration des échantillons) [60].

L'évolution de la fréquence du pic de boson en fonction de la température de traitement a déjà été reportée pour ces gels de SiO_2 [60,61]. Le pic de boson apparaît

initialement vers 40 cm^{-1} et se déplace progressivement avec le traitement thermique pour atteindre la fréquence d'environ 60 cm^{-1} pour une température de l'ordre de 1100°C .

La fréquence du maximum du pic de boson peut être reliée à une taille moyenne des domaines cohésifs par la relation (1.4) présentée au paragraphe 1.1.2. Nous ne disposons cependant pas de données expérimentales pour la vitesse du son dans un système analogue au notre. On peut cependant noter que la vitesse du son est liée à la densité du matériau (elle est plus élevée dans un matériau dense que dans un matériau poreux). L'indice de réfraction l'est lui aussi. Chen et al ont suivi l'évolution de l'indice de réfraction en fonction de la température de traitement thermique pour un guide germanosilicate similaire au notre ($\text{Si}/\text{Ge}=1$) élaboré par voie sol-gel [64].

La Figure 1.10 présente les résultats de cette étude. On observe une augmentation importante de l'indice de réfraction (n) entre 600 et 700°C suivie d'une variation relativement faible à partir de 700°C .

En se reportant à la Figure 1.9, on peut également remarquer que l'évolution de n suit de façon générale le déplacement en fréquence du pic de boson, c'est à dire que les principaux changements s'effectuent pour des températures inférieures à 700°C .

Il est donc à présent nécessaire de savoir si le déplacement du pic de boson reflète les variations de la vitesse du son ou plutôt les variations de la taille moyenne des domaines.

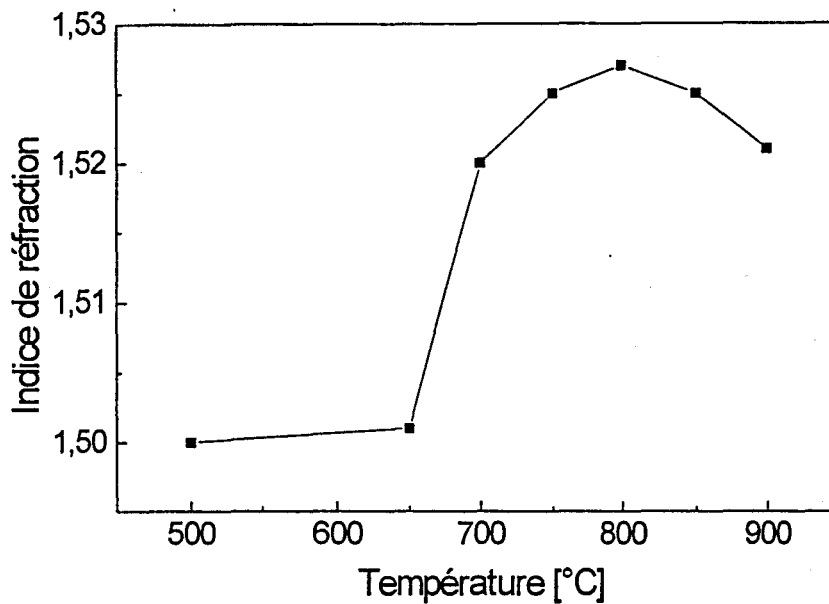


Figure 1.10 : Evolution de l'indice de réfraction d'un guide $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$ ($\text{Si/Ge}=1$) élaboré par voie sol-gel en fonction de la température de traitement thermique [64]

Chmel et al [60] ont suivi le déplacement vers les hautes fréquences du pic de boson avec la température de traitement d'un xérogel de silice. Parallèlement, ils ont mesuré par diffusion Brillouin la vitesse du son dans ces échantillons. Celle-ci s'est avérée sensiblement constante dans tout l'intervalle de température allant de l'apparition du pic de boson jusqu'à sa position finale. Ils en ont ainsi déduit que la variation de la vitesse du son devrait induire un déplacement en fréquence du pic de boson largement inférieur à celui observé. Ils en ont ainsi conclu que le déplacement du pic de boson est effectivement dû à une diminution de la taille des entités cohésives R_c à l'intérieur du matériau. Pour notre analyse, nous avons adopté cette conclusion.

Pour une interprétation plus complète, il est intéressant de considérer également l'évolution de l'intensité du pic de boson en fonction du traitement thermique. La Figure 1.11 présente le rapport des intensités intégrées du pic de boson et de la bande $\nu(\text{T-O-T})$ en fonction de la température.

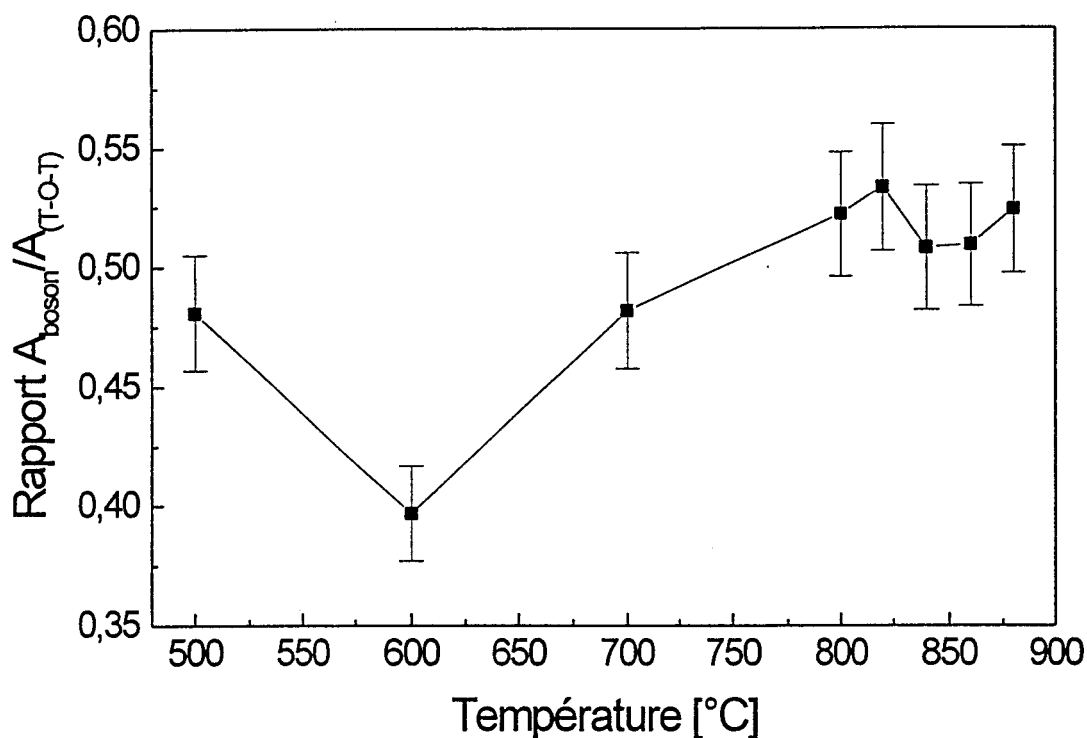


Figure 1.11 : Rapport des intensités intégrées entre le pic de boson et la bande $\nu(\text{T-O-T})$ centrée vers 430 cm^{-1} en fonction de la température de traitement

Cette figure met en évidence deux zones :

✧ Pour des températures inférieures à 600°C , le pic de boson se situe à très basses fréquences. Dans cette gamme de fréquences, il faut également tenir compte de la contribution de la diffusion quasi-élastique. Celle-ci se situe au pied de la raie Rayleigh et est associée à des relaxations rapides de l'ordre de la picoseconde. La nature de ces relaxations semble être liée à la composition chimique du verre. On peut donc supposer que, pour ces températures, l'intensité du pic de boson est augmentée à cause de cette contribution supplémentaire.

De plus, à 500°C , le réseau contient encore des groupements Ge-OH et Si-OH, qui, pour des températures supérieures, se condensent pour former des liaisons T-O-T. On peut donc penser que l'intensité de la bande $\nu(\text{T-O-T})$, qui est liée aux vibrations de modes associés au réseau germanosilicate, est plus faible pour cette température que pour les autres et donc que le rapport des intensités intégrées entre ces deux bandes s'en trouve affecté.

✧ Pour des températures supérieures à 600°C, le pic de boson est cette fois bien séparé de la diffusion quasi-élastique. On peut donc raisonnablement considérer que celle-ci n'influe plus sur le rapport d'intensité. De plus, le réseau étant à présent formé, on peut également considérer, en première approximation, que l'intensité de la bande $\nu(T-O-T)$ varie peu avec la température. Dans cette hypothèse, on peut analyser ces variations en terme de variation de l'intensité du pic de boson principalement.

On observe ainsi une augmentation de son intensité intégrée dans la gamme de température 600-800°C. Au delà, l'intensité apparaît quasiment constante.

Au vu de ces observations, il apparaît clairement que, pour des températures de traitement inférieures à 800°C, l'augmentation de la température de traitement thermique d'un guide germanosilicate conduit à un déplacement du pic de boson vers les hautes fréquences et à une augmentation de son intensité. Au delà de cette température, plus aucune variation n'est observée.

On peut, au niveau structural, interpréter ces variations de la façon suivante :

A la température de 500°C, le matériau présente déjà les caractéristiques d'un système vitreux. Néanmoins, il possède encore, à l'échelle microscopique, des possibilités de relaxation assez importantes. Les domaines de cohésion sont alors assez étendus en taille. En augmentant la température, la structure se rigidifie et les possibilités de relaxations sont plus faibles. Les domaines cohésifs deviennent alors plus petits. Par contre, le volume étant constant, leur nombre augmente, ce qui explique l'augmentation de l'intensité intégrée du pic de boson. Au delà de 800°C, la position et l'intensité de ce pic ne varient plus ce qui indique que la structure a atteint, à cette température, son arrangement structural définitif.

1.3.3 Conclusion

Cette étude par spectroscopie de diffusion Raman nous a apporté de nombreuses informations concernant le processus de densification des sol-gel germanosilicates sous forme de guides d'onde. Nous avons, en particulier, fait les observations suivantes :

L'enveloppe associée aux vibrations des liaisons TO-H disparaît dès 600°C et les bandes associées aux vibrations des groupements Si-OH et de Ge-OH à partir de 700°C.

Au vu de ces observations, on pouvait penser, dans un premier temps, que cette température de 700°C correspondait à la température de densification du matériau. Cependant, l'étude de l'évolution des fréquences des bandes et de leurs intensités a montré que la modification structurale se poursuit jusqu'à 800°C, température à partir de laquelle le système acquiert son arrangement structural définitif semblable à celui d'un verre classique et pour laquelle la densification du matériau est complète.

Cette étude nous a également permis de répondre à la seconde question posée au début de ce paragraphe, c'est à dire qu'elle nous a permis de conclure que l'apparition du pic de boson n'est pas une caractéristique suffisante pour identifier la complète densification du matériau. La position et l'intensité de ce pic sont au contraire apparues comme en étant des indicateurs fiables. Ainsi, la densification du matériau amorphe correspondant à l'état vitreux est atteinte lorsque le pic de boson a rejoint sa position finale et que son intensité par rapport à la bande $\nu(\text{T-O-T})$ ne varie plus.

Pour compléter cette étude de la matrice germanosilicate, nous avons fait appel à une autre technique faisant intervenir un élément dopant utilisé comme "sonde" de la structure. Pour ce faire, nous avons eu recours à différentes techniques de spectroscopie de luminescence appliquées à l'ion europium trivalent que nous présenterons dans le chapitre suivant.

Chapitre II-1 : Références

- [1] M.BENATSOU, M. BOUZAOU,
"Fluorescence properties of sol-gel derived Er^{3+} : SiO_2 - GeO_2 planar waveguides"
Opt. Comm., 137 (1997) 143
- [2] M. DELAYE,
"Spectrométrie Raman",
Techniques de l'ingénieur, (1975) 2864
- [3] 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.
- [4] V.K. MALINOVSKY, V.N. NOVIKOV, P.P. PARSHIN, A.P. SOKOLOV and M.G. ZEMLYANOV,
"Universal form of the low energy (2 to 10 meV) vibrationnal spectrum of glasses",
Europhys. Lett., 11 (1990) 43
- [5] T. ACHIBAT, A. BOUKENTER and E. DUVAL,
"Correlation effects on Raman scattering from low-energy vibrationnal modes in glasses II. Experimental results",
J. Chem. Phys., 99 (1993) 2046
- [6] A.P. SOKOLOV, A. KISLIUK, D. QUITMANN and E. DUVAL,
"Evaluation of density of vibrationnal states of glasses from low-frequency spectra",
Phys. Rev. B, 48 (1993) 7692
- [7] L.I. DEICH,
"Low-frequency Raman scattering in glasses",
Phys. Rev. B, 51 (1995) 8131
- [8] 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) 9343
- [9] M. MONTAGNA, G. VILIANI and E. DUVAL,
"Models of low-wavenumber Raman scattering from glasses",
J. of Raman Spectr., 27 (1996) 707
- [10] A.G. REVESZ and G.E. WALRAFEN,
"Structural interpretations for some Raman lines from vitreous silica ",
J. Non-Cryst. Solids, 54 (1983) 323
- [11] K. SUSU, I. MATSUYAMA, S. SATOH and T. SUGANUMA,
"Sol-gel derived Ge-doped silica glasses for optical fiber application. I. Preparation of gel and glass and their characterisation ",
J.Non-Cryst. Solids, 119 (1990) 21

- [12] R. M. ALMEIDA and C.G. PANTANO,
"Structural investigation of silica gel films by infrared spectroscopy",
J. Appl. Phys., 68 (1990) 4225
- [13] R. M. ALMEIDA, T.A. GUITON and C.G. PANTANO,
"Characterisation of silica gels by infrared reflection spectroscopy",
J.Non-Cryst. Solids, 121 (1990) 193
- [14] M.C. MATOS, L.M. ILHARCO and R.M. ALMEIDA,
"The evolution of TEOS to silica gel and glass by vibrational spectroscopy",
J. Non-Cryst. Solids, 147&148 (1992) 232
- [15] G. KORDAS,
"EPR spectroscopy on sol-gel glasses",
J. Non-Cryst. Solids, 147&148 (1992) 106
- [16] 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 (1983) 1052
- [17] P.N. SEN and M.F. THORPE,
"Phonons in AX_2 glasses : from molecular to band-like modes",
Phys. Rev. B, 15 (1977) 4030
- [18] F.L. GALEENER,
"Band limits and the vibrational spectra of tetrahedral glasses",
Phys. Rev. B, 19 (1979) 4292
- [19] R.L. MOZZI and B.E. WARREN,
"Structure of vitreous silica",
J. Appl. Crystallogr., 2 (1969) 164
- [20] A.J. LEADBETTER and A.C. WRIGHT,
"Diffraction studies of glass structure. II. Structure of vitreous germania",
J. Non-Cryst. Solids, 7 (1972) 37
- [21] S.K. SHARMA, D.W. MATSON, J.A. PHILPOTTS and T.L. ROUSH,
"Raman study of the structure of glasses along the join SiO_2 - GeO_2 ",
J. Non-Cryst. Solids, 68 (1984) 99
- [22] F.L. GALEENER and G. LUCOVSKY,
Phys. Rev. Lett., 37 (1976) 1474
- [23] G. LUCOVSKY,
Phil. Mag. B, 39 (1979) 513
- [24] R.J. BELL,
"Dynamics of disordered lattices",
Rep. Prog. Phys., 35 (1972) 1315
- [25] P. DEAN,
"Vibrational properties of disordered systems. Numerical studies",
Rev. Mod. Phys., 44 (1972) 127

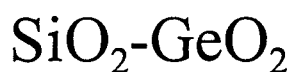
- [26] F.L. GALEENER and A.E. GEISSBERGER,
"Vibrational dynamics in silicon-30-substituted vitreous silicon dioxide",
Phys. Rev. B, 27 (1983) 6199
- [27] F.L. GALEENER and J.C. MIKKELSEN JR.,
"Vibrational dynamics in ^{18}O -substituted vitreous SiO_2 ",
Phys. Rev. B, 23 (1981) 5527
- [28] J.K. WEST and L.L. HENCH,
"The effect of environment on silica fracture: vacuum, carbon monoxide, water and nitrogen",
Phil. Mag. A, 77 (1998) 85
- [29] 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
- [30] F.L. GALEENER,
"Planar rings in vitreous silica",
J. Non-Cryst. Solids, 49 (1982) 53
- [31] R.A. BARRIO, F.L. GALEENER, E. MARTINEZ and R.J. ELLIOTT,
"Regular ring dynamics in AX_2 tetrahedral glasses",
Phys. Rev. B, 48 (1993) 15672
- [32] J.B. BATES, R.W. HENRICKS and L.B. SHAFFER,
"Neutron irradiation effects and structure of non-crystalline solids",
J. Chem. Phys., 56 (1972) 1910
- [33] J.C. Jr. MIKKELSEN and F.L. GALEENER,
J. Non-Cryst. Solids, 37 (1980) 71
- [34] F.L. GALEENER,
"Planar rings in glasses",
Solid State Commun., 44 (1982) 1037
- [35] F.L. GALEENER,
"The Raman spectra of defects in neutron bombarded and germanium-rich vitreous germanium dioxide",
J. Non-Cryst. Solids, 40 (1980) 527
- [36] J.C. PHILLIPS,
Sol. St. Phys., 37 (1982) 93
- [37] F.A. SEIFERT, B.O. MYSEN and D. VIRGO,
Geochim. Cosmochim. Acta, 45 (1981) 1879
- [38] F.L. GALEENER, A.E. GEISSBERGER, G.W. OGAR JR and R.E. LOEHMAN,
"Vibrational dynamics in isotopically substituted vitreous GeO_2 ",
Phys. Rev. B, 28 (1983) 4768

- [39] S.K. SHARMA, J.F. MAMMONE and M.F. NICOL,
“Raman investigation of ring configurations in vitreous silica”,
Nature, 292 (1981) 140
- [40] S.P. MUKHERJEE and S.K. SHARMA,
“A comparative Raman study of the structure of conventional and gel-derived glasses in the SiO_2 - GeO_2 system”,
J. Non-Cryst. Solids, 71 (1985) 317
- [41] B.G. POTTER JR., R. OCHOA, D.G. CHEN and J.H. SIMMONS,
“Raman investigation of $x\text{GeO}_2$ -(1-x) SiO_2 planar waveguides”,
Optics Lett., 17 (1992) 1349
- [42] D.G. CHEN, B.G. POTTER, J.H. SIMMONS,
“ GeO_2 - SiO_2 thin films for planar waveguide application”,
J. Non-Cryst. Solids, 178 (1994) 135
- [43] J.D. MACKENZIE,
“Glasses from melts and glasses from gels, a comparison”,
J. Non-Cryst. Solids, 48 (1982) 1
- [44] J. SCHROEDER, R. MOHR, P.B. MERCEDO and C.J. MONTROSE,
“Rayleigh and Brillouin scattering in potassium oxide-silicon dioxide glasses”,
J. Am. Ceram. Soc., 56 (1973) 510
- [45] A. CHMEL, A.A. KHAROHAK and K.N. KUKSENKO,
“Interaction of dopants with intrinsic structural defects in vitreous silica”,
J. Non-Cryst. Solids, 108 (1989) 194
- [46] W.A. SPROSON, K.B. LYONS and J. W. FLEMING,
“Non-destructive concentration profiling of fiber optic preforms by analysis of Raman spectra”,
J. Non-Cryst. Solids, 45 (1981) 69
- [47] G.E. WALRAFEN and J. STONE,
“Raman spectral characterization of pure and doped fused silica optical fibres”,
Appl. Spectr., 29 (1975) 337
- [48] G.E. WALRAFEN, Y.C. CHU and M.S. HOKMABADI,
“Raman spectroscopic investigation of irreversibly compacted vitreous silica”,
J. Chem. Phys., 92 (1990) 6987
- [49] S. SHIBATA, T. KITAGAWA, F. HANAWA, and M. HORIGUCHI,
“Fabrication of SiO_2 - GeO_2 core optical fibers by the sol-gel method”,
J. Non-Cryst. Solids, 88 (1986) 345
- [50] N. SHIBATA, M. HORIGUCHI and T. EDAHIRO,
“Raman spectra of binary high silica glasses and fibers containing germanium dioxide, phosphorous pentoxide and boron oxide”,
J. Non-Cryst. Solids, 45 (1981) 115

- [51] N.F. BORELLI,
Phys. Chem. Glasses, 10 (1969) 43
- [52] A. BERTOLUZZA, C. FAGNANO, M.A. MORELLI, V. GOTTARDI and M.GUGLIELMI,
"Raman and infrared spectra on silica gel evolving toward glass",
J. Non-Cryst. Solids, 48 (1982) 117
- [53] F.G. ARAUJO, G.P. LATORRE, L.L. HENCH,
"Structural evolution of a porous type-VI sol-gel silica glass",
J. Non-Cryst. Solids, 185 (1995) 41
- [54] K. DHAMOUCHE, C. BOVIER, J.DUMAS, J.SERUGHETTI and C. MAI,
"Densification of acid-catalysed silica xerogels",
J. of Mat. Sci., 30 (1995) 4149
- [55] J.L. ROUSSET, E. DUVAL, A. BOUKENTER, B. CHAMPAGNON, A. MONTEIL, J. SERUGHETTI and J. DUMAS,
"Gel-to-glass transformation of silica. A study by low-frequency Raman scattering",
J. Non-Cryst. Solids, 107 (1988) 27
- [56] K. DHAMOUCHE, A. BOUKENTER, C. BOVIER, J.DUMAS, E. DUVAL and J.SERUGHETTI,
"Raman study of gel-glass transformation in base-catalysed silica",
J. Non-Cryst. Solids, 147&148 (1992) 251
- [57] R.H. STOLEN and G.E. WALRAFEN,
"Water and its relation to broken band defects in fused silica",
J. Chem. Phys., 64 (1975) 2623
- [58] V. GOTTARDI, M.GUGLIELMI, A. BERTOLUZZA, C. FAGNANO and M. A. MORELLI,
"Raman and infrared spectra on silica gel evolving toward glass",
J. Non-Cryst. Solids, 63 (1984) 71
- [59] E.F. RIEBLING,
"Non linear mixing in binary germania-silica glasses",
J. Amer.Ceram. Soc., 51 (1968) 406
- [60] A. CHMEL, A. KRIVDA, E. MAZURINA, V. SHASHKIN and V. ZHIZHENKOV,
"Various scale levels of the gel-to-glass transformation",
J. Am. Ceram. Soc., 76 (1993) 1563
- [61] G. MARIOTTO, M. MONTAGNA, G. VILLIANI, R. CAMPOSTRINI and G. CARTURAN,
"Low-frequency Raman scattering in thermally treated silica gels",
J. Phys. C, 21 (1988) 797
- [62] V.K. MALINOVSKY and A.P. SOKOLOV,
"The nature of the boson peak in Raman scattering of glasses",
Solid State Commun., 57 (1986) 757

- [63] A.J. MARTIN and W. BRENING,
"Model for Brillouin scattering in amorphous solids",
Phys. Status Solidi B, 64 (1974) 163
- [64] D.G. CHEN,
"Synthesis and characterisation of SiO₂-GeO₂ planar waveguides",
PhD dissertation, University of Florida (1991)

UTILISATION DE L'ION EUROPIUM TRIVALENT COMME SONDE STRUCTURALE DU SYSTEME



La spectroscopie optique des ions luminescents dans les matériaux sol-gel est une technique permettant de mettre en évidence les modifications structurales de la matrice hôte lors du processus de densification [1-3]. Elle renseigne en effet sur l'environnement local de l'ion dopant principalement par rapport à la première sphère de coordination et ainsi de façon détournée sur la structure à courte distance de la matrice [3,4]. Ces informations, tout comme les propriétés dynamiques (tel que les transferts d'énergie et les processus de relaxations radiatifs et non-radiatifs) sont fortement dépendantes de la transformation xérogel-verre.

Les ions de terres rares et les ions des métaux de transition ont été largement utilisés comme sonde dans l'étude structurale et la caractérisation des verres [5-10]. La sonde peut cependant introduire d'importantes perturbations dans l'environnement local de la matrice. Des études ont ainsi été conduites afin de déterminer le nombre de coordination de l'euporium avec les oxygènes qui l'entourent [1,3]. Elles concernent le premier stade du traitement thermique c'est à dire le passage d'un gel humide à un gel partiellement densifié. La détermination du nombre de coordination dans des xérogels densifiés est actuellement en cours. Dans le cas de verres de silice élaborés par fusion il a cependant été montré que le nombre de coordination varie de six à neuf, ce qui entraîne des tensions locales dans le réseau [11,12].

La nature de ces modifications ne semble cependant pas être la même suivant la nature de l'ion introduit. Il a en effet été observé que la présence de l'ion Eu^{3+} , même à basse concentration, retarde le processus de densification dans les xérogels de SiO_2 [13] et SnO_2 [14]. En revanche, la tendance à la dévitrification augmente avec la concentration d'ions Er^{3+} dans les xérogels massifs $\text{Er}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [15] et la quantité de groupements silanols est inférieure pour des concentrations d'ions Pr^{3+} élevées dans les xérogels massifs $\text{Pr}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [16].

Malgré ces interactions entre la matrice et l'ion optiquement actif, l'europium reste la sonde la plus appropriée permettant de suivre les modifications dynamiques et structurales au cours de la densification des gels à base de silice [17].

La première partie de ce chapitre est ainsi consacrée à l'étude par diffusion Raman et par spectroscopie de luminescence de l'évolution de la structure de la matrice germanosilicate en fonction de la concentration d'ions europium trivalents introduite. Elle a été menée dans le but de déterminer si la présence d'ions dopants conduisait également dans le cas des guides d'onde germanosilicates à des modifications de la matrice.

La seconde partie concerne l'étude des modifications structurales et dynamiques apparaissant au cours du processus de densification dans les guides germanosilicates.

2.1 Spectroscopie de l'ion europium trivalent

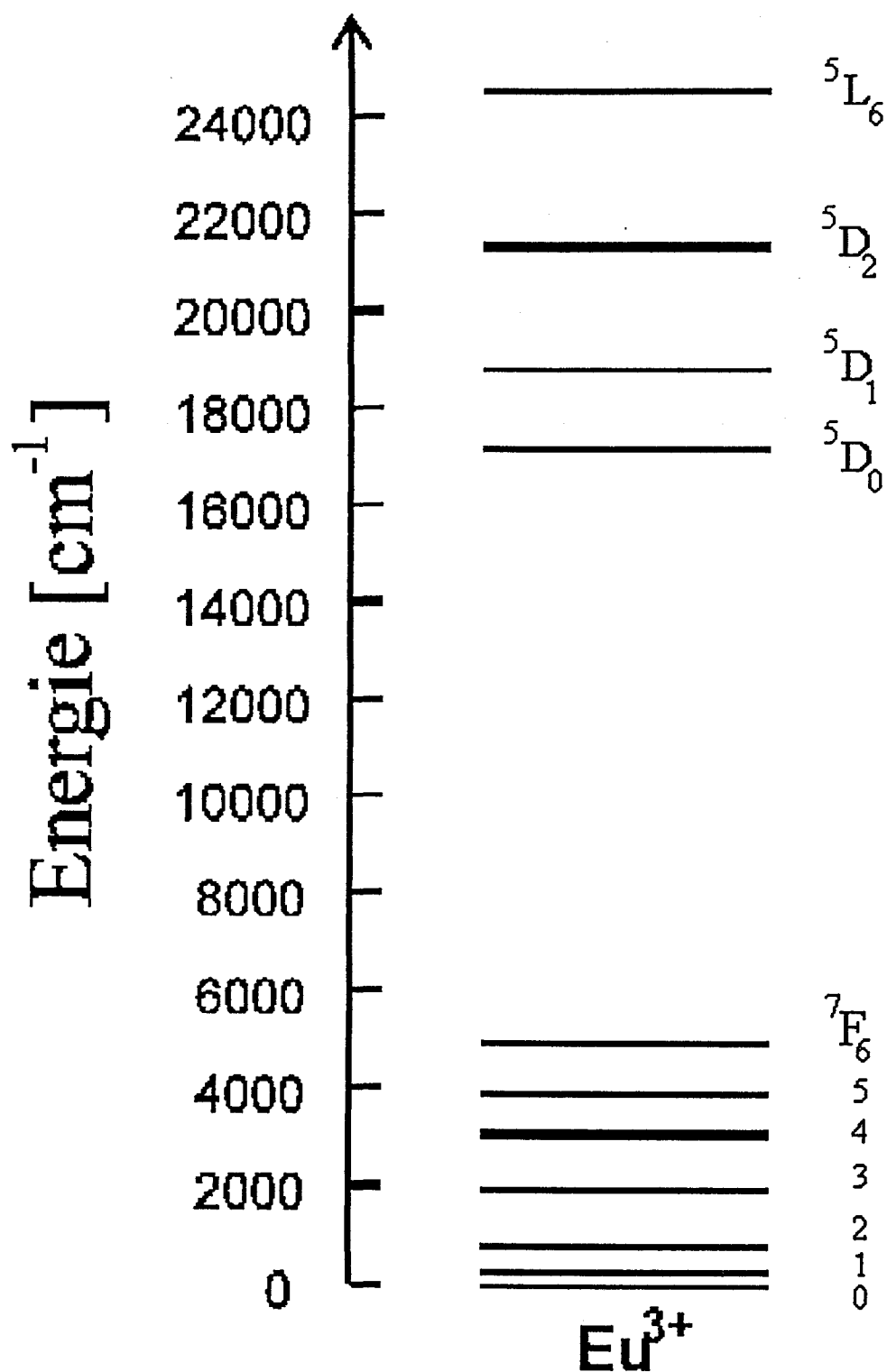
L'ion europium trivalent présente de nombreuses caractéristiques qui font de lui un ion particulièrement intéressant pour apporter des informations sur la structure de la matrice dans laquelle il est incorporé. En particulier :

- * Le principal niveau émetteur 5D_0 est un singulet ($J=0$), ce qui facilite l'observation de la levée de la dégénérescence des niveaux d'arrivée 7F_j en sous niveaux Stark. Le nombre de ces sous-niveaux est lié à la symétrie du champ cristallin local. Ainsi, dans un site de basse symétrie, la levée de dégénérescence est totale et toutes les composantes peuvent être observées [9,18].
- * La transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ (cf. Figure 2.1) est de caractère dipolaire électrique forcée. Elle est interdite par la règle de sélection de Laporte pour l'ion libre et devient permise lorsque l'ion est placé dans un site non-centrosymétrique [20-22]. Le rapport d'intensité entre les transitions dipolaires électriques et la transition dipolaire magnétique $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, qui est permise et dont l'intensité est indépendante de l'environnement, donne une information sur la symétrie des sites occupés par l'ion Eu^{3+} [17,23,24].

D'autre part, les deux niveaux impliqués dans cette transition sont des niveaux singulets. C'est une caractéristique importante qui permet d'obtenir plusieurs informations. En effet, cette transition entre deux états pour lesquels $J=0$ n'a pas de structure interne. Sa largeur inhomogène donne ainsi une information sur la distribution des sites occupés par l'ion europium trivalent [11]. Ceci permet de plus d'éviter la superposition avec l'éclatement des niveaux du à l'effet du champ cristallin. C'est donc cette transition que l'on utilise pour suivre l'effet néphélauxétique (cf. Chapitre I-3) qui consiste en un déplacement des bandes lié au concept de covalence des liaisons formées entre l'ion et ses coordinats [25].

- * La transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ est beaucoup plus sensible que les autres transitions aux variations du champ cristallin local et en particulier à la force de covalence des liaisons formées entre l'ion de terre rare et ses ligands [24,26].

- * Enfin, d'autres informations peuvent être obtenues à partir des mesures de durées de vie des niveaux émetteurs. Celle de l'état 5D_0 est de l'ordre de quelques millisecondes [18]. Cette valeur dépend de la symétrie locale autour de l'ion europium et de l'éventuelle présence de relaxations non radiatives vers les multiplets 7F_j . Les processus de transfert d'énergie peuvent également modifier sensiblement les durées de vie. Dans les sites de symétrie possédant un centre d'inversion, pour lesquels la transition dipolaire magnétique $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ est la seule permise, on peut s'attendre à une durée de vie de l'ordre de 20 ms [27]. Au fur et à mesure que la distorsion locale s'accroît, la probabilité des transitions dipolaires électriques augmente et la durée de vie diminue.

Figure 2.1 : Schéma des niveaux d'énergie de l'ion Eu^{3+} (*)(*) Pour suivre les notations, les nombres d'onde, exprimés en cm^{-1} , sont désignés comme des énergies

La Figure 2.2 présente un spectre d'émission de l'ion europium trivalent dans un guide d'onde 1% molaire Eu/(Si+Ge) traité à 700°C déposé sur un substrat SiO₂/Si après excitation à 488 nm (20490 cm⁻¹).

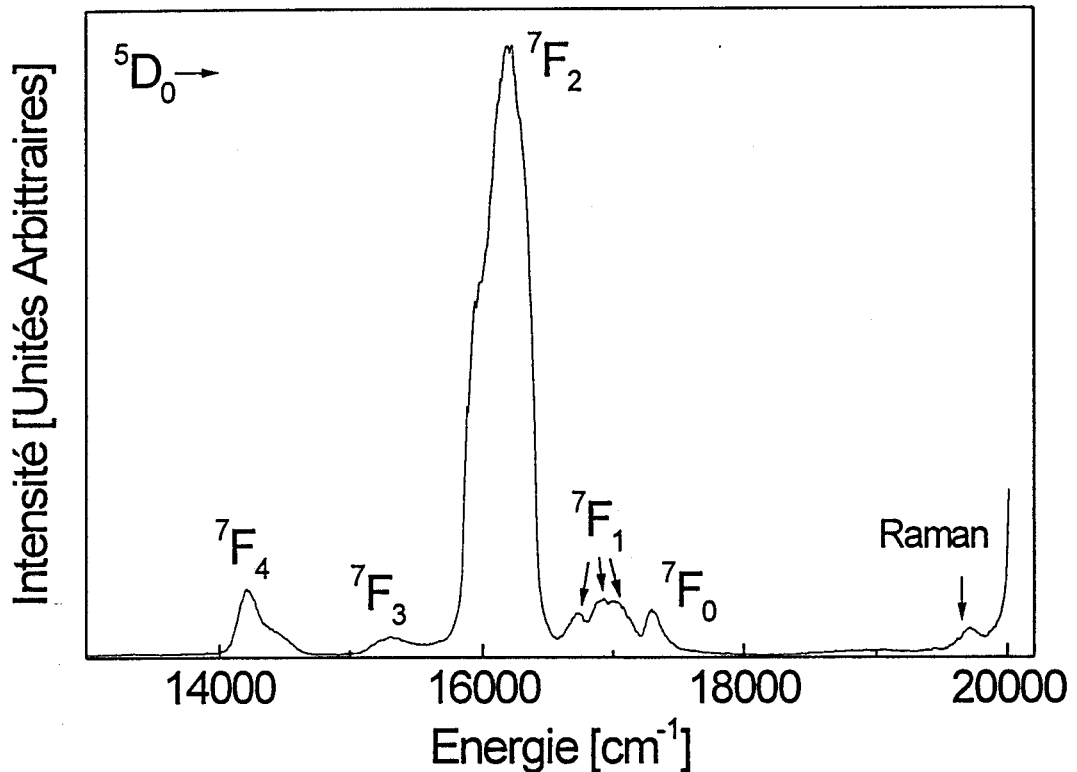


Figure 2.2 : Spectre d'émission de l'ion Eu³⁺ dans un guide d'onde 1% molaire Eu/(Si+Ge) traité à 700°C (Excitation à 488 nm)

Les bandes observées correspondent aux transitions ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ (avec $J=0-4$). Leurs positions et leurs attributions respectives sont reportés dans le Tableau 2.1.

Différents spectres ont été enregistrés en excitant avec les principales lignes d'un laser argon ionisé. Dans tous les cas, et indépendamment de l'énergie d'excitation, les transitions observées sont toutes originaires du niveau 5D_0 . Ceci indique que de très forts processus de relaxations non radiatives se produisent à partir du niveau excité 5D_1 , induisant une rapide relaxation vers le niveau 5D_0 . En effet, la différence d'énergie entre les niveaux 5D_1 et 5D_0 est de l'ordre de 1700 cm⁻¹. La relaxation rapide entre ces deux niveaux, par couplage avec les vibrations de la matrice, est donc importante en présence des modes de vibrations d'énergie comprise entre 400 et 1100 cm⁻¹ qui caractérisent la matrice germanosilicate.

Il faut noter que les spectres ont été obtenus après excitation en bande large afin de minimiser les effets d'excitation sélective. De cette façon, la forme des raies reflète la réelle distribution des sites occupés par l'ion sonde.

La transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ est structurée en un triplet avec une totale levée de la dégénérescence. De plus, la bande correspondant à la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, interdite par la règle de Laporte pour l'ion libre, est observée. Ceci est caractéristique de la basse symétrie des sites occupés par les ions de terres rares dans un système vitreux [3,18].

La bande apparaissant à haute énergie (cf. Figure 2.1) correspond à une bande de vibration Raman du réseau vitreux.

Energie		Attribution
(nm)	(cm ⁻¹)	
579	17260	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$
588	17000	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$
617	16200	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$
653	15300	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$
699	14300	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$

Tableau 2.1 : Positions et attributions des bandes d'émission de l'ion Eu^{3+} dans un guide d'onde $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$

2.2 Influence de la concentration en ions Eu^{3+} sur la structure de la matrice germanosilicate

Des études antérieures [13-16] ont montré que l'introduction d'ions dopants dans une matrice silicate peut en affecter sa structure. Il nous est ainsi paru intéressant, avant d'étudier l'évolution des propriétés spectroscopiques de l'ion Eu^{3+} au cours du processus de densification, de considérer l'évolution de la structure de notre matrice en fonction de la concentration en ions Eu^{3+} .

2.2.1 Détermination des paramètres optiques par m-line

Les paramètres optiques obtenus par la technique m-line sont présentés dans le Tableau 2.2. Les guides considérés ont été déposés sur des substrats de SiO₂ et de SiO₂/Si, et traités à 700°C. Les indices de réfraction de ces substrats sont $n_{\text{SiO}_2} = 1.457 \pm 0.001$ et $n_{\text{SiO}_2/\text{Si}} = 1.456 \pm 0.001$ à $\lambda = 632.8$ nm. Les guides sont tous monomodes. L'épaisseur et l'indice de réfraction ont donc été obtenus par résolution de l'équation modale à l'aide des indices effectifs obtenus pour les deux polarisations TE et TM dans l'hypothèse de films non biréfringents (cf. Chapitre I-4).

Substrat	Eu ³⁺ % molaire Eu/(Si+Ge)	t (nm) ± 10	n ± 0.001	TE ₀ ± 0.0005	TM ₀ ± 0.0005
SiO ₂	-	370	1.525 1.529*	1.4644 1.4760*	1.4590 1.4695*
SiO ₂	0.5	410	1.519 1.522*	1.4701 1.4746*	1.4655 1.4688*
SiO ₂ /Si	0.5	410	1.519 1.523*	1.4712 1.4754*	1.4670 1.4699*
SiO ₂	1	420	1.522 1.525*	1.4692 1.4792*	1.4636 1.4734*
SiO ₂ /Si	1	420	1.528 1.533*	1.4728 1.4855*	1.4660 1.4788*

Tableau 2.2 : Epaisseur t, indice de réfraction n et indices effectifs déterminés à $\lambda = 632.8$ nm et $\lambda = 543.5$ nm pour des guides d'onde germanosilicates contenant différentes concentrations d'ions Eu³⁺ et déposés sur des substrats de SiO₂ et de SiO₂/Si. Les valeurs obtenues à 543.5 nm sont accompagnées du symbole (*)

Au vu de ces résultats, il apparaît que l'ajout d'ion dopant dans le système n'affecte pas de façon très significative les paramètres optiques des guides. On observe tout de même une légère augmentation de l'épaisseur ainsi qu'une faible diminution de l'indice de réfraction. Ces évolutions sont différentes de celles obtenues en fonction du traitement thermique qui s'accompagne d'une augmentation de l'indice de réfraction et d'une diminution de l'épaisseur du film [28,29].

On remarque de plus qu'aucune différence n'est observée en fonction du substrat sur lequel sont déposés les couches minces.

2.2.2 Spectroscopie de diffusion Raman

2.2.2.a Résultats expérimentaux

La Figure 2.3 présente les spectres de diffusion Raman Stokes obtenus en configuration guidée pour trois guides germanosilicates traités à 700°C, non dopé et contenant 0.5% et 1% molaire Eu/(Si+Ge) d'ions Eu^{3+} , déposés sur des substrats de SiO_2 .

Les spectres présentent tous les caractéristiques du système vitreux $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$ (Si/Ge=1). Pour une attribution détaillée des différentes bandes Raman observées, le lecteur est invité à se reporter au Chapitre II-1 de ce manuscrit.

L'introduction de l'ion europium dans la matrice germanosilicate conduit à plusieurs modifications des spectres :

- i) La bande centrée vers 425 cm^{-1} dans le spectre du guide non-dopé est attribuée à une vibration des oxygènes pontants dans les liaisons T-O-T (T=Si ou Ge). Lorsque la concentration d'ion europium trivalent augmente, cette bande se déplace vers les hautes fréquences pour atteindre 435 cm^{-1} pour le guide 1% molaire Eu/(Si+Ge). La présence d'ion Eu^{3+} conduit également à une diminution de sa largeur à mi-hauteur.
- ii) La bande centrée à 800 cm^{-1} , reliée à une vibration associée aux liaisons Si-O-Si, est observée sur le spectre du guide non dopé. Pour les échantillons dopés, elle est masquée par l'apparition d'une bande supplémentaire centrée respectivement à 780 cm^{-1} et à 770 cm^{-1} pour le guide contenant 0.5% et 1% molaire d'ion Eu^{3+} . Cette bande est attribuée à une vibration d'élongation de la liaison Ge-OH.
- iii) L'intensité de la composante à haute fréquence de la bande centrée à 1100 cm^{-1} diminue légèrement dans les spectres des échantillons dopés.

