

Université des Sciences et Technologies de Lille

THESE

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université des Sciences et Technologies de Lille

Discipline : Structure et Dynamique des Systèmes Réactifs

présentée par

Christophe KINOWSKI



Caractérisation spectroscopique et modélisation de l'effet de la porosité, de la densification et du dopage sur la structure de gels de silice

Soutenance publique le 19 décembre 2001 devant le jury :

Pr. B. Champagnon	Université de Lyon	Rapporteur
Pr. C. Raptis	Université d'Athènes, Grèce	Rapporteur
Pr. S. Turrell	Université de Lille	Co-Directrice de thèse
Dr. M. Bouazaoui	Université de Lille	Co-Directeur de thèse
Pr. A. Monteil	Université d'Angers	Examinateur
Pr. L.L. Hench	Imperial College, London, England	Examinateur
D.R. M. Bogey	Université de Lille	Examinateur

<u>Introduction générale</u>	5
<u>Chapitre I Généralités sur les procédés sol-gel</u>	11
I.1 Définitions	12
I.2 Avantages et inconvénients du procédé sol-gel	14
I.2.1 Avantages.....	14
I.2.2 Inconvénients.....	15
I.3 Historique.....	15
I.4 Principes physico-chimiques du procédé sol-gel	16
I.4.1 Les précurseurs	16
I.4.2 Les mécanismes réactionnels.....	16
I.5 La transition sol-gel.....	17
I.5.1 Aspect microscopique	17
I.5.2 Aspect macroscopique.....	18
I.6 Densification des gels	19
I.6.1 Le vieillissement	19
I.6.2 Le séchage	22
I.6.3 Densification par traitement thermique	22
<u>Chapitre II Principes et dispositifs des techniques expérimentales</u>	27
II.1 Principes des techniques expérimentales	28
II.1.1 La spectroscopie de diffusion Raman	28
II.1.2 La spectroscopie de luminescence.....	30
a) Les bases de la spectroscopie des ions des terres rares.....	30
b) L'ion de terres rares isolé	32
c) L'ion de terres rares introduit dans une matrice.....	34
i) Transitions électroniques radiative	35
ii) Transitions électronique non radiatives	38
II.1.3 La spectroscopie "m-lines"	38
II.1.4 La méthode B.E.T. et les isothermes d'adsorption-désorption.....	40
a) Adsorption physique sur les solides	41
i) Le phénomène d'adsorption	41
ii) L'équation B.E.T. et son utilisation pour la détermination des aires spécifiques	43

iii) Validité et limitation de l'équation B.E.T.....	45
iv) Principe des méthodes d'obtention des isothermes d'adsorption-désorption.....	46
b) Etude des solides poreux.....	46
i) La microporosité.....	46
ii) La mésoporosité.....	49
II.2 Dispositifs expérimentaux: Analyses spectroscopiques, optiques et texturales.....	55
II.2.1 Spectroscopies Raman et de luminescence.....	55
a) La spectroscopie Raman.....	55
i) La diffusion Raman pour les solides massifs	55
ii) La diffusion Raman en configuration guidée	56
b) La luminescence guidée.....	57
II.2.2 La spectroscopie m-line	59
II.2.3 Les isothermes d'adsorption-désorption	60
<u>Chapitre III Etudes de la densification de gels à porosité contrôlée.....</u>	65
III.1 Densification des gels de silices à porosité contrôlée en fonction de la température.....	69
III.1.1 Mesures de densités.....	69
a) Résultats obtenus.....	69
III.1.2 Etude de la densification par spectroscopie Raman	73
a) Spectre Raman des gels de silice et attribution des bandes.....	75
b) Evolution des spectres Raman en fonction de la température de traitement.....	80
III.2 Etude cinétique de densification de gels à porosité contrôlée.....	103
III.2.1 Influence de la porosité sur la cinétique de densification de gels à porosité contrôlée.....	104
a) Mesures de densités	104
b) Isothermes d'adsorption-désorption et méthode B.E.T.	106
c) Etude par spectroscopie Raman de la cinétique de densification	116
III.2.2 Influence du dopage sur la cinétique de densification des gels de silice à porosité contrôlée	124
a) Mesures de densités	124
b) Etude par spectroscopie Raman de l'influence du dopage sur la cinétique de densification.....	126

L'utilisation des gels de silice occupe une part importante depuis plusieurs années dans le domaine médical. Des réactions inorganiques contrôlent apparemment une série de réactions organiques biologiques. Ce fait prend son importance pour la réalisation de nouveaux matériaux osseux que l'on appelle les bioverres dont les utilisations supplantent de plus en plus les cellules osseuses originelles [1]. Des travaux datant des années soixante-dix ont démontré que la minéralisation de l'os requérait une concentration critique de silicium soluble [2, 3, 4]. Les mécanismes biologiques restèrent cependant incompris. Toutefois, Hildebrand *et al.* [5] ont été capables d'identifier des gènes Si spécifiques qui régulent certains processus du métabolisme. D'ailleurs Voronkov [6] a suggéré que l'activation des gènes par le silicium pouvait être due à la présence des liaisons Si-O à l'intérieur des molécules d'ADN et ARN.

Une des principales difficultés lorsque l'on essaye d'établir la relation cause-effet de l'interaction entre les verres à base de silicium et les gènes est le manque d'informations sur la structure et sur le processus métabolique avec le SiO_4 , ses espèces hydratées ($\text{Si}(\text{OH})_4$) ou ses oligomères [7]. Les études menées par West *et al.* [8], par modélisation, sur l'interaction des acides aminés avec les cycles à trois et quatre tétraèdres de SiO_4 ont suggéré que les mécanismes réactionnels existaient. Ces cycles s'ouvriraient facilement en raison de la polarisation de la liaison Si-O-Si, formant un silicium penta-coordonné métastable. De plus, un pont entre l'acide aminé et les groupements isolés d'hydroxyles de surface de la silice a déjà été démontré expérimentalement par Hartwig *et al.* [9]. Ainsi il est évident qu'une meilleure compréhension du comportement structural de la matrice de silice contribuera au développement de ces biomatériaux.

L'utilisation des gels de silice ne se limite pas à des applications médicales. En effet, ces gels conduisent à la conception de matériaux pour l'optique répondant à des spécificités intéressantes. Nous pouvons citer une bonne transmission dans le domaine de l'ultraviolet, de faibles coefficients d'expansion thermique ($0,55 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$) et une très bonne durabilité chimique. De plus, la porosité des gels peuvent influencer les propriétés optiques spécifiques qui peuvent être définies en fonction la taille moyenne des pores et le volume poreux. Un grand nombre de composés

organiques optiquement actifs a été imprégné dans des gels poreux afin de développer des lasers à colorant [10].

Parmi d'autres systèmes à base de silice utilisés pour les télécommunications optiques, les fibres germanosilicates sont de loin les plus étudiées. 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 [11]. La connexion entre ces composants est assurée par de petits guides d'onde planaires qui confinent la lumière dans un espace limité.

L'utilisation de la méthode sol-gel permet d'obtenir des couches minces optiquement guidantes sur un substrat. Celle-ci fut récemment réalisée au sein de notre laboratoire afin d'élaborer des guides germanosilicates de haute qualité optique mais uniquement de composition $50\text{SiO}_2 - 50\text{GeO}_2$ [12].

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 [13,14]. 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.

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 modulation périodique locale de l'indice de réfraction constitue un réseau d'indice de type Bragg qui va, à l'instar d'un réseau classique, se comporter comme un filtre sélectif en fréquence.

Il est actuellement admis que la photosensibilité a pour origine soit une variation de la polarisabilité autour de l'atome de germanium, soit une densification du milieu. Cependant, bien que différents modèles aient été proposés pour expliquer le phénomène, les mécanismes microscopiques à l'origine de la photosensibilité ne sont toujours pas élucidés. Toutefois, Awazu *et al.* [15] ont observé la formation de groupements hydroxyles par spectroscopie infrarouge dans des fibres germanosilicates traitées sous hydrogène à 500°C. 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 [16] 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 [17, 18]. Il est important de noter que le modèle proposé par Awazu *et al.* ne concerne cependant qu'un traitement thermique sous hydrogène sans irradiation. Ces résultats nous ont motivé pour effectuer une étude d'un système germanosilicate plus riche en germanium.

L'hypothèse de densification, prouvée expérimentalement par Cordier *et al.* [19] et Poumellec *et al.* [20] 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 adapté à l'étude de ce phénomène.

Une étroite collaboration a été mise en place avec le groupe de dynamique moléculaire du Professeur A. Monteil du Laboratoire des Propriétés Optiques des Matériaux et Application de l'Université d'Angers afin de modéliser notre système germanosilicate et de confronter ses résultats avec des analyses spectrales. De plus

il serait intéressant de comparer ces résultats avec ceux obtenus lors des calculs par simulation préalablement effectués sur le système équimolaire germanosilicate [21].

Ce manuscrit est organisé en six chapitres :

-Le premier chapitre portera sur la description des principes physico-chimiques du procédé sol-gel.

-Le deuxième chapitre sera consacré aux principes et dispositifs expérimentaux que nous avons utilisé.

-Dans le troisième chapitre, nous nous sommes intéressés à l'étude de la structure de la matrice silicate à porosité contrôlée élaborée par voie sol-gel. Nous verrons que la densification des gels poreux est conditionnée par leurs porosités initiales et de l'interaction d'un ion dopant sur la matrice hôte.

- Le travail entrepris sur les matrices silicates a été étendu au système germanosilicate. Nous avons opté pour l'élaboration de ce système sous forme de films minces afin de développer des applications potentielles en optique intégré. Dans un premier temps, les propriétés optiques des guides d'ondes germanosilicates seront présentées dans le chapitre quatre dans le cadre de la description de la propagation d'une onde lumineuse dans une structure guidante. Dans le chapitre cinq on détaillera l'utilisation du procédé sol-gel pour l'élaboration de couches germanosilicates.

-Enfin, dans le sixième chapitre nous présenterons la caractérisation structurale des guides germanosilicates lors du processus de densification. Cette analyse est menée d'une part en utilisant la spectroscopie Raman guidée. D'autre part en incorporant une sonde structurale, en l'occurrence l'ion europium trivalent, nous avons exploité les résultats obtenus par spectroscopie de luminescence guidée pour approcher l'environnement local de l'ion europium. La méthode de dynamique moléculaire a été adoptée pour simuler les spectres de luminescence afin d'extraire des informations structurales sur la localisation précise de l'ion europium au sein de la matrice ainsi que sur les réarrangements des motifs structuraux de la matrice germanosilicate.

BIBLIOGRAPHIE

[1] J. Wilson, L.T. Yu et B.S. Beale, "Bone augmentation using bioglass particulates in dogs : pilot study", *Bioceramics* 5, p 139, Kyoto.

[2] E.M. Carlisle, *Fed. Proc.*, 43 (1984) 680.

[3] K. Schwarz, " Biochemistry of silicon and related problems ", Plenum press, New-York (1978) 207.

[4] D.B. Milne et K. Schwarz, *Nature*, 239 (1972) 333.

[5] M. Hildebrand, D.R. Higgins, K. Busser et B.E. Volcani, *Gene*, 132 (1993) 213.

[6] M.G. Voronkov, V.I. Skorobogatova, E.K. Vugmeister et V.V. Makarskii, *Doklady Biochemistry*, 222 (2) (1975) 29.

[7] *Silicon Biochemistry*, CIBA Foundation Symposium, Wiley, New-York (1986).

[8] J.K. West et L.L. Hench, *J. Biomed. Mater. Res.*, 29 (1994) 625.

[9] B. Hartwig et L.L. Hench, *J. Biomed. Mater. Res.*, 6 (1972) 413.

[10] S. Liu et L.L. Hench, " Chemical Processing of Advanced Materials ", J. Wiley and Sons, New-York, 953.

[11] S.E. Miller, *The Bell System Technical Journal*, 18 (1969) 2059.

[12] C. Duverger, " Elaboration par voie sol-gel et caractérisation de guides d'onde planaires germanosilicates activés par les ions de terre rares Eu^{3+} et Pr^{3+} ", Thèse de l'Université de Lille 1, (1998).

[13] R. Campostrini, G. Carturan, M. Ferrari, M. Montagna et O. Pilla, *J. Mater. Res.* 7 (1992) 745.

- [14] A. Bouajaj, M. Ferrari, M. Montagna, E. Moser, A. Piazza, R. Campostrini et G. Carturan, *Philos. Mag. B*, 71 (1995) 633.
- [15] K. Awazu, H. Kawaze et M. Yamane, *J. Appl. Phys.*, 68 (1990) 2713.
- [16] B. Zhang et K. Raghavachari, *Appl. Phys. Lett.*, 66 (1995) 2658.
- [17] B.I. Greene, D.M. Krol, S.G. Kosinski, J.P. Lemaire et P.S. Saeta, *J. Non-Cryst. Solids*, 168 (1994) 195.
- [18] K. Awazu, *J. Non-Cryst. Solids*, 201 (1996) 267.
- [19] P. Cordier, J.C. Doukhan, E. Fertein, P. Bernage, P. Niay, J.F. Bayon et T. Georges, *Opt. Comm.*, 111 (1994) 269.
- [20] B. Poumellec, P. Guenot, P. Sansonetti, I. Riant, P. Niay et P. Bernage, *Opt. Mat.*, 4 (1995) 441.
- [21] C. Bernard, "Etude par dynamique moléculaire de la structure et des propriétés spectroscopiques de verres silicatés dopés par des ions terre rare", Thèse de l'Université d'Angers, 2000.

CHAPITRE I

Généralités sur les procédés sol-gel

Les procédés sol-gel présentent 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. Ces procédés permettent également l'accès à une grande variété de composition ce qui conduit à l'élaboration de verres non accessibles par fusion.

Après quelques définitions, nous présenterons un bref historique de ces procédés. Nous aborderons par la suite les principes physico-chimiques de la méthode sol-gel. Nous nous attarderons ensuite sur le phénomène de gélification correspondant à la transition sol-gel selon deux aspects : microscopique et macroscopique. Enfin, nous aborderons le phénomène de densification, étape essentielle dans le procédé sol-gel.

I.1 Définitions

Un **sol** se définit comme une dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide [1]. Pour que des particules solides plus denses que le liquide restent dispersées, il est nécessaire que leur taille soit suffisamment petite pour que les forces responsables de la dispersion ne soient pas dépassées par la gravitation. Concrètement, on définit les sols colloïdaux [2] lorsque les dimensions des particules sont comprises entre 2 nm et 0,2 μm soit de 10^3 à 10^9 atomes par molécule.

Un **gel** se définit comme un réseau tri-dimensionnel interconnecté, expansé au travers du milieu liquide d'une manière stable. Si le réseau solide est constitué de particules colloïdales, le gel est dit colloïdal. Si le réseau solide est constitué d'unités macromoléculaires, le gel est dit polymérique. Le gel est ainsi dit humide. Lorsque le liquide est constitué majoritairement d'eau, le gel est appelé **aquagel**. S'il est constitué d'alcool, on parle alors d'**alcogel**.

Le passage d'un sol à un gel est appelé **gélification** ce qui correspond à une transformation brutale d'un liquide visqueux en un solide.

Notons toutefois qu'il n'existe pas un seul mais de nombreux procédés sol-gel. Nous pourrions définir, ainsi, de tels procédés de la façon suivante : un procédé sol-gel est une voie de synthèse de matériaux (céramiques, verres, etc...) dans laquelle les étapes intermédiaires comportent un sol et/ou un gel. Cette diversité des procédés sol-gel peut-être illustrée par la Figure I.1 proposé par A.C. Pierre [3].

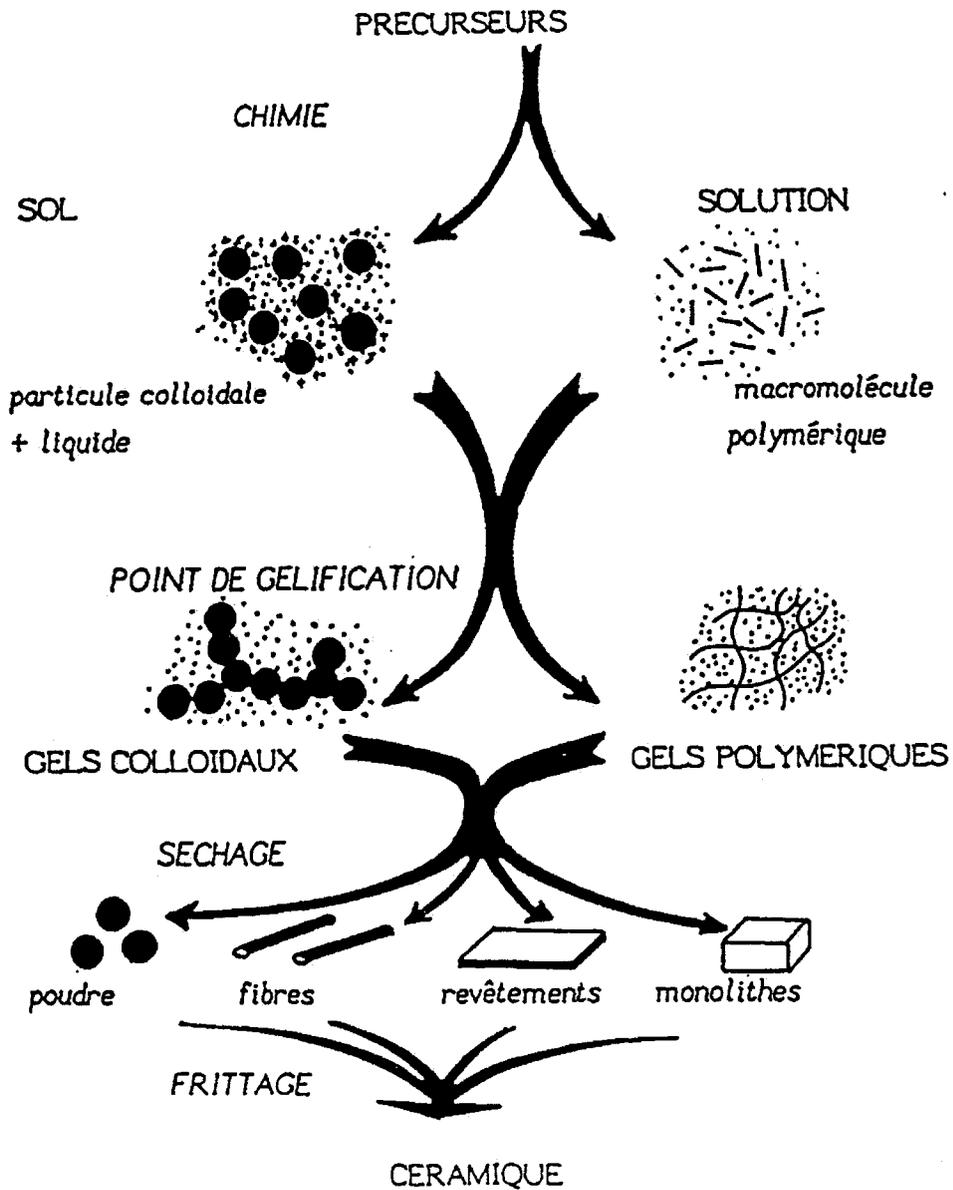


Figure I.1 : Diagramme simplifié des procédés sol-gel d'après A.C. Pierre.

La première étape consiste à sélectionner les précurseurs dont la chimie peut être orientée vers la formation de particules colloïdales ou directement vers des gels polymériques. Les particules colloïdales peuvent être précipitées et traitées pour produire des céramiques mais elles peuvent être également dispersées d'une

manière stable en un sol, puis gélifiées. Les gels colloïdaux et polymériques peuvent ainsi conduire à la synthèse de composés aussi différents que des poudres ou des revêtements ce qui prouve qu'il n'existe pas une voie sol-gel unique mais une très grande variété de méthodes d'élaborations.

I.2 Avantages et inconvénients du procédé sol-gel

I.2.1 Avantages

Parmi les nombreux avantages du procédé sol-gel, citons :

- La grande pureté des matériaux obtenus qui est en majeure partie liée au choix des précurseurs et des solvants utilisés. Il est en outre facile de les purifier, par des cycles de distillation et de recristallisation.
- La réalisation de matériaux à base d'oxydes multicomposants est rendue très facile par la chimie douce qu'utilise le procédé sol-gel. L'élaboration par des techniques conventionnelles se heurte à des problèmes de démixtion.
- La synthèse à basse température permet l'utilisation d'un équipement léger et peut minimiser les coûts de fabrication.
- L'homogénéité des produits sol-gel est obtenue grâce aux réactions chimiques qui se produisent en phase liquide.
- La possibilité de réaliser une grande variété de mise en forme des matériaux : fibres, monolithes, films minces.
- Versatilité de la technique qui résulte de la possibilité d'élaborer de nombreux oxydes métalliques et de l'utilisation d'une multitude de dopants.

1.2.2 Inconvénients

Ce procédé connaît également quelques inconvénients, en particulier :

- Le coût élevé de certains précurseurs, lié surtout à leur grande pureté.
- La difficulté de réaliser des matériaux massifs de grandes dimensions. Les problèmes de contraction du réseau lors de la densification du gel en sont les principales causes.
- L'élimination des groupements hydroxyles résiduels nécessitant des traitements à hautes températures, qui peuvent détériorer la qualité des matériaux.
- L'élaboration de solutions stables et de matériaux de bonne qualité optique, dans le cas de certains oxydes, impose des conditions critiques, au niveau de la chimie et des recuits.

1.3 Historique

Sols et gels constituent deux formes de matière connue depuis longtemps et qui existent à l'état naturel. Ils comprennent des matériaux inertes comme les argiles ou l'encre, mais aussi des matériaux vivants comme la vitrée de l'œil, le sérum ou le lait. Toutefois, on considère Graham comme le fondateur de la science des colloïdes dès 1861.

On admet que les sols les plus anciens préparés en laboratoire sont ceux réalisés avec l'or par Faraday en 1853. Dans le cas des gels, les premiers travaux portant sur les gels de silice sont rapportés par Dislich [4] en 1846. A partir de ce moment, des travaux de plus en plus nombreux ont été consacrés à la préparation et l'étude des propriétés d'un très grand nombre de gels.