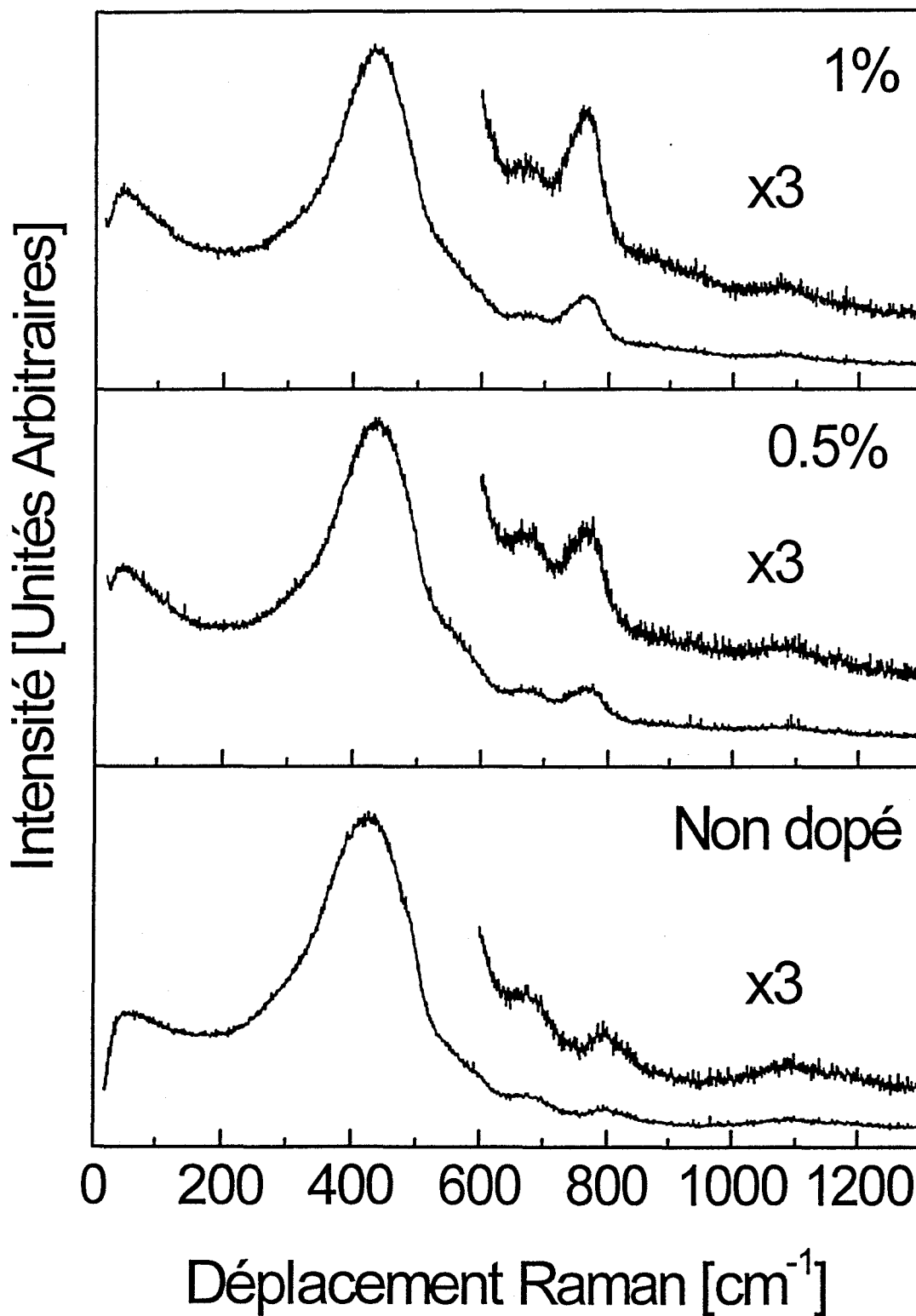


Figure 2.3 : Spectres Raman obtenus en configuration guidée de guides germanosilicates (Si/Ge=1) traités à 700°C contenant différentes concentrations d'ions Eu³⁺ (Excitation à $\lambda=514.5$ nm)

- iv) Dans la région des basses fréquences, l'augmentation de la concentration d'ion Eu^{3+} conduit à une augmentation du rapport d'intensité entre le pic de boson et la bande $\nu(\text{T-O-T})$. La position de ce pic est également modifiée. La région basses fréquences Stokes et anti-Stokes des spectres Raman pour les trois guides d'onde est présentée sur la Figure 2.4.

L'enregistrement des spectres de diffusion Stokes et anti-Stokes permet de vérifier l'origine de l'axe de déplacement Raman et de s'assurer que les bandes observées correspondent effectivement à des phénomènes vibrationnels. C'est également un moyen de calculer la température atteinte par l'échantillon sous l'effet de la radiation laser.

La Figure 2.4 met en évidence un déplacement du pic de boson. Celui-ci se situe vers 57 cm^{-1} pour le guide non dopé, vers 45 cm^{-1} pour l'échantillon contenant 0.5% $\text{Eu}/(\text{Si}+\text{Ge})$ et conserve cette position pour une concentration en ions europium supérieure.

2.2.2.b Interprétation

Ces modifications des spectres vibrationnels accompagnant l'introduction d'ions europium trivalents dans la matrice conduisent aux interprétations suivantes:

Il a été montré, dans le Chapitre II-1, que dans le cas d'un guide d'onde germanosilicate non-dopé, les bandes associées aux modes de vibrations des groupements hydroxyles -OH sont observées pour des températures inférieures à 700°C . Dans cette gamme de température, l'échantillon n'est pas encore densifié et le réseau contient encore des groupements hydroxyles résiduels. Pour des températures supérieures, la majorité de ces groupements est éliminée ou se condense pour former des liaisons T-O-T (T=Si ou Ge).

La présence de la bande relative aux vibrations des groupements Ge-OH, pour des guides dopés traités à 700°C , et l'augmentation de son intensité avec la concentration d'ions europium indique que la présence de cet ion empêche l'élimination des groupements hydroxyles résiduels.

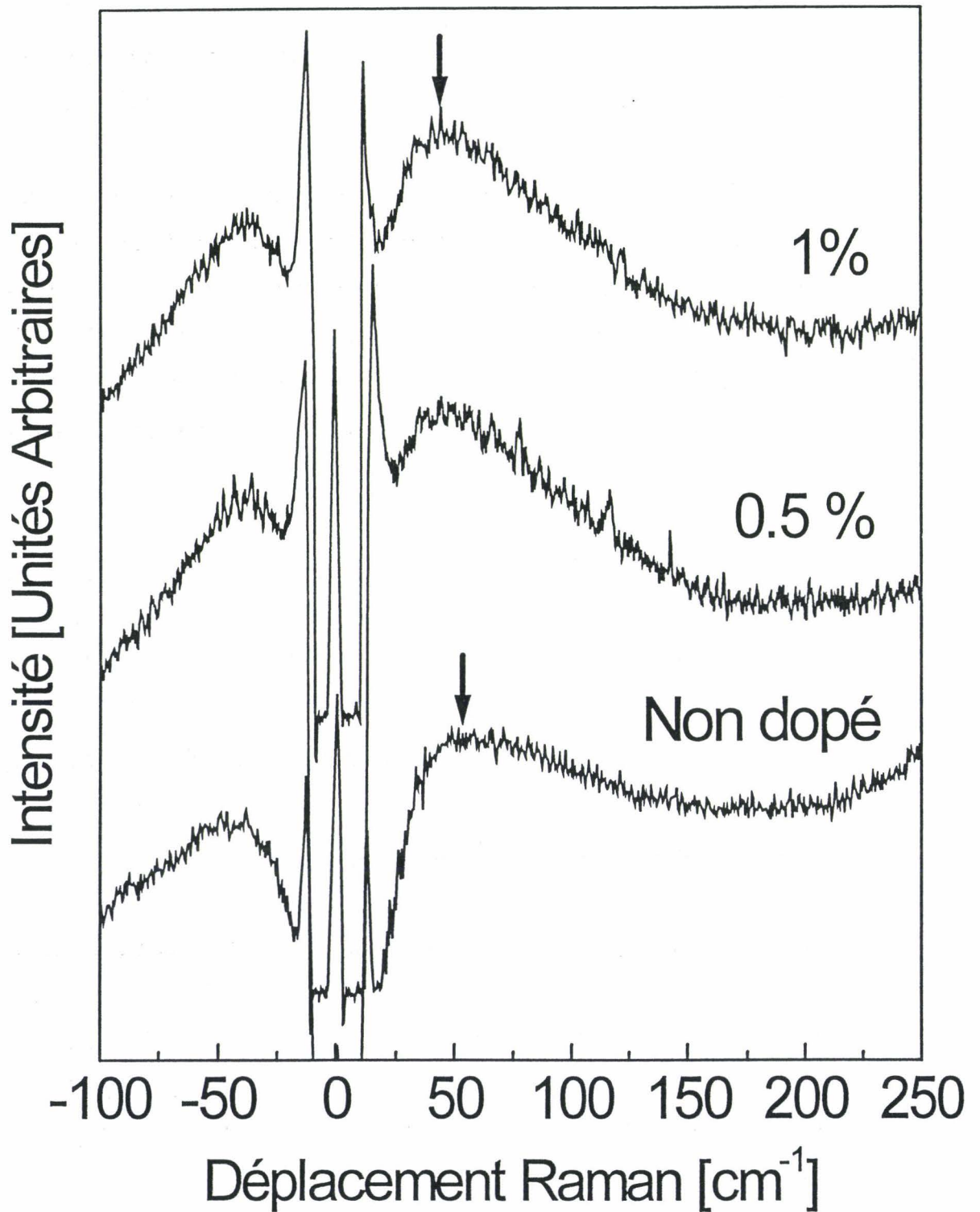


Figure 2.4 : Domaine des basses fréquences des spectres Raman de la Figure 2.3 pour trois guides germanosilicates (Si/Ge=1) traités à 700°C contenant différentes concentrations d'ions Eu^{3+} (Excitation à $\lambda = 514.5 \text{ nm}$)

Il est important de remarquer que cette bande n'a pas été observée pour tous les guides d'onde dopés traités à 700°C. Cependant, pour l'ensemble des échantillons élaborés, elle n'a jamais été observée dans le cas de guides d'onde non-dopés. Ceci semble indiquer que même si l'effet n'est pas systématique, la présence d'ion europium tend réellement à empêcher l'élimination des groupements hydroxyles résiduels.

D'après le modèle du réseau aléatoire continu (cf. Chapitre II-1), la position de la bande $\nu(\text{T-O-T})$ (T=Si ou Ge) centrée vers 430 cm^{-1} peut être corrélée à la valeur la plus probable de l'angle θ (T-O-T). Son déplacement de 425 cm^{-1} pour le guide non dopé à 435 cm^{-1} pour les guides dopés indique que la présence d'euporium favorise des angles de liaisons θ plus petits. Cette observation correspond au phénomène inverse à celui observé au cours de la densification et peut être interprétée comme une transformation des cycles de tétraèdres TO_4 en cycles plus petits.

Cette interprétation est également cohérente avec une diminution de la largeur de la bande qui reflète la distribution des angles θ . En absence d'ion europium, la structure est plus rigide et ne peut pas facilement relaxer vers des conformations plus stables. Lorsque l'ion europium trivalent est inséré dans la matrice, il rend celle-ci moins rigide en lui accordant plus de possibilités de relaxation. La structure peut alors évoluer vers des conformations plus stables, ce qui conduit à une diminution de la distribution d'angles et donc à une diminution de la largeur de la bande.

Le déplacement du pic de boson vers les basses fréquences en présence d'ions Eu^{3+} renforce cette interprétation. En effet, si on relie la fréquence de son maximum à une notion d'ordre à moyenne distance (cf. relation (1.4) du Chapitre II-1), l'étendue en taille des domaines cohésifs (R_c) est plus importante en présence d'ion europium. En effet, le fait que le réseau soit moins rigide lui permet de s'organiser en domaines cohésifs de plus grandes dimensions.

L'augmentation de l'intensité du pic de boson avec la concentration d'ions Eu^{3+} a déjà été rapportée dans la littérature dans le cas de xérogels massifs de silice [13]. Cet effet peut être en partie attribué au fait que la contribution de la composante quasi-

élastique est beaucoup plus importante pour les échantillons dopés que pour le guide ne contenant pas d'ions Eu^{3+} comme on peut le constater sur la Figure 2.4. De plus, les bandes se déplacent vers les basses fréquences, l'effet en est donc encore accru et l'intensité en est augmentée.

L'ensemble de ces observations indique clairement que l'ion europium trivalent modifie de façon significative l'arrangement structural du réseau vitreux germanosilicate. L'étude des propriétés spectroscopiques de cet ion par les techniques de luminescence va nous permettre d'obtenir des informations supplémentaires sur son environnement local au sein de la matrice germanosilicate.

2.2.3 Spectroscopie de luminescence

La Figure 2.5 présente les spectres de luminescence obtenus après excitation à $\lambda = 514.5$ nm pour deux guides contenant respectivement 0.5 et 1% molaire $\text{Eu}/(\text{Si}+\text{Ge})$ d'ions Eu^{3+} traités à 700°C et déposés sur des substrats de SiO_2/Si . Ces échantillons sont analogues à ceux déposés sur les substrats de SiO_2 ; Ils ont en effet été élaborés en même temps et à partir de la même solution d'alkoxydes.

Les bandes observées sont celles caractéristiques de l'ion europium inséré dans une matrice vitreuse [3,18] et leurs attributions sont celles reportées dans le Tableau 2.1. La bande présente vers 19000 cm^{-1} qui apparaît plus clairement sur le spectre du guide contenant 0.5% d'ions Eu^{3+} correspond à la bande associée aux vibrations $\nu(\text{T-O-T})$ observée vers 430 cm^{-1} sur les spectres de diffusion Raman de la Figure 2.3.

La transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, située dans la région spectrale $16600\text{-}17100\text{ cm}^{-1}$ présente une structure en triplet. La composante Stark à plus basse énergie centrée environ à 16700 cm^{-1} est bien résolue; les deux autres à plus hautes énergies se recouvrent fortement. Cette levée complète de la dégénérescence est caractéristique d'une basse symétrie de site [9,19].

L'intensité de l'émission est comparable au signal Raman ce qui indique que le rendement quantique de l'europium dans les guides traités à 700°C est encore limité par

des processus de relaxation non-radiatifs induits par les modes de vibrations des groupements hydroxyles résiduels [31,32]. Les durées de vie obtenues à partir des courbes de déclin de fluorescence du niveau 5D_0 sont en effet de l'ordre de 1.6 ms, encore loin des 3.5 ms mesurés pour des xérogels de silice en l'absence de transitions non-radiatives [18]. On voit, d'après la Figure 2.1, que l'énergie des transitions ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ varie dans la gamme 10000 cm^{-1} à 17000 cm^{-1} . Les probabilités de transitions non-radiatives à partir de l'état excité 5D_0 vers le multiplet fondamental 7F_j en présence de groupements hydroxyles sont donc élevées puisque 3 à 5 quanta d'énergie correspondant à la vibration O-H (observée vers 3500 cm^{-1}) suffisent à recouvrir le gap d'énergie séparant ces niveaux.

Pour étudier l'évolution de l'intensité des bandes et en particulier l'intensité de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, on utilise comme référence la transition dipolaire magnétique ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ très peu sensible au champ cristallin.

Il apparaît ainsi clairement (cf. Figure 2.5) que l'intensité de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ est plus importante pour le guide contenant une concentration plus élevée en ions Eu^{3+} . Cette observation indique une augmentation du degré de covalence des liaisons $\text{Eu}^{3+}\text{-O}$ [24].

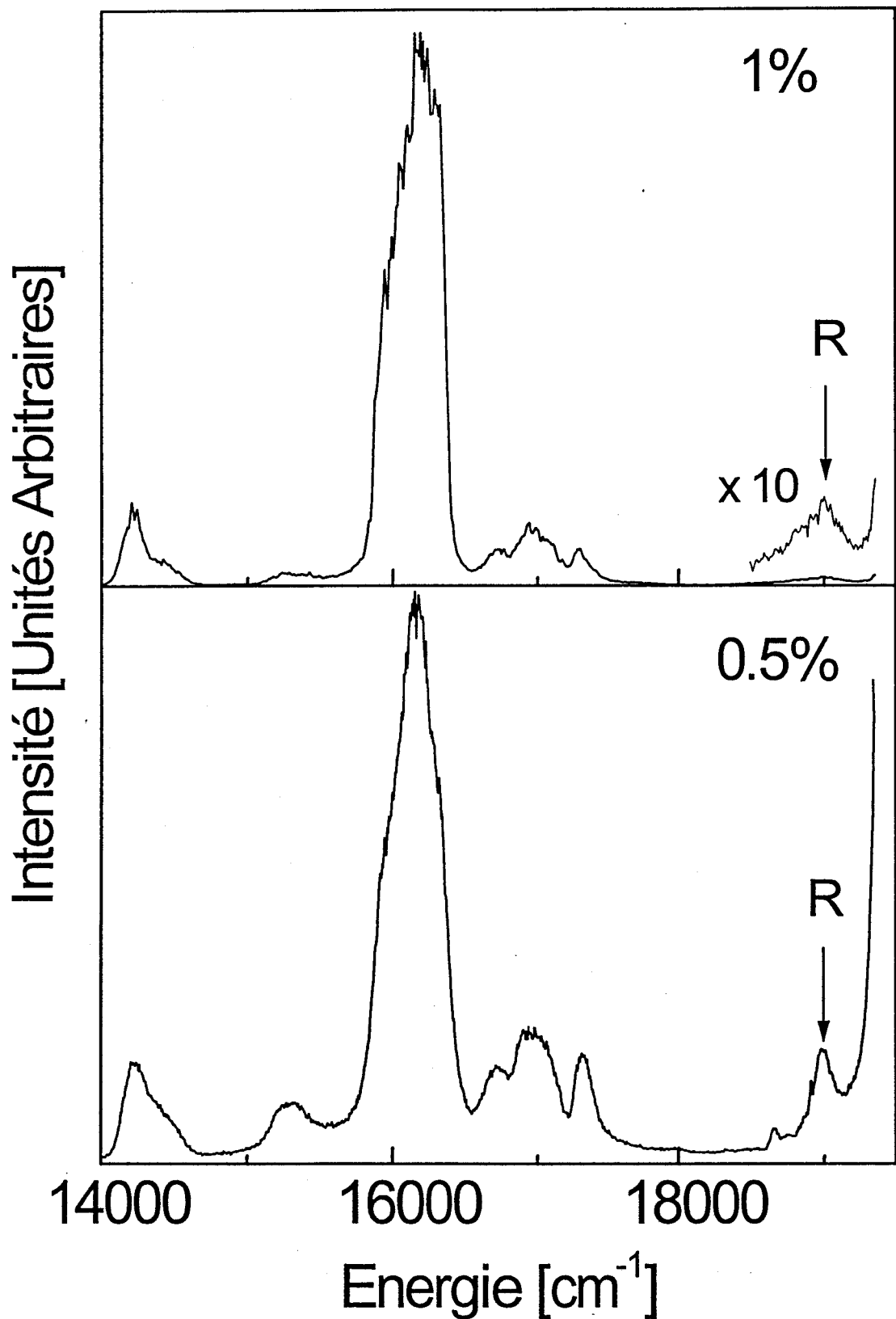


Figure 2.5 : Spectres de luminescence des guides $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$ contenant 0.5 et 1% molaire $\text{Eu}/(\text{Si}+\text{Ge})$ traités à 700°C et déposés sur des substrats de SiO_2/Si (Excitation à $\lambda = 514.5 \text{ nm}$)

La Figure 2.6 présente la zone spectrale 16400-17600 cm^{-1} correspondant aux transitions $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ et $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ pour les deux guides d'onde. Les spectres ont été normalisés à l'intensité de la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ pour faciliter la comparaison.

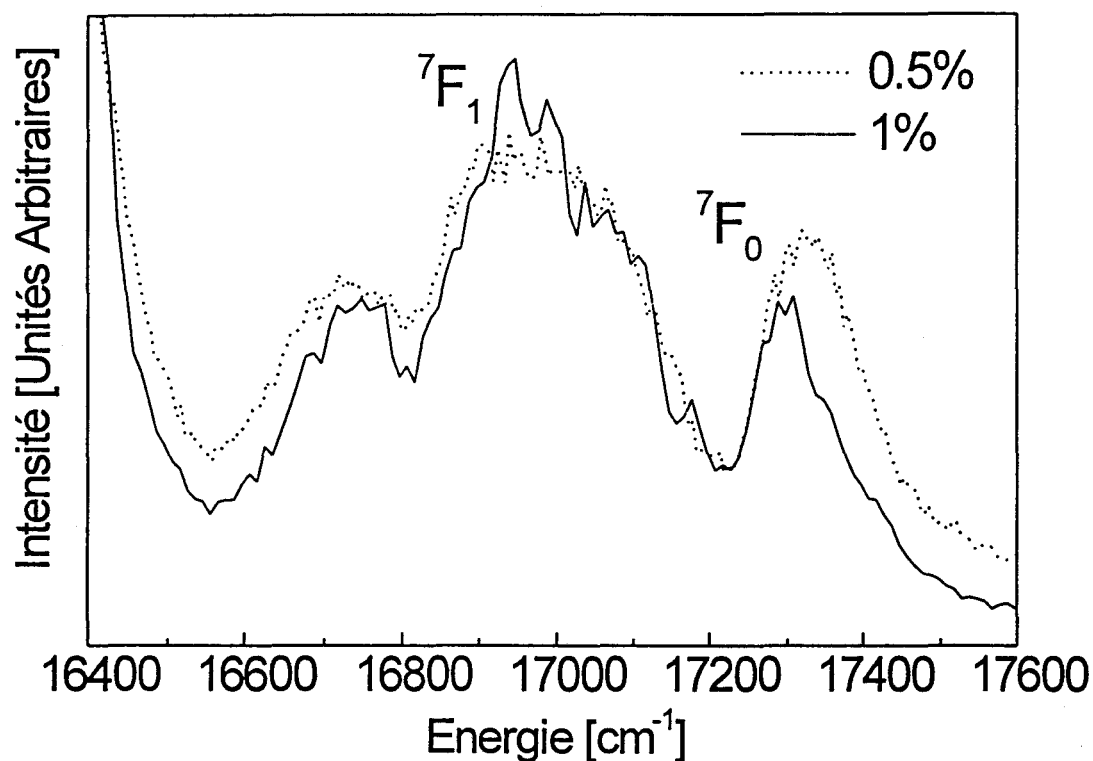


Figure 2.6 : Région spectrale 16400-17600 cm^{-1} des spectres de luminescence présentés en Figure 2.5. Les spectres ont été normalisés à l'intensité de la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ pour faciliter la comparaison

Cette figure fait apparaître un déplacement du maximum de la transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ de 17329 cm^{-1} pour le guide contenant 0.5% molaire $\text{Eu}/(\text{Si}+\text{Ge})$ à 17297 cm^{-1} pour le guide en contenant 1%. Ce déplacement, appelé effet néphélauxétique (cf. Chapitre I-3), correspond à une distance lanthanide-coordonat plus faible dans le guide à 1% $\text{Eu}/(\text{Si}+\text{Ge})$ [25,32]. Cette plus grande interaction entre les ions Eu^{3+} et les oxygènes environnants est cohérente avec l'augmentation du degré de covalence des liaisons $\text{Eu}^{3+}-\text{O}$.

Enfin, la largeur inhomogène de la bande associée à cette transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ renseigne sur la distribution des sites occupés par l'ion Eu^{3+} . Celle-ci diminue de 140 cm^{-1} pour le guide contenant 0.5 % $\text{Eu}/(\text{Si}+\text{Ge})$ à 100 cm^{-1} pour celui en contenant 1%. La diminution de la largeur inhomogène de cette transition pour le guide contenant une concentration d'ions europium supérieure reflète une diminution de la distribution des sites. Cette observation est en accord avec la conclusion que le réseau est moins rigide dans le guide plus riche en ions europium ce qui permet aux atomes présents dans la première sphère de coordination de l' Eu^{3+} de s'arranger plus facilement conduisant ainsi à un nombre inférieur de sites différents.

Au terme de ces études de diffusion Raman et de luminescence, il apparaît clairement que l'introduction d'ion europium a un effet non-négligeable sur la structure de la matrice germanosilicate. Nous avons en particulier mis en évidence que l'ion europium trivalent tend à retenir les groupements hydroxyles résiduels même à des températures pour lesquelles ceux-ci sont presque totalement éliminés dans une matrice équivalente non dopée. La structure résultante est moins rigide. Nous pouvons ainsi conclure que l'introduction d'ion europium trivalent a pour effet de retarder le processus de densification. Ces résultats sont en accord avec des études antérieures sur des xérogels de silice [13].

2.3 Evolution structurale d'un échantillon dopé avec la température de traitement

Après avoir traité l'effet de l'introduction de l'ion europium trivalent sur la structure de la matrice germanosilicate, nous avons voulu étudier l'effet de la température dans le cas d'un échantillon dopé afin de savoir si cette évolution au cours de la densification en présence d'un ion dopant est la même que pour un échantillon non dopé.

2.3.1 Détermination des paramètres optiques par m-line

Les paramètres optiques obtenus par la technique m-line sont présentés dans le Tableau 2.3 pour les différents guides d'onde considérés. L'indice de réfraction du substrat de SiO₂/Si est $n_s = 1.457 \pm 0.001$ à $\lambda = 632.8$ nm et $n_s = 1.459 \pm 0.001$ à $\lambda = 543.5$ nm. La taille des guides est de l'ordre de 3 à 4 μ m.

Substrat	Température de traitement (°C)	Eu ³⁺ % molaire Eu/(Si+Ge)	t (nm) ± 10	n ± 0.001	TE ₀ ± 0.0005	TM ₀ ± 0.0005	Pertes (dB/cm)
SiO ₂ /Si	600	0.2	440	1.520	1.4670	1.4596	1.5
				1.530*	1.4759*	1.4718*	
SiO ₂ /Si	900	0.2	415	1.525	1.4690	1.4606	5
				1.537	1.4813	1.4716	

Tableau 2.3 : Epaisseur t, indice de réfraction n et indices effectifs déterminés à $\lambda = 632.8$ nm et $\lambda = 543.5$ nm pour les guides d'onde germanosilicates contenant 0.2 % et 1% molaire Eu/(Si+Ge) d'ion Eu³⁺. Les valeurs obtenues à 543.5nm sont accompagnées du symbole (*). Les coefficients de pertes sont mesurés à $\lambda = 632.8$ nm

En accord avec la littérature [28,29,33], il apparaît que l'indice de réfraction augmente et que l'épaisseur diminue lorsque la température de traitement thermique augmente.

La Figure 2.7 présente les spectres m-line obtenus en polarisation TE pour le guide d'onde 0.2% molaire Eu/(Si+Ge) traité à 600 et à 900°C en fonction de l'angle d'incidence du faisceau laser sur la face d'entrée du prisme (cf. Chapitre I-4).

Les pics situés à une valeur de θ_l de -2.54° et -5.08° pour le guide traité à 600°C et 900°C correspondent au mode guidé TE₀, les autres sont associés à des modes de substrat.

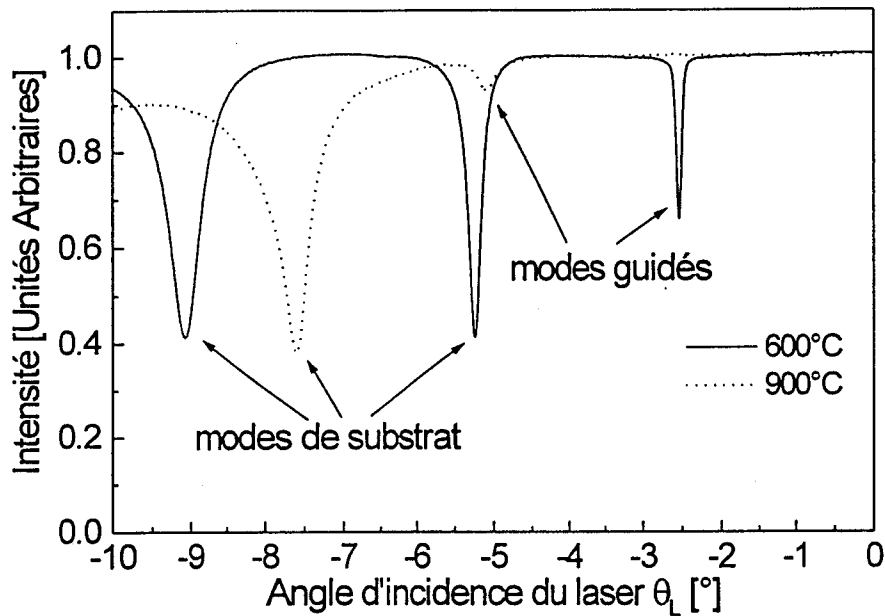


Figure 2.7 : Spectres m-line obtenus en polarisation TE pour le guide 0.2 % molaire Eu/(Si+Ge) traité à 600°C et 900°C en fonction de l'angle d'incidence du faisceau laser sur le prisme θ_L ($\lambda_L = 632.8$ nm)

Avec le traitement thermique, le mode TE_0 se déplace, son intensité diminue et sa largeur à mi-hauteur augmente. On obtient en effet une largeur à mi hauteur d'environ 0.06° pour le guide d'onde traité à 600°C et 0.25° pour celui traité à 900°C. Cette augmentation est liée à une augmentation des pertes dans le guide d'onde qui passent de 1.5 dB/cm pour le guide traité à 600°C à 5 dB/cm pour celui traité à 900°C (mesures effectuées à 632.8 nm). Le déplacement en position reflète une modification de l'indice de réfraction lié à la densification du matériau. Enfin, la diminution de l'intensité du pic indique qu'après traitement à 900°C, l'efficacité de couplage de la lumière dans le guide d'onde est réduite.

2.3.2 Spectroscopie de diffusion Raman

La Figure 2.8 présente les spectres de diffusion Raman Stokes obtenus en configuration guidée pour le guide germanosilicate 0.2 % Eu/(Si+Ge) traité à différentes températures dans la gamme allant de 600 à 900°C.

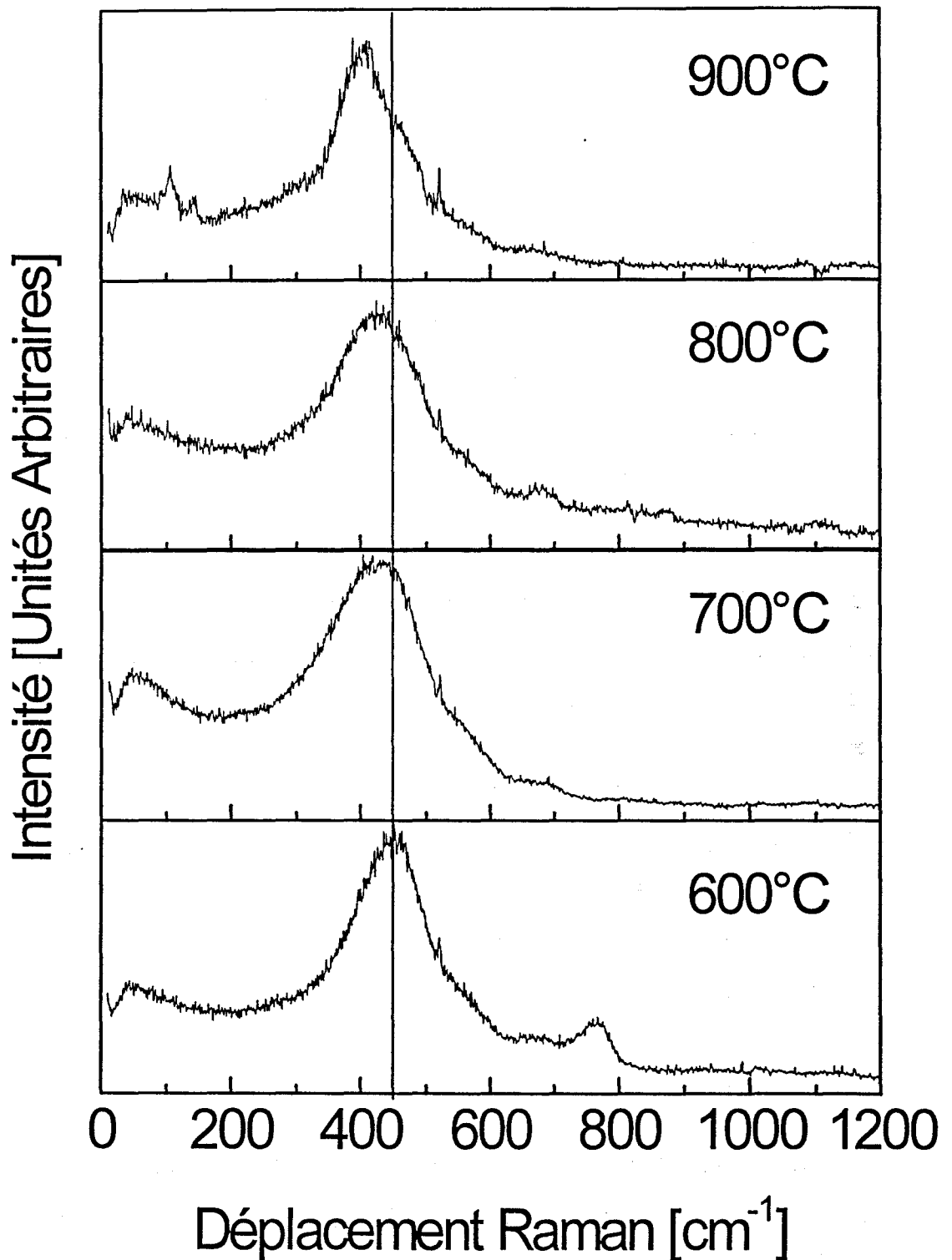


Figure 2.8 : Spectres Raman Stokes d'un guide d'onde $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$ contenant 0.2% molaire $\text{Eu}/(\text{Si}+\text{Ge})$ d'ions europium traité à différentes températures (Excitation à $\lambda=514.5$ nm)

Deux zones de températures apparaissent:

- De $T=600^{\circ}\text{C}$ à $T=800^{\circ}\text{C}$

A 600°C , la bande associée aux vibrations des groupements Ge-OH est clairement observée alors qu'elle ne l'était déjà presque plus dans le cas d'un guide non dopé (cf. Chapitre II-1).

La fréquence du pic de boson ainsi que celle de la bande $\nu(\text{T-O-T})$ centrée vers 430 cm^{-1} évoluent avec la température. Ces évolutions sont les mêmes que pour un guide non dopé (cf. Figure 2.9) mais avec un décalage en fréquences. Ceci est en accord avec les études en fonction de la concentration en ions dopants qui montrent que, dans un guide dopé, le pic de boson est centré à des fréquences inférieures et la bande $\nu(\text{T-O-T})$ vers 430 cm^{-1} se trouve à des fréquences plus élevées.

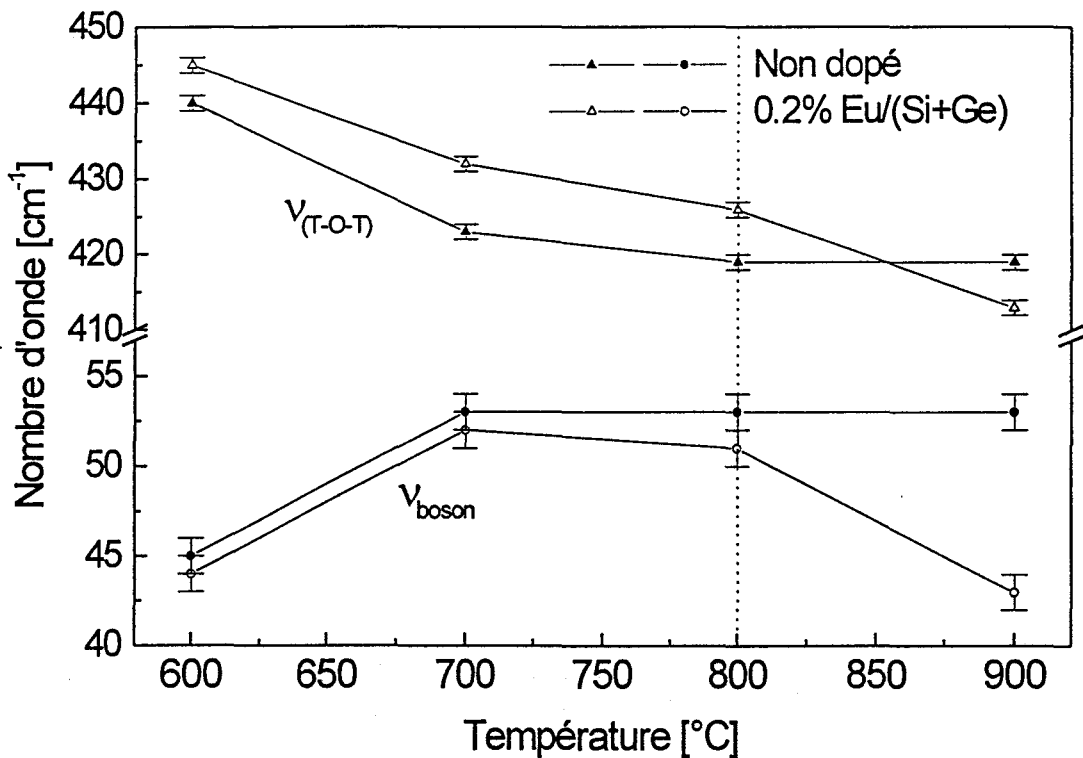


Figure 2.9 : Evolution de la position du pic de boson et de la bande $\nu(\text{T-O-T})$ (T=Si ou Ge) centrée vers 430 cm^{-1} en fonction de la température de recuit. Comparaison entre un guide non dopé et un guide contenant 0.2% Eu/(Si+Ge)

- A $T=900^{\circ}\text{C}$

Ce spectre présente de nombreuses différences avec ceux obtenus pour des températures de traitement inférieures. La bande $\nu(\text{T-O-T})$ est cette fois centrée vers 415 cm^{-1} , elle est structurée et sa largeur à mi-hauteur diminue. Elle apparaît similaire en fréquence et nombre d'onde à celle associée au mode $\nu(\text{Ge-O-Ge})$ dans un verre de GeO_2 pur [34].

La Figure 2.10 présente la région basses fréquences Stokes et anti-Stokes du spectre Raman pour cette température. Celle-ci met en évidence la présence de deux pics fins, situés à 106 et 142 cm^{-1} qui ne sont pas liés à la matrice vitreuse et que l'on associe à un début de cristallisation. Ils ne correspondent cependant pas à une cristallisation de GeO_2 [35,36] contrairement aux observations de Chen pour un système équivalent [33] ni à une cristallisation de SiO_2 [13]. Ces pics sont probablement associés à un composé mixte formé entre les deux oxydes.

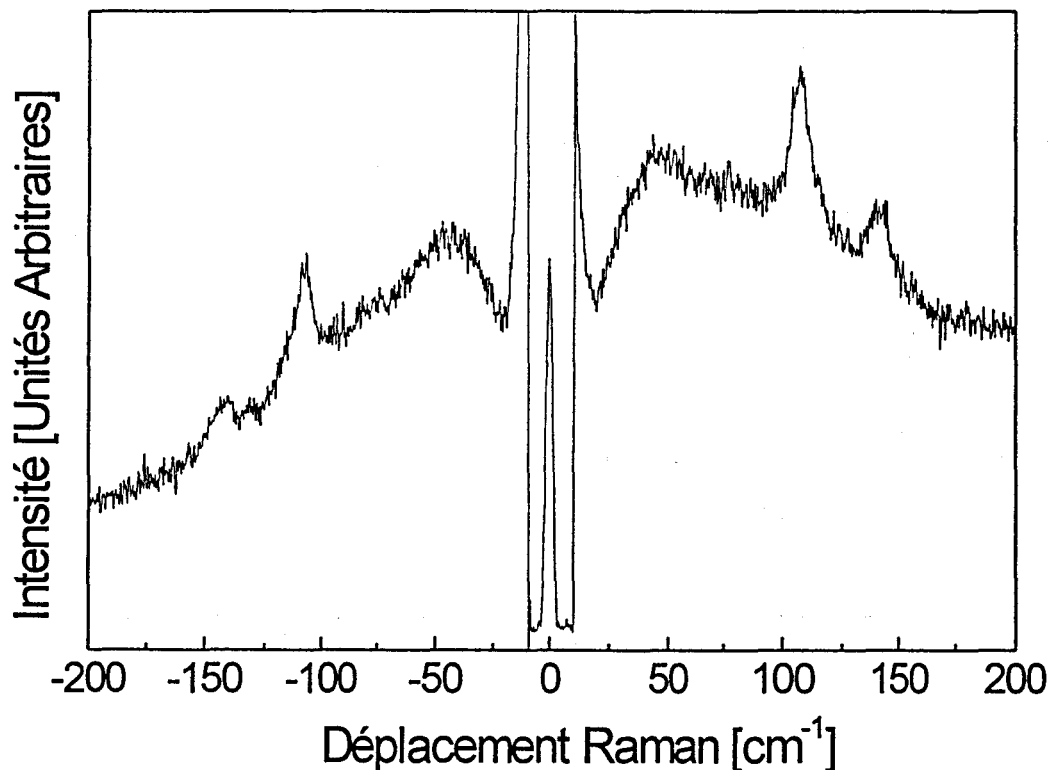


Figure 2.10 : Spectre Raman Stokes et anti-Stokes du guide 0.2% Eu/(Si+Ge) traité à 900°C (Excitation à $\lambda=514.5\text{ nm}$)

Ce début de cristallisation justifie la différence de comportement des fréquences du pic de boson et de la bande $\nu(\text{T-O-T})$ par rapport au guide non dopé qui apparaît à 900°C sur la Figure 2.9. La structure de la matrice est en effet modifiée et les fréquences ne peuvent plus être comparées à celles observées pour l'échantillon non dopé.