D'un point de vue théorique, une percée importante s'est produite lorsque Flory [5] jeta les bases de la compréhension de la structure du réseau d'un gel et de la cinétique de sa formation. La théorie de la percolation de Hammersley [6] a permis

ensuite d'étendre cette compréhension aux gels inorganiques. L'introduction de la dimension fractale du matériau, c'est-à-dire sa géométrie, par Mandelbrot [7] a permis la compréhension de la structure de ces matériaux.

I.4 Principes physico-chimiques du procédé sol-gel

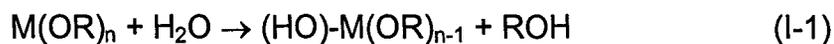
I.4.1 Les précurseurs

Comme nous avons pu le voir précédemment, le processus sol-gel peut emprunter deux voies de formation du gel : soit le gel est polymérique, soit il est colloïdal. De plus, le choix du catalyseur permet d'orienter les réactions de synthèse suivant la nature du gel recherchée. En règle générale, les milieux basiques favorisent la condensation plutôt que l'hydrolyse et donc la formation de gels colloïdaux. Les catalyseurs acides, quant à eux, favorisent l'hydrolyse et permettent la formation du gel polymérique dense.

La méthode que nous avons employée dans ces travaux est celle de la polymérisation d'entités moléculaires. Elle consiste à hydrolyser des composés organométalliques en milieu organique. Ces précurseurs sont essentiellement des alkoxydes métalliques de formule $M(OR)_n$ où M désigne un élément métallique dont le nombre de coordination est n, et OR un groupement alkoxy hydrolysable. Leur réactivité dépend de l'électronégativité du métal.

I.4.2 Les mécanismes réactionnels

En présence de molécules d'eau, les alkoxydes métalliques subissent des réactions d'hydrolyse et de condensation. Lors de la réaction d'hydrolyse, il y a substitution d'un groupe alkoxy (OR) par un groupement hydroxyl (OH), qui s'accompagne de la libération d'une molécule d'alcool. La réaction d'hydrolyse s'écrit schématiquement :



Après cette première substitution, la réaction de condensation établit des pontages via les atomes d'oxygène, conduisant à la formation de réseaux bi- ou tri-dimensionnels. Les premières étapes de la condensation conduisent à la formation de dimères suivant deux processus :

La déshydratation :



La désalcoolisation :



1.5 La transition sol-gel

Initialement, les réactions de condensation libèrent une petite molécule (H_2O , ROH) et de dimères. Ces réactions se poursuivent afin de créer des molécules de plus en plus grandes : c'est le processus de gélification. L'établissement de liaisons entre les molécules de la solution aboutit à la formation d'un réseau solide tridimensionnel. La gélification est différente de la solidification classique d'un liquide puisque la structure solide est imprégnée par le liquide du sol. Ce processus peut être décrit tant au point de vue microscopique que macroscopique.

1.5.1 Aspect microscopique

A l'échelle microscopique, les étapes de la transition sol-gel peuvent être schématisées par l'évolution d'une solution diluée de monomères trifonctionnels [8], comme le montre la Figure 1.2.

* Le sol constitue la phase initiale (a), contenant les précurseurs, le solvant (alcool), l'eau et éventuellement un catalyseur.

* Au cours de l'avancement des réactions d'hydrolyse et de condensation, des amas polymériques, dont la taille croît avec le temps, se forment (b). Ce phénomène est accompagné d'une augmentation de la viscosité macroscopique du milieu réactionnel.

* Lorsqu'un de ces amas atteint une taille presque infinie (c) (c'est-à-dire pratiquement de la taille du récipient), la viscosité devient également infinie : c'est le **point de transition sol-gel**.

* A partir de cet instant, l'amas infini, encore appelé fraction gel, continue de grossir en incorporant les groupements polymériques de plus petite taille (d). Lorsque toutes les liaisons chimiques ont été utilisées, le gel est formé et la réaction est terminée.

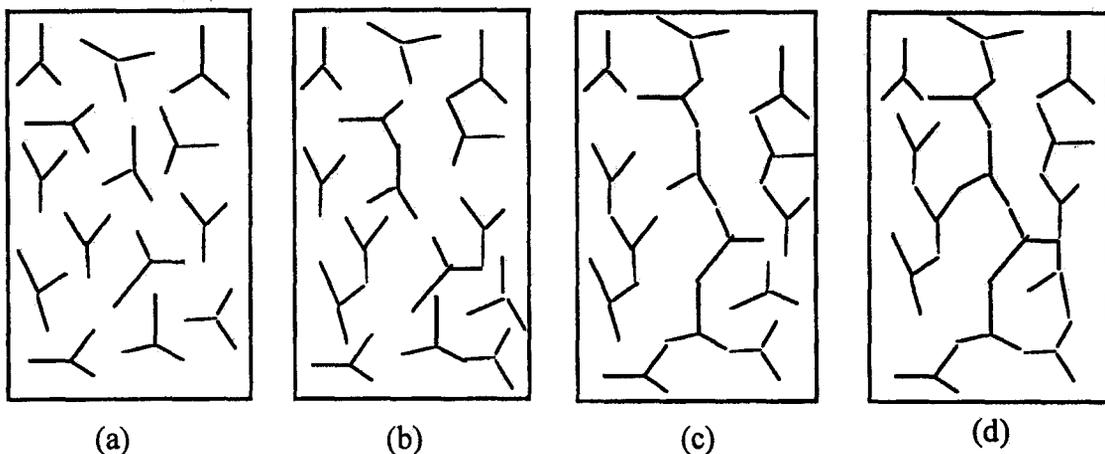


Figure I.2 : La transition sol-gel selon un aspect microscopique.

1.5.2 Aspect macroscopique

Du point de vue macroscopique, la transition sol-gel peut être suivie en étudiant le comportement mécanique de la solution [9]. Tout d'abord, on observe une augmentation de la viscosité de la solution au fur et à mesure que des réactions

chimiques se poursuivent. A l'approche du point de transition, la viscosité tend vers l'infini. Au-dessus du point de gélification, le solide est soumis à une déformation en torsion comme montre la Figure I.3.

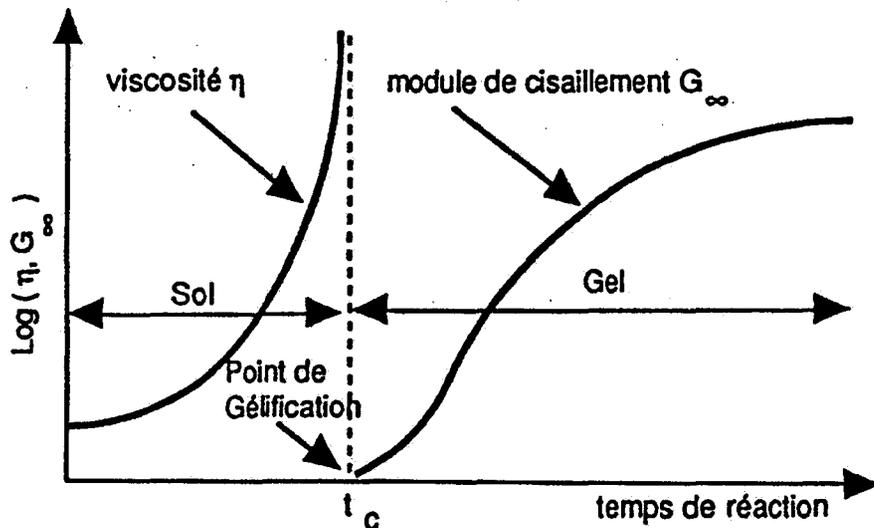


Figure I.3 : La transition sol-gel selon un aspect macroscopique

I.6 Densification des gels

Au delà du point de gélification, les matériaux issus des réactions de condensation sont des gels humides. Ils se présentent sous la forme d'un réseau tridimensionnel de chaînes polymériques, incluant des pores de différentes tailles remplis de liquide (solvants, eau, etc...).

I.6.1 Le vieillissement

Dans le cas des gels humides, non solubles dans l'eau, l'évolution du matériau entre la gélification et le séchage peut se décomposer comme suit (Figure I.4 (d'après[10])) :

- Les molécules de précurseur présentes initialement dans le sol (Figure I.4 (a)) commencent à réagir provoquant la réticulation du réseau (Figure I.4 (b)) et un accroissement volumique, lié à l'expulsion de molécules d'eau par condensation, se produit durant la gélification (Figure I.4 (b) et (c)).

- Le gel expansé subit un retrait volumique après le point de gélification par expulsion du solvant : c'est la **synérèse** (Figure I.4 (d)). La contraction de la phase solide chasse le solvant hors des pores.

- La réticulation du réseau continue après le point de gélification. Elle se manifeste par une augmentation du taux d'oxydes dans le gel, ce qui engendre une rigidification du réseau.

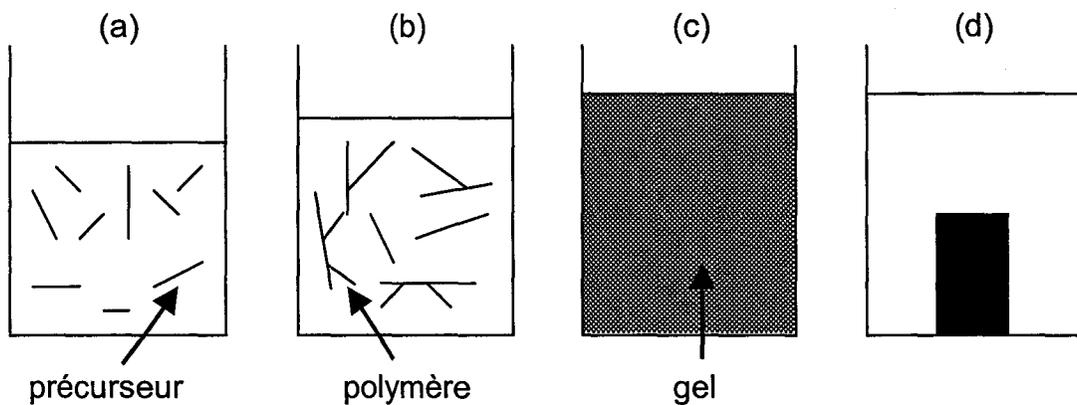


Figure I.4 : Changement de volume d'un gel pendant la synérèse.

Le phénomène de synérèse peut être considéré comme un processus diminuant l'énergie du système par réduction de l'interface liquide-solide, qui aboutit :

-au rapprochement des groupes hydroxyls susceptibles de se condenser.

-à la réticulation du matériau.

De plus, les conditions de vieillissement peuvent influencer la texture finale des gels. En effet, Yamane et Okano [11] ont montré l'effet de la température de vieillissement sur la distribution de tailles des pores pour un gel de silice. Cet effet est illustré sur la Figure I.5.

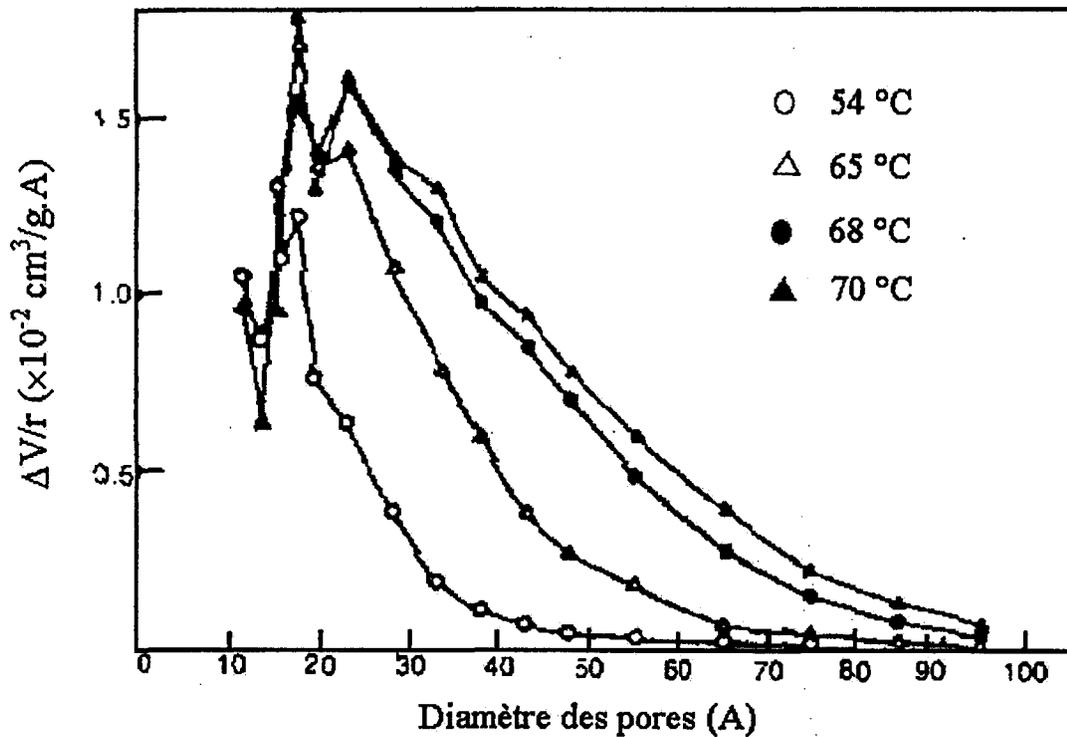


Figure I.5 : Distributions de taille de pores pour des gels de silice vieillis à différentes températures.

On remarque qu'une élévation de la température de vieillissement provoque une augmentation de la taille moyenne des pores et un élargissement de leur distribution.

Par contre, des liquides organiques peuvent ralentir le vieillissement en s'adsorbant sur la surface des pores avec les groupements silanols. Ils inhibent ainsi les réactions de polycondensations [12].

1.6.2 Le séchage

Le séchage du gel humide est généralement obtenu par évaporation des solvants à température ambiante. Le produit alors obtenu est appelé **xérogel** [13-17]. Dès que le gel perd son comportement viscoélastique (évaporation du solvant), son retrait volumique n'est pas égal à celui du volume évacué. Les pores se vident et apparaît à l'intérieur de ceux-ci une interface liquide-vapeur. Nous obtenons un **aérogel** [18-20] lors d'un séchage hypercritique (conditions thermodynamiques au delà du point critique du solvant).

1.6.3 Densification par traitement thermique

Après séchage, le gel sec, encore friable, subit un traitement thermique destiné à le densifier. Les conditions de densification par recuit dépendent de plusieurs facteurs intrinsèques comme la porosité, la concentration de groupements organiques résiduels et des groupes hydroxyls, et extrinsèques tels que l'atmosphère environnante, la température, la vitesse et le temps de recuit. Au cours de la densification, on note une évolution des propriétés physico-chimiques et structurales du gel [9] qui peut être décrite par la Figure I.6 (d'après [21]).

Dans un premier temps, le gel voit sa masse diminuer de façon importante sans diminution de son volume (Figure I.6 : Région I). La perte de masse est causée par une augmentation de la tension de surface liée à la désorption de l'eau (ou du solvant) physiquement adsorbée [22].

La perte de masse et la contraction, dans la région II, s'expliquent par l'évacuation des groupements organiques, par polymérisation des groupements silanol Si-OH présents à la surface des pores. La relaxation structurale, phénomène exothermique de réduction irréversible de l'énergie libre, engendre une densification du squelette sans perte de poids. Elle résulte des déplacements du réseau par diffusion.

Dans la région III, on observe une importante compression linéaire alors que la perte de poids est quasiment inexistante. Brinker *et al.* ont montré que la

compression linéaire dans cette région s'accompagne d'une densification importante du squelette. La relaxation structurale est le mécanisme dominant.

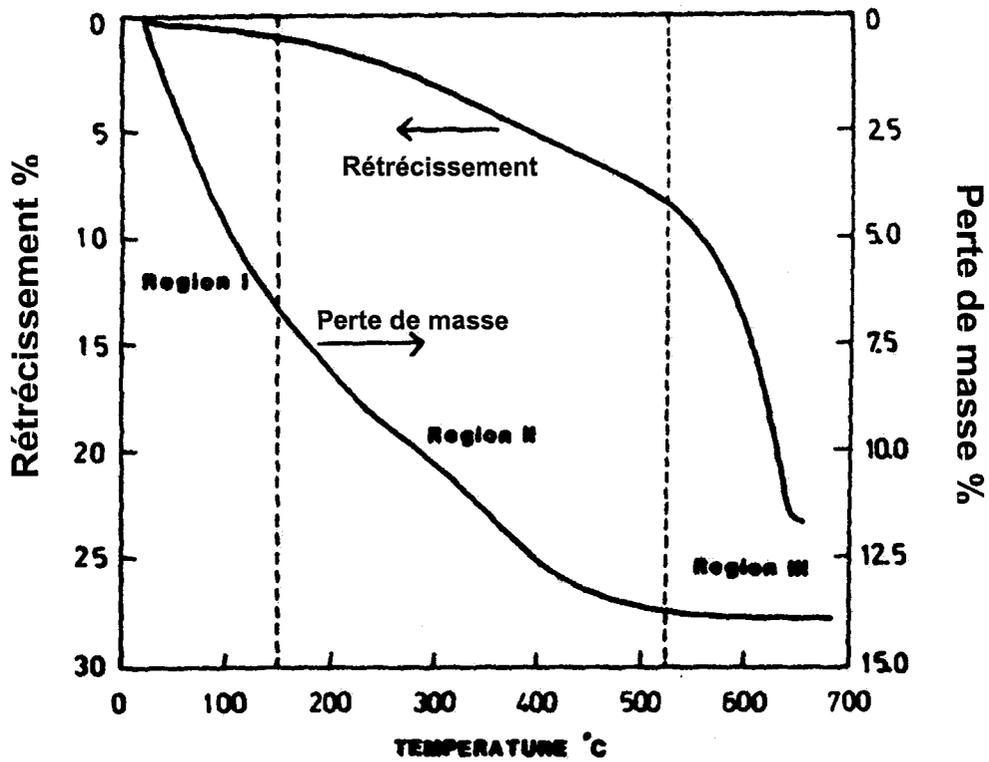


Figure I.6 : Perte en poids et compression linéaire en fonction de la température de recuit (d'après [21]). Vitesse de recuit 0,5°C/min.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] P.C. Hiemenz, " Principles of Colloïd and Surface Chemistry ", Marcel Dekker, New-York (1977).
- [2] J. Livage et J. Lemerle, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 12 (1982) 103.
- [3] A.C. Pierre, " Introduction aux procédés sol-gel ", Septima, Paris (1992).
- [4] H. Dislich, *J. Non-Cryst. Solids*, 57 (1983) 371.
- [5] P.J. Flory *J. Am. Chem. Soc.*, 63 (1941) 3083.
- [6] J.M. Hammersley, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 53 (1957) 642.
- [7] B.B. Mandelbrot, " Fractals : Form, Chances and dimensions ", Freeman, San Francisco (1977).
- [8] R. Audebert, Séminaire GRECO 93, Paris, 1 (1987) 599.
- [9] C.J. Brinker et G.W. Scherer, "Sol gel Science : The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing", Academic Press, New-York, (1990).
- [10] A.C. Pierre, "Introduction aux procédés sol-gel", Forceram, Ed. Septima, Paris, (1992) 117.
- [11] M. Yamane et S. Okano, *Yogyo Kyokai-shi*, 87 (1979).
- [12] R. Yu. Sheinfain et I.E. Neimark, " Adsorption and adsorbents ", Ed. D.N. Strazhesko, Wiley, New York, (1973) 87.
- [13] C. Lin, J. A. Ritter et M.D. Amiridis, *J. Non-Cryst. Solids*, 215 (1997) 146.

- [14] A. Piazza, A. Bouajaj, M. Ferrari, M. Montagna, R. Camprostrini et G. Carturan, *J. de Physique IV*, 4 (1994) 569.
- [15] K. Dahmouche, C. Bovier, J. Dumas et J Serughetti, *J. Mat. Science*, 30 (1995) 4149.
- [16] A. Fontana, F. Rossi, G. Carini, G. D'Angelo, G. Tripodo et A. Bartolotta, *Phil. Mag. B*, 77 (2) (1998) 333.
- [17] J.M. Nedelec, M. Bouazaoui et S. Turrell, *J. Non-Cryst. Solids*, 243 (1999) 209.
- [18] U. Janosovits, G. Ziegler, U. Scharf et A. Wokaun, *J. Non-Cryst. Solids*, 210 (1997) 1.
- [19] L. Kocon, F. Despestis et J. Phalippou, *J. Non-Cryst. Solids*, 225 (1998) 96.
- [20] E. Anglaret, I. Beurroies, L. Duffours, C. Levelut, M. Foret, P. Delord, T. Woignier, J. Phalippou et J. Pelous, *J. Non-Cryst. Solids*, 225 (1998) 248.
- [21] C.J. Brinker, G.W. Scherer et E.P. Roth, *J. Non-Cryst. Solids*, 72 (1985) 345.
- [22] C.J. Brinker et D.M. Haaland, *J. Am. Ceram. Soc.*, 66 (1983) 758.

CHAPITRE II

Principes et dispositifs des techniques expérimentales

Ce chapitre est consacré à la présentation des techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail. Nous en aborderons dans un premier temps les principes, notamment la spectroscopie de diffusion Raman qui est un outil de choix pour la caractérisation de matériaux vitreux. Nous mettrons l'accent sur les techniques nouvellement acquises au cours de mes travaux telles que la spectroscopie de luminescence, la technique des lignes noires dite "m-lines" et la méthode B.E.T. (mesures des isothermes d'adsorption-désorption).

La spectroscopie de luminescence permet de suivre les évolutions structurale moléculaires au sein d'un solide grâce à un ion sonde. Les techniques de caractérisation optogéométrique telle que la méthode "m-lines" nous conduisent à obtenir des informations précieuses telles que l'épaisseur et l'indice de réfraction de guides d'ondes planaires. Il en est également de même des mesures de surfaces spécifiques, volume poreux et répartition de la taille des pores dans un gel par le biais des isothermes d'adsorption-désorption qui nous permettent de suivre l'évolution de la porosité du matériau. Nous aborderons dans un deuxième temps les dispositifs expérimentaux .