La cristallisation n'est pas toujours observable car elle s'accompagne d'une dégradation de la qualité optique de la couche qui rend le guidage difficile. Elle n'est de plus pas systématique et la présence d'ions dopants n'en est pas responsable. Des guides contenant des concentrations plus élevées d'ions europium, élaborés et traités de façon rigoureusement identique, ont en effet été obtenus à cette température sans signes de cristallisation (ce qui est le cas du guide 1% molaire $\text{Eu}^{3+}/(\text{Si}+\text{Ge})$ que nous considérerons dans le paragraphe suivant).

Cet exemple met en évidence la limite que représente la température de 900°C pour la phase vitreuse du système germanosilicate.

2.3.3 Spectroscopie de luminescence

La Figure 2.11 présente les spectres de luminescence obtenus après excitation à $\lambda = 488 \text{ nm}$ pour un guide contenant 1% molaire $\text{Eu}/(\text{Si}+\text{Ge})$ d'ions europium déposé sur un substrat de SiO_2/Si , coupé en deux morceaux traités, l'un à 700°C et l'autre à 900°C.

Il est important de rappeler que, comme nous l'avons évoqué au paragraphe 2.2.2 de ce chapitre, la rétention des groupements hydroxyles dans la matrice germanosilicate en présence d'ions Eu^{3+} n'est pas systématique. La présence de ces groupements n'a en particulier pas été observée par les mesures de diffusion Raman pour les échantillons que nous considérons à présent.

Les bandes observées sur ces spectres sont celles caractéristiques de l'europium trivalent inséré dans une structure vitreuse [12] et leur attributions ont été reportées dans le Tableau 2.1 de ce chapitre. La bande apparaissant vers 13300 cm^{-1} sur le spectre de l'échantillon traité à 900°C n'est pas reliée à l'émission de l'ion europium. Elle pourrait être associée à des défauts de la structure vitreuse.

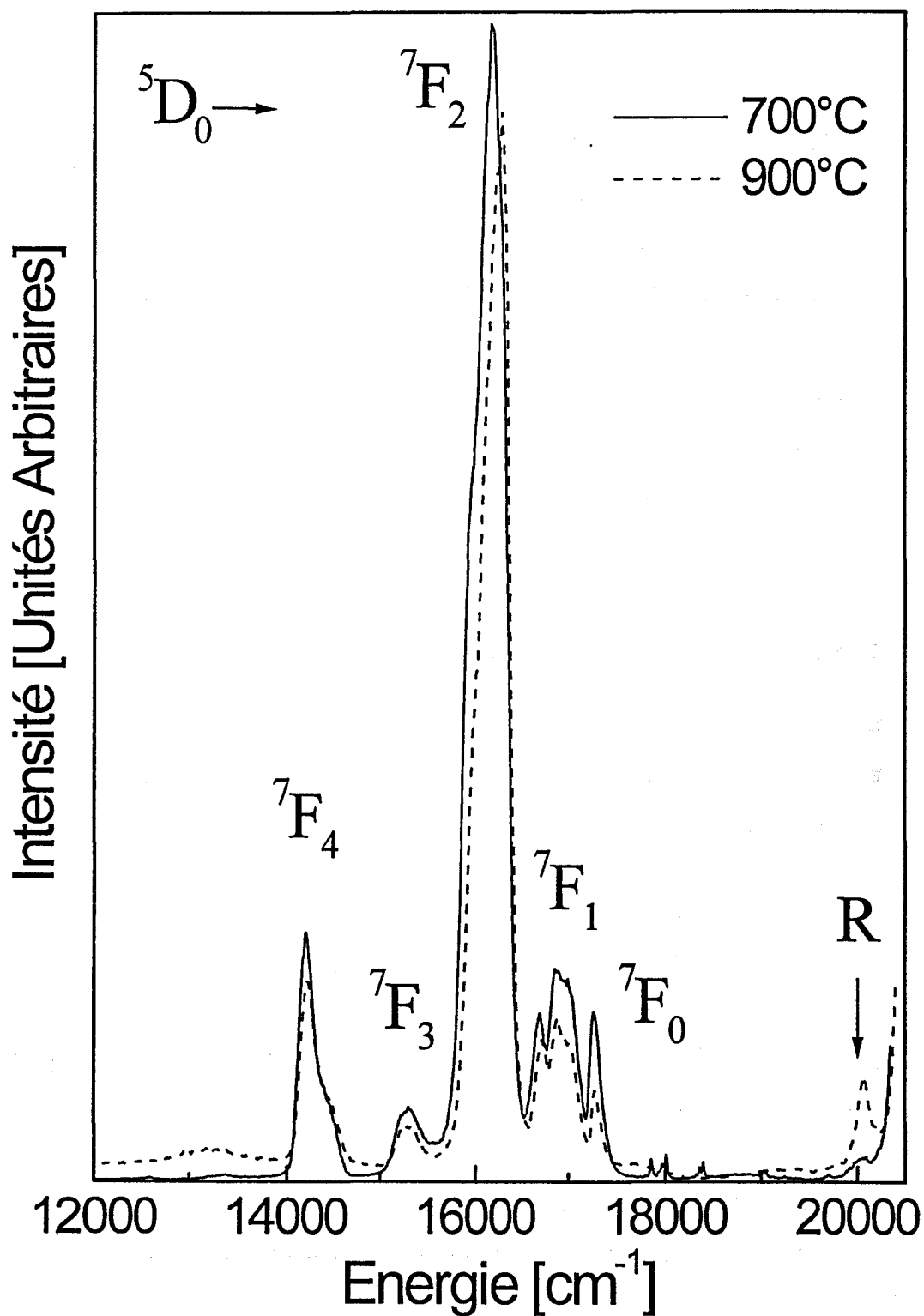


Figure 2.11 : Spectres de luminescence de l'ion europium pour le guide d'onde 1% molaire $\text{Eu}/(\text{Si}+\text{Ge})$ traité à 700 et 900°C (Excitation à $\lambda=488 \text{ nm}$)

Après traitement à 900°C, plusieurs modifications sont observées sur les spectres :

- i) l'intensité de la luminescence par rapport à celle du signal Raman centré autour de 20 000 cm⁻¹ diminue,
- ii) la bande d'émission associée à la transition ⁵D₀→⁷F₂ devient légèrement plus étroite,
- iii) la largeur inhomogène de la bande associée à la transition ⁵D₀→⁷F₀ diminue.

La diminution de l'intensité de la luminescence à partir de l'état ⁵D₀ pour le guide traité à 900°C par rapport au signal Raman peut être reliée à un phénomène d'extinction de la luminescence résultant de l'agrégation des ions europium. L'analyse des courbes de déclin de fluorescence nous permettra de confirmer cette hypothèse.

La Figure 2.12 présente en détail la zone spectrale 16400-17600 cm⁻¹ correspondant aux transitions ⁵D₀→⁷F₁ et ⁵D₀→⁷F₀ pour les deux guides d'onde. Les spectres ont été normalisés à l'intensité de la transition ⁵D₀→⁷F₁ pour faciliter la comparaison.

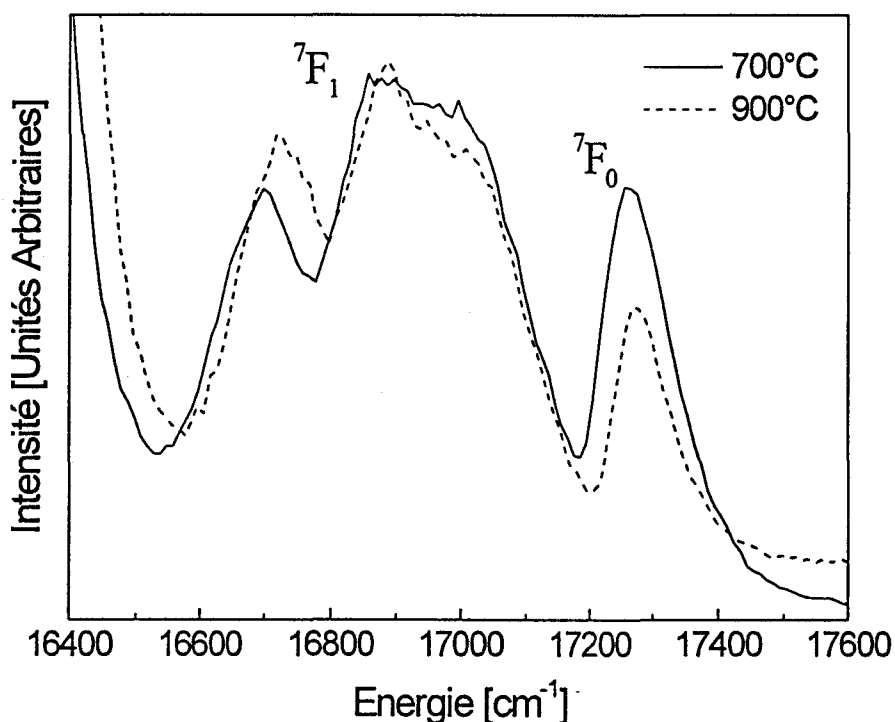


Figure 2.12 : Région spectrale 16400-17500 cm⁻¹ des spectres de luminescence présentés en Figure 2.11 . Les spectres ont été normalisés à l'intensité de la transition ⁵D₀→⁷F₁ pour faciliter la comparaison

Pour le guide d'onde traité à 700°C, la bande associée à la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ est centrée à 17265 cm^{-1} et présente un profil gaussien avec une largeur inhomogène estimée à 130 cm^{-1} . Pour le guide traité à 900°C, le maximum se déplace légèrement vers 17270 cm^{-1} et la largeur inhomogène diminue pour atteindre 100 cm^{-1} .

Cette diminution de la largeur inhomogène reflète une diminution de la distribution des sites occupés par l'ion Eu^{3+} . Ce résultat est en accord avec l'étude de Bouajaj et al sur la densification des xérogels de silice [2], dans laquelle ils ont observé une diminution de la largeur de cette bande pour des températures de traitement thermique élevées. Ils ont associé ce résultat à un réarrangement du réseau silicate. Il apparaît ainsi, qu'après traitement à 900°C, le réseau germanosilicate se réarrange et l'environnement autour des ions europium devient plus uniforme.

Pour compléter cette analyse de l'environnement autour des sites occupés par l'ion Eu^{3+} , nous allons nous intéresser à présent à la dynamique de fluorescence, c'est à dire à l'étude des déclin d'émission du niveau 5D_0 .

2.3.4 Dynamique de fluorescence

La Figure 2.13 présente les courbes de déclin de fluorescence du niveau 5D_0 pour les deux températures de traitement du guide. Elles ont été obtenues après excitation avec un laser à colorant accordable dans la bande d'absorption ${}^7F_2 \rightarrow {}^5D_0$ et en détectant à 16270 cm^{-1} au maximum de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ qui est la plus intense.

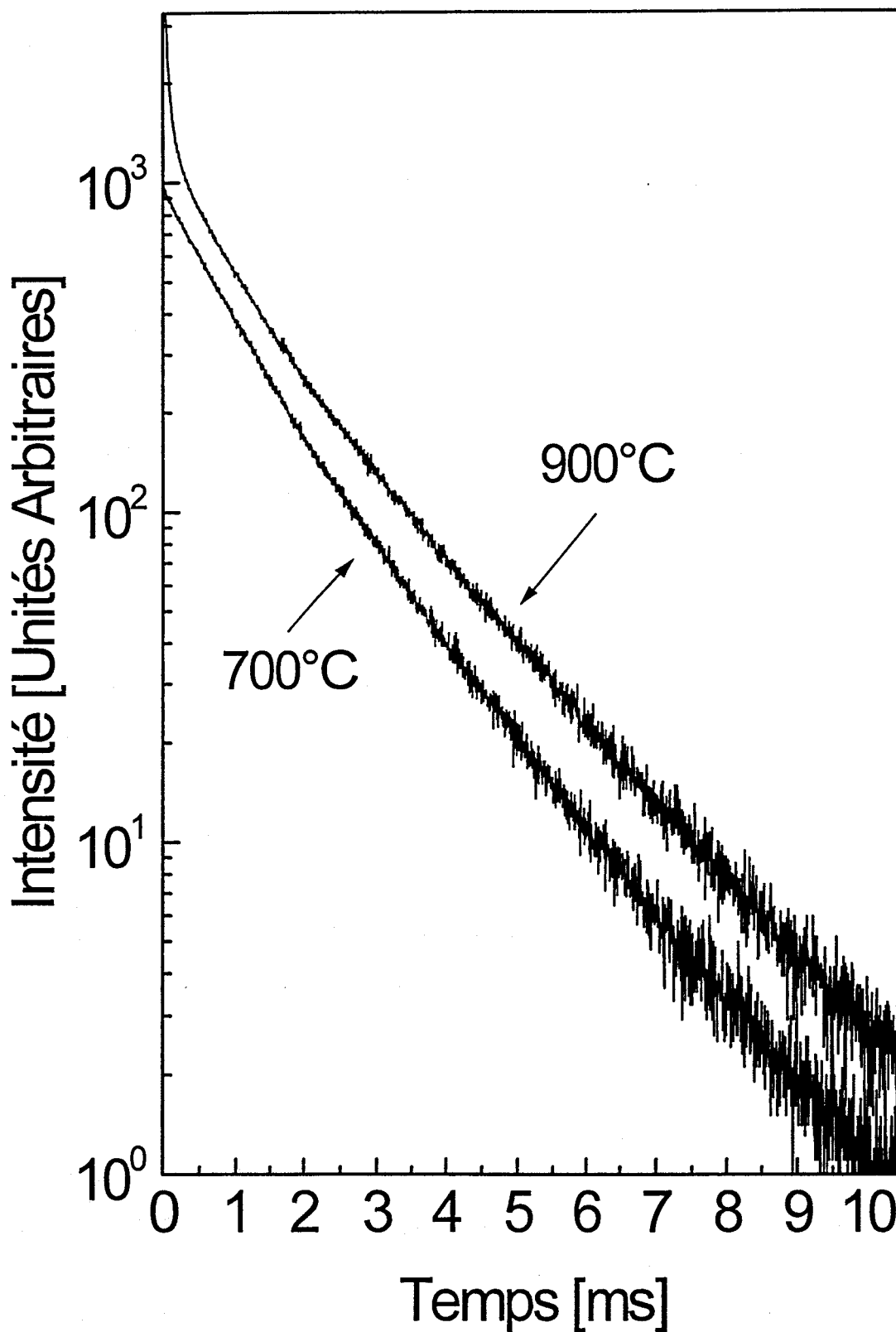


Figure 2.13 : Courbes de déclin de luminescence du niveau 5D_0 pour le guide 1% molaire Eu/(Si+Ge) traité à 700 et 900°C (Excitation à 21550 cm^{-1} et détection à 16270 cm^{-1})

L'évolution des courbes de déclin de fluorescence au cours de la densification a été amplement étudiée dans le cas des xérogels de silice [31]. Les principales observations effectuées sont les suivantes:

➤ Lorsque le matériau est encore humide, c'est à dire dans le cas où l'environnement autour de l'ion dopant est proche d'un environnement liquide, les sites occupés par l'ion sont tous équivalents et les courbes de déclin présentent des profils d'exponentielle simple. Les durées de vie sont faibles à cause de la présence des groupements -OH responsables des transitions non-radiatives.

➤ Après densification, les durées de vie augmentent, indiquant une diminution des relaxations non-radiatives. Des groupements hydroxyles résiduels restent cependant présents dans les xérogels densifiés [37,38]. Les déclin adoptent des profils non exponentiels à cause principalement de deux phénomènes:

- Après séchage, une grande partie des groupements hydroxyles est éliminée et leur nombre dans l'environnement des ions n'est pas équivalent pour tout le réseau. L'efficacité des transitions radiatives dépend donc des sites considérés. Chaque ion émet alors avec sa propre durée de vie et les courbes de déclin, qui reflètent l'émission de l'ensemble des ions, adoptent un profil non-exponentiel.

- Le transfert d'énergie peut également contribuer au caractère non-exponentiel du profil. Il est observé en présence d'interactions entre ions actifs (par exemple lorsque les ions se regroupent en agrégats) ou d'ions fortement couplés avec les phonons de la matrice.

Les courbes de la Figure 2.13 présentent un profil non-exponentiel caractéristique d'un matériau densifié. L'augmentation de la température de traitement thermique ne conduit pas à de variations significatives dans la gamme des temps longs du profil de ces déclin. Ils sont reproduits à temps long par une fonction exponentielle simple et les durées de vie obtenues valent 1.6 ms pour le guide traité à 700°C et 1.7 ms pour celui traité à 900°C. Ces valeurs sont encore faibles comparées aux 3.5 ms obtenues pour un xérogel de silice en l'absence de processus de relaxation non-radiatifs [18] ce qui indique qu'ils doivent être importants dans ces guides. Ils peuvent avoir plusieurs origines :

- La rétention des groupements hydroxyles est l'un des problèmes majeurs des matériaux élaborés par le procédé sol-gel. Nous avons vu en effet que la présence de ces groupements augmente fortement les probabilités de transition non-radiatives.
- Les processus de transfert d'énergie dus à l'agrégation des ions de terres rares sont également une cause majeure de la diminution de la durée de vie. Ils sont d'ailleurs probablement responsables de la durée de vie d'environ 100 μ s mesurée à temps très court sur la courbe de déclin du guide traité à 900°C. Cette observation confirme l'interprétation de la diminution de l'intensité de la luminescence pour le guide traité à cette température.

2.4 Conclusion

Dans la première partie de ce chapitre nous avons étudié l'effet de l'introduction des ions europium trivalents dans la matrice germanosilicate. Les mesures m-line ont montré que la présence d'ions europium s'accompagne d'une diminution de l'indice de réfraction et d'une augmentation de l'épaisseur des couches minces. Les spectres Raman ont mis en évidence que la présence d'ions dopants tend à empêcher l'élimination des groupements hydroxyles. Les positions du pic de boson et de la bande $\nu(\text{T-O-T})$ indiquent que la taille des domaines cohésifs augmente et que les cycles de tétraèdres deviennent plus petits. En comparant ces résultats avec l'étude en fonction du traitement thermique présentée au Chapitre II-1, nous pouvons conclure que la structure de la matrice d'un guide dopé est moins rigide que celle d'un guide non-dopé et qu'elle est équivalente à celle d'un guide non-dopé à un degré de densification moins avancé. La présence d'ions europium retarde donc le processus de densification.

Les spectres de luminescence ont mis en évidence la basse symétrie des sites caractéristique des systèmes vitreux. Il est également apparu que l'augmentation de la concentration en ions europium s'accompagne d'une diminution de la distance ion europium-oxygènes voisins et d'une augmentation de la covalence des liaisons formées entre ces atomes.

Dans la seconde partie, nous avons renouvelé l'étude de l'effet du traitement thermique dans le cas d'un guide dopé. L'évolution des spectres Raman est en accord avec les interprétations précédentes. Les modifications de la matrice sont similaires à celles observées dans le cas du système non-dopé mais sont décalées en température. Par exemple, les groupements hydroxyles sont encore observables à 600°C en présence de dopant alors que dans un guide non dopé ils ne l'étaient déjà plus. Les mesures de luminescence ont montré qu'après traitement à haute température, la structure se réorganise et l'environnement autour de l'ion sonde devient plus uniforme.

Enfin, les déclins de durée de vie ont mis en évidence l'importance des processus de relaxation non-radiatifs même pour des températures de traitement élevées ainsi que la présence de transfert d'énergie dû à l'agrégation des ions de terres rares à haute température pour une concentration de 1% molaire $\text{Eu}^{3+}/(\text{Si}+\text{Ge})$.

Chapitre II-2 : Références

- [1] A. PIAZZA, M. MONTAGNA, M. FERRARI, G. CARTURAN and R. CAMPOSTRINI,
"Early densification stages of sol-gel derived silica glass: a study by optical spectroscopy of Eu^{3+} ",
Eurogel 92-Colmar Ed. S. Vilminot (1995)
- [2] A. BOUAJAJ, A. MONTEIL, C. BOVIER, M. FERRARI and A. PIAZZA,
"Site distribution and thermalization effects in europium-doped silica glasses",
J. Physique IV, 4 (1994) 579
- [3] M.J. LOCHHEAD and K.L. BRAY,
"Spectroscopic characterisation of doped sol-gel silica gels and glasses: evidence of inner-sphere complexation of europium (III)",
J. Non-Cryst. Solids, 170 (1994) 143
- [4] M. FERRARI, R. CAMPOSTRINI, G. CARTURAN and M. MONTAGNA,
"Spectroscopy of trivalent europium in gel-derived silica glasses",
Philos. Mag. B, 65 (1992) 251
- [5] M. FERRARI, A. PIAZZA, M. MONTAGNA, G. CARTURAN and R. CAMPOSTRINI,
"Site selection spectroscopy of $\text{SiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ gels",
J. Sol-Gel Sci. and Techn., 2 (1994) 783
- [6] A. BOUAJAJ, A. MONTEIL, C. BOVIER, J. SERUGHETTI and M. FERRARI,
"Dynamical processes in sol-gel derived rare-earth doped glasses",
J. Sol-Gel Sci. and Techn., 2 (1994) 771
- [7] J. ZSCHOKKE,
In *"Optical Spectroscopy of Glasses"*,
D. Reidel Publ Company, Dordrecht, The Netherlands (1986)
- [8] A.A. KAPLYANSKII and R.M. MACFARLANE,
"Spectroscopy of Solids Containing Rare Earth Ions",
North-Holland, Amsterdam (1987)
- [9] K. DEVLIN, B. O'KELLEY, Z.R. TANG, C. MCDONAGH and J. F. MCGILP,
"A structural study of the sol-gel process by optical fluorescence and decaytime spectroscopy",
J. Non-Cryst. Solids, 135 (1991) 8
- [10] W. NIE, G. BOULON, C. MAI, C. ESNOUF, R. XU and J. ZARZYCKI,
"Nucleation induced in gahnite-like glasses and xerogels by chromium: a study by laser spectroscopy",
J. Non-Cryst. Solids, 121 (1990) 282
- [11] C. BRECHER and L.A. RISEBERG,
"Laser-induced fluorescence line narrowing in europium glass: a spectroscopic analysis of coordination structure"
Phys. Rev B, 13 (1976) 81

- [12] J.A. CAPOBIANCO, P.P. PROULX, N. RASPA, D.J. SIMKIN and D.J. KRASHKEWICH,
"Site selective spectroscopy and crystal field analysis of europium (+3) doped lanthanum calcium zirconium silicon borate",
J. Chem. Phys., 90 (1989) 2856
- [13] A. BOUAJAJ, M. FERRARI and M. MONTAGNA,
"Crystallisation of silica xerogels: A study by Raman and fluorescence spectroscopy",
J. Sol-Gel Sci. and Techn., 8 (1997) 391
- [14] G.E.S. BRITO, S.J.L. RIBEIRO, V. BRIOIS, J. DEXPERT-GHYS, C.V. SANTILLI and S.H. PULCINELLI,
"Short-range order evolution in the preparation of SnO₂ based materials",
J. Sol-Gel Sci. and Techn., 8 (1997) 261
- [15] L. LEE and D.S. TSAI,
J. Mat. Sci. Lett., 13 (1994) 615
- [16] C. ARMELLINI, L. DEL LONGO, M. FERRARI, M. MONTAGNA, G. PUCKER and P. SAGOO,
"Effect of Pr³⁺ doping on the OH content of silica xerogels",
J. Sol-Gel Sci. Techn., (1998) in press
- [17] D. LEVY, R. REISFELD and D. AVNIR,
Chem. Phys. Lett., 109 (1984) 593
- [18] 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 (1992) 745
- [19] R. REISFELD,
In "Structure and Bonding", Vol.22, Springer, Berlin (1975)
- [20] W.C. NIEUWPOORT and G. BLASSE,
"Linear crystal field terms and the ⁵D₀ → ⁷F₀ transition of Eu³⁺",
Solid State Comm., 4 (1966) 227
- [21] W.C. NIEUWPOORT, G. BLASSE and A. BRIL,
In "Optical properties of ions in crystals",
Edited by H.M. Crosswhite and H.W. Moos, Interscience, New York (1967)
- [22] B.G. WYBOURNE,
In "Optical properties of ions in crystals",
Edited by H.M. Crosswhite and H.W. Moos, Interscience, New York (1967)
- [23] M. DEJNEKA, E. SNITZER and R.E. RIMAN,
"Blue, green and red fluorescence and energy transfer of Eu³⁺ in fluoride glasses",
J. Lumin., 65 (1995) 227

- [24] R. D. PEACOCK,
"The intensity of lanthanide $f \leftrightarrow f$ transitions",
In "Structure and Bonding", Vol. 22, Springer, Berlin (1975)
- [25] P. CARO, O. BEAURY, E. ANTIC,
"L'effet néphélauxétique pour les configurations $4f$ en phase solide",
J. Phys., 37 (1976) 671
- [26] C.K. JOERGENSEN and B.R. JUDD,
"Hypersensitive pseudoquadrupole transition in lanthanides",
Mol. Phys., 8 (1964) 281
- [27] M.F. HAZENKAMP and G. BLASSE,
"Rare-earth ions adsorbed onto porous glass: luminescence as a characterizing tool",
Chem. Mat., 2 (1990) 105
- [28] M.BAHTAT,
"Elaboration et étude spectroscopique de couches minces de TiO_2 optiquement guidantes: rôle du dopage par les ions Eu^{3+} et Er^{3+} ",
Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard, Lyon I (1996)
- [29] C. URLACHER and J. MUGNIER,
"Waveguide Raman spectroscopy used for structural investigations of ZrO_2 sol-gel waveguiding layers",
J. of Raman Spectr., 27 (1996) 785
- [30] J. HEBER and K.H. HELLEWEGE,
In "Optical properties of ions in crystals",
Edited by H.M. Crosswhite and H.W. Moos, Interscience, New York (1967)
- [31] A.BOUAJAJ, M. FERRARI, M. MONTAGNA, E. MOSER, A. PIAZZA, R. CAMPOSTRINI and G. CARTURAN,
"Optical spectroscopy of Eu^{3+} doped silica gels",
Philos. Mag. B, 71 (1995) 633
- [32] S.T. FREY and W. de W. HORROCKS Jr.,
"On correlating the frequency of the ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ transition in Eu^{3+} complexes with the sum of nephelauxetic parameters for all of the coordinating atoms",
Inorg. Chim. Acta, 229 (1995) 383
- [33] D.G. CHEN,
"Synthesis and characterisation of SiO_2 - GeO_2 planar waveguides",
PhD dissertation, University of Florida (1991)
- [34] G.E. WALRAFEN and J. STONE,
"Raman spectral characterization of pure and doped fused silica optical fibers",
Appl. Spectr., 29 (1975) 337
- [35] S.P. MUKHERJEE and S.K. SHARMA,
"A comparative Raman study of the structure of conventionnal and gel-derived glasses in the SiO_2 - GeO_2 system",
J. Non-Cryst. Solids, 71 (1985) 317

- [36] J.F. MAMMONET, M. NICOL and S.K.SHARMA,
“Raman Spectra of TiO_2 -II, TiO_2 -III, SnO_2 , and GeO_2 at high pressure”,
J. Phys. Chem. Solids, 42 (1981) 379
- [37] B. ANDRIANASOLO, M. FERRARI, A. MONTEIL, E. DUVAL, A.
SERUGHETTI, A. CAMPOSTRINI, G. CARTURAN, M. MONTAGNA and F.
ROSSI,
“Densification process in silica sol-gel: monitoring by optical and Raman
spectroscopy”,
J. de Phys. IV, C7 (1991) 501
- [38] E.I. KAMITSOS, A.P. PATSIS and G. KORDAS,
“Infra red reflectance spectra of heat-treated sol-gel derived silica”,
Phys. Rev. B, 48 (1993) 12499

-Troisième partie-

ÉTUDE DE LA PHOTSENSIBILITE DES
GUIDES D'ONDE GERMANOSILICATES

Dans des conditions expérimentales adéquates, l'indice de réfraction de certains verres peut, sous l'effet d'une radiation électromagnétique, être modifié de façon permanente. Ce phénomène, appelé photosensibilité, a été mis en évidence pour la première fois en 1978 par K.O. Hill et al dans une fibre germanosilicate [1]. Cette propriété a ensuite été utilisée pour l'inscription de réseaux de Bragg constitués d'une modulation périodique locale de l'indice de réfraction obtenue en irradiant le matériau par un champ de franges d'interférences.

De part les nombreuses applications envisageables à partir de cette variation d'indice, les recherches se sont très vite développées dans ce domaine. Beaucoup d'entre elles ont été consacrées à la compréhension des mécanismes sous-jacents à l'origine de ce phénomène.

A ce jour, différents modèles, que nous présenterons dans ce chapitre, ont été proposés, mais aucun ne permet de rendre compte totalement de la variation d'indice photoinduite. Il est cependant admis que cette variation provient d'une modification de la polarisabilité ou de la densité du matériau [2].

Les verres germanosilicates sont très employés dans les télécommunications et ont de ce fait été amplement étudiés. Pour tenter d'obtenir des variations d'indice supérieures et plus stables, la recherche s'est également portée sur d'autres matériaux. La photosensibilité des verres silicates dopés par des ions de terres rares (Pr^{3+} , Eu^{3+} et Tb^{3+}) [3-5], des fibres aluminosilicates codopées par des ions Eu^{2+} et Eu^{3+} [6] ou par des ions Ce^{3+} [7-9], des guides silicates dopés par l'oxyde de titane [10], des guides borosilicates [11] et plus récemment des verres fluorés dopés par des ions de terres rares [12-14] a ainsi été mise en évidence. A ce jour, les modulations d'indice obtenues sont cependant toujours supérieures pour les verres germanosilicates.

En 1993, J.P. Lemaire et al [15] ont montré qu'il est possible d'augmenter la photosensibilité des fibres germanosilicates d'au moins un ordre de grandeur à condition de faire diffuser dans le cœur de la fibre, préalablement à l'insolation, de l'hydrogène moléculaire. Les modulations d'indice obtenues, qui étaient de l'ordre de quelques 10^{-4} , sont alors passées à quelques 10^{-3} . Grâce à ce procédé, notre groupe est parvenu à obtenir une modulation d'indice de $4 \cdot 10^{-3}$ dans des guides d'onde germanosilicates élaborés par voie sol-gel [16].

Les modifications des matériaux, à l'échelle microscopique, à la suite de l'irradiation ultraviolette ont été étudiées par spectroscopie d'absorption infrarouge et UV [17], résonance électronique de spin [18] et microscopie électronique par transmission [19]. Le principal résultat de cette dernière étude a été la mise en évidence formelle d'une variation locale de la densité du matériau [19,20].

D'autre part, des études en absorption infrarouge et UV ont montré que l'insolation de fibres aluminosilicates codopées par des ions de terres rares ou de fibres germanosilicates hydrogénées conduit à la formation de groupements hydroxyles liés (Ge-OH ou Si-OH) et éventuellement à de l'eau moléculaire [21,22].

La spectroscopie Raman est une technique bien adaptée pour obtenir des informations sur la structure d'un matériau. Nous avons ainsi décidé de l'utiliser pour caractériser les modifications structurales accompagnant l'irradiation des guides d'onde germanosilicates.

Nos échantillons présentent l'avantage, contrairement aux fibres commerciales, d'être de composition connue ce qui permet de s'assurer qu'ils ne contiennent pas d'autres composés que les oxydes de silicium et de germanium. Cette condition est essentielle pour étudier les mécanismes responsables de la photosensibilité.

Notre démarche expérimentale est également différente des études antérieures du fait que les échantillons considérés ne sont plus des fibres mais des guides d'onde planaires. De même, l'irradiation ne consiste pas en l'inscription de réseaux de Bragg mais en l'insolation continue d'une zone définie de l'échantillon. Cette particularité est d'ailleurs l'un des points les plus délicats des expériences réalisées. La zone d'irradiation définie en effet une ligne d'un à deux millimètres de largeur sur toute la longueur du guide. Cette géométrie a été choisie pour permettre le guidage mais également pour limiter les temps d'irradiation qui, pour atteindre les irradiances désirées sont extrêmement longs (de l'ordre de quatre à cinq heures pour balayer une zone d'un à deux millimètres de large sur une longueur d'environ quatre centimètres). Les manipulations sont de ce fait extrêmement délicates et nécessitent beaucoup de dextérité car la zone irradiée ne peut être distinguée à l'œil et elle n'est repérée qu'aux deux extrémités de l'échantillon. Ce chapitre présente également une étude complémentaire par spectroscopie de luminescence. Elle est, à notre connaissance, la première consacrée à l'étude de la photoréfractivité de matériaux photosensibles.

1.1 Modèles de l'effet photoréfractif

La bande d'absorption à 244 nm, caractéristique des verres germanosilicates, est attribuée à la présence dans le réseau de différents types de défauts. Hosono et al ont montré que cette bande peut être décomposée en une somme de deux bandes distinctes centrées à 240 nm et 245 nm. La première de ces deux bandes peut être reliée à la présence de défauts de coordinence du germanium [23] ou à des défauts correspondant à deux lacunes d'oxygènes autour d'un atome de germanium [24]. La bande à 245 nm est attribuée à la présence de lacunes d'oxygène (liaisons Ge-Si ou Ge-Ge) [25].

1.1.1 Présentation des principaux défauts de la matrice germanosilicate

La matrice germanosilicate contient un certain nombre de défauts microscopiques tel que des défauts de coordination et des lacunes atomiques [26]. Les défauts de coordination résultent généralement de la rupture d'une liaison tandis que les lacunes sont caractérisées par l'absence de certains atomes à des positions prévues normalement.

Un défaut comportant un nombre impair d'électrons ou un nombre pair d'électrons non-appariés en doublet est un "centre paramagnétique" alors qu'un défaut comportant un nombre pair d'électrons tous appariés en doublets est un "centre diamagnétique".

Les défauts présent initialement dans le matériau sont appelés "défauts intrinsèques". Ceux créés à la suite de l'absorption d'un rayonnement de haute énergie (photon UV, X ou γ) sont appelés "défauts extrinsèques".

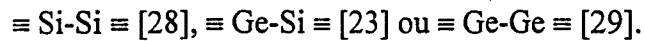
Ce paragraphe est consacré à la présentation des principaux défauts microscopiques intrinsèques et extrinsèques présents dans la matrice germanosilicate.

1.1.1.a Les centres diamagnétiques

Ces défauts sont formés lors de la fabrication du verre [26,27]. Il s'agit de lacunes d'oxygène qui sont classées en deux catégories [23]:

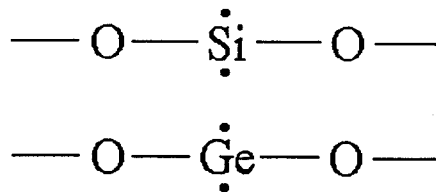
➤ *Défaut résultant d'une lacune d'oxygène*

Il est constitué d'une vacance d'oxygène entre deux atomes de silicium ou de germanium formant ainsi des liaisons du type :



➤ *Défaut résultant de deux lacunes d'oxygène*

Ce défaut est constitué d'un atome de silicium ou de germanium lié à deux atomes d'oxygènes et possédant deux électrons non appariés. Il est classé dans la catégorie des défauts non-paramagnétiques car il n'a jamais pu être identifié comme étant paramagnétique. Lorsque l'atome central est le silicium, il est appelé centre "Si(II)" et si l'atome central est le germanium, il est appelé centre "Ge(II)" [24].

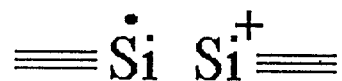


1.1.1.b Les centres paramagnétiques

Ces centres constituent des défauts extrinsèques. Ils sont observés après irradiation par un rayonnement X [30], UV ou γ [31].

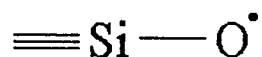
➤ *Le centre E'I*

Il est composé d'un atome de silicium de charge neutre possédant un électron non apparié et d'un atome de silicium ayant perdu un électron et chargé positivement [32].



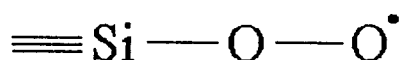
➤ *L'oxygène non pontant porteur d'un trou (Non Bridging Oxygen Hole Center NBOHC)*

Il s'agit d'un électron non apparié localisé sur un oxygène non pontant [33].



➤ *Le radical peroxyde*

Ce centre est composé d'un électron porté par un atome d'oxygène non-pontant lié à un autre atome d'oxygène. Il est détecté dans des verres de silice ne contenant pas de groupements hydroxyles [34,35].



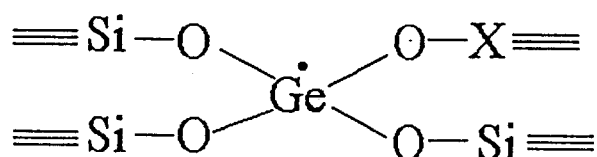
➤ *Le centre Ge(E') ou E'(Ge)*

Par analogie avec le centre E'1, ce centre est composé d'un atome de germanium porteur d'un électron non-apparié et d'un atome de silicium ou de germanium (X=Si ou Ge) ayant perdu un électron et chargé positivement [30].



➤ *Le centre Ge(1)*

Ce centre est constitué d'un atome de germanium ayant comme plus proches voisins trois ou quatre atomes de silicium [36]. Il est chargé négativement.



- L'irradiation lumineuse du verre provoque l'absorption du rayonnement par un mécanisme à un ou deux photons selon la longueur d'onde de la radiation. Ce processus conduit à la rupture d'une liaison covalente Ge-X où X représente un atome de silicium ou de germanium.
- Cette rupture s'effectue en libérant un des électrons mis en jeu dans la liaison Ge-X et entraîne la création d'un centre Ge(E').

1.1.2.a Les modèles locaux

Les modèles qui supposent la formation de centres colorés ou la création de dipôles au voisinage des centres de défauts et le modèle de la densification entrent dans cette catégorie.

➤ *Modèle des centres colorés*

D'après ce modèle [39], l'irradiation du matériau provoque une libération d'électrons qui se recombinent avec des centres pièges voisins de l'atome photoionisé. L'évolution de la concentration des différents défauts sous l'effet de l'insolation ultraviolette provoque des modifications du spectre d'absorption. Dans le cas d'un verre germanosilicate, le défaut photoionisé est attribué à une lacune neutre d'oxygène (Ge-Si ou Ge-Ge) et certains défauts formés par les recombinaisons de charges sont attribués à des structures telles que Ge(1), Ge(2) et Ge(E') [40]. Les relations de Kramers-Kronig traduisent la relation qui existe entre les variations du coefficient d'absorption du matériau et les variations de son indice de réfraction.

Les études réalisées au Laboratoire de Dynamique Moléculaire et Photonique ont mis en évidence la complexité du calcul précis de la part revenant à la formation des centres colorés dans la modulation d'indice [21]. Ceci explique en partie les divergences entre les résultats présentés dans la littérature, qui tour à tour concluent que ce modèle est en bon accord avec les résultats expérimentaux [41,42] ou que la création de tels centres ne peut rendre compte que d'une faible partie des variations d'indice photoinduites [43].

ensuite été développée par B. Poumellec et al [20] sous le nom de modèle de densification photoélastique et est présentée dans le paragraphe suivant.

1.1.2.b Les modèles non locaux



Cette catégorie regroupe le modèle de charges d'espace, le modèle de relâchement de contraintes et le modèle de densification photoélastique. Nous ne développerons pas ici le modèle des charges d'espace car il s'est avéré en contradiction avec différents résultats expérimentaux et n'est actuellement plus utilisé. Le modèle de relâchement des contraintes repose quant à lui sur les différences de coefficient de dilatation thermique entre le cœur d'une fibre et sa gaine et n'est donc pas applicable au cas des guides d'onde planaires. Pour plus de détails, le lecteur est invité à se reporter à plusieurs articles de synthèse dans lesquels ces modèles sont présentés [46-48].

➤ *Modèle de densification photoélastique*

Comme nous l'avons évoqué précédemment, ce modèle [49] repose sur les études de Fiori et Devine [45] qui ont relié la variation d'indice de réfraction à la densité du matériau. Ils ont pour cela utilisé une forme différentielle de la relation de Lorenz-Lorentz dans laquelle les changements photoinduits de la polarisabilité sont supposés négligeables.

En 1995, Poumellec et al ont procédé à l'analyse par microscopie interférométrique de l'état de surface de lames de préformes germanosilicates dans lesquelles des réseaux avaient été inscrits et ont montré que l'inscription de réseaux se traduit par une modulation de l'épaisseur du matériau [50].

En 1996, ces auteurs ont proposé un modèle de densification photoélastique dans lequel le changement de polarisabilité du milieu résultant des déformations est pris en compte au moyen de l'effet photoélastique. Différents traitements mathématiques et simplifications conduisent à la relation simple:

$$\Delta n_i \approx \frac{2d}{e_p} \quad (1.3)$$

dans laquelle Δn représente l'amplitude de modulation d'indice, i l'axe de polarisation du faisceau laser de sonde, d la profondeur moyenne de la vallée et e_p l'épaisseur de l'échantillon.

Ce modèle a permis de rendre compte de plus de 50% des variations d'indices créées par l'inscription de la plupart des réseaux dans le coeur de lames de préformes germanosilicates non hydrogénées.

1.1.2.c Conclusion

Aucun des modèles proposés n'a, à ce jour, permis de rendre compte totalement de l'augmentation d'indice observée lors de l'irradiation lumineuse. Ceci est généralement relié au fait que l'origine de la photoréfractivité provient de plusieurs phénomènes physiques simultanés et ne peut donc pas être expliquée tenant compte séparément des différents effets.

Les deux catégories de modèle admettent cependant une densification du matériau. Cette augmentation de la densité peut avoir pour origine une modification structurale du matériau. Nous avons donc choisi de nous intéresser à cette contribution en étudiant l'effet de l'irradiation UV par spectrométrie Raman et de luminescence.

1.2 Etude expérimentale

1.2.1 Conditions d'irradiation

L'échantillon considéré dans cette étude est un guide d'onde germanosilicate (Si/Ge:1) dopé par l'ion europium trivalent à 1% molaire $\text{Eu}/(\text{Si}+\text{Ge})$, traité à 700°C et déposé sur un substrat de SiO_2 . Il est taillé en deux morceaux afin de s'affranchir de tout problème de reproductibilité. Les traitements sous hydrogène et les irradiations par un rayonnement UV ($\lambda=244$ nm) sont effectués dans les conditions présentées au Chapitre I-4 de ce manuscrit. Des études récentes de microscopie par force atomique [16] ont montré que l'utilisation d'un laser à impulsions pour l'irradiation de films minces germanosilicates élaborés par voie sol-gel conduit à une photoablation de la couche. Le laser employé dans cette étude est donc un laser continu. Deux irradiances ont été utilisées : $50\text{W}/\text{cm}^2$ et $100\text{W}/\text{cm}^2$. Elles ont été choisies par rapport aux conditions généralement utilisées au laboratoire lors de l'inscription des réseaux de Bragg. Pour faciliter la lecture du manuscrit, les deux zones irradiées seront appelées IR50 et IR100.

L'échantillon est de dimension de l'ordre de 3cm x 3cm et l'irradiation s'effectue sur une ligne de faible largeur (de l'ordre du millimètre). Il reste de ce fait une large zone non irradiée qui permet la comparaison avec les zones irradiées.

1.2.2 Paramètres optiques

L'indice de réfraction du substrat de silice utilisé est $n_s = 1.459 \pm 0.001$ à 543.5 nm. Les indices effectifs des modes TE et TM obtenus sont séparés de moins de 0.005. De ce fait, l'erreur sur la détermination de l'indice de réfraction est importante (cf. Chapitre I-4). Nous utilisons ainsi directement les indices effectifs pour étudier la variation des paramètres optiques entre la zone irradiée et la zone non irradiée.

De part la configuration du montage expérimental, il est difficile de s'assurer que le point de couplage se trouve exactement sur la ligne d'irradiation. On balaye ainsi la surface de l'échantillon en effectuant les premières mesures loin de la zone d'irradiation et en se rapprochant progressivement de celle-ci. La Figure 1.1 présente les valeurs d'indices effectifs en différents points de l'échantillon en polarisation TE et TM à $\lambda = 543.5$ nm autour et loin de la zone irradiée IR100.

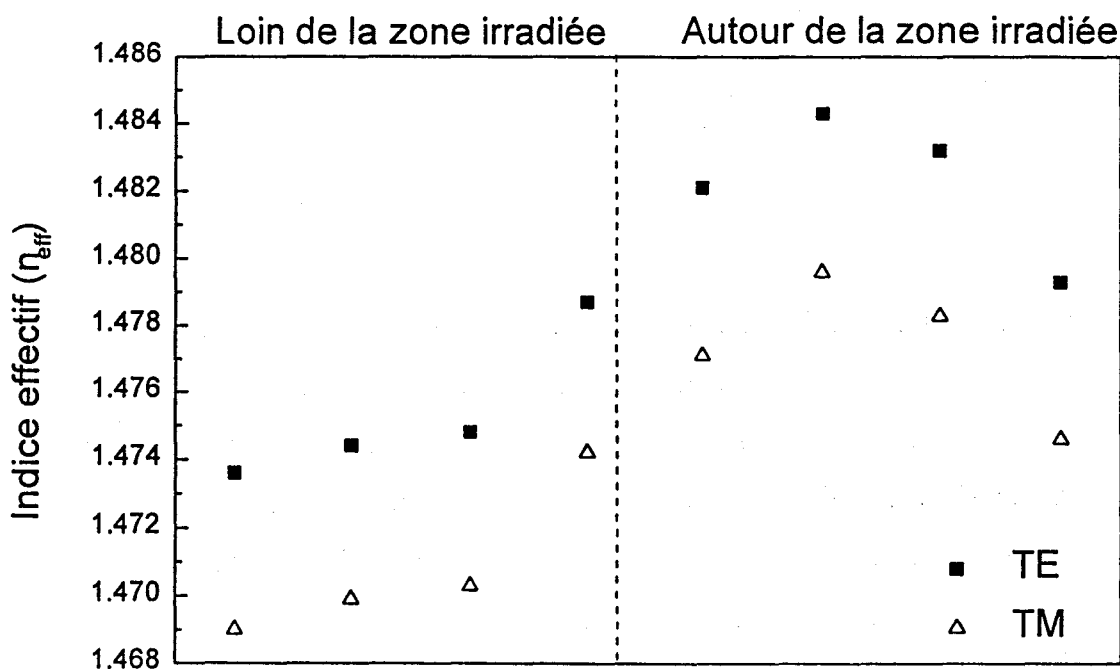


Figure 1.1 : Indices effectifs obtenus à 543.5 nm en polarisation TE et TM autour et loin de la zone irradiée IR100

Il apparaît clairement que les indices effectifs sont différents entre les deux zones. Cette différence confirme la sensibilité du matériau germanosilicate sous l'effet de l'insolation laser. Le guide peut donc bien être utilisé pour étudier les éventuelles modifications structurales résultant de cette insolation.

1.2.3 Influence de la puissance d'irradiation

1.2.3.a Spectroscopie de diffusion Raman

La Figure 1.2 présente les spectres de la zone non irradiée et des deux zones irradiées du guide, IR50 et IR100, après excitation à 514.5 nm. Les bandes Raman observées sont toutes caractéristiques du système germanosilicate vitreux (Chapitre II-1).

On peut noter que le spectre de la zone non irradiée diffère de celui d'un guide non irradié analogue présenté en Figure 2.3 du Chapitre II-2. En effet, comme nous l'avons précisé dans ce chapitre, la présence d'ion europium trivalent dans la matrice germanosilicate tend à retarder l'élimination des groupements hydroxyles résiduels. Nous avons cependant insisté sur le fait que cet effet n'est pas systématique et que dans certains cas, ces groupements ne sont plus détectés pour des températures supérieures à 600°C. Ceci est le cas de l'échantillon présenté sur la Figure 1.2.

Le spectre de la zone IR50 ne présente pas de différences significatives par rapport à celui de la zone non-irradiée. Par contre, pour une irradiance supérieure (guide IR100), plusieurs modifications sont observées :

- i) Le maximum de la bande centrée vers 420 cm^{-1} sur le spectre de la zone non-irradiée se déplace vers 445 cm^{-1} . Cette bande est associée aux vibrations $\nu(\text{T-O-T})$ (avec T=Si ou Ge) du réseau germanosilicate et son maximum peut être corrélé à l'angle moyen $\theta(\text{T-O-T})$ [51]. Comme nous l'avons vu dans le Chapitre II-1, le réseau germanosilicate est organisé en cycles de tétraèdres TO_4 de différentes tailles. Un déplacement du maximum de cette bande vers les hautes fréquences sous l'effet de l'irradiation correspond à une diminution de l'angle θ .

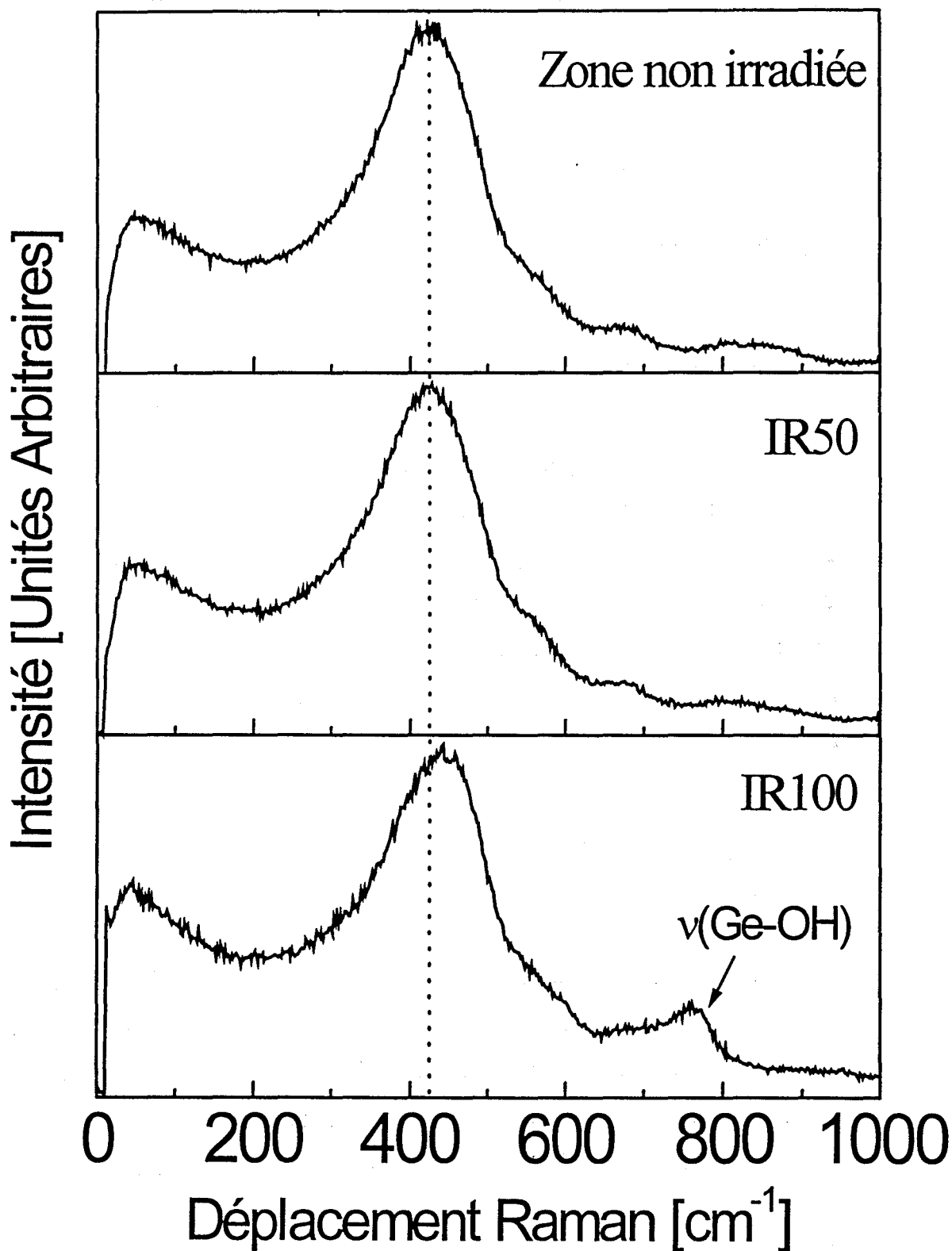


Figure 1.2 : Spectres Raman obtenus en configuration guidée après excitation à 514.5 nm pour la zone non irradiée et pour les zones irradiées à $50\text{W}/\text{cm}^2$ et $100\text{W}/\text{cm}^2$ (Polarisation V-V)

- ii) Une bande supplémentaire est observée vers 770 cm^{-1} sur le spectre de la zone fortement irradiée. Elle est attribuée aux modes de vibration des groupements Ge-OH.
- iii) Le pic de boson, centré vers 50 cm^{-1} sur le spectre de la zone non-irradiée se déplace vers 44 cm^{-1} pour la zone IR100.

Ce déplacement apparaît plus clairement sur la Figure 1.3 qui présente les spectres Raman de la zone non irradiée et de la zone irradiée à 100W/cm^2 , tous deux en polarisation H-V.

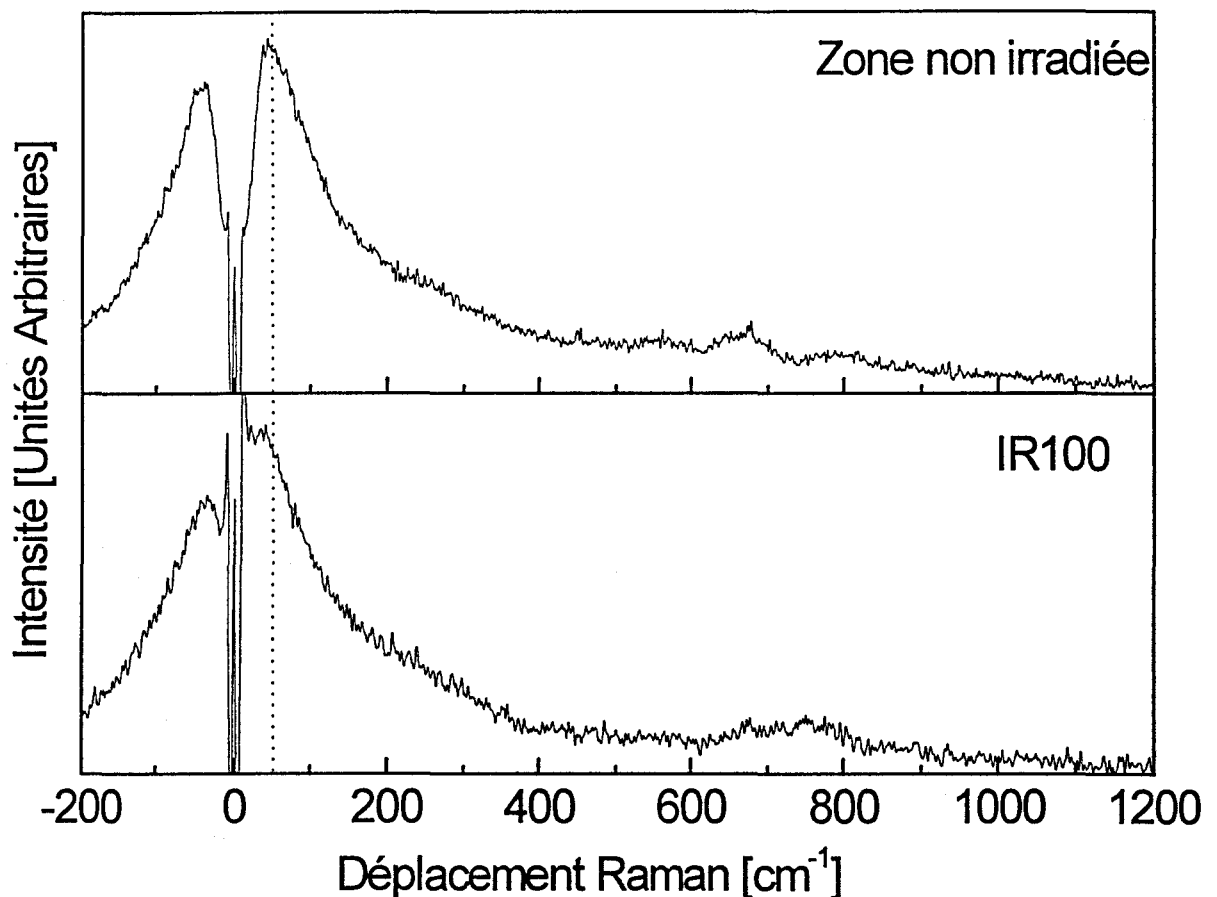


Figure 1.3 : Spectres Raman obtenus en configuration guidée après excitation à 514.5 nm pour la zone non irradiée et pour la zone irradiée à 100W/cm^2 (Polarisation H-V)

- iv) La comparaison de la zone non irradiée avec la zone IR100 met en évidence une variation de l'intensité du pic de boson par rapport à l'intensité de la bande $\nu(\text{T-O-T})$.

Si on représente la partie basses fréquences des spectres Raman de la Figure 1.2 en les normalisant au maximum de la bande centrée vers 430 cm^{-1} (Figure 1.4), on observe une augmentation de l'intensité du boson sous l'effet de l'irradiation. Cet effet est faible pour la zone IR50 mais apparaît clairement pour la zone IR100.

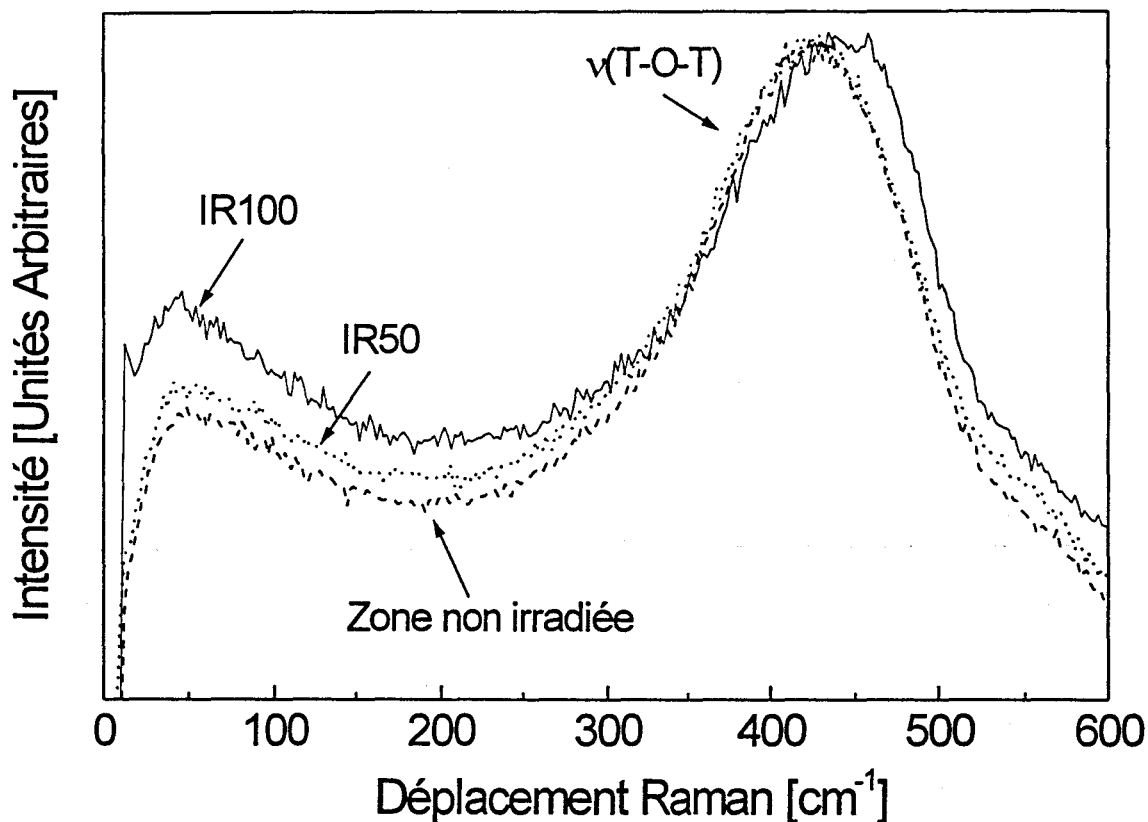
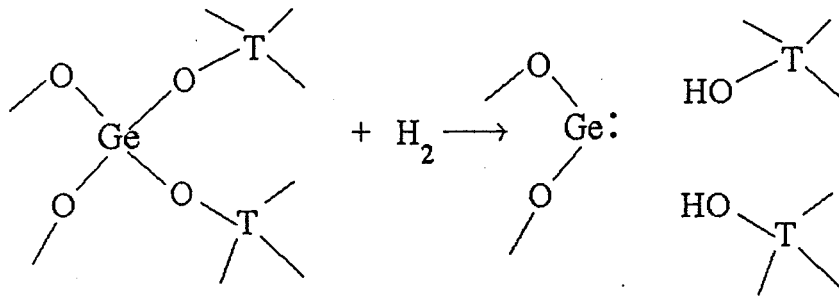


Figure 1.4 : Partie basses fréquences des spectres Raman de la Figure 1.2 normalisés à l'intensité de la bande $\nu(\text{T-O-T})$ centrée vers 430 cm^{-1}

Awazu et al ont déjà observé la formation de groupements hydroxyles par spectroscopie infrarouge dans des fibres germanosilicates traitées sous hydrogène à 500°C [52]. Pour interpréter ces résultats, ils ont proposé le modèle suivant (T=Si ou Ge):



En présence d'hydrogène, une liaison Ge-O se rompt pour donner naissance à un centre de défaut de germanium (Germanium Lone Pair Center : GLPC) et à deux groupements T-OH.

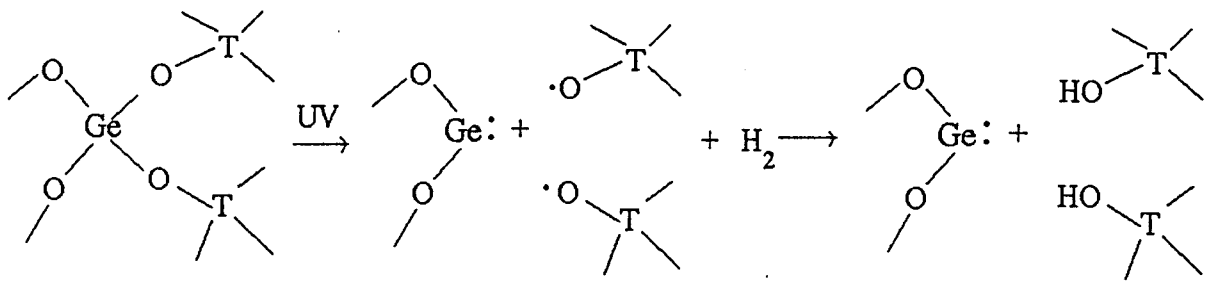
Ce modèle est en accord avec les calculs effectués par Zhang et Raghavachari [53] qui ont montré que l'énergie nécessaire pour casser les liaisons Ge-O est inférieure à celle nécessaire pour casser les liaisons Si-O. Plusieurs études expérimentales confirment également ce résultat en montrant que la rupture s'effectue préférentiellement sur un site occupé par un atome de germanium [54,55].

Le modèle proposé par Awazu et al ne concerne cependant qu'un traitement thermique sous hydrogène du matériau sans irradiation.

Nous avons ainsi voulu comprendre si nos observations étaient liées uniquement au traitement sous hydrogène ou si l'irradiation UV jouait également un rôle sur la création des groupements hydroxyles.

Les spectres Raman et infrarouge d'un échantillon traité sous hydrogène mais non irradié ont été enregistrés. Aucune modification n'a été observée. Ce résultat est en accord avec une étude par spectroscopie infrarouge de Cordier et al qui n'a révélée aucune modification des spectres dans le cas d'une fibre germanosilicate hydrogénée mais non irradiée.

Les raisons pour lesquelles certaines études semblent indiquer qu'un traitement sous hydrogène suffit à engendrer des modifications structurales, alors que dans notre cas et dans celui de Cordier et al aucun effet n'est détectable, ne sont pas établies. On peut cependant penser que dans notre cas, la présence d'hydrogène n'est pas suffisante pour permettre la réaction et que c'est le rayonnement UV qui cause la rupture de la liaison Ge-O. Nous utilisons donc, pour interpréter les modifications observées, le modèle proposé par Awazu en y ajoutant une contribution supplémentaire pour que le mécanisme se produise, qui est l'irradiation UV :



La nature des atomes T auxquels sont liés les groupements hydroxyles formés est là encore sujet à controverses. Awazu et al mettent en évidence une dépendance linéaire entre la formation des groupements Ge-OH et celle des groupements Si-OH. Ils interprètent ce résultat en associant l'un des atomes T à un atome de germanium et le second à un atome de silicium.

L'ensemble des études auxquelles nous faisons référence concerne des fibres ou des préformes germanosilicates dont la teneur en germanium est inférieure à 15% molaire. Dans notre cas, le système contient 50% molaire de GeO₂. On peut donc penser qu'à l'échelle atomique, l'arrangement structural de notre réseau germanosilicate n'est pas totalement constitué d'une succession de liaisons Si-O-Ge mais qu'il existe également des liaisons Ge-O-Ge et Si-O-Si. Ceci est confirmé par la présence, dans les spectres Raman, des bandes associées aux modes de vibration de ces groupements. Cordier et al [22] et Lemaire et al [15] ont d'ailleurs également observé que la quantité de groupements hydroxyles formée était directement liée à la quantité de germanium dans le matériau.

En considérant cette hypothèse de la présence d'arrangements Ge-O-Ge et, comme nous avons vu que la cassure s'effectue principalement sur un atome de germanium, il n'est pas surprenant que les spectres Raman de nos échantillons mettent en évidence la formation majoritaire de groupements Ge-OH.

Au vu de ces considérations, nous utiliserons le modèle structural présenté pour analyser les spectres Raman après hydrogénation et irradiation de nos guides. Ainsi, les modifications observées peuvent être interprétées de la façon suivante :

- L'apparition de la bande associée aux vibrations des groupements Ge-OH est directement liée à leur formation suivant le mécanisme proposé.

d'enregistrement étant rigoureusement les mêmes, cette augmentation ne peut pas provenir d'une diminution de la résolution à basses fréquences mais plutôt d'une dégradation partielle de l'état de surface. On peut d'ailleurs remarquer que le rapport signal sur bruit est inférieur pour la zone IR100 ce qui confirme la dégradation de la qualité de la couche.

- iii) Enfin, nous avons observé que le pic de boson se déplace vers les basses fréquences et se rapproche de la composante de diffusion quasi-élastique dans le guide fortement irradié. On peut donc penser que son intensité, comme dans le cas d'un guide non dopé traité à 500°C (cf. Chapitre II-1), est majorée par cette contribution.

L'analyse des spectres Raman des guides a montré que l'effet de l'irradiation sur la structure du matériau n'est pas détectable pour des densités de puissances faibles mais qu'il devient clairement observable pour des doses d'irradiation importantes.

Cet effet n'est de plus pas uniquement relié à l'hydrogénation des guides puisqu'il n'est observé qu'à condition de faire suivre ce traitement par une irradiation du matériau.

Pour vérifier l'effet de ce traitement, nous avons irradié un échantillon avec un irradiance moyenne encore plus élevée (160 W/cm²) que celle correspondant au guide IR100 sans l'hydrogéner au préalable. Les spectres Raman n'ont mis en évidence aucune différence.

Il apparaît ainsi que c'est uniquement la combinaison de ces deux traitements (hydrogénation suivie d'une irradiation) qui permet d'aboutir à des modifications importantes de la structure.

Les conditions d'hydrogénation jouent également un rôle important sur la modulation d'indice obtenue. Ainsi, des mesures réalisées au Laboratoire de Dynamique Moléculaire et Photonique [56] ont mis en évidence des rapports de modulation d'indice de 1/10/100 entre un guide non hydrogéné, un guide hydrogéné à froid sous pression et un guide hydrogéné à chaud.

Nous avons, jusqu'à présent, caractérisé les modifications de la structure du matériau sans les relier aux différents modèles proposés pour expliquer l'origine de la photosensibilité. Une forme différentielle de la relation de Lorenz-Lorentz (relation 1.2)

montre que la variation d'indice dans le matériau qui caractérise cette photosensibilité peut être créée par une variation de sa polarisabilité ou de sa densité. Il est également admis qu'aucun des modèles ne permet de rendre compte totalement de la variation d'indice observée. Le mécanisme que nous avons utilisé est cependant cohérent avec les deux principaux modèles.

- Le modèle des centres colorés relie la photosensibilité à la création de défauts qui provoquent une modification du coefficient d'absorption du matériau. Le mécanisme que nous avons utilisé implique la création de défauts de type Ge(II) sous l'effet de l'irradiation. On peut également formuler une hypothèse permettant d'expliquer l'augmentation de la photosensibilité par traitement sous hydrogène. En effet, si la formation des défauts de type Ge(II) contribue à la photosensibilité, on pourrait penser qu'en absence d'hydrogène, on assiste à une compétition entre la formation de ces défauts et le processus inverse c'est à dire la reformation de liaisons T-O-T. Au contraire, en présence d'hydrogène, il y a formation de groupements T-OH. Les défauts Ge(II) ne peuvent plus se recombinaer et leur concentration est alors plus importante.
- Considérons à présent le modèle de densification. Les spectres Raman des zones irradiées ont mis en évidence une diminution de l'angle $\theta(\text{T-O-T})$ dans le réseau. Liu et al [57] ont présenté, très récemment, une étude par spectroscopie Raman de l'effet de l'irradiation UV sur des préformes germanosilicates. Il s'agissait de deux préformes obtenues par PECVD contenant 5 et 13 % molaire d'oxyde de germanium irradiées par un laser à impulsions. Ces auteurs à leur tour observé un déplacement de la bande $\nu(\text{T-O-T})$ vers les hautes fréquences sous l'effet de l'irradiation. Ils l'ont interprété comme une condensation de cycles de tétraèdres TO_4 en d'autres cycles plus petits. C'est également l'hypothèse qui a été proposée par Fiori et Devine pour expliquer le fait que la variation d'indice obtenue varie quasi-linéairement avec la densité du matériau.

Nous parlerons plus généralement d'une rupture des grands cycles en structures plus petites (ne reformant pas obligatoirement des cycles). Cette diminution de la taille des structures est en accord avec l'hypothèse de densification du matériau.

Afin d'étendre l'étude des modifications structurales accompagnant l'hydrogénation et l'irradiation UV et de vérifier les hypothèses formulées, nous avons utilisé les propriétés spectroscopiques de l'ion europium trivalent.

1.2.3.b Spectroscopie de luminescence

La Figure 1.5 présente les spectres de luminescence de l'ion Eu^{3+} pour la zone non irradiée et pour les zones IR50 et IR100 après excitation à 457.9 nm. La transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ située vers 17000 cm^{-1} étant très peu sensible à l'environnement des ions de terres rares, elle a été utilisée comme référence et les spectres ont été normalisés au maximum de son intensité.

Ces spectres sont tous caractéristiques de l'ion europium trivalent inséré dans une matrice vitreuse (cf. Chapitre II-2) et les bandes sont toutes attribuées à des transitions ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J=1-4$) représentées sur la Figure 1.5.

Les spectres de la zone non-irradiée et de la zone IR50 ne présentent pas de différences significatives. Une étude détaillée de certaines transitions nous montrera cependant que des modifications s'effectuent également dans ce cas. Pour le guide fortement irradié, les différences entre les spectres sont beaucoup plus importantes.

- i) Le profil de la bande correspondant à la transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ change. Ce niveau, qui est triplement dégénéré en l'absence de champ cristallin, se sépare en sous-niveaux Stark lorsque l'ion Eu^{3+} est introduit dans une matrice et une basse symétrie conduit à une plus grande séparation en énergie des composantes correspondant à ces sous-niveaux. Dans le spectre de la zone non irradiée, les trois sous-niveaux Stark sont assez bien séparés. Une augmentation de la dose d'irradiation conduit à une diminution de l'intensité de la composante à basse énergie et, dans le cas du guide IR100, à un profil de bande dans lequel les deux composantes à haute énergie ne sont plus dissociables. Cette observation suggère une évolution vers un environnement local autour des ions Eu^{3+} plus symétrique.

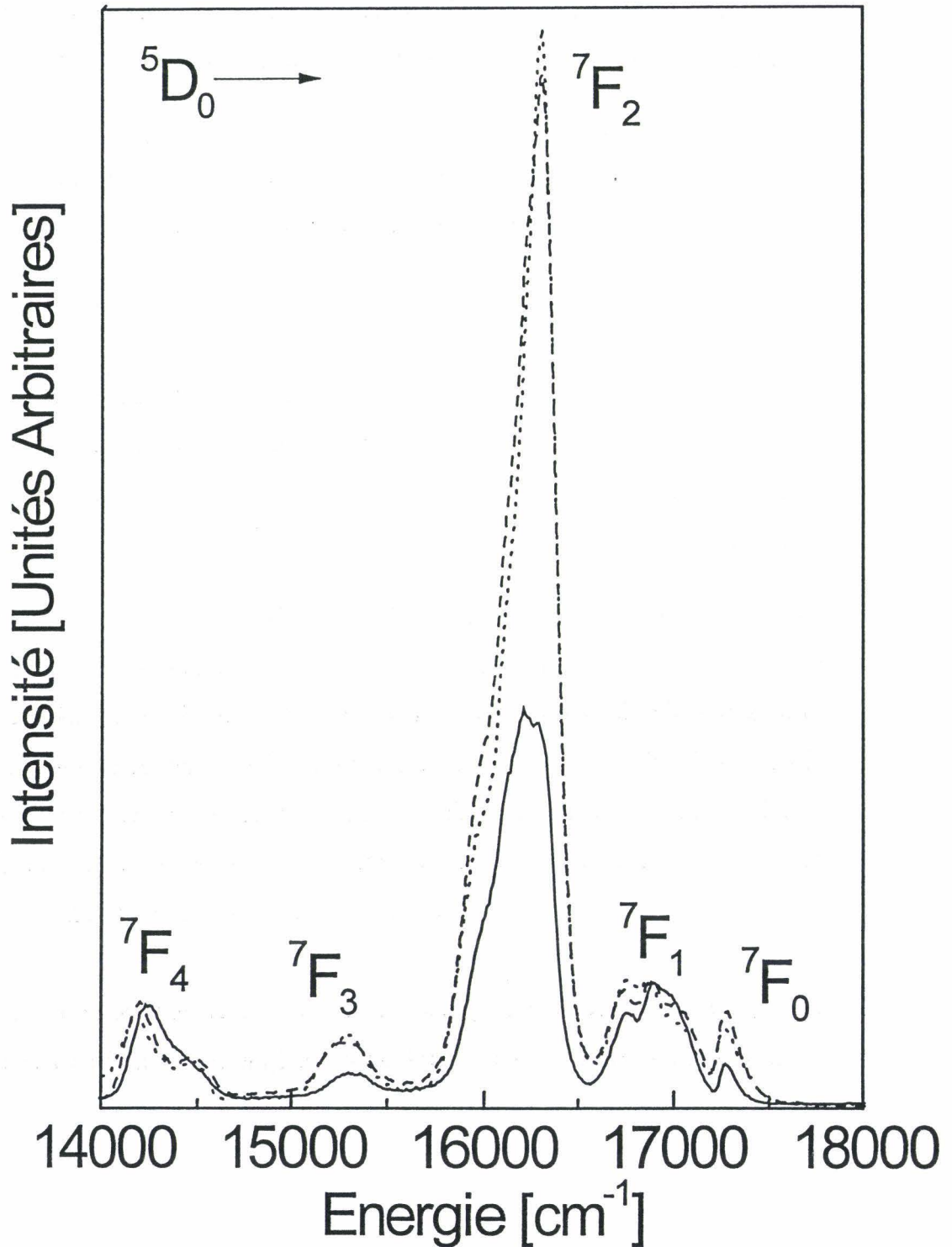


Figure 1.5 : Spectres de luminescence d'un guide d'onde 1% molaire Eu/(Si+Ge) pour : (----) la zone non-irradiée, (····) la zone IR50 et (—) la zone IR100 (Excitation à 457.9 nm) Les spectres ont été normalisés à la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ pour faciliter la comparaison

- ii) La bande correspondant à la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ qui apparaissait clairement structurée en deux composantes Stark dans le spectre de la zone non-irradiée et dans celui de la zone IR50 l'est beaucoup moins dans le spectre de la zone IR100.
- iii) Il apparaît clairement que le rapport d'intensité des transitions ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ et ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ diminue fortement (d'un facteur deux) entre la zone non irradiée et la zone IR100. La transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ suit également cette évolution.

Comme nous l'avons vu aux Chapitre I-3 et Chapitre II-2 de ce manuscrit, la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ est très sensible à l'environnement de l'ion Eu^{3+} . Son intensité diminue en particulier lorsque la force de covalence des liaisons Eu-O diminue et quand l'environnement local autour des ion Eu^{3+} devient moins distordu. Ainsi, la diminution de ce rapport sous l'effet de l'irradiation des guides correspond à une diminution de la distorsion locale autour des ions Eu^{3+} .

- iv) Comme nous l'avons présenté au Chapitre II-2, la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ est particulièrement intéressante pour apporter des informations sur l'environnement local autour des ions Eu^{3+} . En effet, le rapport d'intensité entre les transitions dipolaires électriques forcées et la transition dipolaire magnétique ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, qui est permise, donne une mesure de la distorsion de la symétrie d'inversion dans les sites occupés par l'ion Eu^{3+} . D'autre part, la largeur inhomogène de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ informe sur la distribution des sites occupés par les ions de terres rares.

La Figure 1.6 présente un agrandissement de la région correspondant aux transitions ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ et ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ pour la zone non irradiée et pour les zones IR50 et IR100.

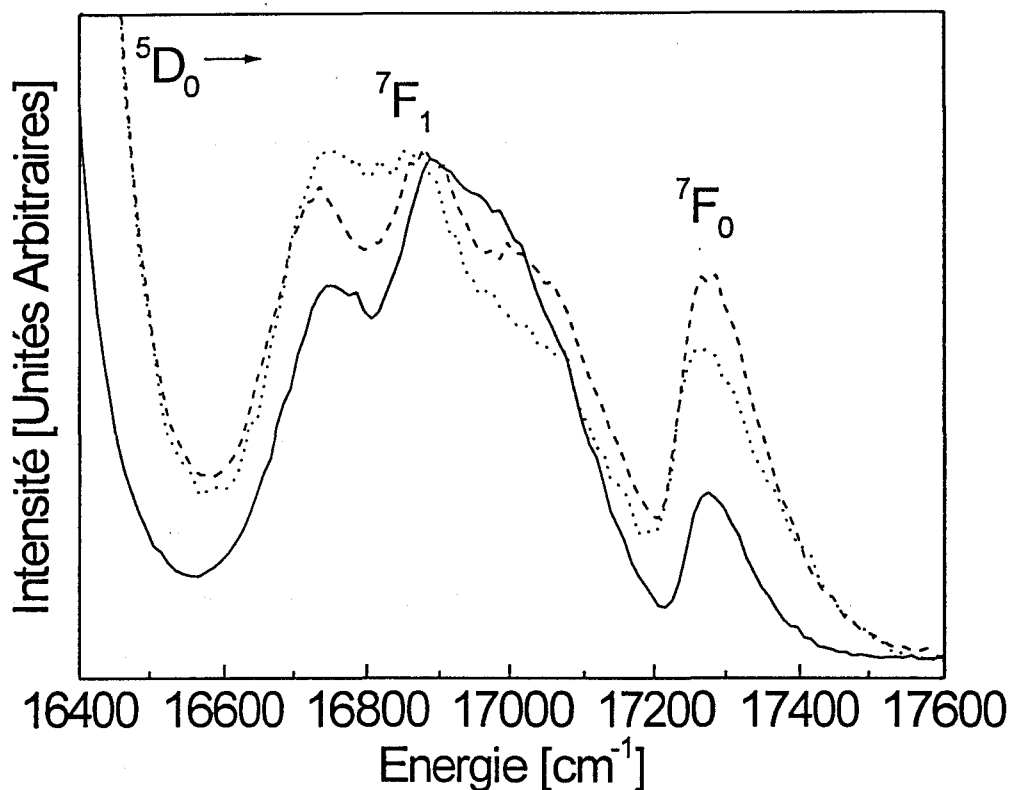


Figure 1.6 : Région spectrale 16400-17600 cm^{-1} de la Figure 1.5. (----) pour la zone non-irradiée et les zones (.....) IR50 et (—) IR100

Cette figure fait clairement apparaître une diminution progressive de l'intensité de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ lorsque la puissance de l'irradiation augmente. Cette observation, en accord avec la diminution de l'intensité de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, indique une diminution de la distorsion locale autour des ions de terres rares.

Une estimation de la largeur inhomogène de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ conduit à des valeurs de 100 cm^{-1} pour la zone non-irradiée, 120 cm^{-1} pour la zone IR50 et 85 cm^{-1} pour la zone IR100.

Ces valeurs correspondent à une augmentation du nombre de sites lorsque l'échantillon est soumis à une irradiation de 50 W/cm^2 qui diminue ensuite pour une irradiation plus forte. Bouajaj et al ont observé une évolution similaire dans des xérogels de silice dopés par les ions Eu^{3+} en fonction de la température de traitement thermique des échantillons [58]. La largeur inhomogène de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ augmente en effet du gel humide jusqu'à une température de traitement de 800°C puis diminue entre 800°C

et 1050°C. Cette évolution a été interprétée dans une première gamme de température par l'évacuation du solvant présent dans le réseau et la polycondensation des chaînes Si-O puis, de 800°C à 1050°C, à un réarrangement du réseau de silice accompagnant la densification du gel. Dans notre cas, l'effet observé n'est pas lié à l'évacuation des solvants puisqu'à 700°C, les guides sont déjà densifiés. On peut cependant l'analyser de la façon suivante :

Dans la zone irradiée, l'ion europium occupe un certain nombre de sites différents caractérisés par une largeur de bande de 100 cm⁻¹. Les spectres Raman ont montré que l'irradiation conduit à la formation de groupements hydroxyles. Pour une dose d'irradiation de 50 W/cm², cet effet est encore faible. C'est d'ailleurs la raison pour laquelle les modifications ne sont pas observables en Raman. A l'échelle atomique, certains sites occupés par l'ion europium sont cependant déjà entourés de groupements hydroxyles. Ceci explique l'augmentation du nombre de sites différents et donc l'augmentation de la largeur inhomogène de la transition ⁵D₀→⁷F₀. Certains sites sont en effet proches des groupements hydroxyles alors que d'autres en sont encore éloignés.

Pour une irradiance supérieure, les modifications structurales sont beaucoup plus importantes et la majorité des ions europium sont entourés de groupements hydroxyles. La largeur de la bande reflète alors principalement la distribution de ces sites proches des groupements OH et la largeur diminue.

1.2.4.c Déclins de fluorescence

La Figure 1.7 présente les courbes de déclins de fluorescence du niveau ⁵D₀ de l'ion Eu³⁺ pour les trois zones : non irradiée, IR50 et IR100 après excitation à 21550 cm⁻¹ (464.4 nm) et détection à 16270 cm⁻¹, sur le maximum de la transition ⁵D₀→⁷F₂.