II.1 Principes des techniques expérimentales

II.1.1 La spectroscopie de diffusion Raman

Les travaux théoriques sur la diffusion Raman apparurent dès le début du siècle. Cependant, alors que les techniques infra-rouge ont connu un essor important depuis les années 50 dans le développement d'instruments de grande qualité technique, la spectroscopie Raman resta confinée au domaine de recherches académiques. Néanmoins, c'est avec l'apparition des sources de lumière laser que les techniques de diffusion prirent leur envol conduisant à la conception de spectromètres très perfectionnés.

Une molécule isolée, non linéaire, comportant N atomes peut être assimilée à un système mécanique possédant 3N degrés de liberté. Si on retire 3 translations et 3 rotations d'ensemble de la molécule, il nous reste 3N-6 mouvements simples de vibration appelés modes normaux de vibration. A chacun de ces mouvements correspond une énergie E_i étiquetée par le nombre quantique v .

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

$$\frac{N_i}{N_0} = \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right) \quad (\text{II.1})$$

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

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

Expérimentalement, l'illumination d'un échantillon par une lumière monochromatique de fréquence ν_0 engendre divers phénomènes. Une grande partie de la lumière est réfléchiée, transmise et/ou absorbée par le matériau définissant le phénomène d'absorption. Enfin, une faible partie est diffusée dans toutes les directions de l'espace. Parmi les photons diffusés, deux phénomènes peuvent être observés (Figure II.1).

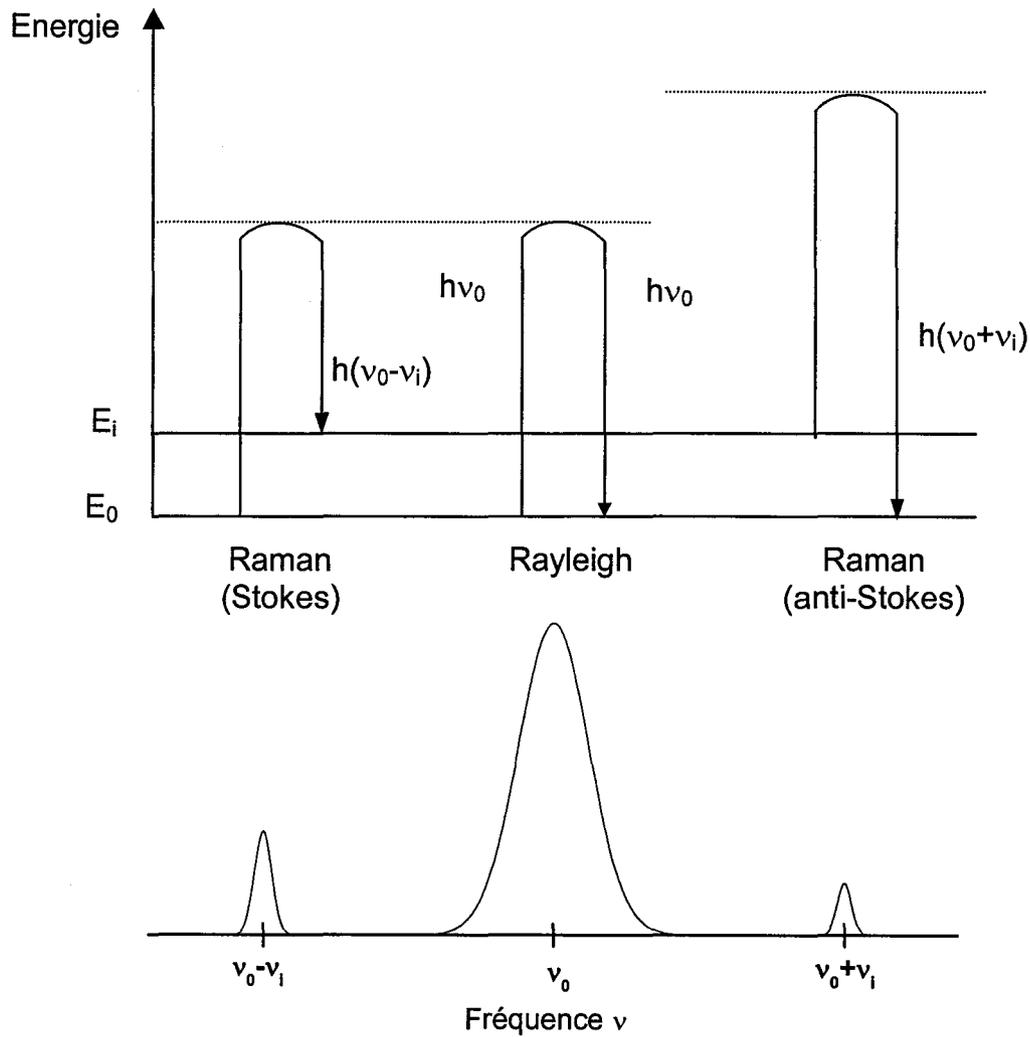


Figure II.1 : Principe de la diffusion Raman

- La plupart des photons sont diffusés élastiquement, c'est à dire sans changement de fréquence que le rayonnement incident ν_0 : c'est la diffusion Rayleigh.

- Une très faible partie des photons diffusent à une fréquence ν_d différente : c'est la diffusion Raman.

Deux cas peuvent être envisagés :

1^{er} cas : $\nu_d = \nu_0 - \nu_i$, on parle de diffusion Raman Stokes

2^{ème} cas : $\nu_d = \nu_0 + \nu_i$, on parle de diffusion Raman anti-Stokes

Dans les deux cas, l'écart en fréquence ν_i est identique, ce qui caractérise un mode de vibration moléculaire.

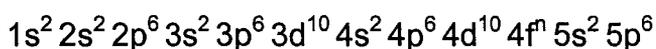
L'influence des populations sur les différents niveaux, calculées à partir de la statistique de Boltzmann, fait apparaître une différence importante entre ces deux cas : l'effet Raman Stokes s'interprète comme une transition du niveau le moins élevé vers un niveau vibrationnel excité. L'effet Raman anti-Stokes fait intervenir des transitions d'états d'énergie élevée (donc moins peuplés) vers des états de plus basse énergie. La diffusion Raman anti-Stokes est donc moins probable et l'intensité correspondante est plus faible. En pratique, on utilise donc la diffusion Raman Stokes.

Contrairement à l'absorption infra-rouge qui se produit si le mouvement de vibration entraîne une variation du moment électrique dipolaire μ de la molécule, la diffusion Raman obéit à des règles de sélection restrictives qui empêchent de détecter systématiquement tous les modes de vibration possibles d'un système donné. Elle ne peut être observée que si le mouvement de vibration du mode considéré provoque une variation de la polarisabilité α . Celle-ci représente la faculté de déformation du nuage de charges négatives et positives constituant la molécule.

II.1.2 La spectroscopie de luminescence

a) Les bases de la spectroscopie des ions des terres rares

Les ions de terres rares dérivent d'éléments ayant un numéro atomique compris entre $Z=57$ (La) et $Z=71$ (Lu) constituant la famille des lanthanides. Leurs configurations électroniques fondamentales s'écrivent :



où n est le nombre d'électrons sur la couche 4f.

L'ionisation des atomes de terres rares produit généralement des ions trivalents ou divalents, mais on les trouve le plus souvent à l'état trivalent.

Lorsqu'un ion de terres rares est introduit dans une matrice, il 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. Mais du fait que l'orbitale f est masquée par les orbitales saturées externes $5s^2$ et $5p^6$, qui représentent des extensions radiales plus grandes, leurs niveaux électroniques subissent de très faibles perturbations par l'environnement externe. Ce phénomène est dit "contraction des lanthanides" [1]. Il nous permet de considérer que les spectres des ions de terres rares insérés dans une matrice sont très proches de ceux 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 quantité d'ions dopants introduite est aussi un paramètre significatif. Pour des basses concentrations, on peut étudier les caractéristiques d'un ion isolé. Par contre si les concentrations deviennent plus importantes alors il faut également tenir compte des procédés d'interaction entre les ions qui modifient la structure du spectre et compliquent l'analyse des résultats.

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

- L'ion peut être utilisé comme sonde de la matrice. Il sert à obtenir des renseignements sur la structure du système dans lequel il est inséré [3-4].

- L'ion peut être utilisé pour ses propriétés émettrices en vue d'applications dans le domaine de la photonique et de l'optoélectronique pour la réalisation de composants tels que des lasers [5,6,7] ou des amplificateurs [8,9].

b) L'ion de terres rares isolé

Les niveaux d'énergie des électrons de valence 4f sont déterminés par des interactions entre les électrons de cette orbitale. Leurs interactions avec les électrons des autres orbitales sont négligeables puisque ces dernières sont toutes saturées et de symétrie sphérique. Il y a seulement un déplacement général des niveaux d'énergie.

Donc, en tenant compte que des 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), l'hamiltonien permettant de calculer les niveaux d'énergie s'écrit [10] :

$$\hat{H}_0 = - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \Delta_i}_{\hat{H}_{\text{conf}}} - \underbrace{\sum_{i=1}^n \frac{Z.e^2}{r_i}}_{\hat{H}_{\text{el}}} + \underbrace{\sum_{(i<j)=1}^n \frac{e^2}{r_{ij}^2}}_{\hat{H}_{\text{s-o}}} + \sum_{i=1}^n \xi(r_{ij}).s_i \quad (\text{II-2})$$

où :

n est le nombre d'électrons 4f ($1 \leq n \leq 14$),

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

$\sum_{i=1}^n \frac{Z.e^2}{r_i}$ est l'énergie potentielle des électrons f dans le champ des noyaux,

Z.e : la charge du noyau masquée par les orbitales saturées

r_i : la distance électron-noyau

- La somme des énergies cinétique et potentielle des électrons correspondant aux deux premiers termes de l'équation (II-2) représente l'hamiltonien de configuration \hat{H}_{conf} . Il est responsable des différentes configurations électroniques obtenues à partir de la résolution de l'équation de Schrödinger pour une charge en mouvement dans un potentiel central coulombien.

- Le troisième terme $\sum_{(i < j)=1}^n \frac{e^2}{r_{ij}^2} = \hat{H}_{el}$ représente l'effet de la répulsion coulombienne inter-électronique, dans laquelle r_{ij} est la distance entre les électrons i et j . Elle lève partiellement la dégénérescence de chaque configuration. Les moments l_i et s_i ne sont plus considérés comme des bons nombres quantiques et sont remplacés par la composition de ces moments. Le niveau 4f se décompose en plusieurs niveaux étiquetés par des termes spectraux ^{2S+1}L , où S et L représentent les moments résultants des couplages entre spins ($\vec{S} = \sum \vec{s}_i$) et moments orbitaux ($\vec{L} = \sum \vec{l}_i$).

S peut prendre une valeur positive entière, semi-entière ou nulle,

L peut avoir les valeurs 0, 1, 2, 3, 4 ... qui correspondent aux symboles S, P, D, F, G... (pour $L > 4$, les symboles sont par ordre alphabétique).

- Le dernier terme représente la fonction de couplage $\sum_{i=1}^n \xi(r_{ij}) \cdot s_i \cdot l_i = \hat{H}_{s-o}$. Elle décrit l'interaction spin-orbite qui décompose les termes spectroscopiques en $^{2S+1}L_J$ niveaux d'énergie. ξ est le paramètre de couplage spin-orbite.

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.
- Lorsque $\hat{H}_{el} \gg \hat{H}_{s-o}$, on parle de couplage de **Russell-Saunders**, l'interaction spin-orbite n'entraîne qu'une faible perturbation de la structure des niveaux. Dans ce type de couplage où les états sont notés par les termes ^{2S+1}L , le niveau fondamental est déterminé selon la règle semi-empirique de Hund, et se caractérise par :

-S maximum

-L maximum

-J = |L - S| pour une couche moins que moitié pleine

-J = |L + S| pour une couche plus que moitié pleine

c) L'ion de terres rares introduit dans une matrice

Lorsqu'un ion est incorporé dans un matériau cristallin ou amorphe, il est soumis à des forces supplémentaires provenant des interactions avec les atomes voisins. Un champ électrostatique est ainsi créé par la distribution de charge des ions qui l'entourent. Ces derniers sont considérés comme des charges ponctuelles fixes [11]. En plus des distorsions des orbitales pleines provoquées par le champ cristallin, celui-ci influe surtout sur l'orbitale 4f incomplète. L'hamiltonien total d'un ion de terres rares inséré dans une matrice sera alors la somme de l'hamiltonien de l'atome isolé \hat{H}_0 et de la contribution du champ cristallin \hat{H}_c :

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_c \quad (II-3)$$

$$\text{avec : } \hat{H}_c = \sum_i eV(r_i, \theta_i, \varphi_i) = \sum_i e \sum_{l,m} A_{l,m} r_i^l Y_m^l(\theta_i, \varphi_i) \quad (II-4)$$

où

$(r_i, \theta_i, \varphi_i)$ sont les coordonnées radiales et angulaires du $i^{\text{ème}}$ électron,

$Y_m^l(\theta_i, \varphi_i)$ représente l' $i^{\text{ème}}$ composante de l'harmonique sphérique d'ordre m ,

$A_{l,m}$ correspond aux paramètres qui dépendent du groupe spécifique de symétrie de site.

La perturbation de la symétrie du système par un champ cristallin mène à une levée partielle de la dégénérescence des niveaux électroniques de l'ion, ce que l'on appelle **l'effet Stark**. Cette décomposition en **sous niveaux Stark** dépend de la symétrie ponctuelle du site dans lequel est placé l'ion. Le nombre maximal de sous niveaux Stark en lesquels un niveau J peut se séparer est $(2J+1)$.

Comme on peut le remarquer dans le Tableau II-1, 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 transitions, on a généralement l'effet inverse, les électrons de valence se trouvant dans l'orbitale incomplète 3d qui est la plus externe.

Néanmoins, les fonctions d'ondes restent faiblement perturbées en raison de l'effet d'écran électrostatique provoqué par les couches externes saturées $5s^2$ et $5p^6$.

Donc, en général on traite \hat{H}_c comme une perturbation tout en gardant les fonctions d'ondes de départ.

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

Tableau II-1 : Ordre de grandeur des séparations des niveaux d'énergie exprimées en cm^{-1} des ions de terres rares.

Le passage d'un système électronique à un autre peut se faire par absorption ou émission d'une radiation. Mais il ne suffit pas que la condition énergétique de Bohr soit vérifiée pour que le phénomène se produise. Une onde électromagnétique agit sur la matière par l'intermédiaire de son champ électrique ou de son champ magnétique. Les transitions électroniques permises sont celles qui s'effectuent entre états de même multiplicité.

Les transitions électroniques sont de deux types :

- 1- Transitions radiatives
- 2- Transitions non-radiatives

i) Transitions électroniques radiatives

Les transitions radiatives sont le résultat d'un couplage entre deux niveaux d'énergie. Elles peuvent être de nature dipolaire électrique forcée ou dipolaire magnétique [12].

Lorsque ces transitions s'effectuent entre états de même configuration électronique (par exemple $4f^n$ pour les ions de terres rares), elles deviennent interdites à l'ordre dipolaire électrique par la règle de sélection de Laporte. Cette règle impose que les états impliqués soient de parité opposée [13]. Elles peuvent être permises en présence du champ cristallin lorsque les ions sont introduits dans une matrice. En effet, les états de la configurations $4f^n$ seront mélangés avec ceux de

la première configuration excitée $4f^{n-1}5d^1$. Ces deux configurations sont donc de parité opposée. Ces transitions sont appelées transitions dipolaires forcées.

Les règles de sélection correspondantes à ce type de transition sont :

$$\Delta I = \pm 1 \text{ (règle de Laporte)}$$

$$\Delta L \leq 6$$

$$\Delta S = 0$$

$$|\Delta J| \leq 6 \text{ (si } J \text{ ou } J' = 0 \text{ alors } |\Delta J|=2, 4, 6)$$

Les règles de sélection pour les mêmes transitions dipolaires magnétiques pour un ion inséré dans une matrice sont les mêmes que celles pour l'ion libre :

$$\Delta I = 0 \text{ (pas de changement de parité)}$$

$$\Delta L = 0, \pm 1$$

$$\Delta J = 0, \pm 1 \text{ [sauf } 0 \leftrightarrow 0]$$

$$\Delta S = 0$$

Pour les transitions radiatives, le passage d'un niveau à un autre peut se produire selon trois processus différents (Figure II.2) :

- 1- Transition d'absorption
- 2- Transition d'émission spontanée
- 3- Transition d'émission stimulée

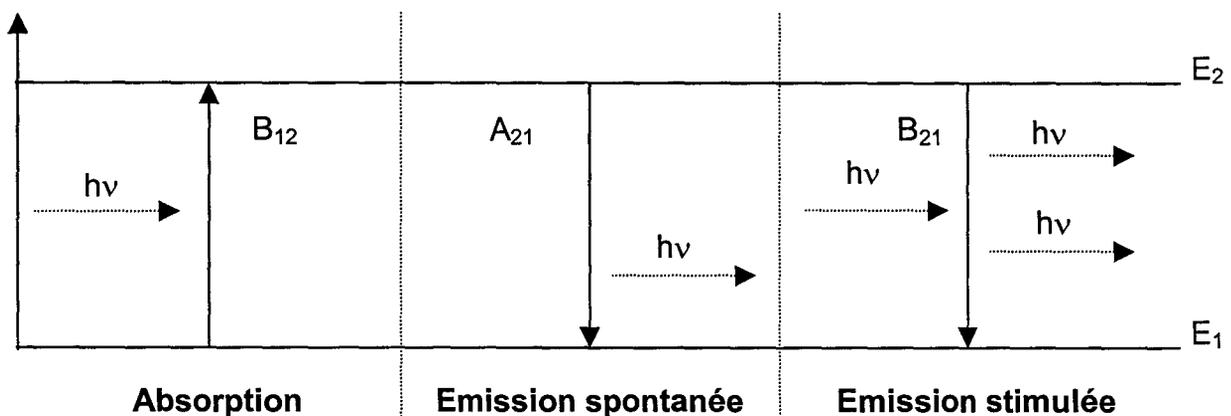


Figure II.2 : Transitions radiatives

a- La transition d'absorption :

Ce phénomène est réalisé lorsqu'un ion de terres rares est porté, sous l'action d'un rayonnement électromagnétique, de son état fondamental E_1 vers un état de plus haute énergie E_2 , appelé excité.

Les variations de population des niveaux sont données par :

$$\frac{dN_1}{dt} = -B_{12}\rho(\nu)N_1 - \frac{dN_2}{dt} \quad (\text{II-5})$$

avec :

N_1 : la population du niveau fondamental.

N_2 : la population du niveau excité.

B_{12} : le coefficient d'Einstein pour l'absorption.

$\rho(\nu)$: la densité d'énergie par unité de fréquence du faisceau incident.

b- La transition d'émission spontanée :

A partir de l'état excité, l'ion peut revenir à son état fondamental en émettant un photon. C'est ce que l'on appelle émission spontanée.

Les variations de population dans les niveaux E_1 et E_2 sont données par :

$$\frac{dN_1}{dt} = A_{21}N_2 - \frac{dN_2}{dt} \quad (\text{II-6})$$

avec :

$$A_{21} = \frac{1}{\tau_{\text{rad}}} \quad (\text{II-7})$$

où :

A_{21} (en s^{-1}) est le coefficient d'Einstein pour l'émission spontanée.

τ_{rad} est la durée de vie radiative du niveau excité E_2 .

c- La transition d'émission stimulée :

Un ion peut être dans un état excité en recevant un photon d'énergie $h\nu = E_2 - E_1$, et il peut revenir à son état fondamental en émettant deux photons. Ces deux photons possèdent exactement la même fréquence ν , la même phase, la même polarisation et la même direction que le photon incident. Les variations de population dans les niveaux E_2 et E_1 sont données par :

$$\frac{dN_1}{dt} = B_{21} N_2 - \frac{dN_2}{dt} \quad (II-8)$$

ii) *Transitions électronique non radiatives*

Lorsqu'un ion de terres rares est inséré dans une matrice, l'électron excité dans un état E_2 (par absorption de rayonnement électromagnétique) peut se relaxer vers un état plus bas jusqu'à ce qu'il retrouve son état fondamental. L'énergie de la transition $E_2 - E_1$ est transférée à la matrice sous forme de phonons [14-15]. Cette énergie est alors absorbée par des atomes, molécules ou agrégats constituant le milieu.

En tenant compte de ces deux processus de désexcitation (radiative et non radiative), la constante de temps du déclin de fluorescence, appelée durée de vie du niveau excité, s'écrit :

$$\frac{1}{\tau_{\text{fluo}}} = \frac{1}{\tau_{\text{rad}}} + \frac{1}{\tau_{\text{nr}}} \quad (II-9)$$

II.1.3 La spectroscopie "m-lines"

La spectroscopie m-lines est l'une des techniques les mieux adaptées à la mesure de l'indice de réfraction et l'épaisseur d'un film. Cette technique est dite de spectroscopie des lignes noires.

Le guide, maintenu contre la base du prisme par l'intermédiaire d'une pointe, est placé sur un goniomètre au centième de degré. Les mesures sont effectuées au

point de couplage qui est le point d'impact du faisceau laser sur la base du prisme. Cette technique utilise un prisme isocèle qui permet d'observer la lumière réfléchie frustrée lors d'un couplage d'un mode au voisinage du point de contact prisme-guide [16, 17, 18] (Figure II.3).