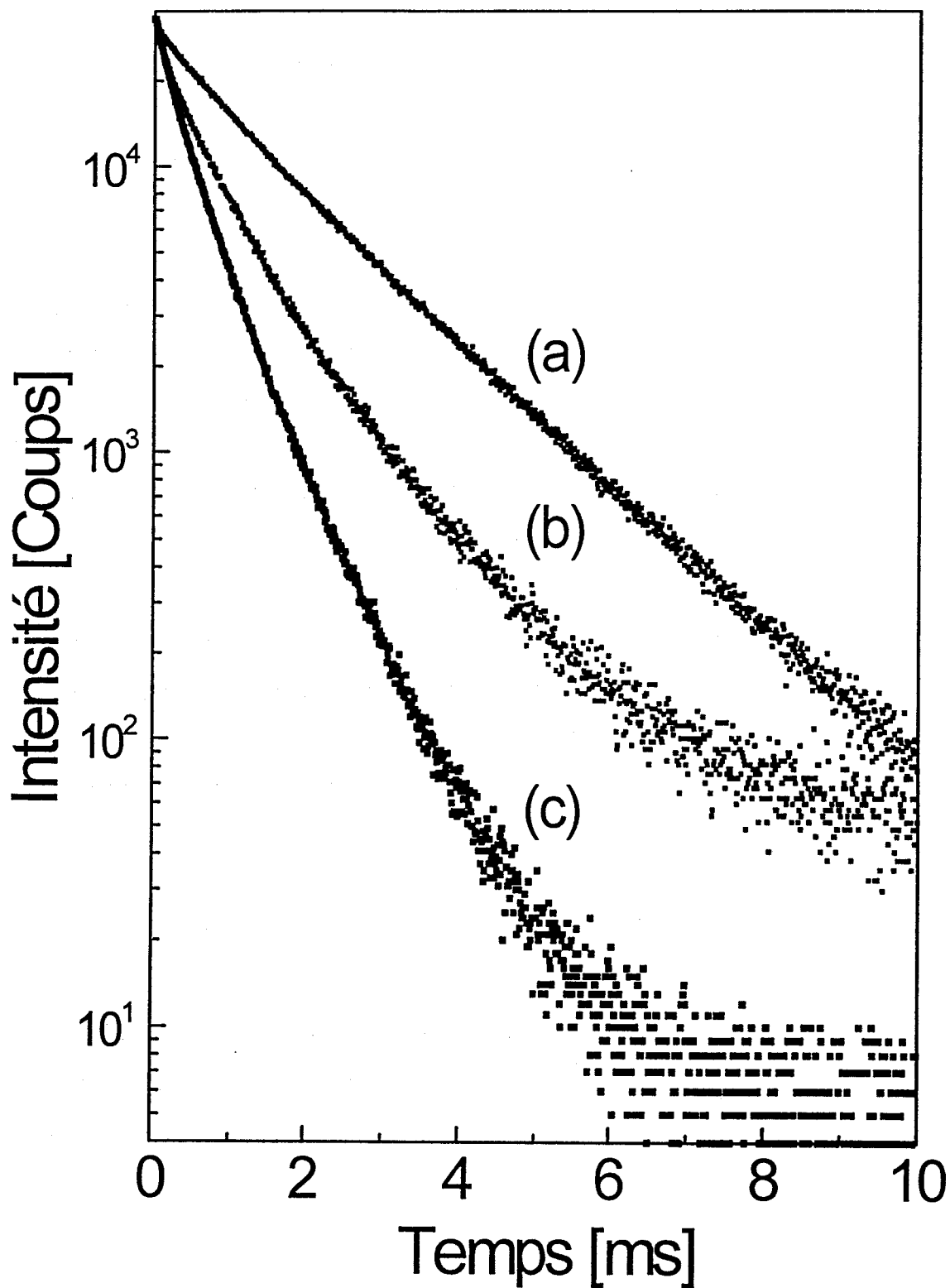


Figure 1.7 : Courbes de déclin de fluorescence du niveau 5D_0 de l'ion Eu^{3+} en fonction de l'irradiation (a) zone non irradiée, (b) IR50 et (c) IR100. Excitation à 21550 cm^{-1} et détection à 16270 cm^{-1}

La courbe de déclin de la zone non irradiée présente un profil d'exponentielle simple avec une durée de vie de 1.2 ms. Les courbes correspondant aux zones IR50 et IR100 présentent quant à elles des profils non exponentiels, cet effet étant moins prononcé pour le guide IR100.

Les durées de vie obtenues pour ces deux dernières zones en ajustant les courbes par une fonction exponentielle simple conduisent à des valeurs respectivement de 0.9 et 0.6 ms.

La durée de vie de l'état 5D_0 de l'ion Eu^{3+} est très sensible à la présence de groupements hydroxyles. En effet, l'énergie de vibration de ces groupements est d'environ 3500 cm^{-1} et en se reportant au schéma des niveaux d'énergie de l'ion Eu^{3+} (Chapitre II-2, Figure 2.1) on constate que trois quanta vibrationnel O-H suffisent à couvrir le gap entre le niveau 5D_0 et le niveau inférieur le plus proche 7F_6 ($\approx 11500\text{ cm}^{-1}$). Ainsi, plus le matériau contient de groupements -OH, plus la probabilité de relaxation non-radiative à partir du niveau 5D_0 augmente et plus la durée de vie diminue.

Cette diminution de la durée de vie de 1.2 ms pour la zone non irradiée à 0.6 ms pour la zone fortement irradiée provient ainsi de relaxations non-radiatives résultant d'un couplage avec des sites d'extinction de la luminescence.

Cette observation est en accord avec l'interprétation des spectres Raman qui mettent en évidence la création de liaisons Ge-OH après irradiation. Il faut cependant remarquer que la présence de ces groupements pour la zone IR50 n'a pas été détectée par cette technique. La spectroscopie de luminescence apparaît donc plus sensible aux modifications de la structure.

Les profils des déclins sont également en accord avec les résultats précédemment exposés. En effet, pour une irradiance faible, la formation de groupements hydroxyles dans le réseau conduit à une augmentation de la distribution des sites. Certains ions europium se trouvent à proximité de ces groupements et émettent avec une durée de vie courte et d'autres sont plus éloignés et émettent avec une durée de vie plus longue, proche de celle obtenue pour la zone non irradiée.

L'intensité de la luminescence en fonction du temps suit une loi telle que :

$$I = I_0 \exp(-t/\tau)$$

τ étant la durée de vie

Une courbe de déclin représente l'émission de tous les ions, ce qui explique que la large distribution des durées de vie en fonction des différents sites occupés par l'ion Eu^{3+} conduise à un profil global non exponentiel.

Dans le cas de la zone IR100, le nombre de groupements hydroxyles augmente considérablement et la majorité des ions Eu^{3+} est entourée de groupements -OH. Comparativement au cas du guide IR50, le nombre de sites différents diminue car la plupart des ions Eu^{3+} sont proches des groupements -OH et une partie beaucoup plus faible en est assez éloignée.

1.2.4.d Conclusion

Les spectres de luminescence et les mesures de déclin de fluorescence nous ont permis de confirmer le réarrangement structural du réseau germanosilicate sous l'effet de l'irradiation. L'augmentation de la quantité de groupements hydroxyles avec l'irradiance a également été mise en évidence. La présence de ces groupements a de plus conduit à une augmentation de la symétrie et à une diminution de la distorsion de l'environnement local autour des ions europium. Enfin, l'évolution de la largeur inhomogène de la transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ a mis en évidence une diminution du nombre de sites différents occupés par les ions europium pour la zone fortement irradiée.

1.3 Conclusion

Ces études ont mis en évidence une modification de la structure sous l'effet de l'irradiation par un rayonnement UV. Après irradiation, une faible dégradation apparente de la couche a été observée mais la qualité des propriétés de guidage a été maintenue. L'épaisseur extrêmement faible de nos films, de l'ordre de $0.4 \mu\text{m}$, ne nous a pas permis d'observer une éventuelle coloration du matériau comme l'ont fait Liu et al dans des préformes germanosilicates à la suite de la formation de centres colorés [57].

L'étude par spectroscopie Raman n'a pas mis en évidence de modifications significatives de la structure pour la zone faiblement irradiée. Cependant, pour la zone fortement irradiée, plusieurs différences ont été observées. En particulier, une nouvelle

bande liée à la formation de groupements Ge-OH dans le réseau germanosilicate est apparue dans le spectre correspondant à cette zone. Ces mesures ont également mis en évidence une destruction des grands cycles de tétraèdres TO_4 en d'autres structures de taille inférieure qui a été associée à une densification du matériau. Enfin, le déplacement vers les basses fréquences du maximum du pic de boson a été relié à la présence des groupements hydroxyles qui rendent la structure moins rigide et dans laquelle les domaines, caractérisés par leur taille moyenne, sont plus étendus.

Pour expliquer ces observations, nous avons utilisé le mécanisme proposé par Awazu et al relatif à un traitement sous hydrogène auquel nous avons ajouté la condition supplémentaire d'une irradiation UV sans laquelle le mécanisme ne peut se produire.

Pour vérifier la durabilité dans le temps de ces modifications structurales, nous avons enregistré un spectre de la zone IR100 trois mois après son irradiation, c'est à dire trois mois après la mesure présentée sur la Figure 1.2. Les positions du pic de boson et de la bande $\nu(T-O-T)$ ont été conservées. De plus, la bande associée aux vibrations des groupements Ge-OH a de nouveau été observée sans aucune variation de son intensité. Il nous est donc possible de conclure que, dans la gamme de temps considérée, l'effet induit par le traitement sous hydrogène et l'irradiation est permanent.

Les techniques de spectroscopie de luminescence et les mesures de déclins se sont révélées plus sensibles car elles ont permis de mettre en évidence des différences entre la zone non irradiée et la zone faiblement irradiée qui n'avaient pas été détectées par la diffusion Raman. Nous avons en particulier pu mettre en évidence la présence de groupements hydroxyles et la réorganisation du réseau germanosilicate également dans le guide faiblement irradié.

Partie III : Références

- [1] K.O. HILL, Y FUJII, D.C. JOHNSON and B.S. KAWASAKI,
"Photosensitivity in optical waveguides: application to reflection filter fabrication",
Appl. Phys. Lett., 32 (1978) 647
- [2] D. BARBIER, M. GREEN and S.J. MADDEN,
"Waveguide fabrication for integrated optics by electron beam irradiation of silica",
J. of Ligh. Tech., 9 (1991) 715
- [3] 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
- [4] 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
- [5] 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
- [6] 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
- [7] 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
- [8] 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
- [9] 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
- [10] Y. HIBINO, M. ABE, T. KOMINATO and Y. OHMORI,
"Photoinduced refractive-index changes in TiO_2 -doped silica optical waveguides on silicon substrate",
Electron. Lett., 27 (1991) 2294

- [11] J.E. ROMAN and K.A. WINICK,
"Photowritten gratings in ion-exchanged glass waveguides",
Opt. Lett., 18 (1993) 808
- [12] 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",
Electron. Lett., 30 (1994) 1339
- [13] 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
- [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.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",
Electron. Lett., 29 (1993) 1191
- [16] A.D. RAZAFIMAHATRATRA, M. BENATSOU, M. BOUZAOU, W.X. XIE, C. MATHIEU, A. DACOSTA and M. DOUAY,
"UV induced permanent gratings in sol-gel germanosilicate planar waveguides",
En préparation
- [17] V.B. NEUSTRUEV,
"Colour centers in germanosilicate glass and optical fibres",
J. Phys. Cond. Matter. 6 (1994) 6901
- [18] T.E. TSAI, E.J. FRIEBELE and D. L. GRISCOM,
"Thermal stability of photoinduced gratings and paramagnetic centers in Ge and Ge/P doped silica optical fibers",
Opt. Lett. 18 (1993) 935
- [19] P. CORDIER, J.C. DOUKHAN, E. FERTEIN, P. BERNAGE, P. NIAY, J.F. BAYON and T. GEORGES,
"T.E.M. characterisation of densification associated to Bragg grating inscription in germanosilicate optical fibre preform",
Opt. Comm., 111 (1994) 269
- [20] B. POUHELLEC, P. GUENOT, P. SANSONETTI, I. RIANT, P. NIAY and P. BERNAGE,
"U.V. induced densification during Bragg grating inscription in Ge :Si preforms",
Opt. Mat., 4 (1995) 441

- [21] T. TAUNAY,
"Contribution à l'étude des mécanismes de la photosensibilité de verres et de fibres dopés par des ions de terre rare ou par l'oxyde de germanium",
Thèse de Doctorat, Université de Lille I, Lille (1997)
- [22] P. CORDIER, C. DALLE, C. DEPECKER, P. BERNAGE, M. DOUAY, P. NIAY, J.P. BAYON and L. DONG,
"UV-induced reaction of H_2 with germanosilicate and aluminosilicate glasses",
J. Non-Cryst. Solids, 224 (1998) 277
- [23] H. HOSONO, Y. ABE, D.L. KINSER, R.A. WEEKS, K. MUTA and H. KAWAZOE,
"Nature and origin of the 5eV band in SiO_2 - GeO_2 glasses",
Phys. Rev. B, 46 (1992) 11445
- [24] M. KOHKETSU, K. AWAZU, H. KAWAZOE and M. YAMANE,
"Photoluminescence in VAD SiO_2 - GeO_2 glasses sintered under reducing or oxidizing conditions",
Jpn. J. of Appl. Phys., 28 (1989) 622
- [25] T.E. TSAI, E.J. FRIEBELE, M. RAJARAM and S. MULKHAPADHYAY,
"Structural origin of the 5,16 eV optical absorption band in silica and Ge doped silica",
Appl. Phys. Lett., 64 (1994) 1481
- [26] S.R. ELLIOT,
"Physics of amorphous materials",
Longman Scientific and Technical, (1990)
- [27] V. GARINO CANINA,
"Oxyde de germanium vitreux, silice vitreuse",
Verres réfractaires, Vol6, (1958) 313
- [28] R. TOHMON, Y. YAMASAKA, K. NAGASAWA, Y. OHKI and Y. HAMA,
"Cause of the 5.0 eV absorption band in pure silica glass",
J. Non-Cryst. Solids, 149 (1992) 96
- [29] L.J. POYNTZ-WRIGHT, M.E. FERMAN, P. ST. J. RUSSELL,
"Non linear transmission and color center dynamics in germanosilicate fibers at 420-540 nm",
Opt. Lett., 13 (1988) 1023
- [30] E.J. FRIEBELE and D.L. GRISCOM,
"Color centers in glass optical fiber waveguides",
Mat. Res. Symp. Proc., 61 (1986) 319
- [31] V.B. NEUSTRUEV, E.M. DIANOV, V.M. KIM, V.M. MASKINSKY, M.V. ROMANOV, A.N. GURYANOV, V.F. KHOPIN and V.A. TIKHOMIROV,
"Ultraviolet radiation and γ radiation induced color centers in germanium doped silica glass and fibers",
Fiber and integrated optics, 8 (1989) 143

- [32] D.L. GRISCOM,
"Point defects in amorphous SiO₂: what we learned from 30 years of experimentation",
Mat. Res. Symp. Proc., 61 (1986) 213
- [33] M. STAPELBROECK, D.L. GRISCOM, E.J. FRIEBELE and G.H. SIGEL Jr,
"Oxygen associated trapped hole centers in high purity fused silica",
J. Non-Cryst. Solids, 32 (1979) 313
- [34] D.L. GRISCOM and E.J. FRIEBELE,
"Fundamental defect centers in glass : ²⁹Si hyperfine structure of the non bridging oxygen hole center and the peroxy radical in α -SiO₂",
Phys. Rev. B, 24 (1979) 1346
- [35] A.H. EDWARDS and W. B. FOWER,
"Theory of the peroxy radical defect in α -SiO₂",
Phys. Rev. B, 26 (1982) 6649
- [36] T.E. TSAI, D. L. GRISCOM and E.J. FRIEBELE,
"On the structure of Ge-associated defect centers in irradiated high purity GeO₂ and Ge-doped SiO₂ glasses",
Diffusion and Defect data, 53 (1987) 469
- [37] K. NAGASAWA, T. FUJII, Y. OHKI and Y. HAMA,
"Relation between Ge(2) center and 11.9 mT hyperfine structure of ESR spectra in Ge-doped silica fibers",
Jpn. J. of Appl. Phys., 27 (1988) L240
- [38] P. St. J. RUSSELL, D.P. HAND, Y.T. CHOW and L.J. POYNTZ-WRIGHT,
"Optically-induced creation, transformation and organization of defects in colour-centers in optical fibers",
Proc. of Int. Works in Photo. Self-orga. in Opt. Fib., S.P.I.E, (1991) 1516
- [39] D.P. HAND and P. St. J. RUSSELL,
"Photo-induced refractive index changes in germanosilicate fibers",
Opt. Lett., 15 (1990) 102
- [40] T.E. TSAI, E.J. FRIEBELE, M. RAJARAM and S. MUKHAPADHYAY,
"Structural origin of the 5.16 eV optical absorption band in silica and Ge-doped silica",
Appl. Phys. Lett., 64 (1994) 1481
- [41] R.M. ATKINS, V. MIZRAHI and T. ERDOGAN,
"248 nm induced vacuum U.V. spectral changes in optical fibre preform cores: support for a colour center model of photosensitivity",
Electron. Lett., 29 (1993) 385
- [42] R.M. ATKINS and V. MIZRAHI,
"Observation of changes in UV absorption bands of single mode germanosilicate core optical fibres on writing and thermally erasing refractive index gratings",
Electron. Lett., 28 (1992) 1743

- [43] E. FERTEIN,
"Contribution à l'étude des mécanismes de la photoréfraction dans des fibres optiques dopées à l'oxyde de germanium",
Thèse de Doctorat, Université de Lille1, (1995)
- [44] J.P. BERNARDIN and N.M. LAWANDY,
"Dynamics of the formation of Bragg gratings in germanosilicate optical fibers",
Opt. Comm., 79 (1990) 194
- [45] C. FIORI and R.A.B. DEVINE,
"Ultraviolet irradiation induced compactation and photo-etching in amorphous thermal SiO₂",
Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 61 (1986) 187
- [46] M.G. SCEATS, G.R. ATKINS and S.B. POOLE,
"Photolytic index changes in optical fibers",
Ann. Rev. Mater. Sci., 23 (1993) 381
- [47] M. DOUAY, W.X. XIE, B. LECONTE, T. TAUNAY, P. BERNAGE, P. NIAY, P. CORDIER, J.F. BAYON, H. POIGNANT and E. DELEVAQUE,
"Progress in silica optical fibre photosensitivity",
Annales Télécommunications, (1997)
- [48] B. POUHELLEC and F. KHERBOUCHE,
"The photorefractive Bragg gratings in the fibers for telecommunications",
J. Phys. III, 6 (1996) 1595
- [49] B. POUHELLEC, P. NIAY, M. DOUAY, J. F. BAYON,
"The UV induced refractive index grating in Ge :SiO₂ preforms : additional cw experiments and the macroscopic origin of the change in index",
J. Phys. D : Appl. Phys., 29 (1996) 1842
- [50] B. POUHELLEC, I. RIAN, P. NIAY, P. BERNAGE, and J. F. BAYON,
"UV induced densification during Bragg grating inscription in Ge :SiO₂ preforms : interferometric microscopy investigations",
Opt. Mat., 4 (1995) 404
- [51] P.N. SEN and M.F. THORPE,
"Phonons in AX₂ glasses : from molecular to band-like modes",
Phys. Rev. B, 15 (1977) 4030
- [52] K. AWAZU, H. KAWAZOE and M. YAMANE,
"Simultaneous generation of optical absorption bands at 5.14 and 0.452 eV in 9 SiO₂:GeO₂ glasses heated under an H₂ atmosphere",
J. Appl. Phys., 68 (1990) 2713
- [53] B. ZHANG and K. RAGHAVACHARI,
"Reactions of divalent Ge in hydrogen loaded germanosilicate optical fibers: identification of a new monohydride defect",
Appl. Phys. Lett., 66 (1995) 2658

- [54] B.I. GREENE, D.M. KROL, S.G. KOSINSKI, J.P. LEMAIRE and P.S. SAETA,
"Thermal and photo-initiated reactions of H₂ with germanosilicate optical fibers",
J. Non Cryst. Solids, 168 (1994) 195
- [55] K. AWAZU,
"Comments on thermal and photo-initiated reactions of H₂ with germanosilicate optical fibers ",
J. of Non Cryst. Solids, 201 (1996) 267
- [56] M. DOUAY,
Communication privée
- [57] F.X. LIU, X. QIAN, I. LIU and H. MING,
"UV irradiation-induced defect study of GeO₂-SiO₂ glasses by Raman spectroscopy",
Phys. Rev. B, 56 (1997) 3066
- [58] A. BOUAJAJ, A. MONTEIL, C. BOVIER, M. FERRARI and A. PIAZZA,
"Site distribution and thermalization effects in europium-doped silica glasses",
J. Phys. IV, 4 (1994) 579

-Quatrième partie-

ACTIVATION DES GUIDES D'ONDE
GERMANOSILICATES PAR L'ION
PRASÉODYME TRIVALENT

La compréhension des propriétés spectroscopiques de l'ion praséodyme dans les systèmes vitreux est particulièrement importante à cause des nombreuses potentialités d'applications technologiques qu'offre cet ion:

- L'action laser de l'ion praséodyme a été reportée par de nombreux auteurs pour diverses longueurs d'onde. Le spectre de cet ion contient en effet un nombre important de multiplets 1G_4 , 1D_2 , $^3P_{0,1,2}$ qui offrent la possibilité d'émission dans le bleu, le rouge, le vert et l'infrarouge. Cette caractéristique a conduit à la fabrication de lasers pulsés [1] et continus dans des cristaux [2] et des fibres [3].

- Il est de plus optiquement actif à 1.3 μm (par la transition $^1G_4 \rightarrow ^3H_5$), longueur d'onde correspondant à l'une des fenêtres optiques des télécommunications. De nombreuses recherches ont ainsi été consacrées à l'étude de matrices dopées par cet ion dans le but de développer un matériau présentant une efficacité maximale d'amplification [5].

- L'émission d'up-conversion a également été utilisée dans l'étude de niveaux à haute énergie de l'ion praséodyme dans des verres [6] et des cristaux [7].

- Enfin, l'ion praséodyme, de part la richesse de son spectre d'émission, est un excellent candidat pour l'étude de la dynamique des processus de relaxation radiatifs et non-radiatifs dans les systèmes sol-gel. Il permet de comparer les contributions de processus tels que la relaxation croisée ou la relaxation multiphononique, qui affectent fortement l'efficacité quantique de la fluorescence et par conséquent les applications technologiques.

Bien que le procédé sol-gel se soit montré efficace pour la préparation de matériaux activés par les ions de terres rares [8-11], peu d'études des propriétés de l'ion praséodyme dans de tels systèmes ont été réalisées.

Ce chapitre présente une caractérisation par spectroscopie Raman et de luminescence de guides d'onde germanosilicates activés par l'ion praséodyme. Nous étudierons en particulier l'effet du traitement thermique et de la concentration en ions dopants sur les propriétés spectroscopiques de cet ion.

1.1 Elaboration et évaluation des guides

Les échantillons considérés dans ce chapitre sont de composition $50SiO_2-50GeO_2$. Les ions praséodyme ont été introduits sous forme de sel de nitrate multihydraté $Pr(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$ selon les rapports molaires 0.2 et 1% $Pr/(Si+Ge)$. Les guides ont tous été déposés sur des substrats de SiO_2/Si et séchés à $700^\circ C$. En ce qui concerne les traitements thermiques à plus haute température (800 et $900^\circ C$), les échantillons ont été coupés en plusieurs morceaux puis retraités à la température désirée, évitant ainsi tout problème de reproductibilité.

Les paramètres optiques obtenus par la technique m-line sont présentés dans le Tableau 1.1. L'indice de réfraction du substrat est $n_s = 1.465 \pm 0.001$ à 632.8 nm. Les indices effectifs obtenus pour les modes TE_0 et TM_0 sont, pour l'ensemble des échantillons, extrêmement proches les uns des autres et leur différence est inférieure à la limite de 0.005 . L'erreur sur la détermination de l'indice de réfraction et de l'épaisseur est donc importante (cf. Chapitre I-4). En effet, comme il a déjà été mentionné précédemment, ces paramètres, dans le cas de guides monomodes, sont obtenus par résolution de l'équation modale simultanément pour le mode TE et TM dans l'hypothèse de films non-biréfringents (cf. Chapitre I-1).

Pr/(Si+Ge) [% molaire]	Traitemen t [°C]	Epaisseur [μm] ± 0.1	$\lambda=632.8nm$			$\lambda=543.5nm$		
			n_r ± 0.01	TE_0 ± 0.0005	TM_0 ± 0.0005	n_r ± 0.01	TE_0 ± 0.0005	TM_0 ± 0.0005
0.2	700	0.6	1.51	1.4698	1.4676	1.51	1.4778	1.4752
0.2	800	0.6	1.51	1.4773	1.4736	1.51	1.4884	1.4857
1	800	0.6	1.51	1.4816	1.4781	1.51	1.4928	1.4899
1	900	0.6	1.51	1.4797	1.4761	1.51	1.4908	1.4878

Tableau 1.1 : Epaisseur, indices effectifs et indices de réfraction pour les différents guides d'onde considérés à $\lambda=632.8nm$ et $\lambda=543.5nm$

Les échantillons ayant été coupés en plusieurs morceaux, ils sont de dimensions relativement faibles (environ 2 cm de longueur). Les mesures de pertes à 632.8 nm conduisent à une valeur du coefficient d'atténuation de l'ordre de 1.5 dB/cm.

1.2 Caractérisation structurale

Dans le cadre de cette étude des guides d'onde SiO_2 - GeO_2 activés par l'ion praséodyme, la spectroscopie de diffusion Raman a été utilisée suivant plusieurs objectifs:

- Tout d'abord vérifier la structure de la matrice c'est à dire s'assurer qu'il n'y ait pas de séparation de phase, de cristallisation et que le système soit homogène,
- Recueillir des informations sur le degré d'avancement de la densification de la matrice et sur la quantité de groupements hydroxyles résiduels présents. Nous verrons en effet que la présence de ces groupements influence fortement l'émission de l'ion de terres rares.

Les spectres Raman, obtenus après excitation à $\lambda = 514.5$ nm, sont caractéristiques du système vitreux $50SiO_2$ - $50GeO_2$ (cf. Chapitre II-1) et aucune bande attribuable à une cristallisation n'est observée. Trois des échantillons considérés présentent des spectres extrêmement similaires, celui du quatrième (échantillon 0.2% molaire $Pr/(Si+Ge)$ traité à $700^\circ C$) est différent en ce qui concerne le nombre de bandes observées et leurs positions (cf. Figure 1.1). Le Tableau 1.2 présente les fréquences de ces bandes dans chacun des échantillons ainsi que leurs attributions.

En se reportant à l'étude de l'évolution structurale de la matrice vitreuse $50SiO_2$ - $50GeO_2$ en fonction de la température de traitement thermique (cf. Chapitre II-1), les mesures de diffusion Raman conduisent aux observations suivantes:

- Pour les trois guides, 1% molaire $Pr/(Si+Ge)$ traités à $800^\circ C$ et $900^\circ C$ et 0.2% molaire $Pr/(Si+Ge)$ traité à $800^\circ C$, la position du pic de boson (environ 53 cm^{-1}) et celle de la bande $\nu(T-O-T)$ ($T = Si$ ou Ge) centrée vers 425 cm^{-1} sont caractéristiques de systèmes densifiés.
- Par contre, dans le cas du guide 0.2% molaire $Pr/(Si+Ge)$ traité à $700^\circ C$, le pic de boson est centré à 45 cm^{-1} et la bande $\nu(T-O-T)$ à 432 cm^{-1} . Ces fréquences sont caractéristiques d'un guide partiellement densifié (cf Chapitre II-1, spectre Raman

d'un guide non dopé traité à 500°C). De plus, comme on peut l'observer sur la Figure 1.1, deux bandes supplémentaires associées à la présence des groupements hydroxyles dans la matrice, apparaissent sur le spectre Raman de cet échantillon. La première, centrée à 765 cm^{-1} , est attribuée aux vibrations d'élongation de groupements Ge-OH et la seconde, bande large centrée vers 3400 cm^{-1} , aux modes de vibration O-H. Nous verrons par la suite dans quelle mesure la présence de ces groupements hydroxyles affecte les propriétés spectroscopiques de l'ion praséodyme.

0.2 % molaire T=700°C	0.2 % molaire T=800°C	1 % molaire T=800°C	1 % molaire T=900°C	Attribution
45	54	52	53	Pic de boson
432	428	425	422	$\nu(T-O-T)$ T=Ge ou Si
570	570	570	570	$\nu(Ge-O-Ge)$
675	680	680	680	$\nu(Si-O-Ge)$
765	-	-	-	$\nu(Ge-OH)$
-	800	800	800	$\nu(Si-O-Si)$
880	-	-	-	$\nu_{as}(Ge-O-Ge)$
-	990	990	995	$\nu_{as}(Si-O-Ge)$
1100	1100	1100	1090	$\nu_{as}(Si-O-Si)$
3400	-	-	-	$\nu(SiO-H)$

Tableau 1.2 : Déplacements Raman (en cm^{-1}) et attributions des bandes observées pour les différents guides d'onde dopés par l'ion Pr^{3+}

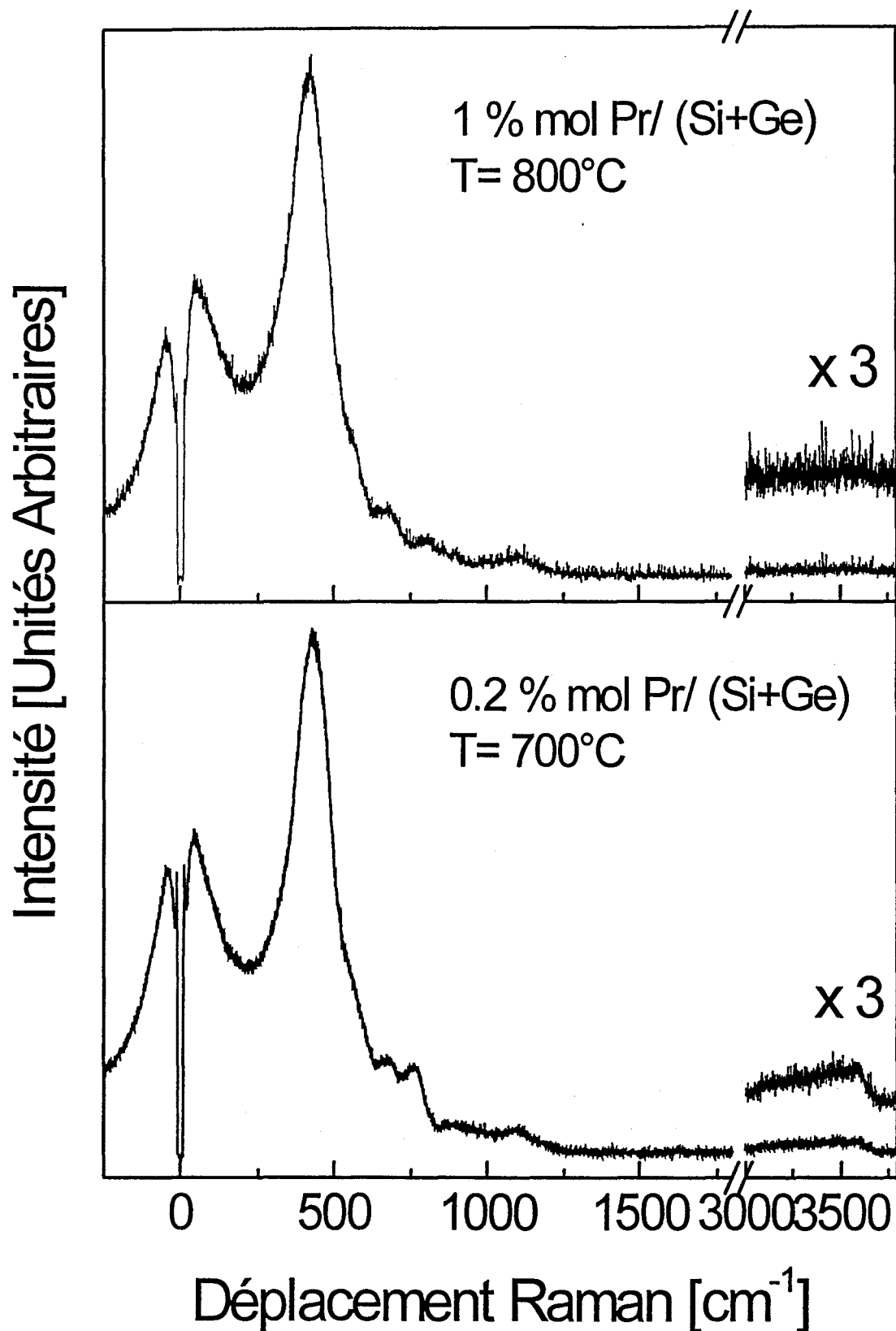


Figure 1.1 : Spectres Raman Stokes et anti-Stokes de deux guides 1% molaire Pr/(Si+Ge) traité à 800°C et 0.2% molaire Pr/(Si+Ge) traité à 700°C (Excitation à $\lambda = 514.5 \text{ nm}$)

1.3 Spectroscopie de l'ion Pr^{3+} dans les guides $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$

La configuration électronique de l'ion praséodyme trivalent est de la forme $[\text{Xe}] 4f^2 5s^2 5p^6$ avec une répartition des niveaux d'énergie comme présenté sur la Figure 1.2. Ses propriétés spectroscopiques sont, comme pour tous les autres ions de terres rares, fortement influencées par la structure de la matrice au sein de laquelle il est inséré.

En effet, les processus non-radiatifs par le biais de la relaxation multiphononique diminuent l'efficacité d'émission et sont, d'après la loi exponentielle du gap d'énergie d'autant plus probables que l'énergie maximale de vibration de la matrice est élevée (cf. Chapitre I-3).

La concentration en ions dopants et la méthode d'élaboration des matériaux sont également des paramètres importants. Ainsi, les deux principaux problèmes conduisant à une extinction de la luminescence et couramment rencontrés dans le cas des matériaux élaborés par voie sol-gel sont les groupements hydroxyles résiduels [12] et l'agrégation des ions de terres rares [13-15].

L'énergie de vibrations des groupements hydroxyles est de l'ordre de 3500 cm^{-1} . Peu de quanta vibrationnels suffisent donc à couvrir le gap d'énergie séparant les niveaux émetteurs de leurs niveaux inférieurs les plus proches. Ceci apparaît clairement dans le cas de l'émission bleu du praséodyme à partir du niveau $^3\text{P}_0$. En effet, le gap d'énergie le séparant du niveau $^1\text{D}_2$ est de l'ordre de 4000 cm^{-1} . La probabilité de transitions non-radiatives issues du recouvrement de ce gap par un ou deux quanta vibrationnels est donc relativement élevée. Le gap d'énergie séparant le niveau $^1\text{D}_2$ du niveau $^1\text{G}_4$ est plus grand mais nous verrons au cours de cette étude que de part la valeur de la probabilité de transition radiative de ce niveau, il est également fortement influencé par la présence de ces groupements.

En ce qui concerne l'agrégation, les ions de terres rares ont tendance à se regrouper et à interagir entre eux même lorsqu'ils sont présents en faible quantité dans la matrice. Ce type d'interaction, au travers d'un mécanisme de relaxation croisée, se traduit par un transfert d'énergie et conduit à l'extinction de la luminescence. Sa probabilité dépend de la distance entre les ions et augmente donc avec la concentration ionique.

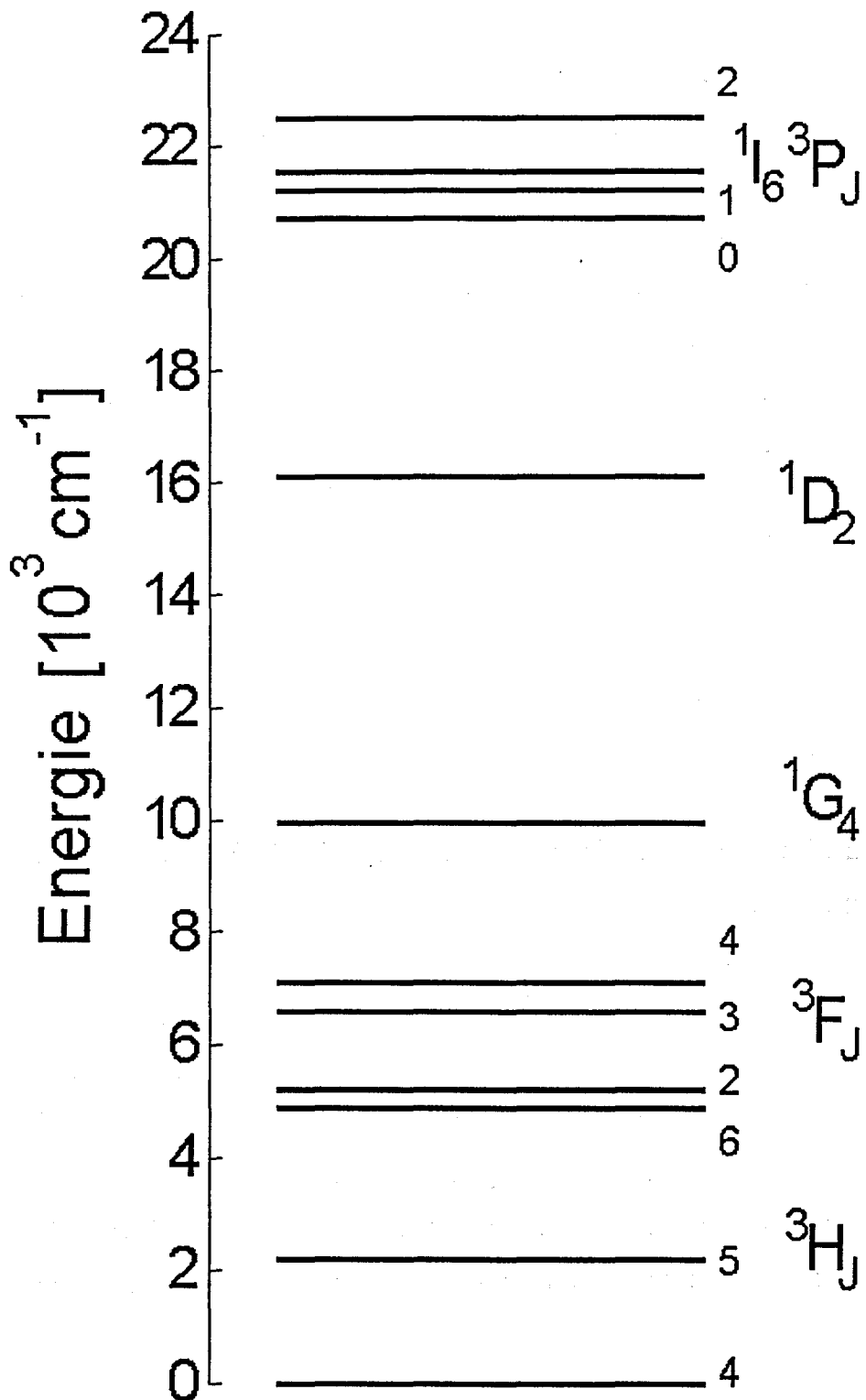
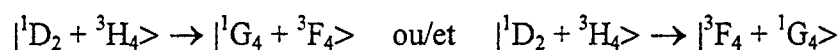


Figure 1.2 : Niveaux d'énergie de l'ion praséodyme trivalent ⁽¹⁾

¹ Pour suivre les notations, les nombres d'onde, exprimés en cm^{-1} , sont désignés comme des énergies

Ainsi, il a été montré dans le cas des xérogels de silice, que les ions Eu^{3+} et Pr^{3+} sont liés à l'eau et au solvant dans les gels humides et qu'ils n'intègrent la structure de la silice qu'après traitement thermique à haute température [9,16]. Même si la distribution des ions est relativement homogène dans le gel initial, le processus de polycondensation entraîne la fermeture progressive des pores et cause l'agrégation des ions.

L'extinction de la luminescence avec l'augmentation de la concentration des ions praséodyme est plus importante pour le niveau $^1\text{D}_2$ que pour le niveau $^3\text{P}_0$ à cause du bon recouvrement des énergies des deux transitions impliquées dans le processus. Ce phénomène a été reporté dans la littérature pour un xérogel de silice contenant 1% molaire d'ions praséodyme [9]. Il s'effectue selon le schéma suivant :



A titre indicatif, la Figure 1.3 présente le spectre d'absorption de l'ion praséodyme dans une matrice $4\text{ZnO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$ [17]. Les flèches indiquées sont relatives aux différentes énergies d'excitation utilisées pour l'enregistrement des spectres en luminescence continue présentés en Figure 1.4.

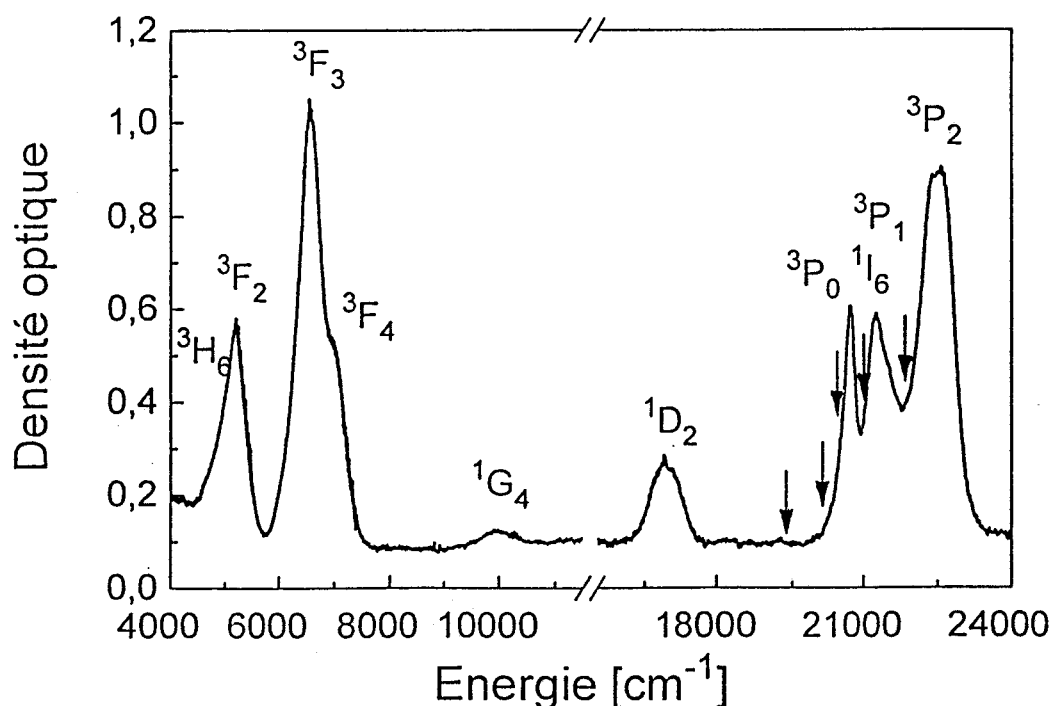


Figure 1.3 : Spectre d'absorption de l'ion praséodyme dans la matrice $4\text{ZnO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3$. Les flèches correspondent aux différentes énergies d'excitation des spectres d'émission de la Figure 1.3

1.3.1 Luminescence continue

La Figure 1.4 présente les spectres d'émissions de l'ion praséodyme dans un guide d'onde 1% molaire $\text{Pr}/(\text{Si}+\text{Ge})$ traité à 800°C pour différentes énergies d'excitation correspondant aux principales raies d'un laser argon.

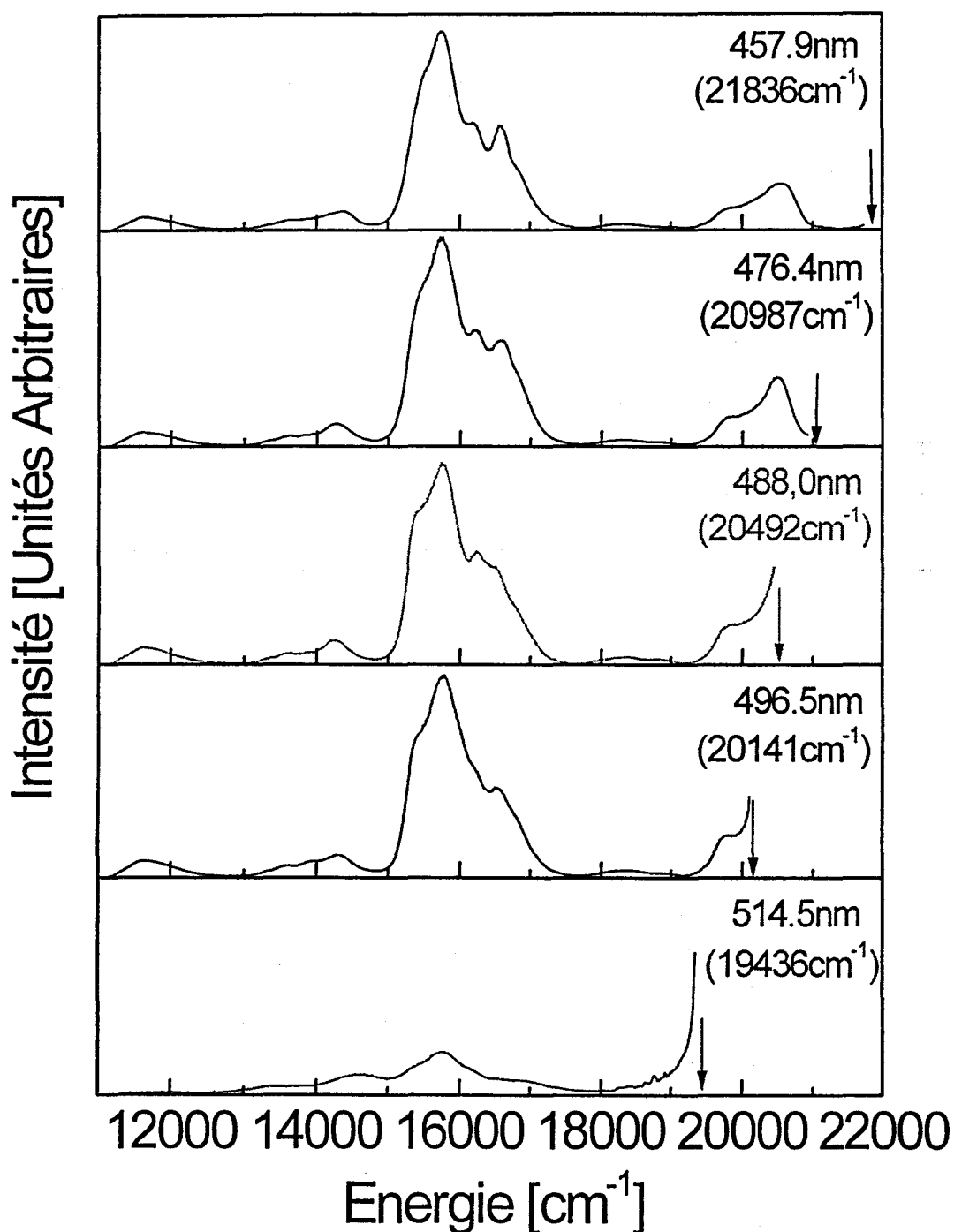


Figure 1.4 : Spectres d'émission de l'ion Pr^{3+} dans un guide d'onde 1% molaire $\text{Pr}/(\text{Si}+\text{Ge})$ traité à 800°C pour différentes énergies d'excitation

L'intensité de luminescence du spectre correspondant à $\lambda = 514.5$ nm est faible car la longueur d'onde de l'excitation correspond à une faible absorption du praséodyme (cf. Figure 1.3). Les autres spectres sont très similaires les uns des autres. Les légères différences observées (éclatement Stark des multiplets, variation des rapports d'intensités) sont liées à une sélection de sites partielle, c'est à dire au fait que les différentes énergies d'excitation conduisent à l'émission de groupes d'ions ayant un environnement différent.

Le fait que cette sélection de sites soit observable indique que les processus de transfert d'énergie sont relativement peu importants. En effet dans le cas contraire, les spectres seraient tous identiques.

Les nombreuses bandes d'émission observées correspondent à des transitions à partir des niveaux 1D_2 , 3P_0 et 3P_1 . Ce dernier possède une énergie extrêmement proche de celle du niveau 3P_0 et est donc peuplé de façon thermique. La distinction des émissions à partir de l'un ou l'autre de ces deux niveaux ne peut se faire qu'en effectuant des mesures à basse température. Ce type de mesure n'est cependant pas réalisable dans le cas des guides d'onde à cause de problèmes expérimentaux évidents liés à l'excitation des modes guidés. Les transitions originaires de ces niveaux excités sont donc désignées de la manière suivante : $^3P_{1,0} \rightarrow ^{2S+1}L_J$.

L'attribution des différentes bandes ne peut pas se faire directement à cause du recouvrement de l'émission des niveaux 1D_2 et $^3P_{1,0}$ et du fait que les transitions concernent toutes des multiplets Stark (aussi bien les niveaux de départ que les niveaux d'arrivée; à part le niveau 3P_0). En effet, la matrice étant vitreuse et donc à cause de la basse symétrie dans laquelle se trouve l'ion, la levée de dégénérescence de ces multiplets en sous-niveaux Stark sous l'action du champ cristallin est complète et on aboutit à des structures de bandes complexes.

Deux zones pour lesquelles il n'y a pas de recouvrement de l'émission des deux niveaux sont présentes sur ces spectres:

- Pour des énergies supérieures à 18000 cm^{-1} , les bandes sont toutes attribuées à des transitions à partir des niveaux $^3P_{1,0}$. En effet, la transition $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ qui est la plus

énergétique à partir de ce niveau ($^3\text{H}_4$ étant le niveau fondamental) est centrée autour de 16000 cm^{-1} (et ne s'étend pas au delà de 17500 cm^{-1}).

- Pour des énergies inférieures à 12000 cm^{-1} , les bandes sont toutes associées à des transitions originaires du niveau $^1\text{D}_2$, puisque la transition la moins énergétique à partir du niveau $^3\text{P}_0$ sur cette plage de détection est centrée autour de 13500 cm^{-1} .

L'attribution de la totalité des transitions nécessite la séparation de l'émission des deux niveaux afin de s'affranchir de ces problèmes de recouvrement. On excite pour cela l'ion praséodyme directement dans la bande d'absorption $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{D}_2$. Le spectre ainsi obtenu ne contient que l'émission du niveau excité $^1\text{D}_2$. Ce spectre est présenté sur la Figure 1-5 (bas). Le second spectre (haut) est celui de la Figure 1.4 pour une énergie d'excitation de 476.4 nm et permet la comparaison.

La Figure 1.6 présente, à titre indicatif, le résultat de la soustraction entre ces deux spectres et fait clairement apparaître les transitions originaires du niveau $^3\text{P}_0$ dans la gamme de 11000 à 16000 cm^{-1} . L'émission à haute énergie de ce même niveau (celle de la Figure 1.4) est également reportée.

La source d'excitation utilisée pour cette mesure est un laser accordable à colorant. La largeur spectrale de la raie excitatrice étant extrêmement faible (de l'ordre de 10^{-4} cm^{-1}) il peut y avoir sélection de site, c'est à dire que l'on peut n'obtenir l'émission que des sites qui absorbent à l'énergie d'excitation. Pour le vérifier, plusieurs mesures ont été effectuées en faisant varier l'énergie d'excitation dans une gamme de 100 cm^{-1} (de 17190 cm^{-1} à 17300 cm^{-1}). Les spectres obtenus se sont avérés identiques ce qui indique que bien que l'on peuple différents sous niveaux Stark de sites différents, l'émission obtenue est la même. Différents phénomènes peuvent en être à l'origine comme par exemple le peuplement d'un niveau par effet thermique, un transfert d'énergie par relaxation croisée ou bien encore une dégénérescence accidentelle. Ainsi, les différences observées en confrontant le spectre obtenu après excitation dans la bande d'absorption $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{D}_2$ avec celui obtenu après excitation dans la bande d'absorption $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_1, ^1\text{I}_6$ sont liées uniquement à l'émission des niveaux $^3\text{P}_{1,0}$.

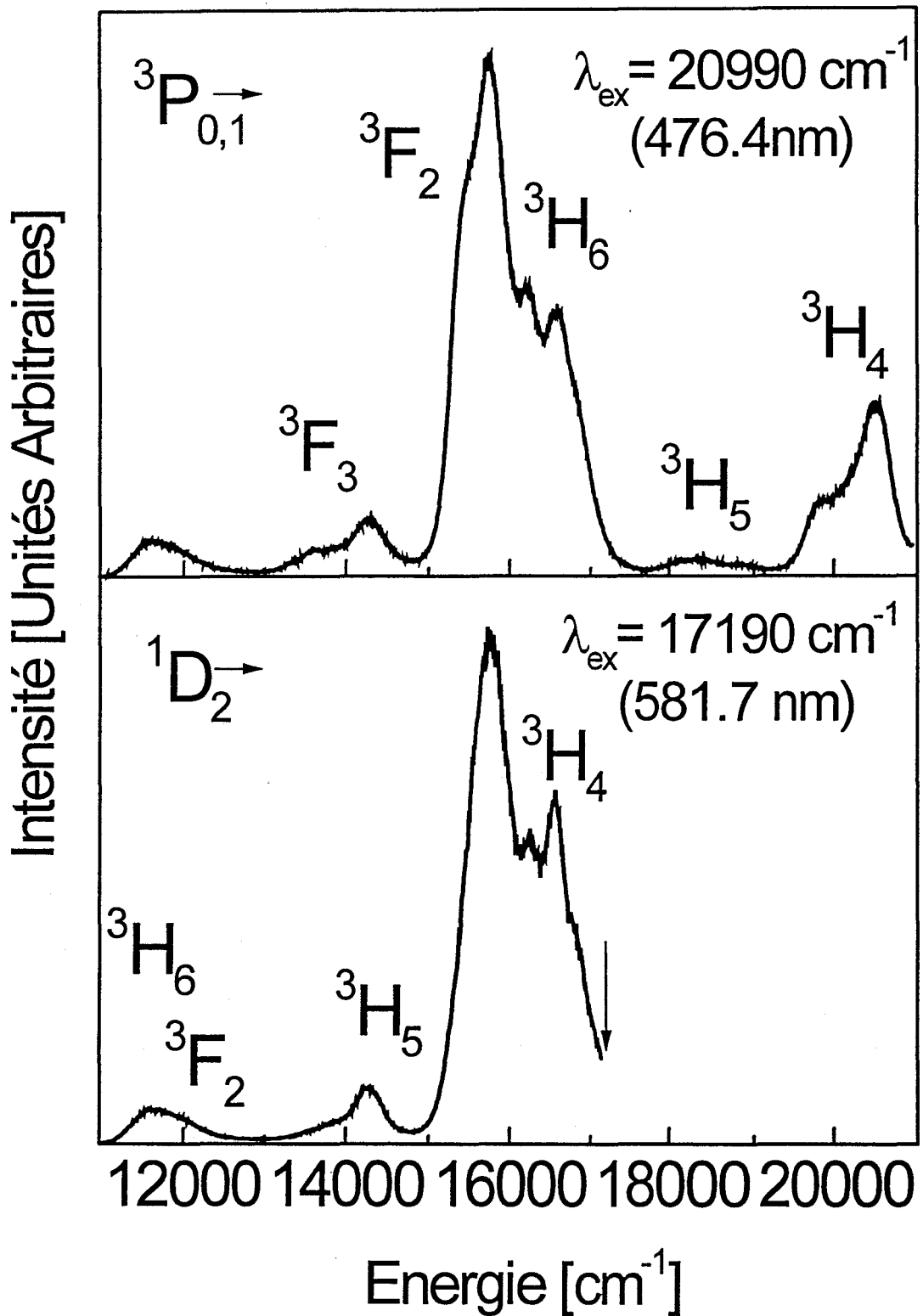


Figure 1.5 : Spectres d'émission d'un guide 1% molaire Pr/(Si+Ge) traité à 800°C. Excitation à 476.4 nm dans les bandes d'absorption $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{P}_{1,1}, ^1\text{I}_6$ (haut) et à 581.7 nm dans la bande d'absorption $^3\text{H}_4 \rightarrow ^1\text{D}_2$ (bas). La flèche indique l'énergie d'excitation

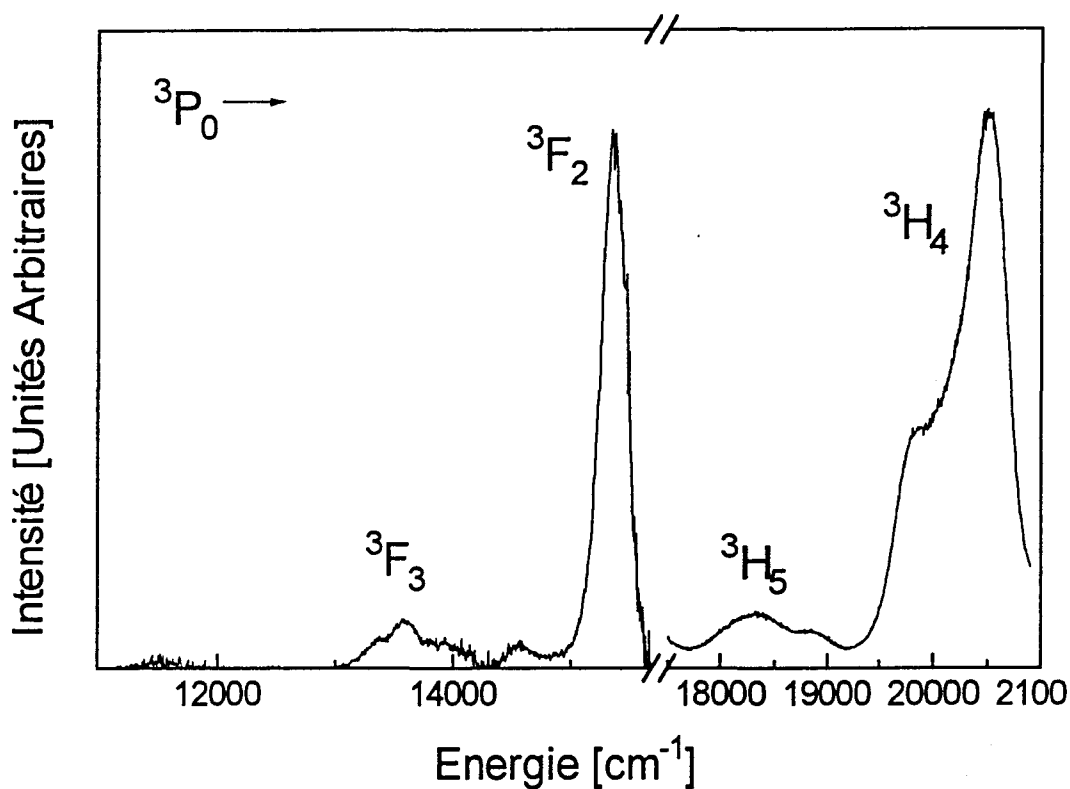


Figure 1.6 : Résultat de la soustraction entre les spectres de luminescence de la Figure 1.5 (rouge) et émission du praséodyme à haute énergie (bleu)

L'attribution de la totalité des bandes d'émission est présentée dans le Tableau 1.3. Les valeurs reportées correspondent à l'énergie du maximum des bandes observées. Quelques unes de ces bandes sont dues à la superposition des émissions de deux transitions différentes ce qui explique que dans ce tableau une même énergie peut être associée à deux transitions distinctes.

Energie		Transitions
[cm ⁻¹]	[nm]	
20300	493	³ P _{0,1} → ³ H ₄
18600	538	³ P _{0,1} → ³ H ₅
16200	617	¹ D ₂ → ³ H ₄ ³ P _{0,1} → ³ H ₆
15450	647	³ P _{0,1} → ³ F ₂
14100	709	¹ D ₂ → ³ H ₅
13500	741	³ P _{0,1} → ³ F ₄
11700	855	¹ D ₂ → ³ H ₆ ¹ D ₂ → ³ F ₂

Tableau 1.3 : Positions et attributions des bandes d'émission de l'ion Pr³⁺ dans un guide 1% molaire Pr/(Si+Ge) traité à 800°C

L'émission à partir du niveau ¹D₂ est observable dans les spectres obtenus en excitant dans des bandes d'absorption situées à plus haute énergie que celle du niveau ¹D₂. Ceci indique que le niveau ¹D₂ est peuplé par des processus de relaxations à partir du niveau ³P₀.

Les spectres des trois échantillons pour lesquels les mesures Raman ne détectent pas de groupements hydroxyles résiduels sont présentés sur la Figure 1.7. Dans la partie haute, les spectres de deux guides traités à la même température contenant des concentrations d'ions praséodyme différentes sont présentés. Dans la partie basse, les guides sont de même composition mais ont été traités à des températures différentes. Pour faciliter la comparaison, ces spectres ont été normalisés au maximum de l'émission ¹D₂ → ³H₆, ³F₂, indiquée par la flèche sur la figure.

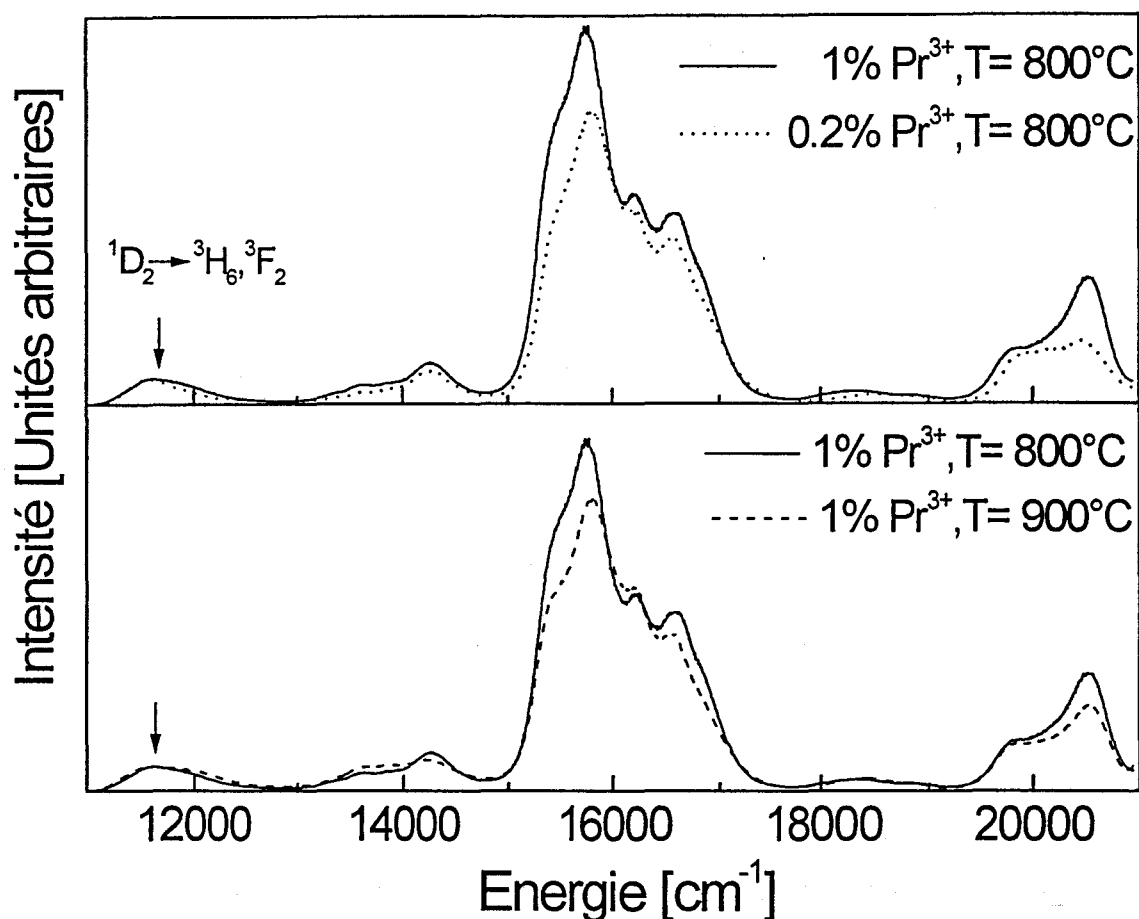


Figure 1.7 : Spectres d'émission de l'ion Pr^{3+} dans différents guides d'onde. Excitation à 476.4 nm (20990 cm^{-1}). Les spectres ont été normalisés au maximum de l'émission ${}^1\text{D}_2 \rightarrow {}^3\text{H}_6, {}^3\text{F}_2$ pour faciliter la comparaison

Ces spectres sont peu différents les uns des autres. Les faibles différences observées indiquent cependant des modifications de l'environnement autour des ions praséodyme avec la température et la concentration en ions. Elles correspondent aux faibles modifications de la matrice mises en évidence par spectroscopie Raman.

Même si l'interprétation de ces modifications est difficile, ces observations montrent que la spectroscopie de luminescence est une technique très sensible permettant d'observer de faibles variations de l'environnement autour des ions de terres rares.

En accord avec les observations faites en spectroscopie Raman, des modifications beaucoup plus importantes sont observées lorsque l'on confronte les spectres d'émission du guide contenant 0.2% molaire d'ions praséodyme traités à 700°C et 800°C (cf Figure 1.8).

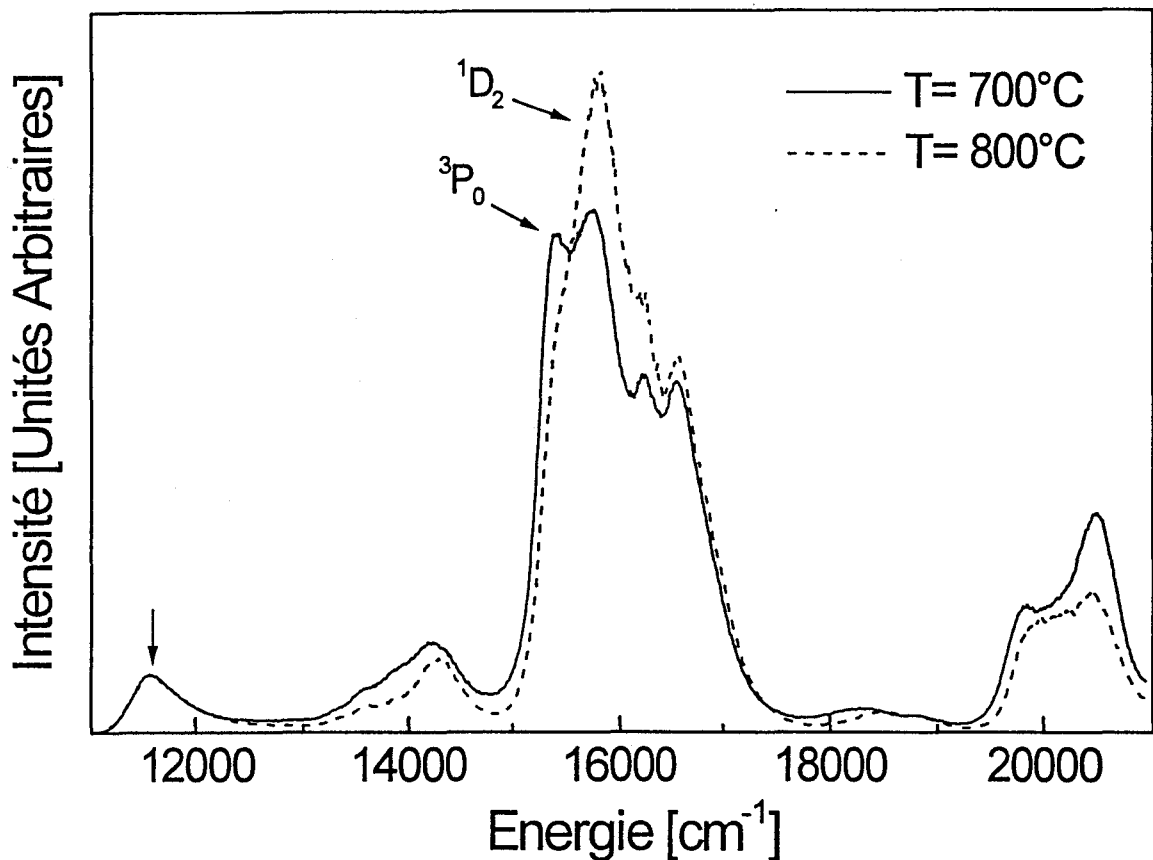


Figure 1.8: Spectres d'émission d'un guide contenant 0.2% molaire Pr/(Si+Ge) traité à 700°C et 800°C. Excitation à 476.4 nm (20990 cm^{-1}). Les spectres ont été normalisés à la transition $^1D_2 \rightarrow ^3H_6, ^3F_2$ pour faciliter la comparaison

La forme générale des spectres est différente. En particulier, le rapport d'intensité entre les différentes composantes Stark de la bande située dans la région de 20000 cm^{-1} varie fortement d'un spectre à l'autre. Cette variation est liée à une modification de la structure et donc à un champ cristallin différent autour des ions praséodyme.

Il apparaît également qu'en augmentant la température de traitement thermique, l'intensité d'émission du niveau 1D_2 augmente par rapport à celle du niveau 3P_0 . L'analyse des déclins de fluorescence, que nous présenterons dans le paragraphe 1.3.2, indique en effet que l'émission du niveau 1D_2 est fortement influencée par la présence de groupements hydroxyles et donc par le traitement thermique. Nous verrons que sa durée

de vie augmente pour le guide traité à 800°C par rapport à celui traité à 700°C. Brièvement, cette augmentation de la durée de vie peut s'expliquer par le fait que l'échantillon traité à 700°C contient encore des groupements hydroxyles (cf. spectres Raman) et que les relaxations non-radiatives sont donc favorisées.

Même si le gap d'énergie séparant le niveau 1D_2 du niveau 1G_4 est supérieur ($\sim 6500 \text{ cm}^{-1}$) à celui séparant les niveaux 3P_0 et 1D_2 ($\sim 4000 \text{ cm}^{-1}$), l'effet de la présence de ces groupements est plus important pour le niveau 1D_2 . Celui-ci possède en effet une durée de vie radiative supérieure de plus d'un ordre de grandeur à celle du niveau 3P_0 . Les relaxations non radiatives selon des processus multiphononiques ont ainsi le temps de se produire et conduisent à une diminution de l'efficacité d'émission du niveau 1D_2 .

L'analyse des courbes de déclin de fluorescence de ces deux niveaux va nous permettre de confirmer ces hypothèses et d'obtenir des informations supplémentaires sur la dynamique des processus radiatifs et non radiatifs.

1.3.2 Déclins de fluorescence

1.3.2.a Niveau 1D_2

Ces mesures ont été effectuées en excitant l'ion praséodyme soit dans la bande d'absorption $^3H_4 \rightarrow ^3P_1, ^1I_6$ ($\lambda_{ex} = 21500 \text{ cm}^{-1}$) soit directement au maximum de la bande d'absorption $^3H_4 \rightarrow ^1D_2$ ($\lambda_{ex} = 16980 \text{ cm}^{-1}$). La Figure 1.10 présente les courbes de déclins obtenues pour le guide 1% molaire $Pr/(Si+Ge)$ traité à 800°C pour ces deux énergies d'excitation en détectant à 15700 cm^{-1} au maximum de la bande d'émission $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$.

On note que le maximum des bandes d'absorption et d'émission de la transition $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ ne se situe pas à la même énergie. Ce déplacement, appelé "*Stokes shift*", est dû à la séparation Stark des multiplets 1D_2 et 3H_4 . Il s'applique également à toutes les autres transitions.

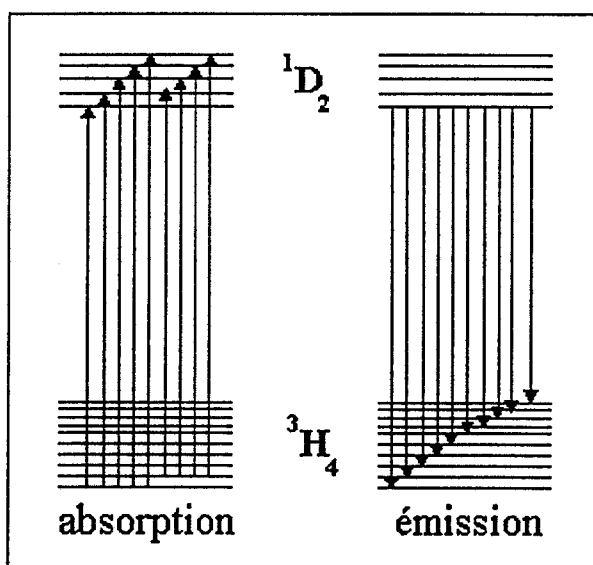


Figure 1.9 : Représentation du "*Stokes shift*" entre les bandes d'absorption et d'émission de la transition entre l'état fondamental (3H_4) et l'état excité (1D_2) de l'ion praséodyme dans le système vitreux germanosilicate

Dans l'exemple présenté sur la Figure 1.9, l'absorption s'effectue à partir des sous-niveaux à plus basse énergie du niveau 3H_4 vers tous les sous-niveaux Stark du multiplet 1D_2 . Inversement, l'émission provient uniquement des composantes Stark à plus basse énergie du niveau excité 1D_2 vers tous les sous-niveaux de l'état fondamental 3H_4 . Un processus rapide de relaxation non-radiative à l'intérieur du multiplet excité se produit en effet vers les sous-niveaux à plus basse énergie, qui sont donc les seuls à émettre.

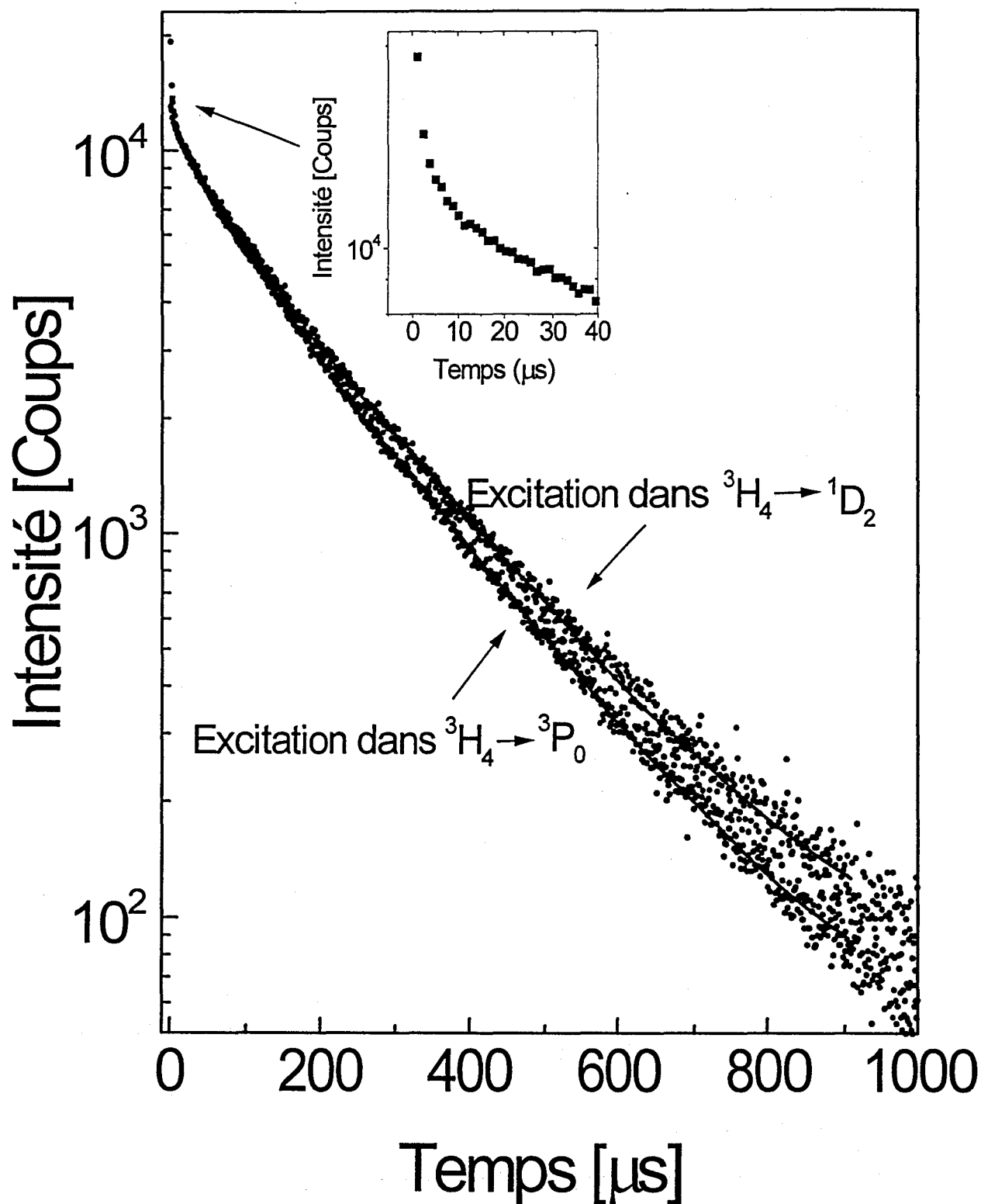


Figure 1.10 : Courbes de déclin de luminescence du niveau 1D_2 pour un guide 1% Pr/(Si+Ge) traité à 800°C en fonction de l'énergie d'excitation. Détection à 15700 cm^{-1} au maximum de la bande d'émission $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$. Un agrandissement de la gamme des temps courts est également présenté pour la courbe correspondant à l'excitation à haute énergie

La confrontation des courbes obtenues après excitation directe et indirecte apporte des informations sur les processus de relaxation du niveau 3P_0 vers le niveau 1D_2 . L'excitation directe permet cependant d'éviter la superposition des émissions des deux niveaux. Elle est préférable lorsque l'on s'intéresse aux processus de relaxation du niveau 1D_2 .

Les deux courbes de déclin de la Figure 1.10 sont légèrement différentes.

- i) A temps court (dans les premières microsecondes), on observe un déclin rapide uniquement sur la courbe obtenue après excitation à haute énergie dans la bande d'absorption $^3H_4 \rightarrow ^3P_1, ^1I_6$. Celui-ci est dû au fait qu'à la fréquence de détection (15700 cm^{-1}) l'émission ne provient pas uniquement du niveau 1D_2 . Une contribution du niveau 3P_0 s'ajoute également par la transition $^3P_0 \rightarrow ^3H_6$, dont le maximum se situe à une fréquence très proche (15450 cm^{-1}). La relaxation du niveau 3P_0 étant très rapide, cet effet ne s'observe plus pour des temps supérieurs à quelques microsecondes et le déclin ne concerne ensuite plus que l'émission du niveau 1D_2 . La présence de cette contribution empêche l'observation de l'émission du niveau 1D_2 dans la gamme des premières microsecondes. Celle-ci devrait présenter un temps de montée relié au peuplement du niveau 1D_2 par les photons qui relaxent à partir des niveaux d'énergie supérieurs.
- ii) La seconde différence entre ces deux courbes est une légère augmentation de la durée de vie lorsqu'on excite directement dans la bande d'absorption $^3H_4 \rightarrow ^1D_2$.

Pour des temps supérieurs à quelques microsecondes, les courbes présentent un profil quasi-exponentiel et sont reproduites à temps long par des fonctions exponentielles simples. Les durées de vie obtenues sont respectivement $155 \pm 5 \mu\text{s}$ lorsque l'on excite à haute énergie et $168 \pm 5 \mu\text{s}$ en excitant directement dans la bande d'absorption $^3H_4 \rightarrow ^1D_2$ (cf. Tableau 1.4). Cette légère différence peut être attribuée à une sélection de sites différents par les deux mesures. Lorsque l'on excite à haute énergie, une partie des ions émet directement suivant la transition $^3P_0 \rightarrow ^3H_6$. Les autres relaxent non-radiativement vers le niveau 1D_2 . Ces derniers, qui ont une probabilité supérieure de relaxation au travers de la transition $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$ sont les ions occupant des sites plus distordus. La

différence entre les durées de vie de ces deux courbes indique que les ions possédant une durée de vie plus brève pour le niveau 1D_2 ont également une probabilité plus élevée de relaxer non radiativement du niveau 3P_0 vers le niveau 1D_2 . Ces ions ont ainsi des probabilités de relaxation non radiative supérieure pour les deux transitions $^3P_0 \rightarrow ^1D_2$ et $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$.

Le Tableau 1.4 regroupe les valeurs des durées de vie pour les différents guides obtenues en reproduisant les courbes par des fonctions exponentielles simples. Ces ajustements ont été effectués à temps longs, typiquement dans la gamme 200-900 μs comme présenté sur la Figure 1.8. Le cas particulier du guide d'onde contenant 0.2% Pr/(Si+Ge) traité à 700°C sera traité ultérieurement.

Pr/(Ge+Si) [% molaire]	Traitement [°C]	$\tau (^1D_2)$	
		Excitation à 21500 cm^{-1} [$\pm 5 \mu s$]	Excitation à 16980 cm^{-1} [$\pm 5 \mu s$]
1	800	155	168
1	900	164	176
0.2	700	3, 145	6, 155
0.2	800	176	188

Tableau 1.4 : Durées de vie du niveau 1D_2 pour les différents guides d'onde en excitant à haute énergie au travers du niveau 3P_0 ou directement dans le niveau 1D_2 et en détectant à 15700 cm^{-1}

Peu de données sont disponibles sur la relaxation de l'ion praséodyme dans des matrices similaires à la notre (silicates, germanates) ou même plus généralement dans des systèmes vitreux à base d'oxyde élaborés par voie sol-gel.

Le Tableau 1.5 regroupe quelques valeurs de durées de vie du niveau 1D_2 obtenues dans la littérature pour différents systèmes vitreux. Elles sont soit mesurées, soit calculées à partir de la théorie de Judd-Ofelt [18,19] (dans ce cas ce sont les durées de vie radiatives).

pour notre système). D'après la loi exponentielle du gap d'énergie présentée au Chapitre I-3, ceci correspond à une probabilité de transitions non-radiatives très faible.

Les processus de relaxation non-radiatifs sont donc très peu efficaces à partir de ce niveau, ce qui explique les valeurs élevées des durées de vie observées par rapport à la valeur de la durée de vie radiative estimée.

Les processus de transfert d'énergie au travers de mécanismes de relaxation croisée influencent principalement la relaxation du niveau 1D_2 et sont d'ailleurs probablement responsables de la déviation des courbes de déclin d'un profil purement exponentiel. Cet effet est cependant faible dans le cas présent, ce qui indique une distribution homogène des ions de terres rares dans la matrice et en particulier extrêmement peu d'agrégation des ions praséodyme.

La diminution de la durée de vie lorsque la concentration d'ions praséodyme augmente peut être attribuée à une légère contribution de transferts d'énergie dans le cas de l'échantillon le plus concentré.

Enfin, pour le guide contenant 1% molaire Pr/(Si+Ge), la durée de vie augmente légèrement entre un traitement à 800°C et un traitement à 900°C. Ceci peut être lié à une faible quantité de groupements hydroxyles non détectée par les mesures Raman à 800°C qui s'élimine totalement à 900°C.

1.3.2.b Niveau 3P_0

Les courbes de déclin de luminescence sont obtenues après excitation à 21500cm⁻¹ (465 nm) dans la bande d'absorption $^3H_4 \rightarrow ^3P_1, ^1I_6$ et en détectant à 20500 cm⁻¹ dans la bande d'émission $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$ (zone pour laquelle il n'y a pas de recouvrement de l'émission des deux niveaux 1D_2 et 3P_0).