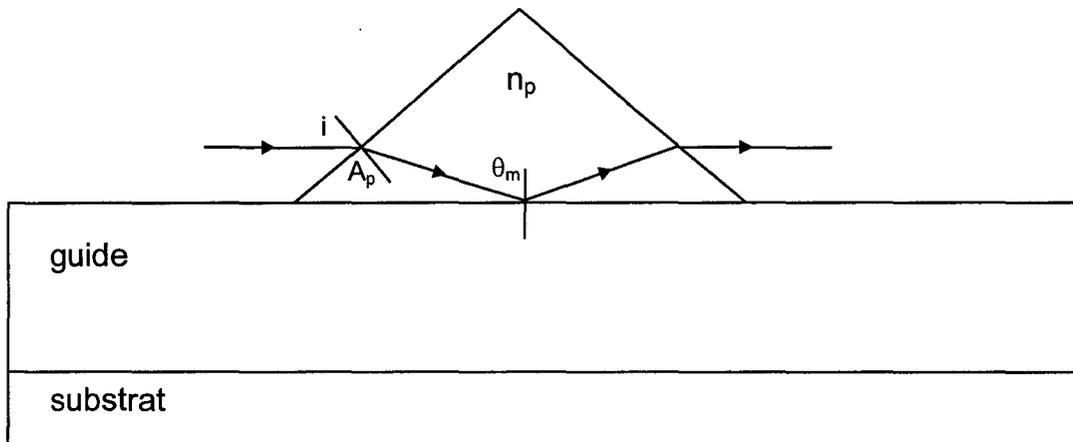


Figure II.3 : Couplage par un prisme isocèle

Les caractéristiques du prisme sont :

- Angle au sommet du prisme, mesuré, $A_p = 44.81^\circ$.
- Indice ordinaire à 632.8 nm, $n_o = 2,585$ ($n_p = n_o$ pour les modes TM).
- Indice extraordinaire à 632.8 nm, $n_e = 2,866$ ($n_p = n_e$ pour les modes TE).

Les valeurs des angles de synchronisation θ_m mesurées sont reliées aux indices effectifs N_m .

La condition d'accord de phase nous impose : $N_m = n_p \sin \theta_m$. Par construction géométrique, on montre que :

$$N_m = n_p \sin \left(A_p + \arcsin \left(\frac{\sin i}{n_p} \right) \right) \quad (\text{II-10})$$

où i est l'angle d'incidence.

Lorsqu'il y a accord de phase, la lumière véhiculée par le faisceau est couplée dans le guide. Dans le faisceau de lumière réfléchi, on observe une ligne noire qui résulte de l'absence d'une partie de l'énergie qui se propage maintenant dans le guide [16, 17].

Lorsque l'on observe une de ces lignes, il suffit de mesurer l'angle d'injection du faisceau par rapport à la normale à la face d'entrée du prisme et on détermine l'indice effectif du mode excité par la résolution de l'équation (II-10). L'épaisseur et l'indice de réfraction sont déduits à une longueur d'onde donnée à l'aide des équations de dispersion. Les mêmes équations de dispersions peuvent s'écrire sous la forme :

$$F(m, N_m, n_0, n_s, n_f, e, \lambda) \quad (II-11)$$

Les paramètres inconnus de cette équation sont l'indice n_f et l'épaisseur e du film. Lorsque le guide autorise la propagation d'au moins deux modes de même polarisation, on obtient alors au minimum un système de deux équations à deux inconnues que l'on résout de manière itérative [17].

Dans nos travaux, nous n'avons pu obtenir qu'un seul mode de propagation. De ce fait, nous avons travaillé par dichotomie en choisissant la meilleure valeur de l'épaisseur e afin que les valeurs des indices effectifs convergent de telle façon que l'on obtienne la valeur de l'indice de réfraction.

II.1.4 La méthode B.E.T. et les isothermes d'adsorption-désorption

Cette méthode permet d'avoir des informations supplémentaires sur la texture d'un matériau indiquant la morphologie interne des particules qui le composent, c'est-à-dire l'existence fréquente de lacunes, pores ou cavités. Cette méthode est précieuse pour suivre l'évolution texturale de gels poreux au cours du processus de densification et qui est, de plus, complémentaire d'une analyse structurale.

La texture d'un solide est définie par :

- sa **surface spécifique**, c'est-à-dire la mesure de la surface accessible, rapportée à l'unité de masse ; elle est habituellement exprimée en m^2/g .
- son **volume poreux** total, c'est-à-dire le volume des pores accessibles, rapporté à l'unité de masse ; il s'exprime en cm^3/g .

- la **forme de ses pores** ; ceux-ci peuvent être de différents types : cylindriques, sphériques, en fentes, en forme de bouteille...
- la **distribution des rayons de ses pores**, c'est-à-dire la répartition de la surface spécifique et du volume poreux en fonction du rayon des pores ; elle s'exprime suivant les cas en $\text{m}^2 (\text{g} \cdot \text{Å})^{-1}$ ou en $\text{cm}^3 (\text{g} \cdot \text{Å})^{-1}$

a) Adsorption physique sur les solides

i) Le phénomène d'adsorption

Lorsque, dans une enceinte fermée, on soumet un solide finement divisé à une certaine pression de gaz ou de vapeur, on observe une diminution progressive de la pression du gaz et une augmentation de la masse du solide jusqu'à établissement d'un équilibre. On dit que le solide **adsorbe** le gaz. L'adsorption résulte de l'attraction des molécules de gaz ou de vapeur (appelé **adsorbat**) par des forces émanant de la surface du solide (appelé **adsorbant**). Quand les forces mises en jeu ne font intervenir que des forces intermoléculaires du type Van der Waals, il s'agit de l'adsorption physique qui sera seule considérée dans ce qui suit. Dans ce cas, l'énergie d'activation E_A entre le solide (adsorbant) et la molécule adsorbée (adsorbat) est légèrement supérieure à l'énergie de liquéfaction E_l de l'espèce gazeuse.

La quantité V , de gaz adsorbée (généralement exprimée en cm^3/g d'adsorbat) dépend de la pression d'équilibre, P , de la température, T , et de la nature du gaz et du solide. En général, le volume est ramené aux conditions normales de température et de pression.

La relation qui relie la quantité adsorbée et la pression, pour un gaz donné adsorbé sur un solide donné, à une température déterminée s'appelle **isotherme d'adsorption**. Elle est obtenue en mesurant les quantités de vapeur adsorbées pour des valeurs croissantes de P/P_0 (P_0 étant la pression de vapeur saturante). Si, après avoir atteint la saturation ($P/P_0 = 1$), on détermine les quantités de vapeur qui restent adsorbées par le solide pour des valeurs de P/P_0 décroissantes, on obtient l'**isotherme de désorption** à la température considérée. Dans de nombreux cas, l'isotherme de désorption ne se superpose pas avec l'isotherme d'adsorption dans

un large domaine de pression. Il y a apparition d'un phénomène d'hystérésis : la quantité V_d , de vapeur qui, lors de la désorption, reste adsorbée sur le solide pour une valeur donnée de P/P_0 est supérieure à la quantité, v_a , de vapeur qui, lors de la désorption, avait été retenue par le solide à la même pression. Cette hystérésis est un indice caractéristique de la porosité.

La forme des isothermes et des hystérésis donne des renseignements sur la nature et la forme de la porosité. Leur classification proposée initialement par Brunauer, L. Deming, W. Deming et Teller [19] a été reprise et codifiée maintenant par l'IUPAC. On peut les caractériser comme suit : (Figure II.4).

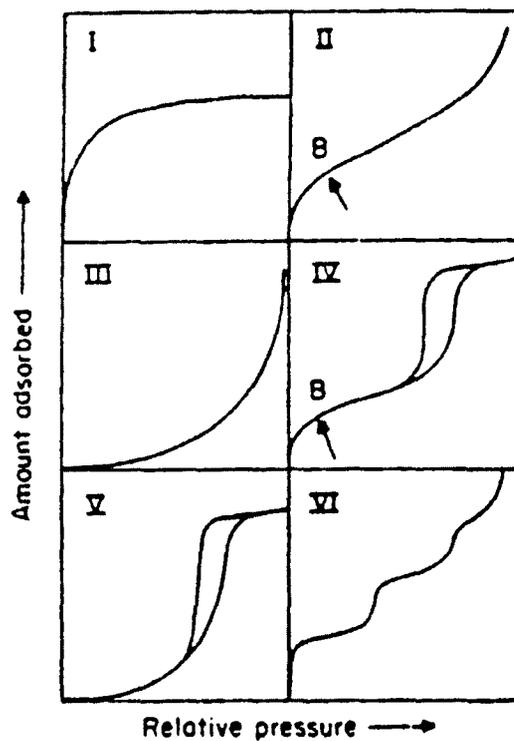


Figure II.4 : Les six types d'isothermes d'adsorption selon la classification de l'I.U.P.A.C.

- Les isothermes du type I correspondent à des solides non poreux ou possédant des pores de diamètres inférieurs à 25 Å.
- Les isothermes des types II et III sont observées pour des solides possédant des pores de diamètres supérieurs à 500 Å. Les isothermes du type II sont relativement courantes tandis que celles du type III sont assez rares. Ces dernières apparaissent

lorsque la chaleur d'adsorption de la vapeur à la surface du solide est pratiquement nulle.

- Les isothermes de types IV et V sont respectivement apparentées aux types II et III. Elles présentent un palier au voisinage de la saturation et correspondent à des solides dont les pores possèdent des diamètres compris entre 25 et 500 Å. Les isothermes du type IV sont très répandues et celles du type V sont rares et ne sont observées que si la chaleur d'adsorption de la vapeur sur le solide est voisine de zéro.

- Les isothermes à marche du type VI sont rares également. Elles sont obtenues avec des surfaces assez bien définies comme des noirs de carbone graphités.

La plupart des auteurs, à la suite de Dubinin *et al* [20], divisent l'ensemble des pores d'un adsorbant en trois catégories en fonction de leurs dimensions :

- Les **macropores** dont le diamètre est supérieur à 500 Å ;

- Les **mésopores** dont le diamètre est compris entre 20 et 500 Å ;

- Les **micropores** dont le diamètre est inférieur à 20 Å.

ii) L'équation B.E.T. et son utilisation pour la détermination des aires spécifiques

Le modèle de Brunauer, Emmett et Teller ou B.E.T. [21] est le plus utilisé pour décrire l'adsorption physique. Il est basé sur trois hypothèses principales :

- L'adsorption est localisée sur des sites bien définis, chacun d'eux n'admet qu'une seule molécule adsorbée ; tous les sites possèdent la même énergie (surface homogène) et les molécules adsorbées n'ont pas d'interactions entre elles.

- L'adsorption s'effectue dès le début en plusieurs couches, les molécules adsorbées dans la première couche servant de sites d'adsorption pour les molécules de la deuxième couche, et ainsi de suite.

- L'enthalpie d'adsorption des molécules autres que celles de la première couche est égale à l'enthalpie de liquéfaction E_L .

Son application pour la détermination des aires spécifiques est devenue une méthode standard.

En pratique l'équation B.E.T. est utilisée sous la forme :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_M c} + \frac{(c-1)}{V_M c} \times \frac{P}{P_0} \quad (\text{II-12})$$

où c est une constante caractéristique du système gaz-solide étudié définie par :

$$c = \exp\left(\frac{E_A - E_L}{RT}\right) \quad (\text{II-13})$$

La représentation graphique de $\frac{P}{V(P_0 - P)}$ en fonction $\frac{P}{P_0}$ conduit à une droite pour des valeurs de pressions relatives comprises entre 0,05 et 0,30, domaine où l'équation B.E.T. est applicable. La pente α et l'ordonnée à l'origine β permettent de déterminer les valeurs des constantes V_M et c par les relations :

$$V_M = \frac{1}{\alpha + \beta} \quad \text{et} \quad c = \frac{\alpha}{\beta} + 1 \quad (\text{II-14})$$

Comme V_M est le volume de vapeur nécessaire pour recouvrir la surface d'un gramme de solide d'une couche monomoléculaire, la surface spécifique $S_{B.E.T.}$ du solide est égale à la surface occupée par une molécule d'adsorbat, σ , multipliée par le nombre de molécules contenues dans V_M , c'est-à-dire

$$S_{B.E.T.} = \sigma \times \frac{V_M \cdot N}{V_m} \quad (\text{II-15})$$

où N est le nombre d'Avogadro, soit $6,026 \cdot 10^{23}$ mole⁻¹, et V_m est le volume occupé par une mole de vapeur, soit 22 414 cm³/mole.

Si $S_{B.E.T.}$ est exprimé en m²/g, σ en Å² et V_M en cm³/g, la relation (II-15) devient lorsque l'on remplace N et V_m par leurs valeurs numériques :

$$S_{B.E.T.} = 0,269 \sigma \cdot V_M \quad (II-16)$$

Pour l'azote à 77 K, $\sigma = 16,2 \text{ \AA}^2$, et par conséquent :

$$S_{B.E.T.} = 4,37 \cdot V_M \quad (II-17)$$

iii) Validité et limitation de l'équation B.E.T.

Bien que la théorie de Brunauer, Emmett et Teller repose sur un modèle relativement simple, la surface spécifique $S_{B.E.T.}$ est considérée comme la valeur la plus probable de la surface spécifique d'un solide. Cependant, cette surface ne peut être déterminée correctement qu'à partir d'isothermes des types II et IV (Figure II.4) qui sont les plus répandues. Néanmoins, en tenant compte des limitations, l'équation B.E.T. peut s'appliquer également aux autres types d'isothermes.

D'une part, les isothermes des type III et V se rencontrent lorsque les interactions entre la vapeur et le solide sont très faibles. Il en résulte que la valeur de la constante c devient voisine de l'unité (relation (II-13) dans laquelle $E_A \cong E_L$) et que la détermination de V_M à l'aide de la relation (II-12) est fortement influencée par la valeur de c . Par conséquent, le calcul de la surface spécifique à partir des isothermes des types II et V conduit à des valeurs fortement erronées.

D'autre part, dans le cas des isothermes du type I, la valeur obtenue ne possède plus de signification physique. En effet, ce type d'isotherme est caractéristique des solides possédant des micropores, c'est-à-dire des pores dont les dimensions sont voisines de celles des molécules adsorbées et pour lesquelles la notion de couche monomoléculaire ne peut s'appliquer. L'adsorption dans ce type de pore est gouvernée exclusivement par la condensation capillaire et seule la notion du volume des micropores reste applicable à ce type de solide. En fait, dans la pratique, on continue de caractériser un solide microporeux par son aire B.E.T. car elle permet une comparaison et un classement rapide entre divers échantillons.

iv) Principe des méthodes d'obtention des isothermes d'adsorption-désorption

- Technique gravimétrique :

Cette méthode est très précise mais nécessite l'utilisation d'une microbalance très sensible et capable de travailler à température constante, sous vide et en atmosphère contrôlée.

Elle consiste à mesurer les variations de masse subies par le solide au cours de l'adsorption ou de la désorption. Dans ce cas, la quantité de vapeur adsorbée s'exprime en mg/g d'adsorbant.

- Technique volumétrique :

Cette méthode, quoique moins précise que la précédente, vu les contraintes explicitées précédemment, est celle que nous avons utilisée. Elle est à la base de la majorité des appareils commerciaux. Elle consiste à introduire une quantité de gaz connu (l'adsorbat étant l'azote dans notre cas) dans un milieu confiné contenant l'adsorbant. L'ensemble est maintenu à température constante (77 K pour l'azote qui est la température d'ébullition de cet élément à la pression atmosphérique).

Lorsque l'adsorption a lieu, on observe une chute de pression dans le volume confiné jusqu'à ce qu'un équilibre s'établisse. La quantité de gaz adsorbée à la pression d'équilibre est égale à la différence entre la quantité de gaz admise dans le volume confiné et la quantité de gaz nécessaire pour remplir l'espace entourant l'adsorbat (le "volume mort") à la pression d'équilibre. Le "volume mort" doit, bien sûr, être connu. Il est obtenu en introduisant préalablement dans un volume confiné une quantité connue d'un gaz ne pouvant être adsorbé par l'échantillon (le gaz le plus couramment utilisé pour effectuer cette détermination est l'hélium).

b) Etude des solides poreux

i) La microporosité

De nombreux matériaux comme les zéolithes et les argiles ont la majeure partie de leur porosité constituée de micropores. Même si la théorie B.E.T. ne peut plus s'appliquer dans ce cas (voir II-2.4.1c), nous continuons à l'utiliser par commodité.

Plusieurs méthodes d'exploitation des isothermes d'adsorption permettent d'obtenir des informations quantitatives sur la microporosité. Elles concernent en principe les isothermes du type I, mais sont applicables aussi aux autres types d'isothermes afin de déterminer la fraction de la microporosité dans les solides correspondants. Parmi celles-ci, la théorie de Dubinin [22,23] décrit l'adsorption par des solides microporeux sur la base des potentiels d'adsorption (introduit par Polanyi [24]) et de considérations thermodynamiques. L'équation de l'isotherme d'adsorption proposé par Dubinin est la suivante :

$$\log V = \log V_0 - D \left(\log \frac{P_0}{P} \right)^2 \quad (\text{II-18})$$

V = volume de vapeur adsorbé et condensé dans les micropores.
(cm³ de vapeur / g d'adsorbat)

V₀ = volume maximal de vapeur que l'on peut condenser dans les micropores.
(cm³ de vapeur / g d'adsorbat)

D = facteur dépendant de la température et du système gaz-solide qui est donné par

$$D = 2,303K \left(\frac{RT}{\delta} \right)^2 \quad (\text{II-19})$$

où R est la constante des gaz parfait

T est la température absolue

K est une constante caractérisant la dimension des pores du solide

δ, appelé coefficient d'affinité de la vapeur, est une fonction de la polarisabilité des molécules adsorbées.

En portant la valeur de log V en fonction de $\left(\log \frac{P_0}{P} \right)^2$, on obtient une droite dont l'ordonnée à l'origine est égale à log V₀. Ainsi, on accède à la valeur de V₀. Il faut souligner que la relation (II-18) n'est rigoureusement valable que pour les faibles valeurs de P. La valeur de log V₀ s'obtient donc généralement par extrapolation de la

partie linéaire de la courbe définie par la relation (II-18) obtenue pour les faibles valeurs de P.

Il existe une autre méthode qui permet d'étudier la microporosité : la méthode "t" ou "t-plot". Elle repose sur le concept de l'isotherme standard. Lippens et De Boer [25] ont en effet déterminé les isothermes d'adsorption de l'azote à 77 K sur un grand nombre d'échantillons non poreux. En portant le rapport $\frac{V}{V_M}$ en fonction de $\frac{P}{P_0}$ pour tous les solides étudiés, ils ont obtenu une seule courbe, dénommée "isotherme standard". Ayant calculé l'épaisseur statistique de la couche d'azote adsorbée (0,354 nm), ils ont pu proposer une relation unique entre l'épaisseur de la couche t et la pression relative :

$$t = 0,354 \left(\frac{V}{V_0} \right) = f \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (\text{II-20})$$

Ainsi la méthode de De Boer consiste à comparer les isothermes d'adsorption d'azote obtenues sur des solides poreux à l'isotherme standard d'un solide non poreux de même nature. On porte en effet le volume adsorbé à une pression relative donnée en fonction de l'épaisseur t (thickness) de la couche adsorbée correspondant sur la courbe "t" standard à la même pression $\frac{P}{P_0}$. Tant que l'adsorption peut se faire sur plusieurs couches sans contrainte géométrique, on obtient une droite passant par l'origine (Figure II.5). C'est le cas des solides non microporeux, pour lesquels la pente est une mesure de la surface spécifique, qui doit être égale à la surface B.E.T. si la courbe standard a été correctement choisie.

Dans le cas des composés microporeux, la droite ne passe plus par l'origine. La pente de la partie linéaire donne accès à la surface "externe" et l'ordonnée à l'origine de la droite extrapolée donne le volume des micropores. Une déviation par rapport à cette droite est alors le signe soit de petits pores (pente décroissante aux faibles pressions, courbe 3), soit d'une condensation capillaire dans les mésopores (pente croissante aux pressions relatives élevées).

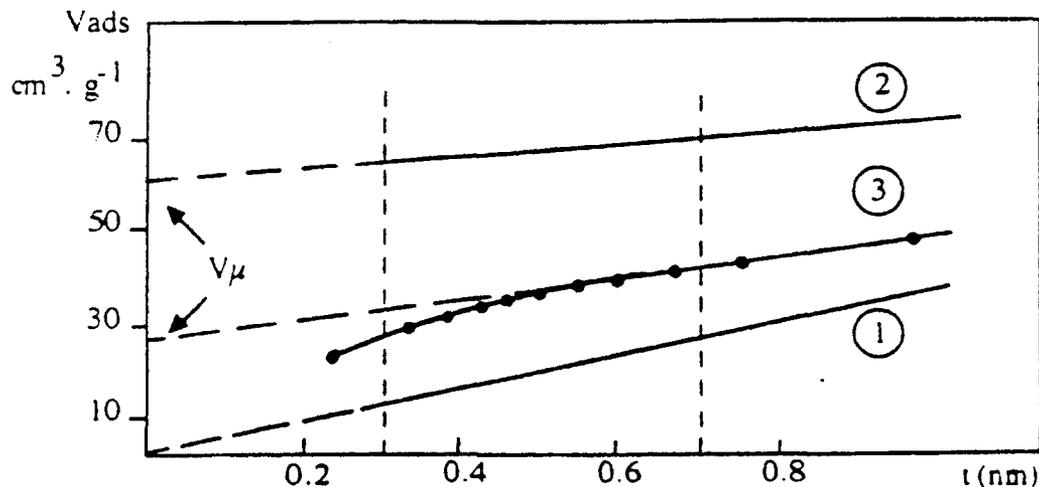


Figure II.5 : Exemples de courbes "t" (épaisseur de la couche adsorbée) dans le cas de solides : non microporeux (courbe 1), microporeux avec des pores < 6 Å (courbe 2) et microporeux avec une distribution de pores entre 6 et 12 Å (courbe 3) d'après [26].

Cette méthode est particulièrement intéressante pour discriminer dans les volumes adsorbés la part correspondante à l'adsorption multicouche à l'extérieur des particules et celle fixée dans les micropores, comme nous allons le voir dans le chapitre III. Son applicabilité est cependant limitée à un domaine réduit de variation de l'épaisseur de la couche adsorbée, soit entre 0,32 et 0,69 nm.

ii) La mésoporosité

- La condensation capillaire et la loi de Kelvin

kelvin a montré que la tension de vapeur P régnant au-dessus d'un liquide contenu dans un capillaire de forme quelconque satisfait à la relation suivante :

$$\ln\left(\frac{P_0}{P}\right) = \frac{f \cdot \gamma \cdot \bar{V}_L \cdot \cos\varphi}{r \cdot R \cdot T} \quad (\text{II-21})$$

où

- r est une dimension caractéristique du capillaire envisagé.

- \$P_0, \bar{V}_L\$ et \$\gamma\$ sont respectivement la pression de vapeur saturante, le volume molaire

et la tension superficielle du liquide à la température absolue.

- φ est l'angle de contact entre le liquide et la surface du pore (en général supposé faible, et donc $\cos \varphi$ est pris égal à 1)
- R est la constante des gaz parfaits.
- f est un facteur dépendant de la forme géométrique du capillaire ou plus exactement du type de ménisque formé par le liquide dans le capillaire. Si le ménisque est hémisphérique, $f = 2$; s'il est cylindrique ou hémicylindrique, $f = 1$ et s'il est sphérique $f = 3$. La figure II.6 illustre la possibilité d'avoir différentes formes de ménisques.

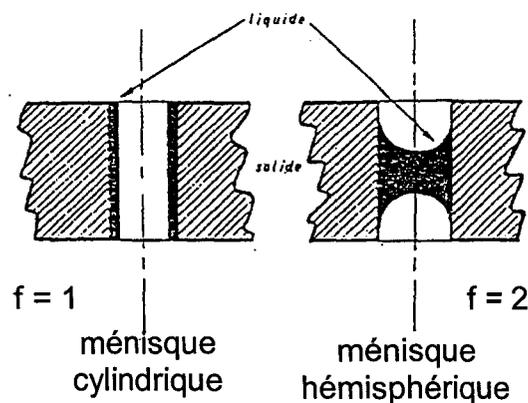


Figure II.6 : Possibilité d'avoir plusieurs formes de ménisques dans un pore cylindrique ouvert.

Dans le cas de l'adsorption d'une vapeur par un solide poreux, la relation (II-21) indique que cette vapeur se condense dans les pores de "rayon" r pour une pression P inférieure à la pression de vapeur saturante P_0 et que, lors de la désorption, le liquide contenu dans les pores de rayon r ne commence à s'évaporer que si la pression devient égale à P .

Cependant, avant que ne se produise la condensation capillaire, les parois des pores sont recouvertes d'une couche adsorbée d'épaisseur t . De même, après l'évaporation du liquide condensé dans les pores, les parois de ceux-ci sont encore recouvertes d'une couche adsorbée d'épaisseur t . La condensation capillaire se manifeste donc pour un "rayon" de pore apparent, r , inférieur au "rayon" de pore vrai r_p . Ces deux "rayons" diffèrent entre eux de l'épaisseur de la couche adsorbée t :

$$r = r_p - t \tag{II-22}$$

La relation (II-21) devient alors :

$$\ln\left(\frac{P_0}{P}\right) = \frac{f \cdot \gamma \cdot \nabla_L \cdot \cos\varphi}{(r_p - t) \cdot R \cdot T} \quad (\text{II-23})$$

Dans la plupart des systèmes solide-liquide, la valeur de l'angle de contact φ est faible et par conséquent, $\cos \varphi$ est voisin de 1. C'est pourquoi l'équation (II-23) est généralement utilisée sous la forme :

$$\ln\left(\frac{P_0}{P}\right) = \frac{f \cdot \gamma \cdot \nabla_L}{(r_p - t) \cdot R \cdot T} \quad (\text{II-24})$$

L'équation de Kelvin ainsi modifiée permet de rendre compte du phénomène d'hystérésis lors de l'adsorption et de calculer les répartitions du volume poreux et de la surface spécifique en fonction du rayon des pores.

Si le solide possède des pores cylindriques ouverts aux deux extrémités, le ménisque formé lors de l'adsorption sera de type cylindrique ($f = 1$). Après condensation capillaire, et par conséquent lors de la désorption, le ménisque sera de type hémisphérique ($f = 2$) à chaque extrémité du pore. Ainsi l'application de l'équation de Kelvin donne une pression de vidange de pore plus faible que la pression de condensation, ce qui explique l'existence de la boucle d'hystérésis sur les isothermes. Des considérations géométriques semblables et des raisons d'équilibre de pression expliquent également les phénomènes d'hystérésis pour les solides présentant des pores en fentes ou en formes de bouteille. Elles ont conduit De Boer à proposer diverses formes de pores correspondant à cinq boucles d'hystérésis caractéristiques et représentées sur la Figure II.7 [27].

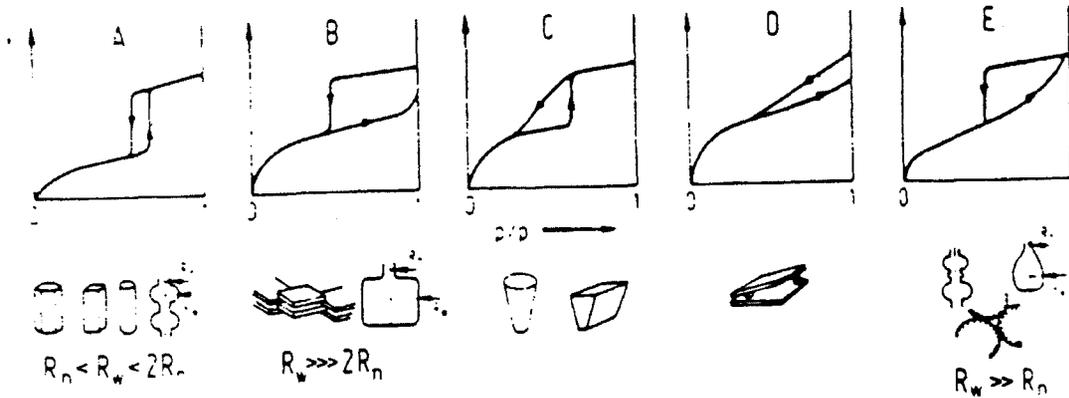


Figure II.7 : Modèles de pores associés aux isothermes et boucles d'hystérésis, selon De Boer (d'après [27]).

- L'hystérésis du type A correspond à des pores tubulaires, ouverts aux deux extrémités et dont la section, circulaire ou polygonale, varie peu sur toute la longueur du tube. Les hystérésis de ce type sont très fréquemment rencontrées.
- L'hystérésis du type B est essentiellement liée aux pores dits en fente, c'est-à-dire ceux qui sont constitués par la superposition de plaquettes cristallines parallèlement entre elles mais séparées par de petites particules ou par des défauts d'empilement. Ce type d'hystérésis peut être également liée à des pores de très grand diamètre terminés par une ouverture très étroite.
- Les hystérésis des types C et D dérivent des types A et B, respectivement. Elles correspondent à des pores coniques ou pyramidaux (type C) ou à des pores formés par des plaquettes cristallines non parallèles entre elles (type D).
- L'hystérésis du type E indique la présence de pores dits en bouteille, c'est-à-dire constitués d'un corps d'assez grand diamètre terminé par un goulot étroit.

α) - La répartition des tailles de pores

La méthode la plus utilisée est la méthode de Barrett, Joyner et Halenda dite méthode B.J.H. [28] appliquée uniquement à la branche de désorption de l'isotherme et qui suppose l'existence de pores cylindriques ouverts aux deux extrémités. Elle est basée sur l'équation de Kelvin en prenant en compte le fait qu'après l'évaporation du liquide condensé, il reste sur les parois du pore un film adsorbé multicouche d'épaisseur t (relation II-22).

Le principe de cette méthode est simple. L'isotherme de désorption est divisée en un certain nombre de petits intervalles de pression que l'on numérote en commençant par les pressions les plus élevées (saturation). A chaque décrement de pression, le volume désorbé δV provient à la fois :

*) de la vidange capillaire des pores dont le rayon correspond aux pressions relatives données par la loi de Kelvin.

***) de la diminution de l'épaisseur δt du film adsorbé sur les parois des pores déjà vidés de leur condensat capillaire.

Suivant l'hypothèse de la forme des pores (cylindriques ouverts aux deux extrémités), on peut calculer ainsi l'aire et le volume de chaque catégorie de pores. La sommation de toutes les valeurs des surfaces partielles fournit la surface spécifique totale du solide que l'on appelle surface spécifique cumulée S_{cum} et de même V_{cum} , le volume poreux cumulé.

β) - Limites dans l'interprétation des résultats

Si le modèle choisi pour calculer la répartition de la surface spécifique en fonction du rayon des pores est suffisamment proche de la réalité, la surface cumulée et le volume cumulé obtenus seront très voisins de l'aire spécifique B.E.T. et du volume adsorbé à saturation, respectivement. En fait, ce n'est pas toujours le cas, car les solides ont souvent une texture plus compliquée que les modèles. De plus, pour juger de la fiabilité d'un résultat, il faut être conscient que la méthode BJH

et les méthodes qui en sont dérivées ont un certain nombre de limitations, notamment les suivantes :

1) Problèmes associés à t : en toute rigueur, les valeurs de l'épaisseur t doivent être calculées à partir des données d'adsorption obtenues sur un solide non poreux de même nature. Dans la pratique on utilise souvent des expressions mathématiques établies expérimentalement par différents auteurs.

L'équation de Halsey [29] est la plus connue :

$$t = \alpha \left(\frac{K}{RT} \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) \right)^{1/3} \quad (\text{II-25})$$

avec α l'épaisseur statistique de la molécule de l'adsorbat et K une constante dépendant de sa nature.

Dans le cas de l'azote à 77 K, la relation de Halsey devient :

$$t = 3,5 \left(5 / \ln \left(\frac{P_0}{P} \right) \right)^{1/3} \quad (\text{II-26})$$

et celle de De Boer [30] devient :

$$t = (13,99 / (0,034 - \ln(P/P_0)))^{1/2} \quad (\text{II-27})$$

2) Problèmes de forme de pore : la forme des pores est supposée simple. Il est difficile de rendre compte correctement de modèles sphériques ou de la coexistence de plusieurs formes. Les pores dits en bouteille sont également difficiles à modéliser.

3) Problèmes d'estimation du rayon : toutes les méthodes basées sur l'analyse de la courbe de désorption considèrent le premier volume désorbé comme provenant uniquement de la vidange capillaire, ce qui suppose que les pores sont complètement remplis quand la pression est proche de la pression de vapeur saturante. De plus, pour des pressions relatives $\frac{P}{P_0}$ voisines de l'unité, une faible variation de la pression provoque une très grande variation de la valeur du "rayon" obtenu à partir de la relation (II-21). En pratique, une légère imprécision sur les

valeurs de $\frac{P}{P_0}$ conduit à un manque de précision inacceptable sur les valeurs des "rayons" de pores correspondants. C'est pourquoi, les courbes de répartition du volume poreux et de la surface spécifique en fonction du "rayon" des pores n'ont de signification que dans les limites de validité de l'équation de Kelvin. Lorsque ces courbes sont obtenues à partir des isothermes d'adsorption d'azote à 77 K, on admet généralement qu'elles sont valables pour des valeurs du rayon des pores compris entre 15 à 300 Å.

II.2 Dispositifs expérimentaux: Analyses spectroscopiques, optiques et texturales.

II.2.1 Spectroscopies Raman et de luminescence

a) La spectroscopie Raman

i) La diffusion Raman pour les solides massifs

Dans nos travaux, les spectres de diffusion Raman ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre T800 de la Société Dilor. C'est un appareil à triple monochromateur constitué de trois réseaux montés en série. Le montage de ces réseaux sur un axe commun garantit la synchronisation de leur rotation et ils possèdent 1800 traits/mm assurant ainsi un taux de rejet de la lumière très élevé (10^{-14} par rapport à l'excitatrice, à 50 cm^{-1} de celle-ci). Ce montage est donc par conséquent bien adapté à l'analyse d'échantillons présentant des modes de vibration dans la région des très basses fréquences.

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

Dans tous les cas, le faisceau laser est focalisé sur l'échantillon par le biais d'une première lentille et la lumière diffusée à 90° est d'abord collectée par une seconde lentille et est ensuite focalisée sur la fente d'entrée du spectromètre.

Le signal est recueilli par un photomultiplicateur (EMI 9558A), analysé et amplifié par un amplificateur continu puis transféré à un ordinateur.

ii) La diffusion Raman en configuration guidée

La description d'un guide d'onde planaire, du couplage par prisme et du mode de propagation d'une onde sont détaillés dans le chapitre IV. Le dispositif expérimental utilisé pour les mesures de diffusion Raman est classique. Dans notre cas, ces mesures ont été réalisées en utilisant comme source d'excitation la raie $\lambda = 514,5$ nm d'un laser à argon ionisé (Spectra Physics). L'analyse de la lumière collectée et amplifiée se base sur le même principe explicité dans la partie II-2.2. Néanmoins, il est important de souligner les problèmes d'alignement du dispositif pour le couplage par prisme. La Figure II.8 schématise ce montage.

Les miroirs M 1 et M 2 sont utilisés et disposés pour que le faisceau laser atteigne l'arête du prisme avec l'angle désiré. La lentille L permet de focaliser le faisceau à proximité du point de couplage. Le polariseur P est utilisé afin d'obtenir des mesures dans les deux polarisations V-V et H-V (la première lettre correspond à la polarisation du laser incident et la seconde celle de la lumière détectée).

- H : horizontal

- V : vertical

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 permettent l'excitation d'un mode de propagation. Les opérations d'optimisation du signal sont donc critiques puisque après chaque mouvement du système de couplage, dans les directions x, y et z (le guide est fixé sur une platine guidante), il est nécessaire de réajuster le faisceau (et donc de repositionner le miroir M 2 et éventuellement la lentille L) de façon à retrouver les conditions permettant le guidage. Il est, en outre, important d'éviter la lumière diffusée par le prisme au niveau du détecteur. Ceci s'effectue simplement en masquant le signal du prisme par une pièce métallique Q.

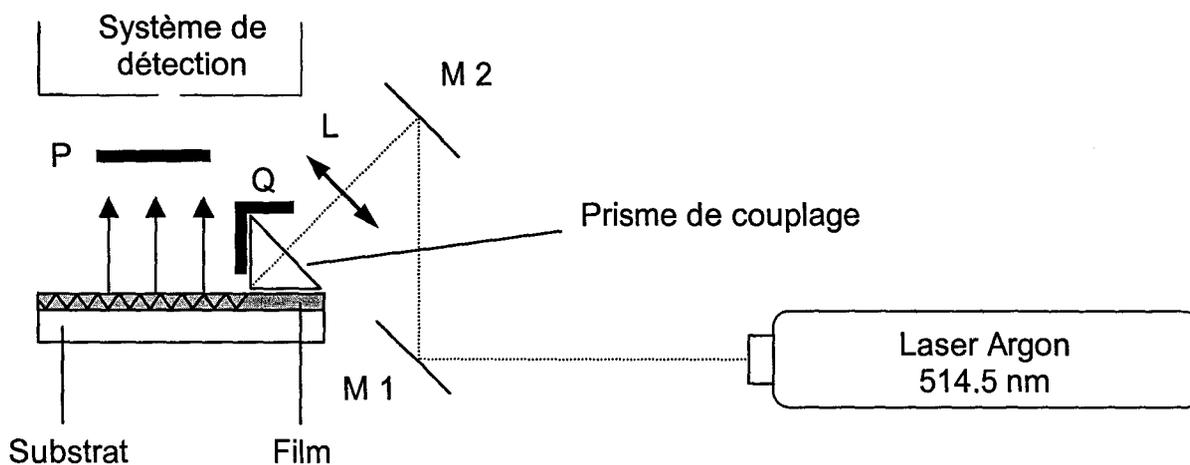


Figure II.8 : Système de couplage par prisme pour les mesures spectroscopiques en configuration guidée

b) La luminescence guidée

La Figure II.9 présente le dispositif utilisé pour l'enregistrement des spectres d'émission dans le domaine spectral visible en configuration guidée. Il comprend une source laser excitatrice : un laser à Argon ionisé Cohérent-Innova 400-20. Le faisceau laser est couplé dans le guide par le biais d'un prisme d'indice élevé ($n=2$). Lors des désexcitations radiatives, une partie de l'énergie émise par les ions de terres rares est diffusée hors du matériau. Elle est ensuite collectée par un jeu de lentilles, puis analysée au moyen d'un monochromateur Jobin-Yvon U1000 à double réseau. Les réseaux possèdent 1800 traits /mm et le détecteur est un photomultiplicateur, EMI 9863B, refroidi par effet Peltier à -30°C . Le dispositif est asservi par un P.C. qui assure également l'acquisition des données.

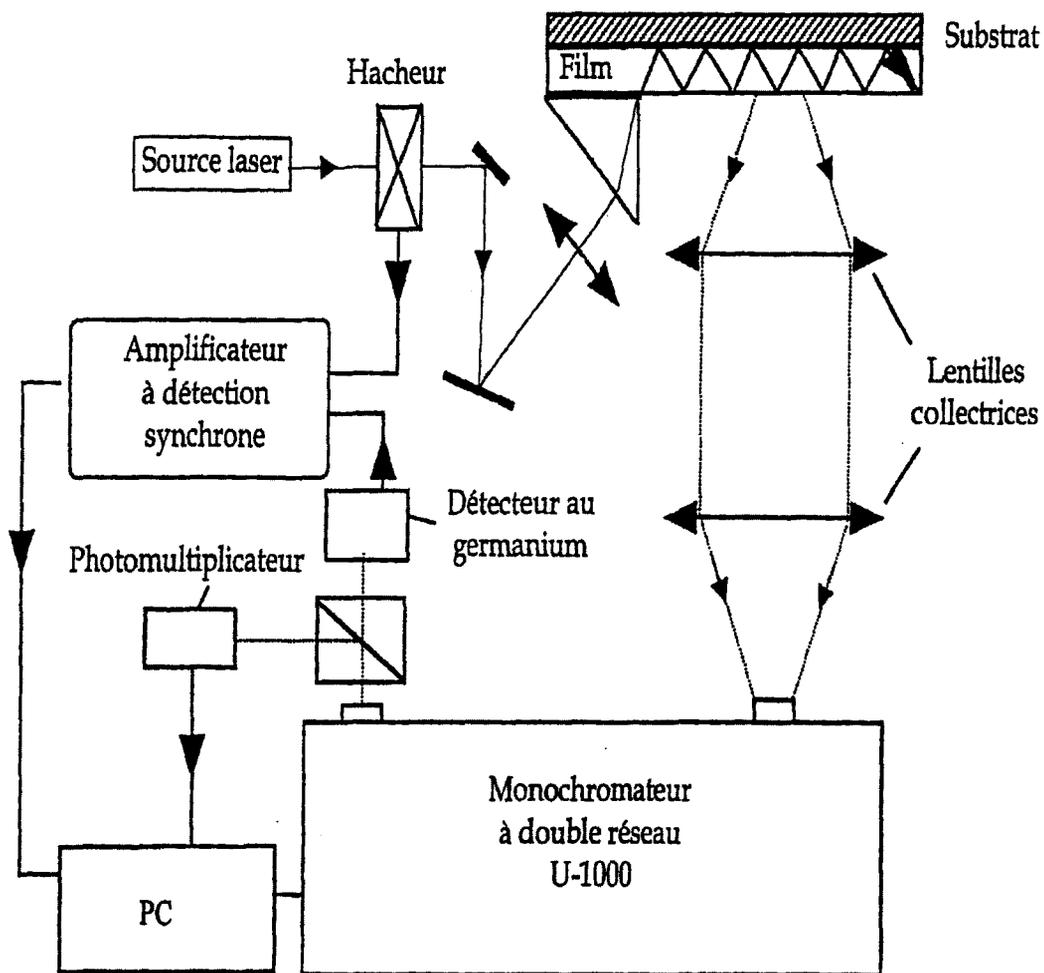


Figure II.9 : Dispositif expérimental pour l'acquisition des spectres d'émission dans le domaine spectral visible.

II.2.2 La spectroscopie m-line

Le dispositif expérimental utilisé est présenté sur la Figure II.10.

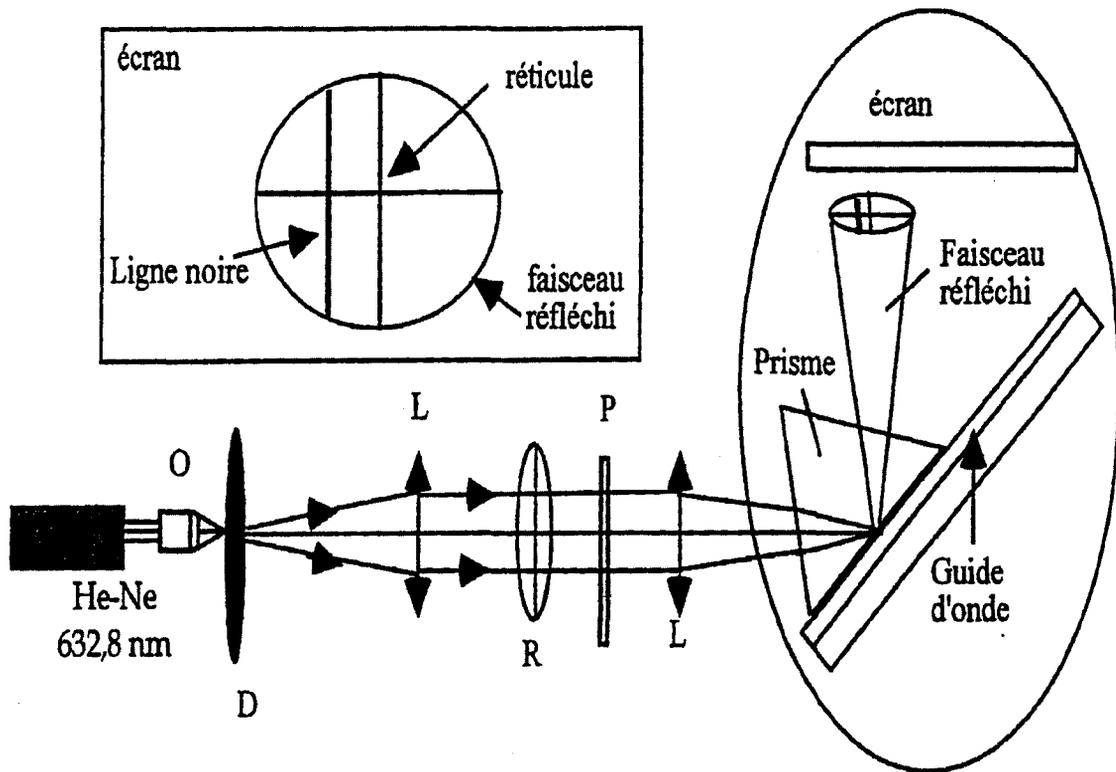


Figure II.10 : Dispositif expérimental de la technique m-lines.