Ces courbes (cf. Figure 1.11) présentent un profil à deux exponentielles, composé d'une première partie à temps court et d'une seconde partie à temps plus long. L'origine de cette composante à temps long n'est pas déterminée. Nous proposons ici trois hypothèses pouvant l'expliquer :

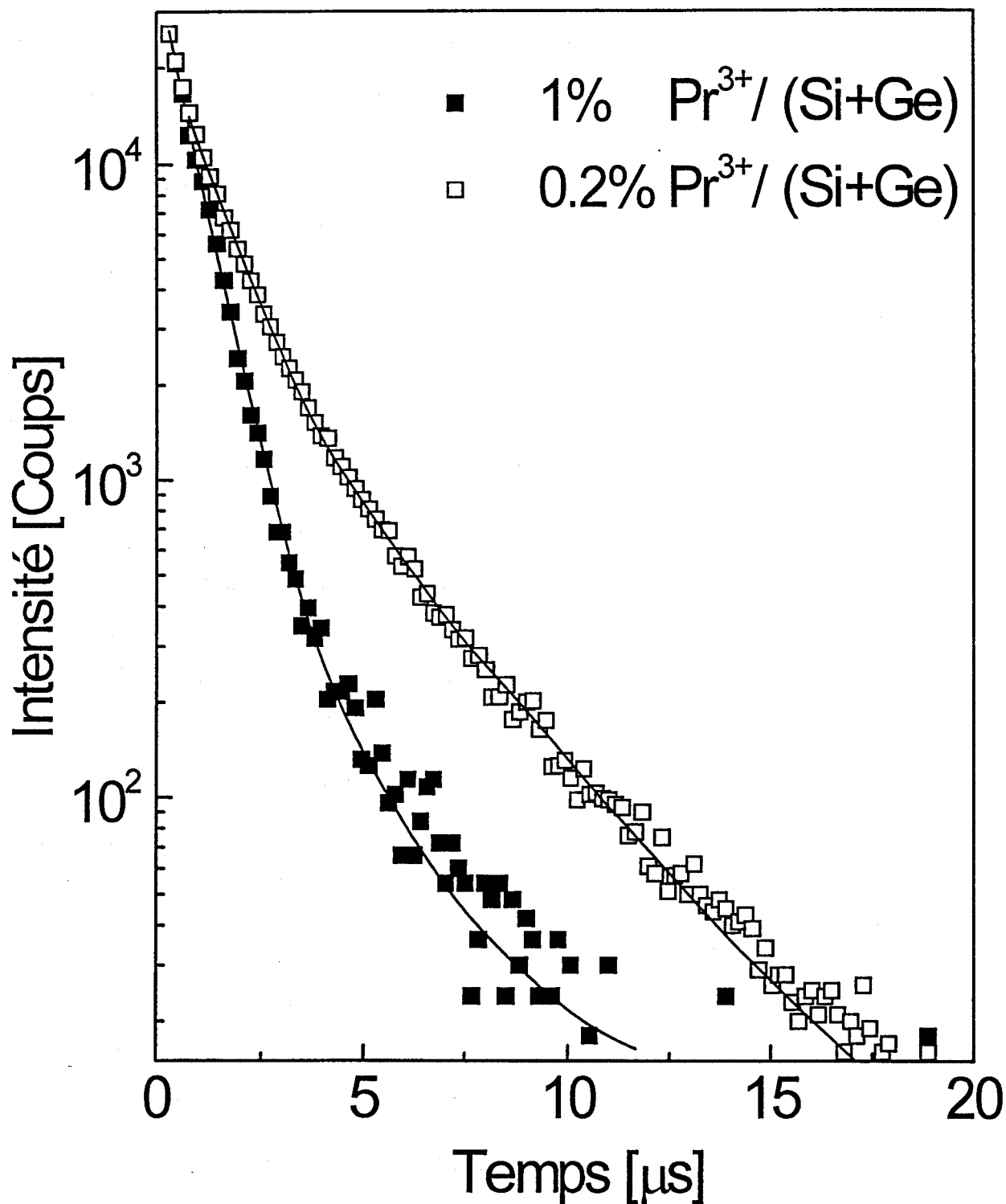


Figure 1.11 : Courbes de déclin de luminescence du niveau $^3\text{P}_0$ pour deux guides 0.2 % molaire et 1% molaire Pr/ (Si+Ge) traités à 800°C (Excitation à 21500 cm^{-1} et détection à 20500 cm^{-1})

- Ce profil des courbes de déclin à deux exponentielles est généralement observé lorsque les ions de terres rares occupent deux types de sites différents. Il pourrait correspondre dans notre cas à une distribution non homogène à courte échelle des atomes de germanium et de silicium dans le réseau. Ainsi, l'environnement serait similaire à celui d'un réseau de GeO_2 pour certains ions praséodyme et à celui d'un réseau de SiO_2 pour d'autres. Le gap d'énergie séparant le niveau 3P_0 du niveau 1D_2 étant de l'ordre de 4000 cm^{-1} , l'énergie des phonons de la matrice (qui vaut 900 cm^{-1} pour un verre de GeO_2 et 1100 cm^{-1} pour un verre de SiO_2) joue un rôle important sur les probabilités de relaxations de ce niveau et pourrait expliquer ce comportement.

-La seconde hypothèse serait que la première partie de ces courbes de déclin soit reliée à l'émission du niveau 3P_0 de l'ion praséodyme et que la seconde partie soit relative à une émission intrinsèque de la matrice due à des défauts dans le réseau germanosilicate.

-Enfin, la dernière hypothèse serait que la partie à temps long se rapporte aux ions qui émettent directement à partir du niveau 3P_0 alors que la partie à temps court corresponde à ceux qui relaxent vers le niveau 1D_2 . Dans ce cas, la séparation énergétique entre les niveaux étant inférieure, les probabilités de transitions non-radiatives seraient plus importantes et la durée de vie serait donc plus courte.

Nous ne sommes actuellement pas en mesure d'identifier avec certitude l'origine de ce second temps. Cependant, l'observation des courbes de la Figure 1.11 indique que, l'échelle des intensités étant logarithmique, cette contribution ne représente qu'un faible pourcentage de l'émission à temps court.

Les durées de vie obtenues à temps court à partir de ces courbes de déclin sont présentées dans le Tableau 1.6 pour des temps compris entre 0 et $20\text{ }\mu\text{s}$ environ.

Pr/(Ge+Si) [% molaire]	Traitement [°C]	$\tau(^3P_0)$ [±30 ns]
1	800	660
1	900	780
0.2	700	550
0.2	800	960

Tableau 1.6 : Durées de vie du niveau 3P_0 pour les différents guides d'onde après excitation à 21500 cm^{-1} et détection à 20500 cm^{-1}

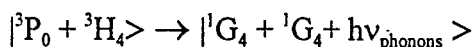
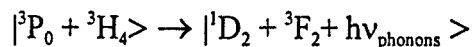
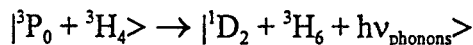
Par comparaison avec d'autres systèmes vitreux, la durée de vie radiative du niveau 3P_0 est estimée de l'ordre de $10 \mu s$ [21-23]. Les transitions non-radiatives à partir de ce niveau concernent le recouvrement du gap d'énergie qui le sépare du premier niveau inférieur 1D_2 . Le maximum des phonons de la matrice germanosilicate étant de 1100 cm^{-1} , trois phonons sont nécessaires à ces processus.

En utilisant cette valeur estimée et la durée de vie de 660 ns obtenue pour le guide contenant 1% molaire $Pr/(Si+Ge)$ traité à 800°C , une probabilité de transition non-radiative W_{NR} de l'ordre de 10^6 s^{-1} est obtenue à partir de la relation (3.8) présentée au Chapitre I-3.

D'après la loi exponentielle du gap d'énergie, cette valeur est compatible avec un processus de relaxation multiphononique vers le niveau 1D_2 ne concernant qu'un seul ion, c'est à dire sans contributions supplémentaires liées à un processus de transfert d'énergie.

La comparaison des valeurs obtenues pour le guide contenant 1% molaire $Pr/(Si+Ge)$ indique une augmentation de la durée de vie avec la température de traitement thermique. Cette augmentation, de façon similaire à celle observée pour le niveau 1D_2 , peut être reliée à l'élimination de groupements hydroxyles encore présents à 800°C .

Enfin, la diminution de la durée de vie de ce niveau lorsque la concentration en ions Pr^{3+} augmente indique une extinction partielle de la luminescence par laquelle le rendement quantique diminue. Cette observation, comme dans le cas du niveau 1D_2 , peut être liée à des processus de transfert d'énergie tels que la relaxation croisée qui peut avoir lieu suivants différents mécanismes :



1.3.2.c Cas du guide partiellement densifié

Le profil de la courbe de déclin du niveau 1D_2 pour le guide d'onde contenant 0.2% molaire Pr/(Si+Ge) traité à 700°C diffère de celui des autres échantillons. Il présente en effet deux composantes reproduites par deux exponentielles (cf. Figure 1.12). La première est rapide et est associée à une durée de vie de 5 μ s. La seconde, plus longue, correspond à une durée de vie de 145 μ s comparable à celles obtenues pour cet échantillon après traitement thermique à 800°C.

Le profil de la courbe de déclin du niveau 3P_0 quant à lui ne change pas mais la durée de vie obtenue vaut 550 ns contre 960 ns pour le même échantillon traité à 800°C.

Cette différence de relaxation à partir du niveau 1D_2 ne peut pas être attribuée à des processus de transfert d'énergie puisque la concentration en ions praséodyme est la même dans les deux guides considérés.

Les mesures de diffusion Raman ont montré que cet échantillon présentait certaines particularités associées à la présence de groupements hydroxyles dans la matrice. Ces groupements sont également responsables de ces modifications des processus de relaxation à partir du niveau 1D_2 .

Il peut apparaître surprenant, d'après le diagramme des niveaux d'énergie de l'ion praséodyme, que le niveau 1D_2 soit plus influencé par les processus de relaxation non radiatifs que le niveau 3P_0 . En effet, le gap d'énergie séparant le niveau 3P_0 de son premier niveau inférieur est de l'ordre de 4000 cm^{-1} contre 6500 cm^{-1} dans le cas du niveau 1D_2 . Les probabilités de transitions non-radiatives associées aux vibrations des groupements hydroxyles devraient donc être plus élevées pour le niveau 3P_0 . Il faut cependant prendre également en considération les probabilités de relaxation radiatives des deux niveaux.

En l'absence de processus de transfert d'énergie, la durée de vie observée est donnée par :

$$\tau_{obs}^{-1} = \tau_R^{-1} + \tau_{NR\ O-H}^{-1}$$

avec τ_{obs} la durée de vie observée

τ_R la durée de vie radiative du niveau considéré

$\tau_{NR\ O-H}$ la durée de vie des transitions non-radiatives liées à la présence d'eau

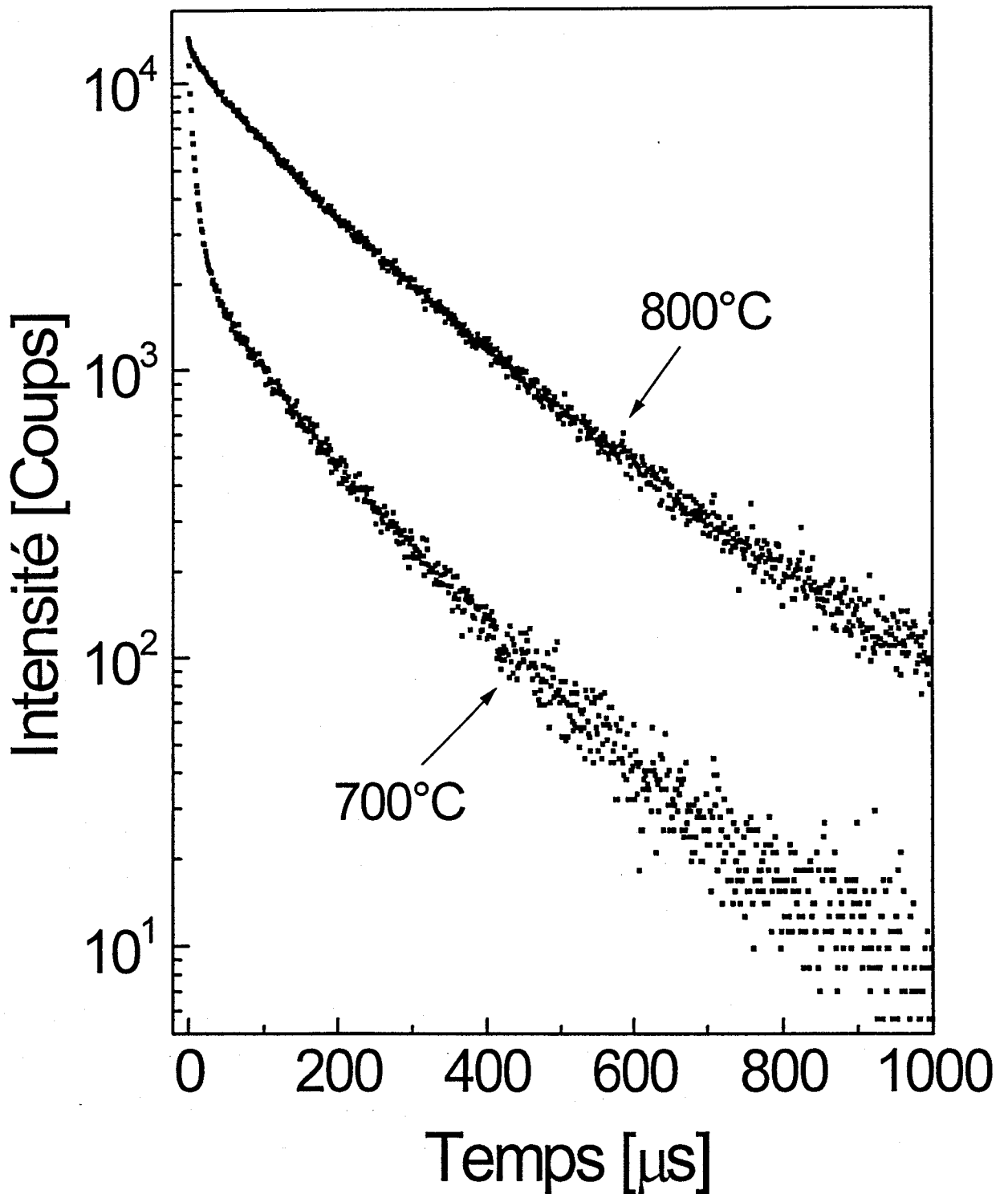


Figure 1.12 : Courbes de déclin de luminescence du niveau $^1\text{D}_2$ pour un guide 0.2 % Pr/(Si+Ge) traité à 700°C et 800°C. Excitation à 16980 cm^{-1} , détection à 15700 cm^{-1} . Les courbes sont normalisées à $t=0$

Stein et Würzberg [24] ont réalisé une étude des processus de relaxation radiative et non radiative de différents ions de terres rares, dont l'ion praséodyme, en solution aqueuse. Dans ce cas, ils expliquent que l'émission à partir du niveau 1D_2 ne peut être observée à cause des processus non radiatifs qui sont beaucoup plus importants que pour le niveau 3P_0 . En effet, dans le cas du niveau 1D_2 , τ_{O-H} est très inférieur à τ_R , donc la durée de vie observée en présence de groupements hydroxyles sera beaucoup plus courte qu'en leur absence. Au contraire, dans le cas du niveau 3P_0 , τ_{O-H} et τ_R sont comparables.

La variation de la durée de vie est donc moins importante que dans le cas précédent. La diminution de l'efficacité d'émission est ainsi beaucoup plus appréciable pour le niveau 1D_2 .

Expérimentalement, cet effet se traduit par une courbe de déclin composée de deux parties correspondant à deux groupes d'ions praséodyme ayant un environnement différent. Les ions proches des groupements hydroxyles ont une durée de vie très courte à cause des processus non-radiatifs. La première partie de la courbe de déclin leur est associée ($\tau=6 \mu s$). Les ions ayant peu de groupements hydroxyles dans leur environnement ont une durée de vie inférieure mais comparable à celle des échantillons densifiés. Leur émission correspond à la seconde partie de la courbe ($\tau= 155 \mu s$).

Dans le cas du niveau 3P_0 , la présence des groupements hydroxyles se traduit par une durée de vie inférieure par rapport au guide densifié, là encore à cause des relaxations non-radiatives induites par ces groupements.

Ces observations confirment les hypothèses formulées à partir de l'analyse des spectres de luminescence. Il a en effet été montré qu'une augmentation de la température de traitement et donc une diminution du taux de groupements hydroxyles dans la matrice entraîne une augmentation de l'intensité de l'émission du niveau 1D_2 par rapport à celle du niveau 3P_0 . Ceci montre bien que l'efficacité de l'émission du niveau 1D_2 est plus fortement réduite que celle du niveau 3P_0 en présence de groupements hydroxyles.

1.3.3 Luminescence résolue dans le temps (Time resolved spectroscopy)

Cette technique permet de suivre la dynamique de relaxation des états excités en sélectionnant différentes fenêtres temporelles de détection. Le choix judicieux de ces fenêtres peut permettre de suivre les processus de peuplement et de dépeuplement de différents niveaux (dans le cas par exemple de transfert) ou de séparer les luminescences respectives de chaque état.

Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, les niveaux 1D_2 et 3P_0 relaxent avec des probabilités différentes. En se basant sur les résultats des mesures de durées de vie, les fenêtres temporelles ont été choisies afin de séparer les luminescences de ces deux niveaux.

Ces mesures ont été effectuées avec un laser à impulsions comme source d'excitation. Le fait que ce laser délivre les impulsions en un temps extrêmement court nous a obligé à travailler avec des puissances moyennes très faibles (inférieure à 5 mW) afin de ne pas détruire les échantillons. Ceci conduit à des intensités d'émission faibles.

Les fenêtres temporelles sélectionnées sont les suivantes:

$D_1 = 200 \text{ ns}$	$W_1 = 100 \text{ ms}$
$D_2 = 200 \text{ ns}$	$W_1 = 10 \text{ } \mu\text{s}$
$D_3 = 10 \text{ } \mu\text{s}$	$W_3 = 300 \text{ } \mu\text{s}$

La limite inférieure du délai de détection est de 200 ns après l'impulsion laser, ce qui correspond à la réponse électronique du système.

La Figure 1.13 présente les spectres de luminescence résolue dans le temps pour le guide contenant 1% Pr/(Si+Ge) traité à 800°C en excitant à 21500 cm^{-1} dans les bandes d'absorption $^3H_4 \rightarrow ^3P_1, ^1I_6$.

La première fenêtre correspond à une entière période du laser (celui ci délivrant des impulsions de 6 ns toutes les 100 ms). Dans ce cas, la détection commence juste après l'impulsion laser et s'étend jusqu'avant l'impulsion suivante. Ce spectre est donc équivalent à celui obtenu après excitation continue présenté sur la Figure 1.4.

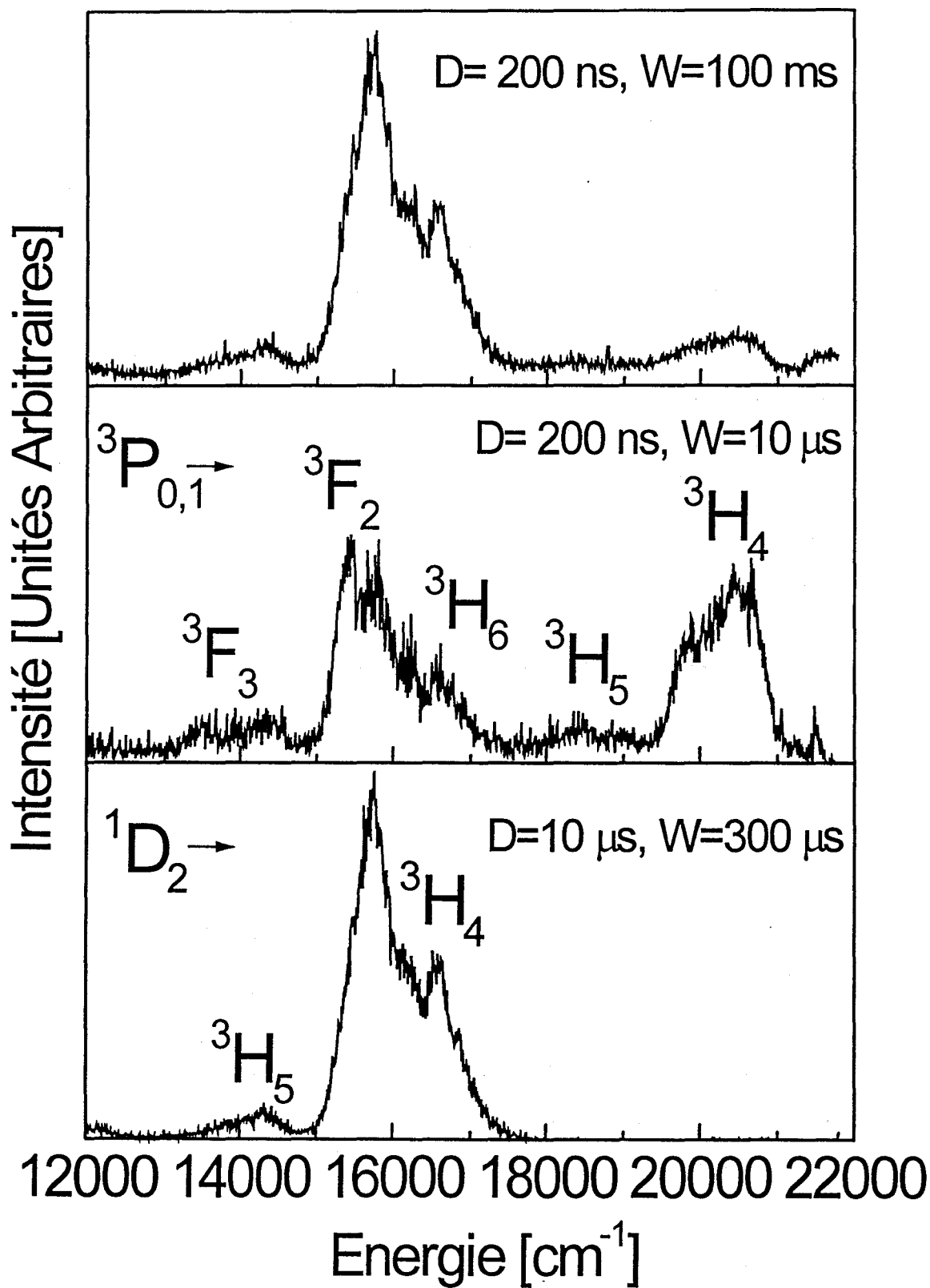


Figure 1.13 : Spectres de luminescence résolue dans le temps pour un guide 1% Pr/(Si+Ge) traité à 800°C obtenus après excitation à 21500 cm^{-1}

La seconde fenêtre, correspondant à la gamme des temps courts de détection, permet de mettre en évidence la luminescence de l'état 3P_0 . Nous avons vu en effet que la durée de vie de ce niveau, pour le guide considéré, est de 660 ns. Ainsi, dans cette gamme de temps, même s'il y a également une contribution de l'émission de l'état 1D_2 , le spectre est fortement dominé par la luminescence de l'état 3P_0 . Ce spectre nous permet de vérifier l'attribution des transitions relatives à ce niveau, qui avait été faite par "déduction" en comparant le spectre total avec celui ne correspondant qu'à l'émission du niveau 1D_2 .

La dernière fenêtre correspondant à une détection à temps long ne contient que l'émission du niveau 1D_2 . En effet, 10 μ s après l'impulsion laser, il n'y a plus d'émission du niveau 3P_0 . Ceci est confirmé par le fait que ce spectre est parfaitement superposable à celui obtenu après excitation continue dans la bande d'absorption $^3H_4 \rightarrow ^1D_2$.

1.4 Conclusion

Cette étude a montré que, comme dans le cas de l'euprium (III), le dopage est bien accepté par la matrice [25]. Les spectres Raman des guides sont en effet caractéristiques du système germanosilicate [25-27] et aucune bande attribuable à une cristallisation n'a été observée. La technique de diffusion Raman, qui est également couramment employée pour contrôler la présence de groupements hydroxyles résiduels dans les xérogels [28,29] nous a permis de constater qu'à la température de traitement thermique de 700°C, un contenu encore appréciable de groupements hydroxyles est présent dans la matrice qui s'élimine et ne devient plus détectable à 800°C.

Les études reportées dans la littérature ont montré que l'extinction de la luminescence des niveaux 1D_2 et 3P_0 dans les matériaux élaborés par voie sol-gel est courante à cause de la présence de groupements hydroxyles résiduels qui donne lieu à des processus de relaxation multiphononiques [8,9,30] ou de l'agrégation des ions de terres rares qui conduit à des phénomènes de transfert d'énergie. Dans le cas présent, une intense luminescence est au contraire observée à partir des deux niveaux 1D_2 et 3P_0 .

De plus, les valeurs élevées des durées de vie obtenues pour le niveau 1D_2 ainsi que les profils quasi-exponentiels des courbes de déclin des échantillons densifiés indiquent un rendement quantique relativement élevé. La fluorescence rouge (qui est la plus

intense) est en particulier très nettement observable à l'œil sur le trait de guidage bien que les puissances employées soient relativement faibles (environ 30 mW avant le prisme de couplage pour l'excitation continue).

Quand on compare ces résultats à ceux obtenus dans le cas des sol-gels de silice, il semble que la présence de l'oxyde de germanium diminue l'agrégation et favorise la dispersion des ions de terres rares au sein de la matrice. Cet effet a également été reporté dans le cas d'un codopage avec l'aluminium [14,31,32]. D'autre part, la géométrie des films minces semble conduire à une meilleure densification. La quantité de groupements hydroxyles résiduels est ainsi inférieure ce qui permet d'obtenir une efficacité de luminescence plus élevée.

L'étude des courbes de déclin a mis en évidence les différentes probabilités de relaxation des niveaux émetteurs $^1\text{D}_2$ et $^3\text{P}_0$. Sur cette base, la luminescence de ces deux niveaux a pu être isolée par spectroscopie de luminescence résolue dans le temps.

Enfin, l'influence de la présence des groupements hydroxyles sur les propriétés spectroscopiques de l'ion Pr^{3+} a été étudiée et nous avons montré que cet effet est particulièrement appréciable pour le niveau $^1\text{D}_2$. Ceci est dû à la probabilité de relaxation radiative de ce niveau qui est inférieure à celle du niveau $^3\text{P}_0$.

Partie IV : Références

- [1] L. ESTEROWITZ, R. ALLEN, M. KRUER, F. BARTOLI, L.S. GOLDBERG, H.P. JENSSEN, A. LINZ and V.O. NICOLAI,
"Blue light emission by a praseodymium doped lithium tetrafluorhydrate laser operated at room temperature",
J. Appl. Phys., 48 (1977) 650
- [2] M.E. KOCH, A.W. KUENY and W.E. CASE,
"Phonon avalanche up-conversion laser at 644 nm",
Appl. Phys. Lett., 56 (1990) 1083
- [3] J.Y. ALLAIN, M. MONERIE and H. POIGANT
"Tunable CW lasing around 610, 635, 695, 715, 885, and 910 nm in praseodymium-doped fluorozirconate fibre",
Electron. Lett., 27 (1991) 189
- [4] R.G. SMART, D.C. HANNA, A.C. TROPPER, S.T. DAVEY, S.F. CARTER and D. SZEBESTA,
"Cw room temperature up-conversion lasing at blue, green and red wavelengths in infrared-pumped praseodymium (3+) doped fluoride fiber",
Electron. Lett., 27 (1991) 1307
- [5] D.R. SIMONS, A.J. FABER and H. de WAAL,
"GeS_x glass for Pr³⁺-doped fiber amplifiers at 1.3 μm",
J. Non-Cryst. Solids, 185 (1995) 283
- [6] S.I. KIM and S.I. YUN,
"Up-conversion in Pr³⁺-doped tellurite glasses",
J. of Lumin., 60 (1994) 233
- [7] M. MALINOVSKI, M. F. JOUBERT and B. JACQUIER,
"Infrared to blue up-conversion in Pr³⁺ doped YAG and LiYF₄ crystals",
J. of Lumin., 60 (1994) 179
- [8] G. DE, A. LICCIULLI, M. NACUCCHI,
"Uniformly dispersed Pr³⁺ doped silica glass by the sol-gel process",
J. Non-Cryst. Solids, 201 (1996) 153
- [9] C. ARMELLINI, L. Del LONGO, M. FERRARI, M. MONTAGNA, G. PUCKER and P.SAGOO,
"Spectroscopic study of Pr³⁺ doped silica xerogels",
J. Sol-Gel Sci. Technol., (1998) sous presse
- [10] K. SUN, W.H. LEE and W.M. RISEN Jr;
"Sol-gel preparation of rare-earth silicate glasses"
J. Non-Cryst. Solids, 92 (1987) 145
- [11] X. ORIGNAC, D. BARBIER, X.M. DU and R.M. ALMEIDA,
"Fabrication and characterisation of sol-gel planar waveguides doped with rare-earth ions",
Appl. Phys. Lett., 69 (1996) 895

- [12] A.J. BERRY and T.A. KING,
"Characterization of doped sol-gel derived silica hosts for use in tunable glass lasers",
J. Phys., D22 (1989) 1419
- [13] J. NILSSON, P. BLIXT, B. JASKORZYNSKA and J. BABONAS,
"Evaluation of Parasitic Upconversion Mechanisms in Er^{3+} -doped Silica-Glass Fibers by Analysis of Fluorescence at 980nm",
J. Lightwave Tech., 13 (1995) 341
- [14] M.J. LOCHHEAD and K.L. BRAY,
"Rare-earth clustering and aluminium co-doping in sol-gel silica: Investigation using europium (III) fluorescence spectroscopy",
Chem. Mater., 7 (1995) 572
- [15] R.S. QUIMBY, W.J. MINISCALCO and B. THOMPSON,
"Clustering in erbium-doped silica glass fibers analyzed using 980 nm excited-state absorption",
J. Appl. Phys., 76 (1994) 4472
- [16] A. BOUAJAJ, M. FERRARI, M. MONTAGNA, E. MOSER, A. PIAZZA, R. CAMPOSTRINI and G. CARTURAN,
"Optical spectroscopy of Eu^{3+} doped silica gels",
Philos. Mag. B, 71 (1995) 633
- [17] L. Del LONGO, M. FERRARI, E. ZANGHELLINI, M. BETTINELLI, J.A. CAPOBIANCO, M. MONTAGNA and F. ROSSI
"Optical spectroscopy of zinc borate glass activated by Pr^{3+} ions"
(1998) sous presse
- [18] B.R. JUDD,
"Optical absorption intensities of rare-earth ions",
Phys. Rev., 127 (1962) 750
- [19] G.S. OFELT,
"Intensities of crystal spectra of rare-earth ions",
J. Chem. Phys., 37 (1962) 511
- [20] A. LORENZO, L.E. BAUSA, M. VODA and J. GARCIA-SOLE,
"Non-equivalent optical centers in Pr^{3+} doped $LiNbO_3$ ",
J. Phys. IV, C4 (1994) 381
- [21] M. WACHTLER,
"Preparation and optical investigation of rare-earth doped lead-germanate glasses",
Diplomarbeit, Technische Universität Graz (1996)
- [22] P. NACHIMUTU and R. JAGANNATHAN,
"Optical absorption spectral studies of Pr^{3+} , Nd^{3+} and Er^{3+} and Tm^{3+} ions in the $CaO-B_2O_3-Al_2O_3$ glass system",
Phys. Chem. Glasses, 36 (1995) 1

- [23] M. EYAL, E. GREENBERG, R. REISFELD and N. SPECTOR,
"Spectroscopy of praseodymium (+III) in zirconium fluoride glass",
Chem. Phys. Lett., 117 (1985) 108
- [24] G. STEIN and E. WÜRZBERG,
"Energy gap law in the solvent isotope effect on radiationless transitions of rare earth ions",
J. of Chem. Phys., 62 (1975) 208
- [25] C. DUVERGER, S. TURRELL, M. BOUAZAOUI, F. TONELLI, M. MONTAGNA and M. FERRARI,
"Preparation of $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2\text{: Eu}^{3+}$ planar waveguides and characterization by waveguide Raman and luminescence spectroscopies",
Phil. Mag. B, 77 (1998) 363
- [26] S.K. SHARMA, D.W. MATSON, J.A. PHILPOTTS and T.L. ROUSH,
"Raman study of the structure of glasses along the join $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$ ",
J. Non-Cryst. Solids, 68 (1984) 99
- [27] B.G. POTTER JR., R. OCHOA, D.G. CHEN and J.H. SIMMONS,
"Raman investigation of $x\text{GeO}_2\text{-(1-x) SiO}_2$ planar waveguides",
Optics Lett., 17 (1992) 1349
- [28] A. BERTOLUZZA, C. FAGNANO, M.A. MORELLI, V. GOTTARDI and M. GULGIELMI,
"Raman and infrared spectra of silica gel evolving toward glass",
J. Non-Cryst. Solids, 48 (1982) 117
- [29] B. ANDRIANASOLO, M. FERRARI, A. MONTEIL, E. DUVAL, A. SERUGHETTI, R. CAMPOSTRINI, G. CARTURAN, M. MONTAGNA and F. ROSSI,
"Densification process in silica sol-gel: Monitoring by optical and Raman spectroscopies",
J. Phys. IV (Paris), C7 (1991) 501
- [30] A.A. BOIKO, E.N. PODDENEZHNEY, E. LUKOWICEK, W. STRK, J. SOKOLNICKI and J. LEGENDZIEWICZ,
"Spectroscopic properties of Pr-doped silica gel glasses",
J. Appl. Spect., 62 (1995) 629
- [31] T. FUJIYAMA, M. HORI and M.S. SASAKI,
"Silica glass doped with Nd and Al prepared by sol-gel method. Changes in the state of aluminium in the formation process",
J. Non-Cryst. Solids, 135 (1991) 198
- [32] A. BISWAS, J. SAHU and H.N. ACHARYA,
"Sol-gel synthesis of Pr-doped silica glasses",
Mat. Sci & Eng. B41 (1996) 329

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion générale

Au cours de ce travail, nous avons synthétisé et caractérisé des couches minces germanosilicates de bonne qualité optique. Le procédé sol-gel, qui a déjà prouvé son efficacité pour la préparation de guides d'ondes plans de qualité optique a été choisi pour l'élaboration de ces matériaux. Sur la base d'études antérieures, les conditions optimales ont été déterminées afin d'obtenir des sols de précurseurs homogènes. Cette étape est particulièrement délicate dans le cas du système germanosilicate à cause de la différence de réactivité entre les précurseurs qui peut entraîner des inhomogénéités lors de l'étape d'élaboration. Afin de remédier à ce problème et de rendre possible l'élaboration de sols germanosilicates, les alkoxydes ont été modifiés afin d'augmenter, par effet stérique, leur stabilité par rapport aux réactions d'hydrolyse et de condensation. La préhydrolyse partielle de l'alkoxyde de silicium nous a également permis de diminuer la différence entre les cinétiques de ces deux réactions. Un rapport molaire entre les deux espèces a été maintenu constant égal à un tout au long de l'étude.

Une fois la viscosité ajustée, le sol a été utilisé dans un processus de déposition par trempage-retrait. Les films ont été déposés sur des substrats de SiO_2 et SiO_2/Si . Nous avons ainsi été en mesure d'élaborer, par une procédure de dépôts multiples, des guides monomodes, de composition $50\text{SiO}_2-50\text{GeO}_2$, exempts de craquelures et de bonne qualité optique.

Les propriétés optogéométriques de ces guides ont été déterminées en utilisant la spectroscopie m-line et en mesurant les coefficients d'atténuation. Ils ont une épaisseur moyenne de $0.4 \mu\text{m}$ et un indice de réfraction de l'ordre de 1.53. Les pertes mesurées à 632.8 nm pour des échantillons longs d'environ 4 cm traités à 700°C sont de l'ordre de 1.5 dB/cm (le plus bas coefficient obtenu est de 0.5 dB/cm). Ces valeurs correspondent à des guides de bonne qualité compte tenu du nombre élevé de dépôts successifs.

De part la faible épaisseur des films déposés, les analyses spectroscopiques ont toutes été effectuées en configuration guidée. Ces dispositifs ont en effet permis de s'affranchir du signal provenant du substrat et de n'obtenir que le signal provenant du film déposé.

Ainsi, nous avons utilisé la spectroscopie Raman en configuration guidée pour caractériser notre matériau au niveau structural et pour étudier l'ensemble des

phénomènes qui accompagnent sa densification. Ces études ont été réalisées sur une très large gamme de fréquences y compris dans le domaine des très basses fréquences.

L'analyse des spectres a permis de mettre en évidence que le verre est constitué d'un seul réseau germanosilicate mixte et non pas de deux réseaux de SiO_2 et de GeO_2 séparés. Le choix des paramètres d'élaboration a ainsi été validé.

Une analyse détaillée des spectres Raman en fonction de la température de traitement thermique nous a permis de caractériser les modifications structurales que subit le réseau au cours du processus de densification. Il a ainsi été montré que la présence de groupements hydroxyles dans le matériau n'est plus détectable à partir d'une température de traitement de 700°C . L'analyse des profils et de l'évolution des fréquences du pic de boson et de la bande centrée autour de 430 cm^{-1} , associée à des vibrations T-O-T (T= Si ou Ge) du réseau germanosilicate, a cependant montré que la réorganisation de la matrice se poursuit jusqu'à 800°C . Nous avons ainsi démontré que la présence du pic de boson, associé à l'état vitreux, n'est pas suffisante pour identifier la complète densification du matériau. En revanche, la position et l'intensité de ce pic, ainsi que celles de la bande à 430 cm^{-1} , sont apparues comme étant des indicateurs fiables du degré de densification des films.

En utilisant l'ion Eu^{3+} comme sonde luminescente, nous avons pu décrire l'environnement de cet ion dans la matrice germanosilicate et suivre son évolution en fonction de la température de recuit des guides. Il a ainsi été montré qu'après traitement à haute température, on assiste à une réorganisation de la structure qui conduit à un environnement plus uniforme autour des ions europium. Les mesures de dynamique de fluorescence ont également révélé l'importance des processus de relaxations non radiatifs.

Nous avons ensuite étudié l'influence du dopage par les ions Eu^{3+} sur la densification des guides germanosilicates. Nous avons montré que l'introduction de cet ion dans la matrice ralentit l'ensemble du processus de densification. Cet effet a, dans un premier temps, été mis en évidence macroscopiquement par les mesures m-line qui ont révélé que la présence de dopant conduit à une augmentation de l'épaisseur et à une diminution de l'indice de réfraction par rapport à un guide analogue non dopé. La spectroscopie Raman nous a ensuite permis de conclure que cet effet est lié, à l'échelle moléculaire, à un ralentissement de la polycondensation. L'observation des groupements

hydroxyles est en effet repoussée vers des plus hautes températures dans les guides dopés. L'analyse du profil et des fréquences de la bande Raman à 430 cm^{-1} et du pic de boson nous ont permis de mettre en évidence que le dopage avec les ions Eu^{3+} favorise les cycles de tétraèdres d'ordre faible et conduit à une augmentation de la taille des domaines cohésifs dans le réseau. Les spectroscopies de luminescence ont révélé une diminution de la distance europium-oxygènes voisins et ainsi une augmentation de la covalence de ces liaisons avec la concentration en ions dopants. Elles nous ont également permis de confirmer la diminution de la rigidité de la structure en présence d'ions dopants.

La connaissance acquise de la structure de la matrice germanosilicate et des propriétés spectroscopiques de l'ion europium, nous a permis, dans la troisième partie de ce travail, d'entreprendre l'étude des mécanismes à l'origine de la photosensibilité dans notre matériau. Les conditions d'irradiations ont été déterminées sur la base d'études antérieures et d'études en cours au sein de notre groupe. Les guides ont ainsi été hydrogénés à chaud, afin d'exalter leur photosensibilité, puis irradiés par un faisceau ultraviolet.

D'importantes modifications des spectres Raman ont été observées dans le cas des guides fortement irradiés (100w/cm^2). La compaction du matériau a été mise en évidence. Il a également été montré que l'irradiation après hydrogénation s'accompagne de la création de groupements Ge-OH. La présence de ces groupements conduit à une structure moins rigide dans laquelle la taille des domaines cohésifs est plus importante. En se basant sur un modèle proposé par Awazu et al pour des fibres germanosilicates hydrogénées mais non irradiées, nous avons proposé un mécanisme permettant l'interprétation de ces résultats. Ces interprétations ont ensuite été appuyées par une étude en spectroscopie de luminescence et par les mesures des déclin de fluorescence de l'ion europium. Ces techniques se sont en outre montrées plus sensibles aux faibles modifications puisqu'elles ont détecté, pour des faibles doses d'irradiation, des variations de la structure qui n'avaient pas été mises en évidence par spectroscopie Raman. La permanence de ces modifications structurales dans le temps a également été démontrée.

Dans la dernière partie de ce travail, nous avons étudié les propriétés de l'ion praséodyme inséré dans la matrice germanosilicate. Une intense luminescence à partir des deux niveaux émetteurs de cet ion, $^1\text{D}_2$ et $^3\text{P}_0$, a été observée. Les valeurs des durées

des deux niveaux émetteurs de cet ion, 1D_2 et 3P_0 , a été observée. Les valeurs des durées de vie du niveau 1D_2 et les profils des courbes de déclin proches de fonctions exponentielles simples ont mis en évidence un rendement quantique élevé pour des concentrations en ions Pr^{3+} atteignant 1% molaire. Les résultats reportés dans la littérature pour des gels de silice montrent une totale extinction de la luminescence du niveau 1D_2 pour des échantillons contenant la même concentration en ions praséodyme. Nous avons ainsi pu conclure que, comme dans le cas aluminosilicates, le système mixte SiO_2-GeO_2 permet une meilleure dispersion des ions de terres rares et donc un amoindrissement du phénomène d'agrégation. La comparaison avec les systèmes massifs montre également que les guides d'onde permettent une meilleure densification. La quantité de groupements hydroxyles résiduels est ainsi inférieure ce qui permet d'obtenir une efficacité de luminescence plus élevée.

Notre travail a permis de confirmer la viabilité du procédé sol-gel pour obtenir des guides d'onde germanosilicates de bonne qualité optique et fortement photosensibles. Des études très encourageantes, concernant l'inscription, l'efficacité de diffraction et la stabilité thermique de réseaux de Bragg inscrits dans ces guides germanosilicates sont ainsi actuellement en cours au sein de notre groupe. Des guides en arête épais ($1\mu m$) ont également été élaborés pour en étudier les propriétés de guidage dans le domaine de l'infrarouge.