Le montage expérimental est constitué :

- d'un laser He-Ne à 632,8 nm qui délivre une puissance de 5mW. Comme ce laser n'est pas polarisé, il nous est possible d'exciter, au choix, les modes de propagation TE ou TM d'un guide d'onde en disposant un polariseur sur le trajet du faisceau laser.
- d'un objectif (O) qui permet d'élargir le faisceau en sortie.
- d'un système de lentilles (L) pour focaliser le faisceau sur la base du prisme.
- d'un réticule (R) qui permet de repérer la position de la ligne noire dans le cas d'un guide d'onde.

- d'un polariseur qui permet de choisir l'état de polarisation du mode à exciter.
- d'une platine de couplage qui permet un déplacement dans les trois directions de l'espace
- d'une platine de rotation munie d'un goniomètre permettant de faire varier l'angle d'injection mesurable au centième de degré.

II.2.3 Les isothermes d'adsorption-désorption

Les isothermes d'adsorption-désorption de l'azote à 77 K ont été obtenues avec appareil Micromeritics ASAP 2010. Un schéma de principe de l'appareil pour la méthode de détermination des isothermes par la méthode volumétrique est présenté sur la Figure II.11.

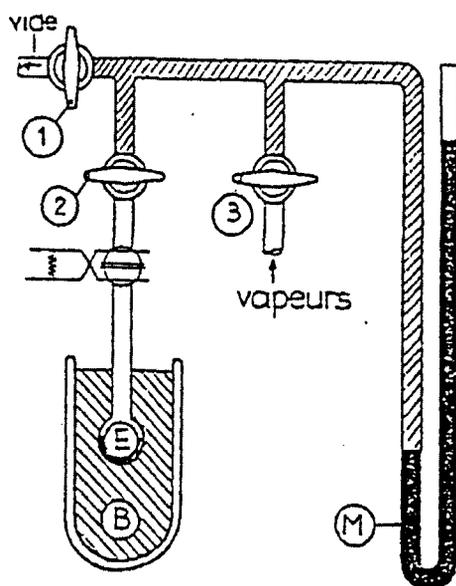


Figure II.11 : Schéma de montage d'un appareil pour la détermination des isothermes d'adsorption par la méthode volumétrique.

Après avoir raccordée à l'ensemble de l'appareil, l'éprouvette E contenant le produit à examiner, on réalise un vide de l'ordre de 10^{-5} mm Hg (robinets 1 et 2 ouverts, 3 fermé). Le bain thermostatique B permet d'atteindre la température

d'analyse de l'échantillon (bain à l'azote 77K). Ensuite, à cette température, on introduit une certaine quantité de vapeur à adsorber (dans notre cas l'azote) dans la partie hachurée de l'appareil (robinets 1 et 2 fermés, 3 ouvert). Une mesure de la pression à l'aide du manomètre M permet de calculer la quantité de vapeur introduite lorsque le volume est connu. L'ouverture du robinet 2 met la vapeur en contact avec le solide. Une nouvelle mesure de pression, lorsque l'équilibre est atteint, permet de déterminer la quantité de vapeur contenue dans l'appareil après la première adsorption, le volume total étant connu. La différence entre ces deux mesures définit la quantité de vapeur adsorbée par l'échantillon à la pression correspondant à l'équilibre. Lorsque, par étapes successives, on atteint la pression de vapeur saturante P_0 , l'isotherme de désorption s'obtient de la même manière mais en réduisant la pression dans la partie hachurée de l'appareil (robinets 2 et 3 fermés, 1 ouvert) au lieu d'y introduire une nouvelle quantité de vapeur.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J.M. Nedelec, M. Bouazaoui et S. Turrell, *J. of Non-Cryst. Solids*, 243 (1999) 209.
- [2] B.J. Wybbourne, Interscience, New York (1965).
- [3] S. Huffner, " Optical spectra of transparent rare earth compounds", Academic Press (1978).
- [4] C. Duverger, S. Turrell, M. Bouazaoui, F. Tonelli, M. Montagna et M. Ferrari, *Phil. Mag. B*, 77 (1998) 363.
- [5] R. Camprostrini, G. Carturan, M. Ferrari, M. Montagna et O. Pilla, *J. Mater.Res.*, 7 (1992) 745.
- [6] M.E. Koch, A.W. Kueny et W.E. Case, *Appl. Phys. Lett.*, 56 (1990) 1083.
- [7] J.Y. Allain, M. Monerie et H. Poignant, *Electron. Lett.*, 27 (1991) 189.
- [8] W. Lenth et R.M. Mac Farlane, *J. Lumin.*, 45 (1990) 346 .
- [9] D.R. Simons, A.J. Faber et H. de Wall, *J. Non-Cryst. Solids*, 185 (1995) 283.
- [10] A. Polman, *J. Appl. Phys.*, 82 (1) (1997) 1.
- [11] S. Huffner, K.L. Andrew et R.D. Cowan, *Phys. Rev.*, 177 (1969) 62.
- [12] H. Bethe, *Ann. Phys.*, 3 (1929) 133.
- [13] J.H. Van Vleck, *J. Chem. Phys.*, 41 (1937) 67.
- [14] M.J. Weber, *Phys. Rev.*, 171 (1968) 283.
- [15] L.A. Riseberg et M.J. Weber, *Progress in Optics*, Ed. E. Wolf, North-Holland, Amsterdam (1976) 90.

[16] P.K. Tien, Rev. Modern Phys., 49 (1977) 371.

[17] R. Ulrich et R. Torge, Appl. Optics, 12 (1973) 2901.

[18] A. Boudrioua et J.C. Loulerge, Opt. Commun., 137 (1997) 37.

[19] S. Brunauer, L.S. Deming, W.S. Deming et E. Teller, J. Amer. Chem. Soc., 62 (1940) 1723.

[20] B.P. Bering, M.M. Dubinin et V.V. Serpensky, J. Colloid Interface Sci., 21 (1966) 378.

[21] S. Brunauer, P.H. Emmett et E. Teller, J. Amer. Chem. Soc., 60 (1938) 309.

[22] M.M. Dubinin, Chem. Rev., 60 (1960) 235.

[23] M.M. Dubinin, J. Colloid Interface Sci., 23 (1967) 487.

[24] M. Polanyi et F. Goldman, Z. Phys. Chem., A 132 (1928) 313.

[25] B.C. Lippens et J.H. De Boer, J. Catal., 4 (1965) 319.

[26] V. Perrichon, "Caractérisation structurale des catalyseurs", 2^{ème} colloque Franco-Maghrébin sur la catalyse, Alger (1992).

[27] A.J. Lecloux, "Catalysis Science and Technology", Springer-Verlag, Eds 2 (1981) 171.

[28] E.P. Barrett, L.G. Joyner et P.H. Halenda, J. Amer. Chem. Soc., 62 (1940) 1723.

[29] G. Hasley, J. Chem. Phys., 16 (1948) 931.

[30] B.C. Lippens et J.H. De Boer, J. Catal., 3 (1964) 32.

Chapitre III

Etudes de la densification de gels à porosité contrôlée

Ce chapitre est consacré à l'étude de la densification des gels de silice à porosité contrôlée et à l'influence des ions Ag^+ et Ce^{3+} sur ce processus. Dans un premier temps, nous allons brièvement décrire les échantillons que nous avons utilisés. L'étude du processus de densification a été menée selon deux approches. La première est basée sur la variation de la température de traitement alors que la seconde, cinétique, a pour paramètre le temps de traitement à une température fixée. Pour chaque approche, on examinera l'influence de la porosité et l'interaction du dopage sur la matrice hôte. Nous présenterons donc les résultats que nous avons obtenus par des mesures de densité, par spectroscopie Raman et par la méthode B.E.T lors de l'étude cinétique de densification.

III Introduction

De par leurs propriétés texturales, les gels poreux présentent de nombreux avantages, notamment pour leur rôle de matrice hôte permettant ainsi une dispersion homogène de dopants actifs. Leur champ d'application est très diversifié et il serait difficile de présenter une liste exhaustive de l'ensemble de leurs implications. Néanmoins, nous pouvons citer leur rôle de support d'agents catalytiques [1], de verres colorés [2], de matériaux présentant des propriétés magnétiques [3] et des matériaux contenant des nanocristallites semi-conductrices pour des applications potentielles dans le domaine de l'optoélectronique [4,5].

De nombreuses études ont été consacrées à l'effet de la microstructure d'une matrice hôte sur les propriétés optiques des particules dopantes [6,7,8,9]. De plus, les propriétés optiques dépendent également de la porosité de la matrice hôte. En effet, la barrière de coupure UV, encore appelé UV cut-off, qui correspond à la longueur d'onde pour laquelle la transmission est réduite de 50 %, se déplace vers les hautes longueurs d'ondes au fur et à mesure que la porosité augmente [10].

Araujo *et al* [11], en utilisant des techniques de dilatométrie et de spectroscopie infrarouge, ont étudié les évolutions structurales de gels de porosité contrôlée 30 Å en fonction de la température. Ils ont pu montrer que les principaux changements dans le gel ont lieu entre 950°C et 1050°C mais n'ont pas pu décrire en détails les mécanismes intervenant au niveau moléculaire.

Nous nous sommes proposés d'approfondir ces travaux en élargissant cette étude à des échantillons de différentes porosités. Cette étude a été menée en fonction de la température et en fonction du temps de traitement thermique en utilisant principalement la spectroscopie Raman. L'influence d'un dopant sur le processus de densification a été également abordé.

Notre étude a ainsi concerné des échantillons de gels de silice à porosité contrôlée Gelsil® de la Société GELTECH. Ceux-ci sont du type VI et le procédé d'élaboration employé par cette Société permet de bloquer le processus de condensation et de garder des gels avec une certaine porosité. Ces gels sont dits stabilisés à la température de 900°C. Un bref descriptif des différents matériaux à base de silice produits par cette Société ainsi que les caractéristiques des gels de type VI sont présentés dans le Tableau III.1 et le Tableau III.2 (d'après [12]).

Fused Quartz	
Type I	Electric melting of natural quartz crystals $\text{SiO}_2(\text{quartz}) \xrightarrow[\text{vacuum}]{\text{heat}} \text{SiO}_2(\text{glass})$
Type II	Flame fusion of natural quartz crystals $\text{SiO}_2(\text{quartz}) \xrightarrow[\text{oxyhydrogen}]{\text{heat}} \text{SiO}_2(\text{glass})$
Fused Silica	
Type III	Vapor-phase hydrolysis of pure silicon tetrachloride carried out in a flame $\text{SiCl}_4 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{SiO}_2(\text{glass}) + 4\text{HCl}$
Type IV	Oxidation of pure silicon tetrachloride, which is fused electrically or by means of a plasma $\text{SiCl}_4 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{SiO}_2(\text{glass}) + 2\text{Cl}_2$
Gel-Silica	
Type V	Gelation of alkali silicate colloidal solutions with full densification (1500 to 1720°C), or Hydrolysis and condensation of an alkoxide precursor with full densification of ($\rho = 2.2 \text{ g/cc}$) at 1150 to 1350°C $\text{Si}(\text{OR})_4 + 4\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Si}(\text{OH})_2 + 4(\text{ROH})$ $\text{Si}(\text{OH})_4 \longrightarrow \text{SiO}_2 (\text{dense gel-silica}) + 2(\text{H}_2\text{O})$
Type VI	Hydrolysis and condensation of an alkoxide precursor with partial densification ($\rho = 1.6 \text{ to } 2.0 \text{ g/cc}$) at 800°C to 1200°C $\text{Si}(\text{OR})_4 + 4\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Si}(\text{OH})_2 + 4(\text{ROH})$ $\text{Si}(\text{OH})_4 \longrightarrow \text{SiO}_2 (\text{porous gel-silica}) + 2(\text{H}_2\text{O})$

Tableau III.1 : Description de différents type de silice SiO₂ produits par la Société GELTCH, notamment les gels de type VI (d'après [12]).

Nominal Pore Diameters	25 Å	50 Å	100 Å	200 Å
Physical Properties				
Total Pore Volume (cc/g)	0.4	0.7	0.9	1.1
BET Surface Area (m ² /g)	610	580	420	240
Bulk Density (g/cc)	1.2	0.9	0.7	0.6
Specific Volume (cc/g)	0.8	1.1	1.4	1.6
Optical Properties				
Appearance	Transparent	Transparent	Transparent to Translucent	Translucent
UV Cutoff (50%)	0.3 µm	0.3 µm	0.5 µm	---
IR Cutoff (50%)	2.14 µm	2.14 µm	2.14 µm	---
Mechanical Properties				
Vicker's Hardness (kg/mm ²)	74	50	18	---
Impact Strength (MPa)	0.8	0.4	0.06	---
Impregnation				
GELTECH's porous glass can be readily impregnated with polymers, dyes, catalysts or other materials with particle sizes small enough to reside in the pores.				
Absorption/Handling				
GELTECH's porous glass will absorb up to 30% of its dry weight vapor under ambient conditions and may turn yellow on standing due to the absorption of atmospheric organic materials. It is recommended that samples be stored in protective packaging.				
Composition				
> 99% Silica				
Cation Impurities - ~1 ppm				
Availability				
Part Dimensions - Up to 50 mm (2") in diameter (dependent on pore size requirements)				
Pore Diameter - 25 to 200 Å (controllable range)				

Tableau III.2 : Caractéristiques des gels Gelsil® produits par la Société GELTECH (d'après [12]).

On peut noter que ces échantillons de type VI ont une densité d'autant plus faible que la porosité est grande. Cette porosité autorise leur imprégnation lors d'une seconde phase. On note aussi que cette porosité nécessite des précautions d'emploi puisque ces gels peuvent absorber l'humidité ambiante. Pour cette raison, nos échantillons seront conservés dans des boîtes en plastique où repose une couche de desséchant. Ces boîtes seront, par ailleurs, stockées dans des dessiccateurs secs.

III.1 Densification des gels de silices à porosité contrôlée en fonction de la température.

Nos matériaux sont des gels de silice qui sont de forme cylindrique d'environ 5 mm de diamètre et 2 mm d'épaisseur. Cette géométrie permet aisément la mesure du volume et par conséquent de la densité de ces matériaux.

Afin d'examiner l'influence d'un ion dopant sur la densification de ces gels, nous avons tout d'abord réalisé un post dopage par imprégnation des gels dans une solution aqueuse 0,01 mol/l de l'ion dopant à partir du sel de nitrate correspondant. La procédure a duré 12 heures et fut suivi d'un séchage dans une étuve ventilée pendant 24 heures.

Pour tous les échantillons, les traitements thermiques ont été effectués sous air dans un four tubulaire à des températures s'échelonnant entre 800°C et 1150°C. Pour chaque température, un traitement thermique a été effectué.

III.1.1 Mesures de densités

La valeur de la densité d'un gel est un bon indicateur du degré de densification. Dans le cas d'un gel de silice, la densification sera considérée comme complète lorsque sa densité avoisinera celle de la silice amorphe (2,2 g/cm³). Pour obtenir les valeurs des densités, nous avons mesuré les dimensions des échantillons à l'aide d'un micromètre avec une précision de $\pm 0,01$ mm. Leurs masses ont été obtenues avec une précision de $\pm 2 \times 10^{-4}$ g.

a) Résultats obtenus

La Figure III.1 présente les évolutions de la densité des gels non dopés en fonction de la température de recuit pour deux cas représentatifs : des gels de porosités initiales 50 Å et 75 Å. Chaque mesure de dimension a été répétée plusieurs fois et les barres d'erreur portées sur les courbes sont estimées à partir de la déviation standard.

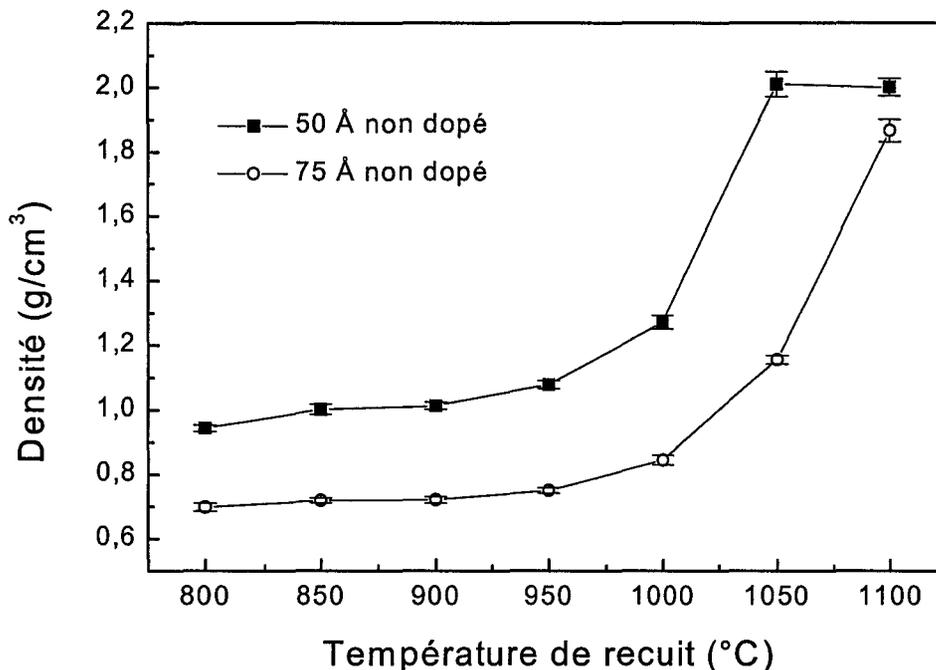


Figure III.1 : Evolutions de la densité des gels de silice non dopés de porosités initiales 50 Å et 75 Å en fonction de la température de recuit.

On remarque tout d'abord que la densité initiale du gel de porosité 50 Å ($0,96 \text{ g/cm}^3$) est supérieure à celle du gel 75 Å ($0,71 \text{ g/cm}^3$). Ceci n'est pas surprenant puisque l'on constate, dans le Tableau III.2, que la densité est d'autant plus grande que la porosité est faible.

Par ailleurs, les courbes d'évolution de la densité correspondant aux deux échantillons présentent la même allure. La densité reste plus ou moins constante entre 800°C et 950°C mais il y a une rapide augmentation autour de 1000°C et elle atteint une valeur maximale stable. Cette valeur est de $2,01 \text{ g/cm}^3$ pour le gel de porosité initiale 50 Å après un traitement thermique à 1050°C alors que dans le cas où la porosité initiale vaut 75 Å, la valeur maximale, qui est seulement de $1,866 \text{ g/cm}^3$ est obtenue pour une température de 1100°C . Cette comparaison nous montre que la texture des gels influence leur densification, qui est d'autant plus rapide que la porosité initiale est faible.

Pour examiner l'effet du dopage sur la densification, on peut considérer les résultats montrés sur la Figure III.2 où est représentée l'évolution de la densité des gels de porosité initiale 50 Å non dopés et dopés par les ions Ag^+ et Ce^{3+} en fonction de la température de recuit.

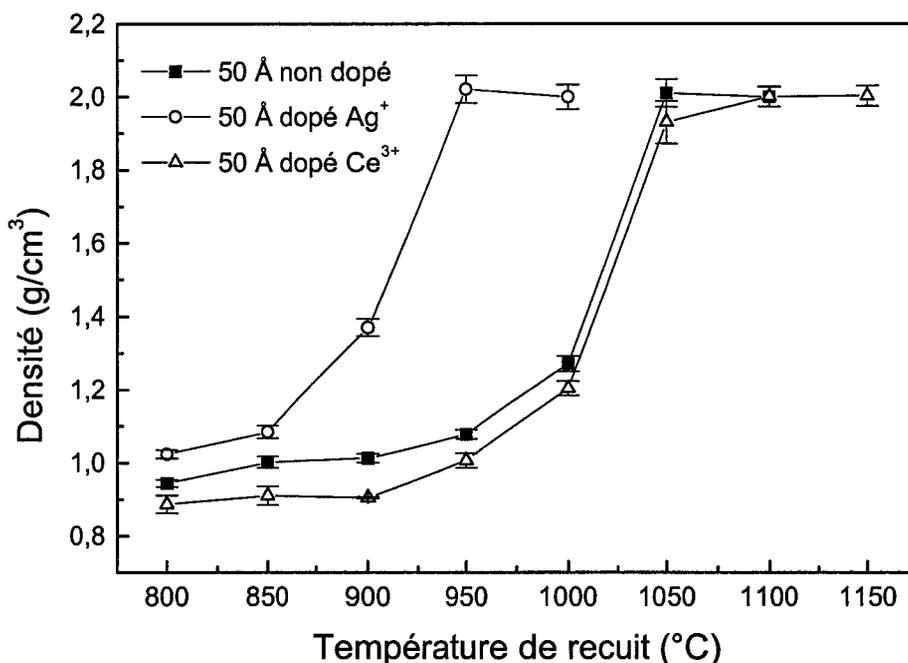


Figure III.2 : Evolution de la densité de gels de porosité initiale 50 Å non dopés et dopés par des ions Ag^+ et Ce^{3+} ($c=0,01$ mol/l).

Nous observons clairement sur cette figure que la présence d'ions dans la matrice hôte influence la densité initiale des gels. En effet, un dopage par des ions Ag^+ conduit à une densité initiale plus élevée que celle obtenue pour le gel non dopé tandis que le gel dopé par les ions Ce^{3+} mène à une densité plus faible. Toutefois, la densité finale des matériaux dopés est indépendante de la nature de l'ion dopant. Elle est d'environ 2g/cm^3 . Ce fait implique que, lors du processus de densification, le réseau subit un réarrangement structural.

La densité maximale $2,02\text{ g/cm}^3$ est atteinte pour le gel dopé par les ions Ag^+ à une température de recuit de 950°C , soit 100°C en dessous de la température requise pour obtenir le même état dense lorsque le gel n'est pas dopé ($2,01\text{ g/cm}^3$). Cependant, une température de recuit de 1100°C , plus importante, est nécessaire pour obtenir une densité identique lorsque le gel est dopé par des ions Ce^{3+} . Ainsi,

on peut conclure que les ions cérium ralentissent la densification tandis que les ions argent l'accélèrent.

On remarque, de même, que les densités atteintes sont toujours inférieures à la densité de la silice amorphe ($2,20 \text{ g/cm}^3$) et à celles de xérogels non dopés et dopés par des ions Mn^{2+} ($2,32 \text{ g/cm}^3$) [13].

Nous venons de montrer qu'un simple ajout d'une espèce peut modifier les conditions de densification. Mais on sait également que les conditions de traitements peuvent influencer la vitesse de densification. La Figure III.3 nous montre que l'évolution de la densité de gels non dopés, de porosité initiale 12 \AA , est différente selon que l'on traite le gel sous air ou sous CCl_4 (d'après Wang *et al.* [12]).

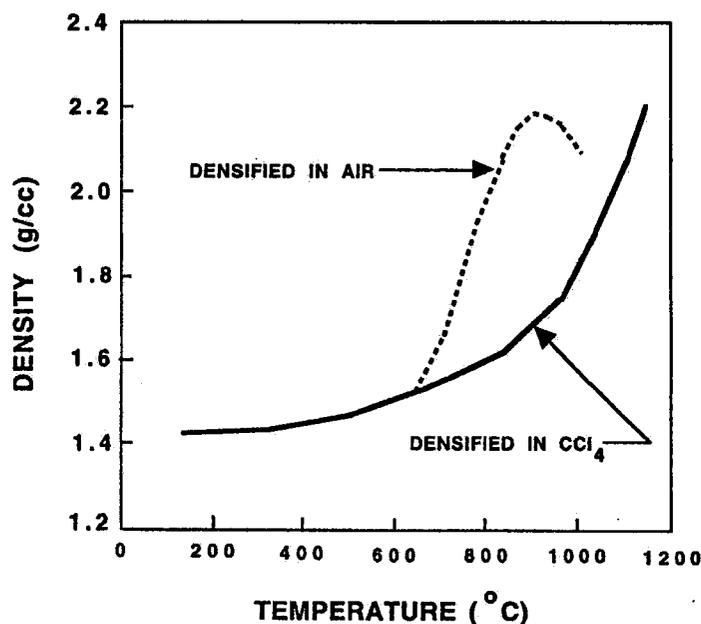


Figure III.3 : Evolutions de la densité de gels de silice de porosité initiale 12 \AA traités sous air ou sous CCl_4 (d'après [12]) .

Wang *et al.* ont pu mettre en évidence que la densité du gel atteint une valeur maximale de $2,2 \text{ g/cm}^3$ à une température de traitement de 860°C sous air alors qu'il est nécessaire de traiter l'échantillon à 1150°C sous CCl_4 . Dans ce cas, on a assuré une déshydroxylation du matériau. Cette différence nous montre que des facteurs comme la présence de groupements hydroxyles abaissent fortement la température de densification.

Parmi les autres facteurs qui peuvent affecter les conditions du processus de densification, citons la porosité de l'échantillon et le dopage par des ions métalliques. Afin d'étudier plus en détails l'influence de ces différents facteurs sur les mécanismes de densification à l'échelle moléculaire, nous avons entrepris une étude par spectroscopie Raman de ces gels de silice à porosité contrôlée.

III.1.2 Etude de la densification par spectroscopie Raman

Pour une meilleure compréhension des évolutions structurales se produisant au sein de nos matériaux, il nous a semblé utile de rappeler brièvement la structure du réseau vitreux SiO_2 .

Celle-ci se compose de tétraèdres SiO_4 liés entre eux par les oxygènes pontants pour former un réseau tridimensionnel de chaînes Si-O-Si. La liaison entre les tétraèdres peut être représenté localement de la façon suivante [14-15] :

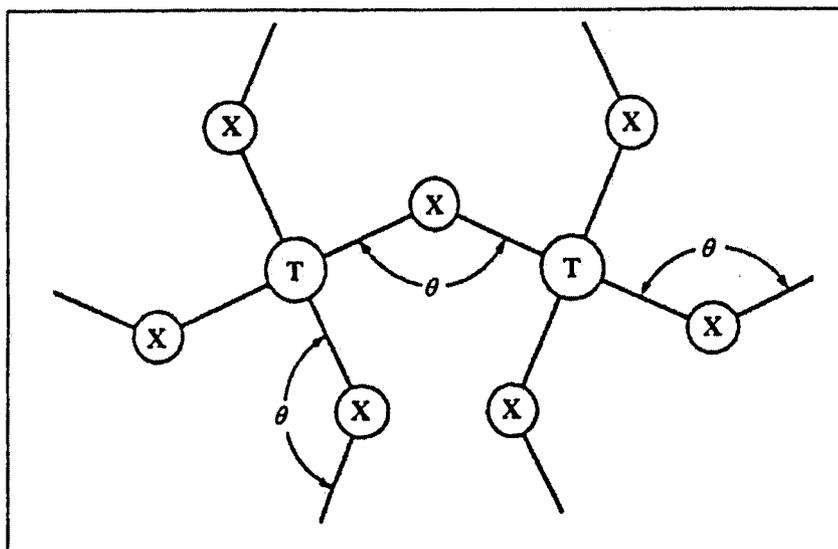


Figure III.4 : Représentation schématique de l'ordre local adopté dans un verre de formule générale TX_2 [14, 15].

T représente dans le cas présent les atomes de silicium et X les atomes d'oxygène. Dans une structure parfaite, les longueurs de liaisons Si-O sont toutes identiques et les angles O-Si-O valent tous $109,5^\circ$, ce qui correspond à la configuration tétraédrique. Par contre, les angles Si-O-Si représentés par θ varient.

Le réseau vitreux est organisé en cycles de différentes tailles formés par n tétraèdres SiO₄ (n pouvant varier de deux à plus de six). Ces cycles peuvent être représentés sur la Figure III.5. Les arrangements modélisés des tétraèdres SiO₄ sont représentés sur la Figure III.6 où on voit que la non planarité rend nécessaire de fortes distorsions angulaires.

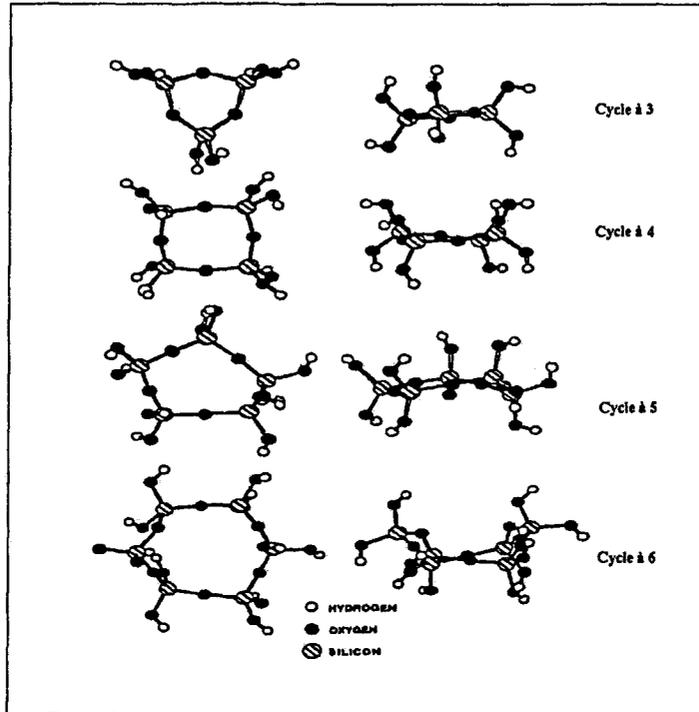


Figure III.5 : Cycles d'ordre n = 3 à n=6 dans SiO₂ (n représente le nombre d'atomes de silicium qui composent le cycle) [16].

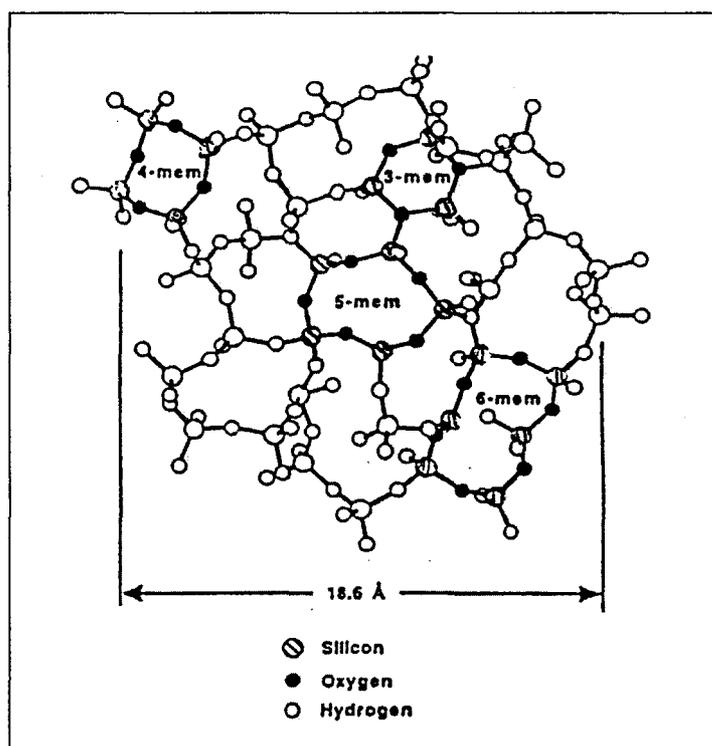


Figure III.6 : Modélisation de l'arrangement des cycles dans une structure vitreuse.

Parmi ces cycles, ceux formés par trois et quatre tétraèdres vont attirer notre attention car ils donnent lieu à des bandes de vibration qui sont très caractéristiques dans le spectre Raman.

a) Spectre Raman des gels de silice et attribution des bandes

La Figure III.7 présente un spectre Raman typique d'un gel de silice non dopé de porosité initiale 50 Å traité à 1050 °C pendant 1 heure. Les attributions des bandes sont données dans le Tableau III.3 et sont explicitées dans la partie III.1.2.c.

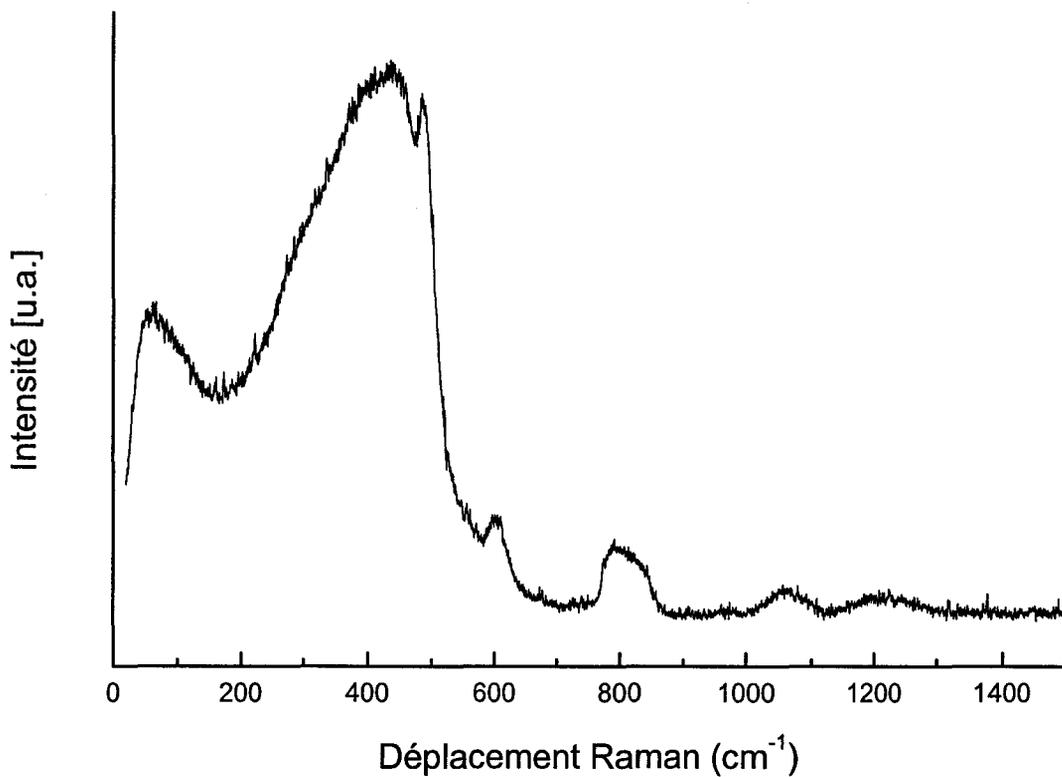


Figure III.7 : Spectre Raman gel de silice non dopé de porosité initiale 50 Å traité à 1050 °C pendant 1 heure.

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

Tableau III.3 : Attribution des bandes Raman observées dans les gels de silice.

Nous nous attacherons à décrire plus particulièrement les évolutions des intensités et les profils des bandes ν Si-O-Si centrées à 430 cm^{-1} , D_1 , D_2 et ν Si-(OH) qui reflètent les modifications structurales se produisant dans les gels au cours du processus de densification. Un des facteurs pouvant influencer ce processus est la porosité initiale des gels. La Figure III.8 représente les spectres Raman des gels, chacun possédant une taille de pores moyenne comprise entre 25 \AA et 270 \AA . Ces échantillons n'ont pas subi de traitement thermique et il est utile de rappeler que ces gels ont été stabilisés à 900°C .

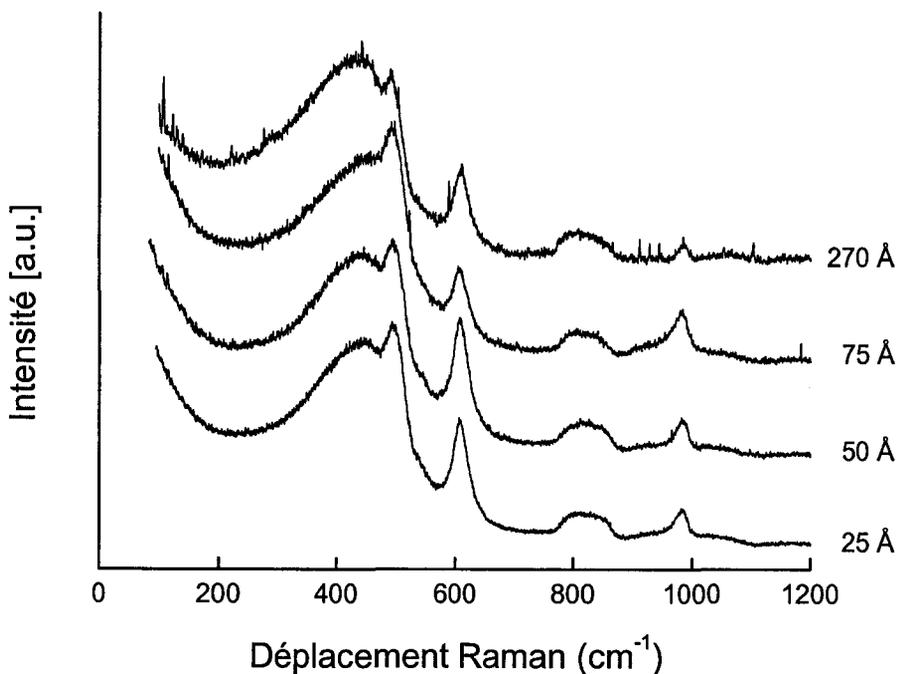


Figure III.8 : Spectres Raman de gels non traités possédant une porosité initiale comprise entre 25 \AA et 270 \AA .

Plusieurs différences sont observées :

- 1) La bande localisée aux alentours de 430 cm^{-1} se déplace légèrement vers les basses fréquences au fur et à mesure que la porosité initiale est grande. De plus, la largeur à mi-hauteur de cette bande est d'autant plus importante que la porosité initiale est élevée.

- 2) L'intensité de la bande située à 490 cm^{-1} correspondant à la bande D_1 est la même pour les échantillons de porosité 25 \AA et 50 \AA , plus forte pour le gel de porosité 75 \AA et moins forte pour le gel de porosité 270 \AA . On peut noter que l'intensité de la bande située à 980 cm^{-1} correspondant à la vibration d'élongation des groupements silanols $\text{Si}(\text{OH})$ suit la même évolution en fonction de la porosité.
- 3) L'intensité de la bande située à 606 cm^{-1} , correspondant à la bande D_2 augmente en passant d'une porosité de 25 \AA à 50 \AA , puis diminue pour les porosités de 75 \AA et 270 \AA . L'intensité de la partie haute fréquence de la bande à 800 cm^{-1} suit la même évolution en fonction de la porosité.
- 4) Aucune bande située dans la région des basses fréquences (pic de Boson) n'est observée quels que soient les échantillons.

Un des facteurs pouvant influencer le processus de densification est l'interaction d'un ion métallique avec la matrice hôte dans laquelle il est inséré. Ceci est le cas lors du dopage des gels poreux 50 \AA par les ions argent et cérium ayant subi un traitement à une température de 800°C comme le montre la Figure III.9.

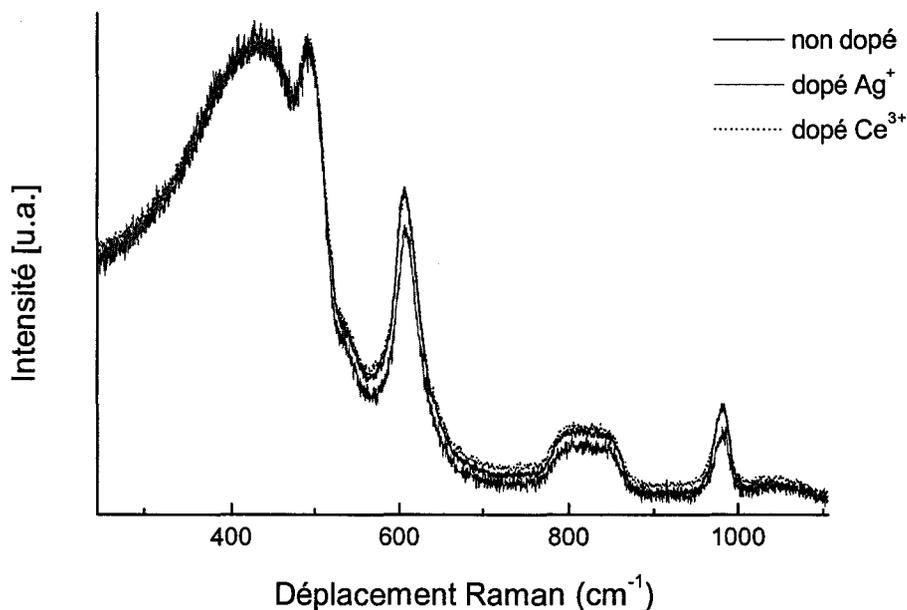


Figure III.9 : Spectres Raman des gels poreux 50 \AA non dopé, dopé Ag^+ et Ce^{3+} traités à 800°C .

On remarque que le traitement à 800°C conduit déjà à des modifications structurales au sein de la matrice lorsque le gel est dopé par les ions argent :

- L'intensité de la bande D_2 est plus faible et moins large.
- L'intensité de la bande Si-(OH) diminue.

Par contre, un dopage par les ions cérium n'amène à aucun changement spectral significatif.

Pour la discussion qui va suivre, nous allons nous limiter à la comparaison des résultats obtenus pour des gels de silice non dopés de porosité contrôlée 50 Å et 75 Å. Pour montrer l'influence d'un ion dopant, nous présenterons les résultats obtenus pour des gels poreux 50 Å dopés par les ions Ag^+ et Ce^{3+} .

b) Evolution des spectres Raman en fonction de la température de traitement

Les Figures III.11, III.12 et III.13 représentent les évolutions des spectres Raman en fonction de la température pour les gels de silice de porosité initiale 50 Å non dopés et dopés par les ions Ce^{3+} et Ag^+ , respectivement. La Figure III.10 représente, quant à elle, l'évolution des spectres Raman pour le gel de silice non dopé de porosité initiale 75 Å.

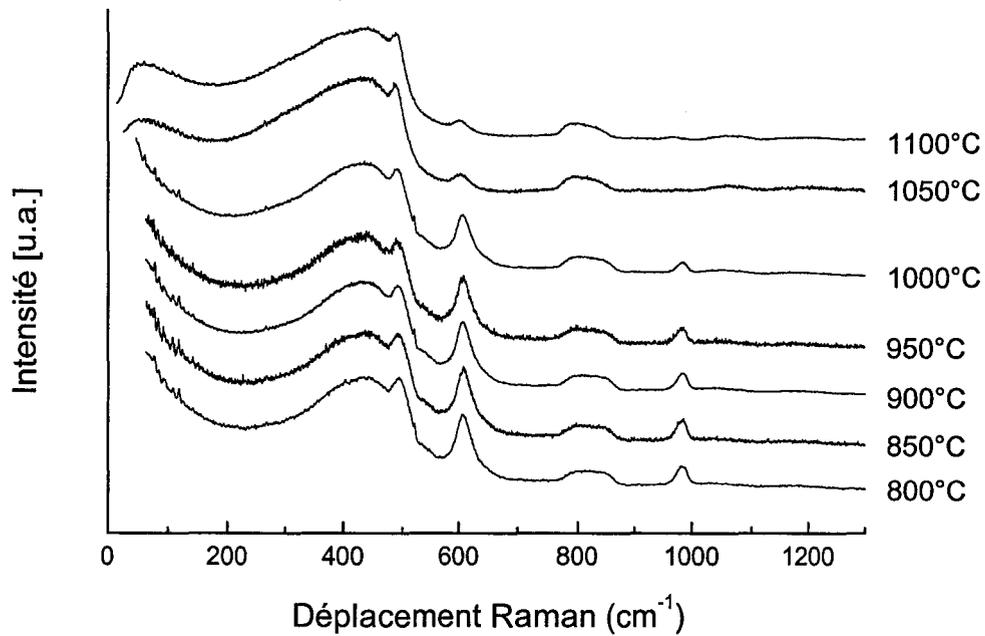


Figure III.10 : Evolution du spectre Raman d'un gel de silice de porosité initiale 75 Å en fonction de la température de recuit.