Nous sommes parvenus à acquérir une bonne maîtrise de la structure de ces matériaux. Sur cette base, une étude fondamentale des verres germanosilicates en augmentant la concentration d'oxyde de germanium dans la matrice est envisagée. De tels matériaux devraient en effet permettre un meilleur confinement de la lumière grâce à leur indice de réfraction plus élevé. Il devraient également être plus photosensibles.

Suite à ce travail, un projet de simulation des verres germanosilicates a également été mis en place en collaboration avec l'équipe du Professeur A. Monteil du Laboratoire des Propriétés Optiques des Matériaux et Applications (POMA) de l'Université d'Angers.

Enfin, la connaissance du comportement des ions europium et praséodyme dans la matrice germanosilicate va pouvoir permettre, en collaboration avec les équipes de l'Université de Trento, d'étendre l'étude à d'autres ions terres rares possédant des propriétés d'émissions intéressantes dans le domaine de l'optique et des applications laser.

ANNEXE

Cette annexe est consacrée à la présentation, de manière simplifiée, des principaux modèles proposés pour rendre compte de l'origine du pic de boson dans les matériaux amorphes [1].

D'après Shucker and Gammon, l'intensité Raman $I(\omega, T)$ où $\omega^{(*)}$ est le nombre d'onde et T la température (en Kelvin) peut s'écrire, pour la diffusion Stokes, selon [2] :

$$I(\omega, T) = \frac{C(\omega)g(\omega)(n(\omega, T) + 1)}{\omega} \quad (\text{A.1})$$

où $n(\omega)$ est le facteur de Bose

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

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

La présence du facteur de population thermique dans cette expression implique que l'intensité Raman donne une image "déformée" du produit $C(\omega)g(\omega)/\omega$. Il est donc nécessaire, lorsque l'on veut comparer la diffusion Raman d'un matériau à des températures différentes, de diviser les spectres par leur facteur de population thermique respectifs. L'intensité obtenue est appelée "intensité réduite" $I_r(\omega)$:

$$I_r(\omega) = \frac{I(\omega, T)}{(n(\omega, T) + 1)} = \frac{C(\omega)g(\omega)}{\omega} \quad (\text{A.2})$$

Modèle de Martin et Brening:

Ce fut le premier modèle D.I.L.S (Disorder-Induced Light Scattering) développé [3]. Il considère les modes acoustiques d'un matériau désordonné comme des ondes planes distordues dont la polarisabilité fluctue au cours de la propagation. La densité d'états $g(\omega)$ est supposée varier selon $g(\omega) \propto \omega^2$ et un paramètre lié au coefficient de couplage $C(\omega)$ est introduit. Ce terme correspond à la longueur de corrélation du désordre et tient compte à la fois des contributions du désordre mécanique et électrique.

^(*) Pour suivre la notation couramment utilisée dans la littérature relative à la diffusion Raman basses fréquences, ω désignée comme une fréquence est exprimée en cm^{-1}

Annexe __ Origine du pic de boson dans les matériaux amorphes : Principaux modèles

Le coefficient de couplage pour des phonons de longueur d'onde supérieure à cette longueur de corrélation est supposé proportionnel à ω^2 . Pour des longueurs plus petites, le coefficient ne varie plus avec le carré de la fréquence mais suit une loi exponentielle de la forme:

$$C^{el}(\omega) \propto \omega^2 e^{(-\omega/\omega_0)^2} \quad (A.3)$$

Suivant ce modèle, le pic de boson est relié à un maximum originaire du coefficient de couplage et on peut, à partir de sa fréquence ω_0 , déterminer une longueur de corrélation du désordre σ selon $\omega_0 = v/\sigma$ (v étant la vitesse du son dans le matériau).

Bien que cette notion de longueur de corrélation paraisse incontournable pour interpréter le pic de boson, cette approche apparaît en contradiction avec l'observation expérimentale. En particulier, les mesures de chaleur spécifique [4] et de diffusion inélastique des neutrons [5-7] concluent toutes à des densités d'états ne suivant pas une loi en ω^2 . De plus, les comparaisons de ces résultats avec ceux obtenus par diffusion Raman aboutissent presque systématiquement à une variation monotone de $C(\omega)$ avec ω [8-13].

A la suite de ces observations, l'origine principale du pic de boson a été attribuée à une variation de la densité d'états vibrationnels des verres et non pas à un maximum du coefficient de couplage. Différents modèles, dont les principaux sont décrits ci-dessous, ont alors été proposés pour interpréter cette variation de densité d'états $g(\omega)$.

Modèle fractal

Ce fut l'une des premières tentatives de description théorique de l'anomalie de densités d'états [14,15]. L'idée principale en est que les matériaux amorphes présentent une structure "self similaire" à partir d'une certaine échelle de distance, au dessus de laquelle le solide se comporte comme un milieu homogène.

Pour des vibrations dont la longueur d'onde λ est inférieure à une longueur caractéristique ξ , l'aspect fractal de la structure l'emporte et la densité d'états suit un régime particulier : $g(\omega) \propto \omega^{\tilde{d}-1}$ où \tilde{d} est une dimension spectrale [14].

Annexe __ Origine du pic de boson dans les matériaux amorphes : Principaux modèles

Dans le cas de vibrations de longueur d'onde supérieure à ξ , \tilde{d} est égale à la dimension euclidienne d , conduisant ainsi à une densité d'états $g(\omega) \propto \omega^2$ pour un système tridimensionnel. Le passage entre les deux régimes se produit à une fréquence donnée $\omega_0 = v_s/\xi$ (v_s est la vitesse du son dans le matériau), à laquelle commence à apparaître l'excès de densités d'états. Ce modèle apparaît particulièrement satisfaisant dans le cas des matériaux très poreux comme les aérogels [16,17] ou les xérogels de silice partiellement densifiés [18,19] mais plus contestable pour des verres de polymères et des verres d'oxydes. De plus, des simulations numériques sur des réseaux fractals ont montré qu'il n'existait pas de modes d'excès dans la zone de passage entre les deux régimes [20].

Modèle de la structure vitreuse non-continue

Ce modèle, développé par Duval et al [13,21,22], attribue au pic de boson une origine structurale liée à la présence d'inhomogénéités au sein de la structure vitreuse. L'idée selon laquelle le pic de boson serait la signature d'une homogénéité structurale à l'échelle nanométrique trouve son origine dans l'apparente similitude des spectres de diffusion Raman basses fréquences des verres avec ceux des matériaux hétérogènes contenant des nanoparticules. Dans le cas des nanoparticules, la bande étroite apparaissant à basses fréquences a été attribuée à des modes de vibration des entités microcristallines [23]. Ils apparaissent à une fréquence inversement proportionnelle à la taille de la particule:

$$\omega_0 \cong \frac{Sv}{2ac} \quad (\text{A.4})$$

avec ω_0 la fréquence propre de vibration du mode considéré (en cm^{-1}), $2a$ le diamètre de la particule, S le facteur de forme (S varie de 0.5 à 0.85 suivant que la particule soit linéaire ou sphérique [21]), v la vitesse du son dans la particule et c la vitesse de la lumière dans le vide.

A partir de ces observations, il est apparu naturel de relier le pic de boson à la présence de discontinuités structurales plus ou moins marquées. Ainsi, le modèle de la structure vitreuse discontinue postule l'existence de domaines à l'intérieur desquels les

atomes seraient plus fortement liés entre eux que les atomes situés à l'extérieur de ces domaines. Les régions de plus forte cohésion ne sont cependant pas supposées ordonnées mais sont simplement définies comme des zones de désordre plus compact. Ce modèle s'est avéré en accord avec de nombreux résultats expérimentaux concernant la nanostructure des verres [24-28].

Sur cette base, une interprétation de l'excès de densité d'états a été proposée. Puisqu'il y a discontinuité dans la structure, on doit distinguer deux régimes vibrationnels, selon que la longueur d'onde de vibration est inférieure ou supérieure à la taille $2a$ des inhomogénéités rencontrées:

- Le régime hautes fréquences pour lequel $\lambda \ll 2a$: la vibration est localisée à l'intérieur des inhomogénéités. La densité d'état reflète alors leur structure interne.

- Le régime basses fréquences pour lequel $\lambda \gg 2a$: la propagation de l'information est peu sensible au désordre structural et le verre se comporte comme un milieu continu. Dans ce régime on peut s'attendre à ce que la densité d'états suive la loi de Debye $g(\omega) \propto \omega^2$.

Le passage entre les deux régimes correspond à la situation où la longueur d'onde des vibrations est du même ordre de grandeur que la dimension des inhomogénéités. C'est la gamme de fréquence dans laquelle apparaît le pic de boson.

Tous les domaines ne sont pas de même taille. Le verre est alors caractérisé par une certaine distribution de taille $F(2a)$ qui, d'après la relation (A.4), correspond à une distribution en fréquences $F(\omega_0)$ [21].

Ce modèle conduit donc à la détermination pour $\omega > \omega_0$ de la loi de puissance $g(\omega) \propto \omega^n$ et à partir de cette valeur à la représentation de la distribution de taille suivant:

$$\int_0^{\omega} F(\omega_0) d\omega_0 = \frac{g_{\text{eff}}(\omega)}{\omega^n} \quad (\text{A.5})$$

$g_{\text{eff}}(\omega)$ étant la densité d'états vibrationnels effective observée

Le maximum de la fonction $F(\omega_0)$ conduit à la détermination de la taille moyenne des inhomogénéités.

Modèle du "potentiel mou" ("Soft Potential Model")

Ce modèle fut proposé pour la première fois par Karpov, Klinger et Ignat'ev en 1983 [29] puis repris et amélioré par Parshin en 1987 [30]. Il invoque différents types de systèmes (comme par exemple les systèmes à deux niveaux desquels dérivent le modèle du tunnelling) sur différentes échelles d'énergie afin d'expliquer les propriétés universelles des verres à basse température (conductivité thermique, excès de chaleur spécifique, excès de la densité d'états vibrationnels...).

Cette théorie a ensuite été remaniée de façon à s'étendre à la région du pic de boson. L'idée principale est qu'au delà d'une énergie E_d correspondant approximativement à la position du pic de boson (ω_0), les oscillateurs harmoniques mous commencent à interagir entre eux. Ceci est justifié par la forte localisation des phonons qui, de ce fait, ne peuvent plus participer à la conduction de la chaleur. Les oscillateurs anharmoniques qui prennent alors le relais ont une densité d'états $g(\omega) \propto \omega^4$ très supérieure à celle des phonons $g(\omega) \propto \omega^2$ [31,32]. Cette interaction conduit à introduire des modes quasi-harmoniques délocalisés dont la densité d'états devient linéaire en fonction de la fréquence $g(\omega) \propto \omega$ (pour $\omega > \omega_0$)

Selon le modèle, cette renormalisation de la densité d'états pour $E > E_d$ est responsable de l'excès de chaleur spécifique, de l'apparition du pic de boson et de la remontée de la conductivité thermique après le plateau.

Cependant, la variation du coefficient de couplage lumière-vibration avec la fréquence trouvée expérimentalement est en total désaccord avec celle prévue par ce modèle pour un grand nombre de verres. Une étude sur les verres de borate a de plus montré qu'il conduisait à des valeurs calculées très différentes des mesures déduites directement des spectres [33].

Annexe : Références

- [1] M. MONTAGNA, G. VILIANI and E. DUVAL,
“*Models of low-wavenumber Raman scattering from glasses*”,
J. of Raman Spectr., 27 (1996) 707
- [2] 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
- [3] A.J. MARTIN and W. BRENING,
“*Model for Brillouin scattering in amorphous solids*”,
Phys. Status Solidi B, 64 (1974) 163
- [4] A.P. SOKOLOV, A. KISLIUK, D. QUITMANN and E. DUVAL,
“*Evaluation of density of vibrationnal states of glasses from low-frequency spectra*”,
Phys. Rev. B, 48 (1993) 7692
- [5] U. BUCHENAU, N. NÜCKER and A.J. DIANOUX,
“*Neutron scattering by low-energy excitation of disordered materials*”,
Phys. Rev. Lett., 53 (1984) 2316
- [6] U. BUCHENAU, N. NÜCKER, A.J. DIANOUX, N. AHMAD, and W.A. PHILLIPS,
“*Neutron scattering study of the low-frequency vibrations in vitreous silica*”,
Phys. Rev. B, 34 (1986) 5665
- [7] V.K. MALINOVSKY, V.N. NOVIKOV, P.P. PARSHIN, A.P. SOKOLOV and M.G. ZEMLYANOV,
“*Universal form of the low energy (2 to 10 meV) vibrationnal spectrum of glasses*”,
Europhys. Lett., 11 (1990) 43
- [8] A.P. SOKOLOV, E. ROSSLER, A. KISLIUK and D. QUITMANN,
“*Dynamics of strong and fragile glass formers : difference and correlation with low-temperature properties*”,
Phys. Rev. Lett., 71 (1993) 2062
- [9] T. ACHIBAT, A. BOUKENTER and E. DUVAL,
“*Correlation effects on Raman scattering from low-energy vibrationnal modes in glasses. II. Experimental results*”,
J. Chem. Phys., 99 (1993) 2046
- [10] N. AHMAD, T. HUSAIN, C.J. ATKINS,
“*Low-frequency vibrationnal states in Spectrasil B*”,
J. Phys.: Condens. Matter., 5 (1993) 147

- [11] A.P. SOKOLOV, U. BUCHENAU, W. STEFFEN, B. FRICK, A. WISCHNEWSKI,
"Comparison of Raman and neutron scattering data for glass forming systems",
Phys. Rev. B, 52 (1995) 9815
- [12] 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) 9343
- [13] A.MERMET,
"Nonostructures des verres de polymères et déformation plastique : apports de la diffusion Raman basses fréquences et de la diffusion inélastique des neutrons",
Thèse de Doctorat, Université de Lyon 1, Lyon (1996)
- [14] S.ALEXANDER and R.L. ORBACH,
J. Phys. Lett., 43 (1982) L625
- [15] T. NAKAYAMA, K. YAKUBO and R.L. ORBACH
"Dynamic properties of fractal networks : Scaling, numerical simulation and physical realization",
Rev. Mod. Phys., 66 (1994) 381
- [16] E. COURTENS, J. PELOUS, J. PHALIPPOU, R. VACHER and T. WOIGNIER,
"Brillouin scattering measurements of phonon-fracton crossover in silica aerogels",
Phys. Rev. Lett., 58 (1987) 128
- [17] Y. TSUJIMI, E. COURTENS, J. PELOUS and R. VACHER,
"Raman scattering measurements of acoustic superlocalization in silica aerogels",
Phys. Rev. Lett., 60 (1988) 2757
- [18] A.BOUKENTER, B. CHAMPAGNON, E. DUVAL, J. DUMAS, J. F. QUINSON and J. SERUGHETTI,
"Low frequency Raman scattering from fractal vibrational modes in silica gel",
J. Phys. Rev. Lett., 57 (1986) 2391
- [19] G. MARIOTTO, M. MONTAGNA, G. VILIANI, R. CAMPOSTRINI and G. CARTURAN,
"Low-frequency Raman scattering in thermally treated silica gels : observation of phonon-fracton crossover",
J. Phys. C, 21 (1988) L797
- [20] E. YAKUBO, E. COURTENS and T.NAKAYAMA,
"Superlocalization of fracton wavefunctions excited in percolating network",
Phys. Rev. B, 42 (1990) 1078
- [21] 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 (1998) 557

- [22] 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
- [23] A.P. SOKOLOV, A. KISLIUK, M. SOLTWISCH and D. QUITMANN,
"Medium-range order in glasses : comparison of Raman and diffraction measurements",
Phys. Rev. Lett., 69 (1992) 1540
- [24] T. ACHIBAT, A. BOUKENTER, E. DUVAL, G. LORENTZ and S. ETIENNE,
"Low-frequency Raman scattering and structure of amorphous polymers : stretching effect",
J. Chem. Phys. 95 (1991) 2949
- [25] T. PANG,
"Local vibrational states of glasses",
Phys. Rev. B 45 (1992) 2490
- [26] V.K. MALINOVSKY, V.N. NOVIKOV and A.P. SOKOLOV,
"Log-normal spectrum of low-energy vibrational excitations in glasses",
Phys. Lett. A, 153 (1991) 63
- [27] L. VERDI and A. MIOTELLO,
"Hydrogen dimerization process : a probe for investigation of the SiO₂ structure",
Phys. Rev. B, 47 (1993) 14187
- [28] K. ICHIKAWA,
"The nanoscopic structure of annealed Ge₂₀-Te₈₀ glass : quasi-atomic scale imaging using atomic-force-microscopy",
J. Phys. Cond. Matter. (Lett.), 7 (1995) L135
- [29] V.G. KARPOV, M.I. KLINGER and F.N. IGNATIEV,
Sov. Phys. JETP, 57 (1983) 439
- [30] D.A. PARSHIN,
Sov. Phys. JETP, 65 (1987) 1257
- [31] L.I. DEICH,
"Low-frequency Raman scattering in glasses",
Phys. Rev. B, 51 (1995) 8131
- [32] U. BUCHENAU, C. SCHONFELD, D. RICHTER, T. KANAYA, K. KAJI and R. WEHRMANN,
"Neutron scattering study of the vibration-relaxation crossover in amorphous polycarbonates",
Phys. Rev. Lett., 73 (1994) 2344
- [33] S.J. AMARAL SOUTO,
"Ordre à moyenne distance dans les verres de borate ternaires",
Thèse de Doctorat, Université Paris VI, Paris, (1994)

INDICE DES FIGURES

PREMIÈRE PARTIE: GÉNÉRALITÉS ET DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX**Chapitre I-1**

Figure 1.1 : Les différentes géométries de guides d'onde plans.....	16
Figure 1.2 : Exemples de configurations de guides d'onde à géométrie rectangulaire	17
Figure 1.3 : Les différents profils d'indice d'un guide d'onde plan.....	17
Figure 1.4 : Composition d'un guide d'onde plan.....	18
Figure 1.5 : Représentation géométrique des trois différents modes de propagation dans un guide d'onde plan.....	20
Figure 1.6 : Diagramme des différents modes possibles dans un guide d'onde planaire	25
Figure 1.7 : Distribution du champ électrique et trajectoires des rayons correspondantes pour les cinq premiers modes guidés.....	27
Figure 1.8 : Principe du couplage par prisme.....	29
Figure 1.9 : Les deux géométries utilisées pour le couplage par prisme.....	31
Figure 1.10 : Le couplage par la tranche.....	32
Figure 1.11 : Le couplage par réseau.....	33
Figure 1.12 : Les différents défauts à l'origine des pertes par diffusion dans une couche mince	35
Figure 1.13 : Répartition du champ électrique dans un guide en fonction des valeurs de β	36

Chapitre I-2

Figure 2.1 : Les deux voies du procédé sol-gel et les matériaux qui en sont issus.....	43
Figure 2.2 : Evolution de la viscosité en phase sol et de la constante élastique en phase gel.....	44
Figure 2.3 : Influence du pH sur la structure des solutions obtenues et des films minces déposés.....	48
Figure 2.4 : Les trois cas de figure pouvant se présenter lors de l'élaboration d'un matériau multicomposant.....	50
Figure 2.5 : Procédure expérimentale d'élaboration des sols germanosilicates.....	53
Figure 2.6 : Les différentes étapes du procédé de dépôt par dip-coating.....	57
Figure 2.7 : Principe physique de la déposition par dip-coating.....	58
Figure 2.8 : Dispositif expérimental de dip-coating.....	60
Figure 2.9 : Les différentes étapes du développement structural du film résultant du drainage accompagné de l'évaporation du solvant et des réactions de condensation.....	61
Figure 2.10 : Dispositif expérimental de traitement thermique des guides.....	62

Chapitre I-3

Figure 3.1 : (a) Séparation énergétique des niveaux électroniques de la configuration $4f^6$ de l'ion Eu^{3+} (b) schéma des niveaux d'énergie de l'ion inséré dans une matrice.....	75
Figure 3.2 : Représentation d'un processus de transfert d'énergie résonnant.....	84
Figure 3.3 : Transfert d'énergie assisté par phonons.....	85
Figure 3.4 : Processus d'up-conversion à deux photons.....	86
Figure 3.5 : Processus d'up-conversion à deux ions.....	86
Figure 3.6 : Elargissement homogène et inhomogène de raie.....	88

Chapitre I-4

Figure 4.1: Dispositif expérimental de spectroscopie m-line.....	94
Figure 4.2: Photographie du dispositif de spectroscopie m-line.....	95
Figure 4.3: Représentation de l'erreur sur la détermination de l'épaisseur et de l'indice de réfraction dans le cas où la séparation des indices effectifs est inférieure à 0.005.....	97
Figure 4.4: Différence entre n_{effTE} et n_{effTM} en fonction de l'épaisseur pour différents indices de réfraction du film. $n_s=1.465$, $\lambda=632.8$ nm.....	98
Figure 4.5: Différence entre n_{effTE} et n_{effTM} en fonction de l'épaisseur pour différents indices de réfraction du substrat. $n_{\text{film}}=1.53$, $\lambda=632.8$ nm.....	99
Figure 4.6: Modèle de Lorentz-Lorenz appliqué au système $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$	100
Figure 4.7: Spectre m-line d'un guide d'onde $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$: Eu^{3+} , traité à 700°C et déposé sur un substrat de SiO_2/Si	101
Figure 4.8: Evolution de la position et de l'intensité d'un mode guidé en fonction de la pression exercée pour un échantillon déposé sur un substrat de SiO_2	102
Figure 4.9: Dispositif de mesure de pertes.....	104
Figure 4.10 : Image d'un mode guidé et représentation mathématique correspondante permettant la détermination du coefficient d'atténuation.....	105
Figure 4.11 : Système de couplage par prisme pour les mesures spectroscopiques en configuration guidée.....	107
Figure 4.12 : Montage expérimental utilisé pour les mesures de luminescence en excitation continue.....	109
Figure 4.13 : Dispositif expérimental de mesures des déclins de luminescence.....	111
Figure 4.14 : Principe de fonctionnement du système d'acquisition de la luminescence résolue dans le temps.....	112
Figure 4.15 : Montage expérimental d'irradiation des guides d'onde.....	113

**DEUXIÈME PARTIE: CATACTERISATION STRUCTURALE DES GUIDES
GERMANOSILICATES**

Chapitre II-1

Figure 1.1 : Principe de la diffusion Raman.....	120
Figure 1.2 : Représentation schématique de l'ordre local adopté par un verre de formule générale TX_2	123
Figure 1.3 : Spectres Raman des verres de SiO_2 et de GeO_2 en polarisation V-V ...	125
Figure 1.4 : Cycles d'ordre $n= 3$ à 6 dans SiO_2	127
Figure 1.5 : Spectres Raman Stokes et anti-Stokes obtenus en configuration guidée pour un guide germanosilicate trité à $700^\circ C$. (—) polarisation V-V et (- - -) polarisation H-V.....	131
Figure 1.6: Spectres Raman Stokes et anti-Stokes d'un guide $50SiO_2$ - $50GeO_2$ obtenus après excitation du mode TE_0 (configuration V-V) à 514.5 nm en fonction de la température de recuit.....	136
Figure 1.7: Spectres Raman d'un guide $50SiO_2$ - $50GeO_2$ en fonction de la température de recuit. Zoom de la zone mettant en évidence les modes de vibration T-OH, (avec $T= Si, Ge$).....	138
Figure 1.8 : Spectres Raman Stokes et anti-Stokes d'un guide $50SiO_2$ - $50GeO_2$ obtenus après excitation du mode TM_0 (configuration H-V) à 514.5 nm en fonction de la température de recuit.....	139
Figure 1.9 : Evolution du maximum du pic de boson et de la bande $\nu(T-O-T)$ centrée autour de 430 cm^{-1} en fonction de la température de recuit.....	141
Figure 1.10 : Evolution de l'indice de réfraction d'un guide SiO_2 - GeO_2 ($Si/Ge=1$) élaboré par voie sol-gel en fonction de la température de traitement thermique.....	145
Figure 1.11 : Rapport des intensités intégrées entre le pic de boson et la bande $\nu(T-O-T)$ centrée vers 430 cm^{-1} en fonction de la température de traitement.....	146

Chapitre II-2

Figure 2.1 : Schéma des niveaux d'énergie de l'ion Eu^{3+}	159
Figure 2.2 : Spectre d'émission de l'ion Eu^{3+} dans un guide d'onde 1% molaire $\text{Eu}/(\text{Si}+\text{Ge})$ traité à 700°C (Excitation à 488 nm).....	160
Figure 2.3 : Spectres Raman obtenus en configuration guidée de guides germanosilicates ($\text{Si}/\text{Ge}=1$) traité à 700°C contenant différentes concentrations d'ions Eu^{3+} (Excitation à $\lambda=514.5$ nm).....	164
Figure 2.4 : Domaine des basses fréquences des spectres Raman de la Figure 2.3 pour trois guides germanosilicates ($\text{Si}/\text{Ge}=1$) traités à 700°C contenant différentes concentrations d'ions Eu^{3+} (Excitation à $\lambda=514.5$ nm).....	166
Figure 2.5 : Spectres de luminescence des guides $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$ contenant 0.5 et 1% molaire $\text{Eu}/(\text{Si}+\text{Ge})$ traités à 700°C et déposés sur des substrats de SiO_2/Si (Excitation à $\lambda=514.5$ nm).....	170
Figure 2.6 : Région spectrale 16400-17500 cm^{-1} des spectres de luminescence présentés en Figure 2.5 . Les spectres ont été normalisés à l'intensité de la transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ pour faciliter la comparaison.....	171
Figure 2.7 : Spectres m-line obtenus en polarisation TE pour le guide 0.2 % molaire $\text{Eu}/(\text{Si}+\text{Ge})$ traité à 600°C et 900°C en fonction de l'angle d'incidence du faisceau laser sur le prisme θ_L ($\lambda_L=632.8$ nm).....	174
Figure 2.8 : Spectres Raman Stokes d'un guide d'onde $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$ contenant 0.2% molaire $\text{Eu}/(\text{Si}+\text{Ge})$ d'ion europium traité à différentes températures...	175
Figure 2.9 : Evolution de la position du pic de boson et de la bande $\nu(\text{T-O-T})$ ($\text{T}=\text{Si}$ ou Ge) centrée vers 430 cm^{-1} en fonction de la température de recuit. Comparaison entre un guide non dopé et un guide contenant 0.2% $\text{Eu}/(\text{Si}+\text{Ge})$	176
Figure 2.10 : Spectre Raman Stokes et anti-Stokes du guide 0.2% $\text{Eu}/(\text{Si}+\text{Ge})$ traité à 900°C (Excitation à $\lambda=514.5$ nm)	177
Figure 2.11 : Spectres de luminescence de l'ion europium pour un guide d'onde 1% molaire $\text{Eu}/(\text{Si}+\text{Ge})$ traité à 700 et 900°C (Excitation à $\lambda=488$ nm).....	179
Figure 2.12 : Région spectrale 16400-17600 cm^{-1} des spectres de luminescence présentés en Figure 2.11.....	180
Figure 2.13 : Courbes de déclin de luminescence du niveau ${}^5\text{D}_0$ pour le guide 1% molaire $\text{Eu}/(\text{Si}+\text{Ge})$ traité à 700 et 900°C.....	182

TROISIÈME PARTIE: ETUDE DE LA PHOTSENSIBILITE DES GUIDES D'ONDE GERMANOSILICATES

Figure 1.1 : Indices effectifs obtenus à 543.5 nm en polarisation TE et TM autour et loin de la zone irradiée IR100.....	201
Figure 1.2 : Spectres Raman obtenus en configuration guidée après excitation à 514.5 nm pour la zone non irradiée et pour les zones irradiées à 50W/cm ² et 100W/cm ² (Polarisation V-V).....	203
Figure 1.3 : Spectres Raman obtenus en configuration guidée après excitation à 514.5 nm pour la zone non irradiée et pour la zone irradiée à 100W/cm ² (Polarisation H-V).....	204
Figure 1.4 : Partie basses fréquences des spectres Raman de la Figure 1.2 normalisés à l'intensité de la bande $\nu(T-O-T)$ centrée vers 430 cm ⁻¹	205
Figure 1.5 : Spectres de luminescence d'un guide d'onde 1% molaire Eu/(Si+Ge) pour : la zone non-irradiée, la zone IR50 et la zone IR100 (Excitation à 457.9 nm).....	212
Figure 1.6 : Région spectrale 16400-17600 cm ⁻¹ de la Figure 1.5 pour la zone non-irradiée et les zones IR50 et IR100.....	214
Figure 1.7 : Courbes de déclin de fluorescence du niveau ⁵ D ₀ de l'ion Eu ³⁺ en fonction de l'irradiation (a) zone non irradiée, (b) IR50 et (c) IR100. Excitation à 21550 cm ⁻¹ et détection à 16270 cm ⁻¹	216

QUATRIÈME PARTIE: ACTIVATION DES GUIDES D'ONDE GERMANOSILICATES PAR L'ION PRASEODYME TRIVALENT

Figure 1.1 : Spectres Raman Stokes et anti-Stokes de deux guides 1% molaire Pr/(Si+Ge) traité à 800°C et 0.2% molaire Pr/(Si+Ge) traité à 700°C (Excitation à $\lambda = 514.5$ nm).....	231
Figure 1.2 : Niveaux d'énergie de l'ion praséodyme trivalent	233
Figure 1.3 : Spectre d'absorption de l'ion praséodyme dans la matrice 4ZnO-3B ₂ O ₃	234
Figure 1.4 : Spectres d'émission de l'ion Pr ³⁺ dans un guide d'onde 1% molaire Pr/(Si+Ge) traité à 800°C pour différentes énergies d'excitation.....	235

Figure 1.5 : Spectres d'émission d'un guide 1% molaire Pr/(Si+Ge) traité à 800°C. Excitation à 476.4 nm dans les bandes d'absorption $^3H_4 \rightarrow ^3P_1, ^1I_6$ (haut) et à 581.7 nm dans la bande d'absorption $^3H_4 \rightarrow ^1D_2$ (bas). La flèche indique l'énergie d'excitation.....	238
Figure 1.6 : Résultat de la soustraction entre les spectres de luminescence de la Figure 1.5 (rouge) et émission du praséodyme à haute énergie (bleu).....	239
Figure 1.7 : Spectres d'émission de l'ion Pr^{3+} dans différents guides d'onde. Excitation à 476.4 nm.....	241
Figure 1.8: Spectres d'émission d'un guide contenant 0.2% molaire Pr/(Si+Ge) traité à 700°C et 800°C. Excitation à 476.4 nm	242
Figure 1.9 : Représentation du "Stokes shift" entre les bandes d'absorption et d'émission de la transition entre l'état fondamental (3H_4) et l'état excité (1D_2) de l'ion praséodyme dans le système vitreux germanosilicate.....	244
Figure 1.10 : Courbes de déclin de luminescence du niveau 1D_2 pour un guide 1% Pr/(Si+Ge) traité à 800°C en fonction de l'énergie d'excitation. Détection à 15700 cm^{-1} au maximum de la bande d'émission $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$	245
Figure 1.11 : Courbes de déclin de luminescence du niveau 3P_0 pour deux guides 0.2 % molaire et 1% molaire Pr/ (Si+Ge) traités à 800°C (Excitation à 21500 cm^{-1} et détection à 20500 cm^{-1}).....	250
Figure 1.12 : Courbes de déclin de luminescence du niveau 1D_2 pour un guide 0.2 % Pr/(Si+Ge) traité à 700°C et 800°C. Excitation à 16980 cm^{-1} , détection à 15700 cm^{-1} . Les courbes sont normalisées à $t=0$	254
Figure 1.13 : Spectres de luminescence résolue dans le temps pour un guide 1% Pr/(Si+Ge) traité à 800°C obtenus après excitation à 21500 cm^{-1}	257

INDICE DES TABLEAUX

PREMIÈRE PARTIE: GÉNÉRALITÉS ET DISPOSITIFS EXPÉRIMENTAUX

Chapitre I-3

Tableau 3.1 : Ordre de grandeur des séparations des niveaux d'énergie exprimées en cm^{-1} dans le cas de l'ion Eu^{3+}	77
Tableau 3.2 : Dégénérescence des termes spectroscopiques dans quelques symétries du champ cristallin.....	77
Tableau 3.3 : Transitions hypersensibles des ions Pr^{3+} et Eu^{3+}	80
Tableau 3.4 : Paramètres α et β_{el} et énergie maximale des phonons pour les verres d'oxyde de silicium et de germanium.....	82

Chapitre I-4

Tableau 4.1 : Caractéristiques des différents colorants employés.....	110
---	-----

DEUXIÈME PARTIE: CARACTÉRISATION STRUCTURALE DES GUIDES GERMANOSILICATES

Chapitre II-1

Tableau 1.1 : Positions et attributions des bandes Raman observées pour le système de composition $50\text{SiO}_2-50\text{GeO}_2$	131
---	-----

Chapitre II-2

Tableau 2.1 : Positions et attributions des bandes d'émission de l'ion Eu^{3+} dans un guide d'onde $\text{SiO}_2-\text{GeO}_2$	161
--	-----

Tableau 2.2 :Epaisseur t, indice de réfraction n et indices effectifs déterminés à $\lambda=632.8\text{nm}$ et $\lambda =543.5\text{nm}$ pour des guides d'onde germanosilicates contenant différentes concentration d'ions Eu^{3+} et déposés sur des substrats de SiO_2 et de SiO_2/Si . Les valeurs obtenues à 543.5nm sont accompagnées du symbole (*).....	162
Tableau 2.3 :Epaisseur t, indice de réfraction n et indices effectifs déterminés à $\lambda=632.8 \text{ nm}$ et $\lambda =543.5\text{nm}$ pour les guides d'onde germanosilicates contenant 0.2 % et 1% molaire $\text{Eu}/(\text{Si}+\text{Ge})$ d'ion Eu^{3+} . Les valeurs obtenues à 543.5nm sont accompagnées du symbole (*). Les coefficients de pertes sont mesurés à $\lambda=632.8 \text{ nm}$	173

QUATRIÈME PARTIE: ACTIVATION DES GUIDES D'ONDE GERMANOSILICATES PAR L'ION PRASÉODYME TRIVALENT

Tableau 1.1 :Epaisseur, indices effectifs et indices de réfraction pour les différents guides d'onde considérés à $\lambda=632.8\text{nm}$ et $\lambda=543.5\text{nm}$	228
Tableau 1.2 :Déplacements Raman (en cm^{-1}) et attributions des bandes observées pour les différents guides d'onde dopés par l'ion Pr^{3+}	230
Tableau 1.3 :Positions et attributions des bandes d'émission de l'ion Pr^{3+} dans un guide 1% molaire $\text{Pr}/(\text{Si}+\text{Ge})$ traité à 800°C	240
Tableau 1.4 :Durées de vie du niveau $^1\text{D}_2$ pour les différents guides d'onde en excitant à haute énergie au travers du niveau $^3\text{P}_0$ ou directement dans le niveau $^1\text{D}_2$ et en détectant à 15700 cm^{-1}	247
Tableau 1.5 :Durées de vie du niveau $^1\text{D}_2$ de l'ion praséodyme pour différents systèmes vitreux.....	248
Tableau 1.6 :Durées de vie du niveau $^3\text{P}_0$ pour les différents guides d'onde après excitation à 21500 cm^{-1} et détection à 20500 cm^{-1}	251

TRAVAUX SCIENTIFIQUES

Publications

- C.DUVERGER, F. ROMAIN, S. KHATIR, M.BOUAZAOU, S.TURRELL,
'Low-frequency Raman spectra and structural correlations in metal oxide glasses',
J. of Mol. Structure, 410-411(1997) 285
- C.DUVERGER, M.BOUAZAOU, S.TURRELL,
'Raman spectroscopic investigations of the effect of the doping metal on the structure of binary tellurium-oxide glasses',
J. Non-Cryst. Solids, 220 (1997) 169
- C.DUVERGER, S.TURRELL, M.BOUAZAOU, F.TONELLI, M.MONTAGNA and M. FERRARI,
'Preparation of SiO₂-GeO₂: Eu³⁺ planar waveguides and characterisation by waveguide Raman and luminescence spectroscopies',
Philosophical Magazine B, 77 (1998) 363
- J.M. NEDELEC, M. BENATSOU, C.DUVERGER, B. CAPOEN, M.BOUAZAOU and S.TURRELL,
'Waveguide Raman characterisation of sol-gel thin films',
Asian Journal of Physics (sous presse)
- C.DUVERGER, M. FERRARI, C. MAZZOLENI, M.MONTAGNA, G. PUCKER and S.TURRELL,
'Optical spectroscopy of Pr³⁺ ions in sol-gel derived GeO₂-SiO₂ planar waveguides',
J. Non-Cryst. Solids (sous presse)
- C. DUVERGER, J. M. NEDELEC, M. BENATSOU, M. BOUAZAOU, B. CAPOEN, M. FERRARI and S. TURRELL
'Waveguide Raman spectroscopy: A non-destructive tool for the characterisation of amorphous thin films',
Journal of Molecular Structure (sous presse)

Communications orales

C.DUVERGER, M. FERRARI,

'Spectroscopie de luminescence de l'ion Eu^{3+} dans les xérogels de silice',
Apport des spectrométries à la caractérisation des verres et matériaux sol-gel,
Garchy, France (1996)

C.DUVERGER, S.TURRELL, M.BOUAZAOUI AND F.TONELLI, M.MONTAGNA,
M. FERRARI,

*'Characterisation of SiO_2 - GeO_2 : Eu^{3+} planar waveguides by Raman and
luminescence spectroscopies'*
Sixth International Workshop on Disordered Systems, Andalo, Italy (1997)

C.ARMELLINI, L.DEL LONGO, C.DUVERGER, M.FERRARI, M.MONTAGNA,
E.MOSER, G.PUCKER, F.TONELLI, S.TURRELL,

*'Optical materials obtained by sol-gel route: SiO_2 - GeO_2 planar waveguides and
silica xerogels activated by trivalent rare-earth ions'*
4th International School on Excited States of Transition Elements, Wroclaw-
Dusziki Zdrój, Poland (1997)

C.DUVERGER, M.FERRARI, C.MAZZOLENI, M.MONTAGNA, E.MOSER,
G.PUCKER, F.TONELLI, S.TURRELL, C.TOSELLO,

*'Caratterizzazione di guide d'onda planari tramite spettroscopia Raman e
spettroscopia di luminescenza'*
XV CONVEGNO GNSR, Padova, Italy (1997)

C.DUVERGER,

*'Preparation of SiO_2 - GeO_2 : Eu^{3+} planar waveguides and characterisation by
Raman and luminescence spectroscopies'*,
Miniature Coherent Light Sources in Dielectric Media, Les Houches, France
(1997)

C.DUVERGER,

'Elaborazione di materiali sol-gel sotto forma di massivi e guide d'onda',
Consiglio Nazionale delle Ricerche, Milano, Italy (1997)

C.DUVERGER, M. FERRARI, C. MAZZOLENI, M.MONTAGNA, G. PUCKER and
S.TURRELL,

*'Optical spectroscopy of Pr^{3+} ions in sol-gel derived GeO_2 - SiO_2 planar
waveguides'*,
2nd French-Italian symposium SiO_2 and advanced materials. L'Aquila, Italy (1998)

2nd French-Italian symposium SiO₂ and advanced materials. L'Aquila, Italy (1998)
C.DUVERGER, D. RAZAFIMAHATRATRA, M. BOUAZAOUI, M. DOUAY,
M. FERRARI, M.MONTAGNA,
'Structural characterisation of photosensitive SiO₂-GeO₂: Eu³⁺ planar waveguides
prepared by the sol-gel process',
9th CIMTEC, Ceramics and Materials, Firenze, Italie (1998)

J.M. NEDELEC, C.DUVERGER, M.BOUAZAOUI, M. FERRARI and S.TURRELL,
'Spectroscopic techniques for the structural characterisation of glasses',
Department of Material Sciences, University of Göteborg, Suède (1998)

C. DUVERGER, J. M. NEDELEC, M. BENATSOU, M. BOUAZAOUI, B. CAPOEN,
M. FERRARI and S. TURRELL
'Waveguide Raman spectroscopy: A non-destructive tool for the characterisation
of amorphous thin films',
XXIV European Congress on Molecular Spectroscopy, Prague, Poland (1998)

Communications écrites

C.DUVERGER, F.ROMAIN, S.KHATIR, M.BOUAZAOUI, S.TURRELL,
'Low frequency Raman spectra and structural correlations in binary oxide
glasses',
XVth International Conference on Raman Spectroscopy, Pittsburgh (1996)

C.DUVERGER, F.ROMAIN, S.KHATIR, M.BOUAZAOUI, S.TURRELL,
'Low frequency Raman spectra and structural correlations in metal oxide
glasses',
XXIII European Congress on Molecular Spectroscopy, Balatonfüred, Hungary
(1996)

C.DUVERGER, L. DEL LONGO, M.FERRARI, S.TURRELL,
'Caractérisation du verre zincoborate dopé Pr³⁺ par diffusion Raman et Brillouin
et par spectroscopie de luminescence',
Journées francophones des Jeunes Physicochimistes, Lille (1996)

C.DUVERGER, J.M. NEDELEC, M.FERRARI, S.TURRELL,
'Etude spectroscopique de xérogels de silice dopés par les ions Eu³⁺ et Mn²⁺',
Journées francophones des Jeunes Physicochimistes, Lille (1996)

F.TONELLI, M.MONTAGNA, C.TOSELLO, C.DUVERGER, S.TURRELL,
M.FERRARI, F.GONELLA,
'Caratterizzazione di guide d'onda planari tramite spettroscopia m-line',
Convegno SEIS 97, Trento (1997)

C.ARMELLINI, L. Del LONGO, C.DUVERGER, M.FERRARI, M.MONTAGNA,
E.MOSER, G.PUCKER,
'Effetto della concentrazione di ioni lantanidi trivalenti sulla densificazione di
xerogels di silice'
XV CONVEGNO GNSR, Padova (1997)

C.DUVERGER, S.TURRELL, E.MOSER, G.PUCKER, F.TONELLI, M.BOUAZAOU,
M.FERRARI, C.MAZZOLENI,
'Guides d'ondes planaires $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$ activés par Eu^{3+} ',
17^{èmes} Journées Nationales d'Optique Guidée, S' Etienne, France (1997)