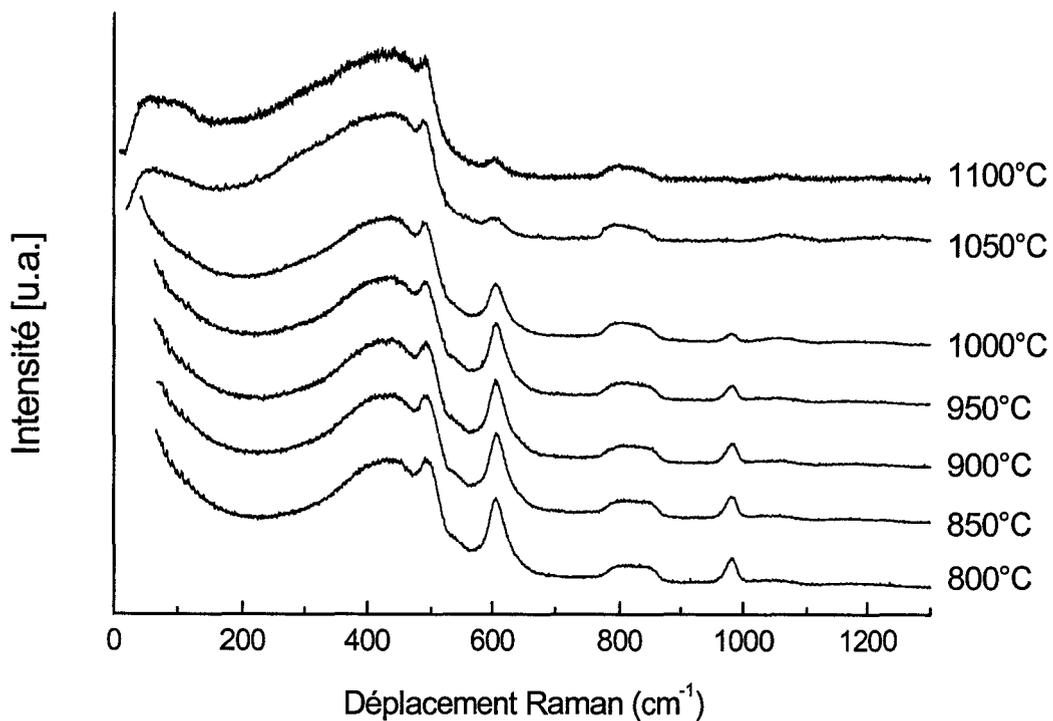


Figure III.11 : Evolution du spectre Raman d'un gel de silice non dopé de porosité initiale 50 Å en fonction de la température de recuit.

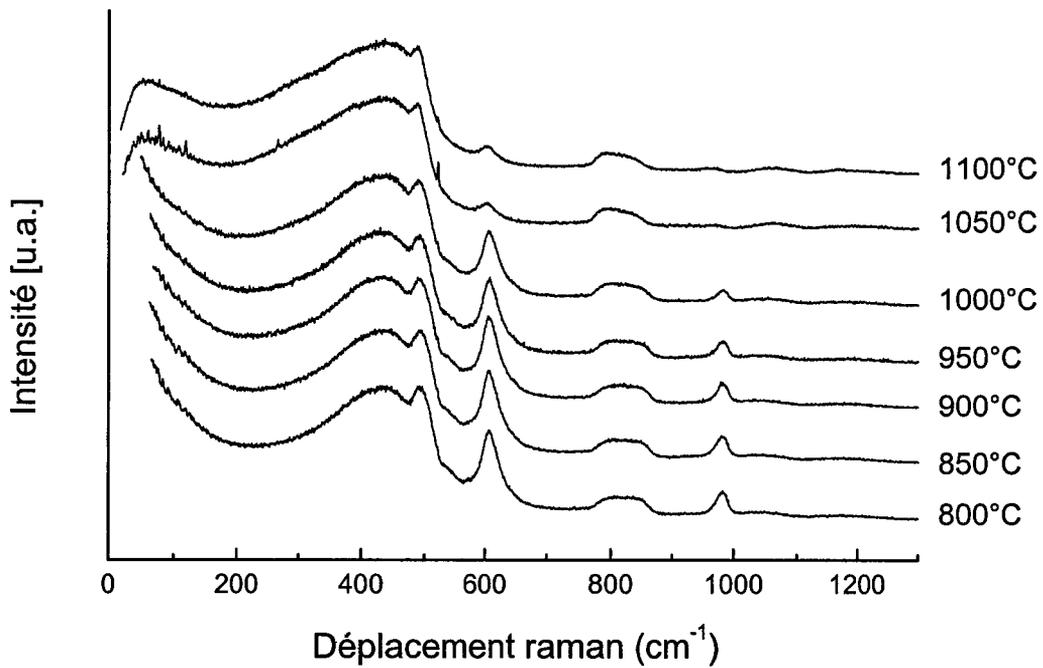


Figure III.12 : Evolution du spectre Raman d'un gel de silice de porosité 50 Å dopé par des ions Ce³⁺ (c = 0,01 mol/l) en fonction de la température de recuit.

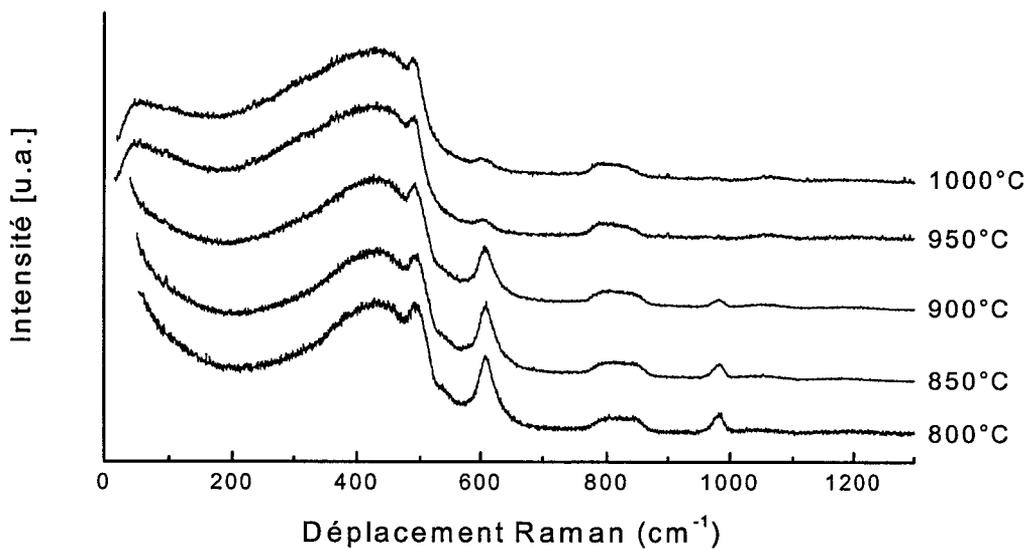


Figure III.13 : Evolution du spectre Raman d'un gel de silice de porosité 50 Å dopé par des ions Ag⁺ (c = 0,01 mol/l) en fonction de la température de recuit.

Nous remarquons divers changements sur ces figures dans tous les cas :

- ❖ La bande associée à la vibration ν Si-(OH) située à 980 cm^{-1} diminue en intensité puis disparaît.
- ❖ Le profil de la bande à 800 cm^{-1} change : la partie haute fréquence diminue en intensité au profit de la partie basse fréquence au fur et à mesure que la température augmente.
- ❖ Les intensités des bandes D_1 et D_2 diminuent par rapport à celle de la bande à 430 cm^{-1} .
- ❖ La bande à 430 cm^{-1} s'élargit
- ❖ Le pic de Boson apparaît pour une température de recuit au dessus de 900°C pour l'échantillon dopé par les ions Ag^+ et au dessus de 1000°C pour les autres échantillons.

a) La bande ν Si-(OH)

Cette bande située à 980 cm^{-1} est attribuée à un mode d'élongation des groupements silanols Si-(OH) présents à la surface des pores. L'intensité de cette bande diminue progressivement lorsque la température augmente. Ceci atteste la poursuite de la réaction de polycondensation des groupements silanols. Alors que cette bande continue d'être présente jusque 1000°C pour les gels non dopés 50 \AA et 75 \AA , ainsi que pour le gel 50 \AA dopé Ce^{3+} , elle disparaît vers 900°C pour le gel 50 \AA dopé Ag^+ . Cette observation indique que la réaction de polycondensation, donc le processus de densification, est accéléré lorsque le gel est dopé par des ions Ag^+ .

b) La bande à 800 cm⁻¹

Cette bande a été attribuée pour la première fois par Bell [17] et Dean [18] et associée à une vibration complexe impliquant un mouvement de l'atome de silicium combiné à un mouvement de déformation associé à l'oxygène. En considérant le verre comme un réseau continu mais aléatoire (ICRN : Ideal Continuous Random Network), Sen et Thorpe [14] ont effectué un calcul basé sur un champ de force central, en considérant les plus proches voisins (NN-CF : Nearest Neighbour-Central Force). Ils ont montré que le nombre d'onde de la bande, noté $\bar{\nu}_{800\text{cm}^{-1}}$, peut s'exprimer par :

$$\bar{\nu}_{800\text{cm}^{-1}} = \frac{\alpha(1+\cos\theta)}{c^2 \cdot M_{\text{Ox}}} + \frac{4\alpha}{3c^2 \cdot M_{\text{Si}}} \quad (\text{III.1})$$

avec α : constante de force centrale

θ : angle inter tétraèdre Si-O-Si (voir Figure III.4)

c : vitesse de la lumière

M_{Ox} : masse molaire de l'oxygène

M_{Si} : masse molaire du silicium

La Figure III.14 montre les spectres Raman dans la région 800 cm⁻¹ du gel 50 Å non dopé traité à 800°C et à 1050°C. L'évolution de cette même bande pour le gel 75 Å est similaire.

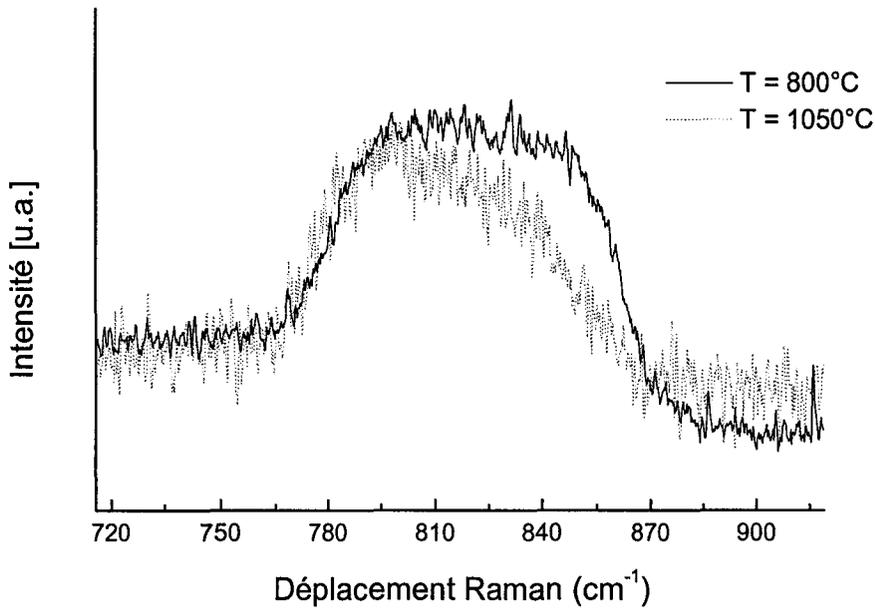


Figure III.14 : Spectres Raman dans la région de la bande à 800 cm^{-1} pour le gel de porosité initiale 50 \AA non dopé traité à 800°C et 1050°C .

Entre ces deux températures, le profil de cette bande change. Tandis que ce profil est symétrique lorsque la température de recuit est de 800°C , la partie haute fréquence baisse par rapport à la partie basse fréquence pour une température de recuit de 1050°C . D'après la relation (III.1), on peut voir que le profil de la bande à 800 cm^{-1} est fonction de l'angle θ inter-tétraèdre : les grandes valeurs d'angles θ contribuent à la partie basse fréquence de la bande alors que les petits angles définissent la partie haute fréquence. On remarque ainsi, sur la Figure III.14, que la densification favorise une distribution angulaire Si-O-Si se déplaçant vers de grands angles. La bande ressemble alors à celle qui peut être observée pour la silice vitreuse obtenue par fusion [13].

La Figure III.15 présente les spectres Raman dans la même région pour les gels de porosité initiale 50 \AA non dopé, dopé Ag^+ et dopé Ce^{3+} pour une température de recuit de 950°C .

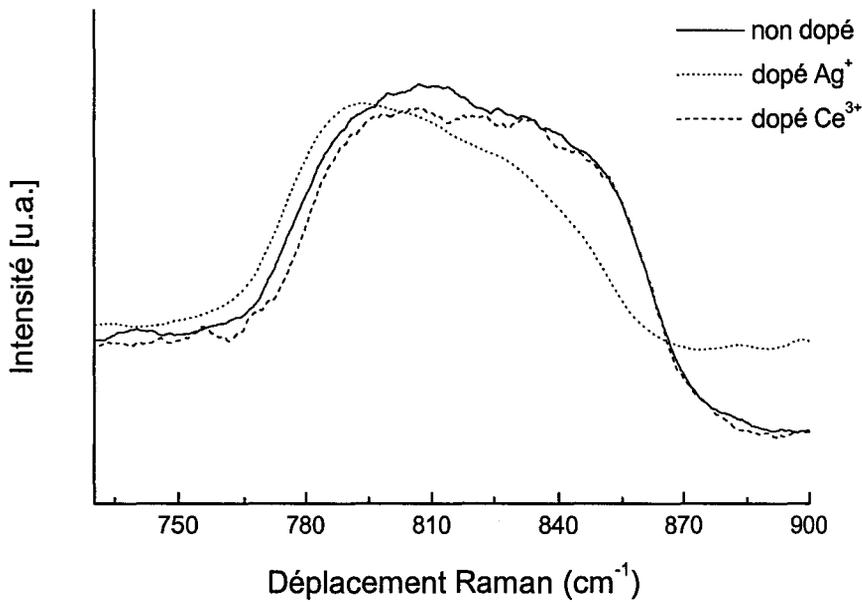


Figure III.15 : Spectres Raman dans la région de la bande à 800 cm^{-1} pour les gels de porosité initiale 50 \AA non dopé, dopés Ag^+ et Ce^{3+} pour une température de recuit de 950°C .

On remarque que, pour une même température de recuit, la forme de la bande est similaire pour les gels non dopé et dopé par les ions Ce^{3+} mais la partie haute fréquence est plus faible dans le cas où le gel est dopé par les ions Ag^+ . Il faut attendre 1050°C , pour les gels non dopé et dopé Ce^{3+} , pour que la forme de cette bande soit identique à celle observée pour le cas de Ag^+ traité à 950°C . Comme les grands angles caractérisent la structure densifiée, les spectres suggèrent, là encore, que les ions argent accélèrent le processus de densification

c) La bande à 430 cm^{-1}

Cette bande est associée à une vibration de déformation du réseau vitreux impliquant le mouvement d'un atome d'oxygène selon la bissectrice de l'angle θ inter tétraèdre Si-O-Si (Figure III.4). Avec le même modèle de champ de force utilisé pour calculer $\bar{\nu}_{800\text{cm}^{-1}}$, Sen *et al.*[14] et Galeener [15] ont pu exprimer le nombre d'onde associé à cette bande, que l'on appellera $\bar{\nu}_{430\text{cm}^{-1}}$, par :

$$\bar{\nu}_{430 \text{ cm}^{-1}}^2 = \frac{\alpha(1 + \cos\theta)}{c^2 \cdot M_{\text{Ox}}} \quad (\text{III.2})$$

Ce modèle, simple, ne tient compte que des forces centrales et suppose que la constante de force centrale α est indépendante de θ . D'après cette expression, la largeur $\Delta \bar{\nu}$ est fonction de la distribution angulaire θ .

En augmentant la température, ce qui est illustré sur la Figure III.16, cette bande s'élargit indiquant un élargissement de la distribution angulaire, essentiellement vers les basses fréquences. Cette nouvelle distribution, accompagnée de l'existence de grands angles, atteste un accroissement du désordre structural et comme cité dans la section b), les grands angles caractérisent une structure de densification avancée. Walrafen *et al.*[22] et Galeener *et al.*[20] indiquent que l'énergie de formation d'un pont Si-O-Si, lors de la densification, augmente fortement pour des angles θ inférieurs à 120° . Ceci favorise la présence de grands angles aux dépens des plus petits. Ce fait est en accord avec l'évolution des deux bandes, celle à 800 cm^{-1} (Figure III.14) et celle à 430 cm^{-1} dont les profils traduisent la prédominance des grands angles.

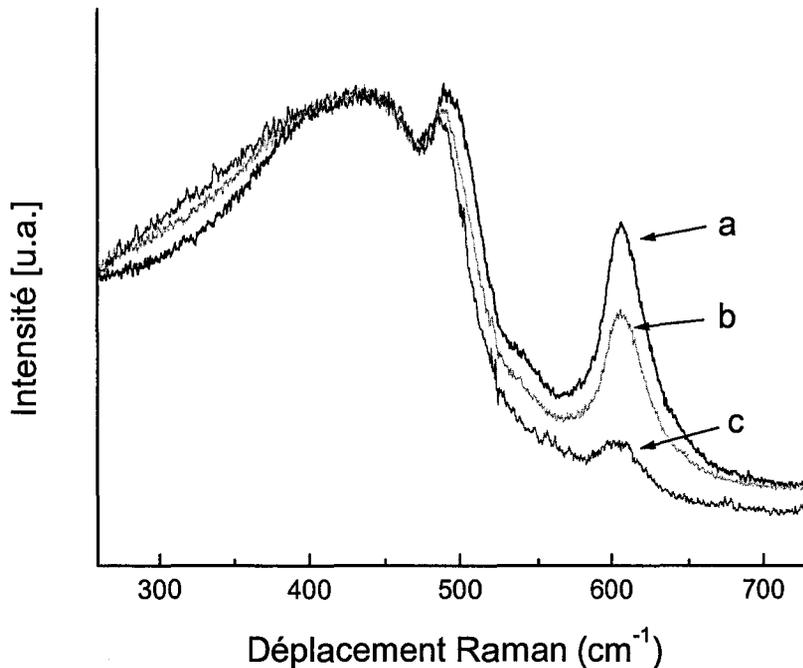


Figure III.16 : Spectres Raman dans la région de la bande à 430 cm^{-1} pour un gel de porosité initiale 50 \AA non dopé traité à : a) 800°C , b) 1000°C , c) 1050°C .

La région de la bande à 430 cm^{-1} indique aussi le rôle de l'ion dopant lors de la densification. Les spectres Raman pour les gels de porosité initiale 50 \AA non dopé, dopé Ag^+ et Ce^{3+} sont présentés à la Figure III.17.

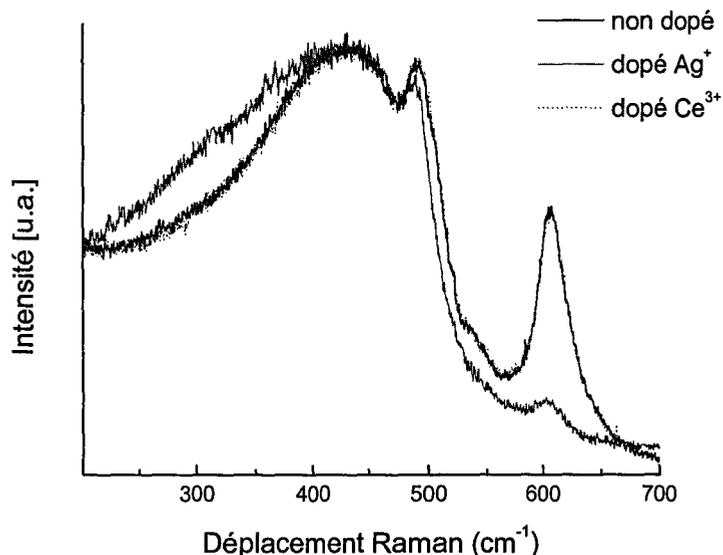


Figure III.17 : Spectres Raman dans la région de la bande à 430 cm^{-1} pour les gels de porosité initiale 50 \AA non dopé, dopé Ag^+ et Ce^{3+} traités à 950°C .

On voit que la largeur à mi-hauteur de la bande à 430 cm^{-1} augmente quand le gel est dopé par les ions argents, attestant d'un désordre structural plus important. Cette figure nous montre une nouvelle fois que les ions argent semblent accélérer la densification.

d) Les bandes D_1 et D_2

Ces bandes qui furent attribuées à l'origine à des défauts non identifiés dans la silice amorphe [19], peuvent être associées à des modes d'élongation Si-O qui résultent des mouvements de respiration de cycles. La bande D_1 est ainsi attribuée à un mode de respiration d'un anneau régulier constitué par quatre tétraèdres SiO_4 [15], [20], [21] tandis que la bande D_2 est attribuée au même mode pour un anneau formé de trois tétraèdres.

Dans le cas où le gel est non dopé (Figure III.10 et Figure III.11) ou dopé par les ions Ce^{3+} (Figure III.12) on observe que l'intensité de la bande D_2 baisse progressivement par rapport à celle de la bande à 430 cm^{-1} jusqu'à 1000°C . A cette température, l'intensité chute brutalement. L'intensité de la bande D_1 diminue également pour rester constante. Ceci atteste la destruction des cycles formés par trois et quatre tétraèdres. L'observation de la bande centrée à 430 cm^{-1} montre que celle-ci s'élargit au fur et à mesure que la température augmente. La Figure III.13, qui décrit l'évolution du spectre Raman du gel 50 \AA dopé par les ions Ag^+ , montre que la chute brutale de l'intensité de la bande D_2 a lieu bien avant 900°C .

Toutefois, il est intéressant de comparer les spectres Raman des gels de porosité 50 \AA non dopés et dopés lorsque leur état final de densification est atteint (Figure III.18). On remarque que l'intensité de la bande D_2 pour l'échantillon dopé par les ions Ag^+ est plus faible que celle correspondant aux gels non dopés et dopés par les ions Ce^{3+} . On peut en déduire que les ions Ag^+ déstabilisent les cycles D_2 contrairement aux ions Ce^{3+} .

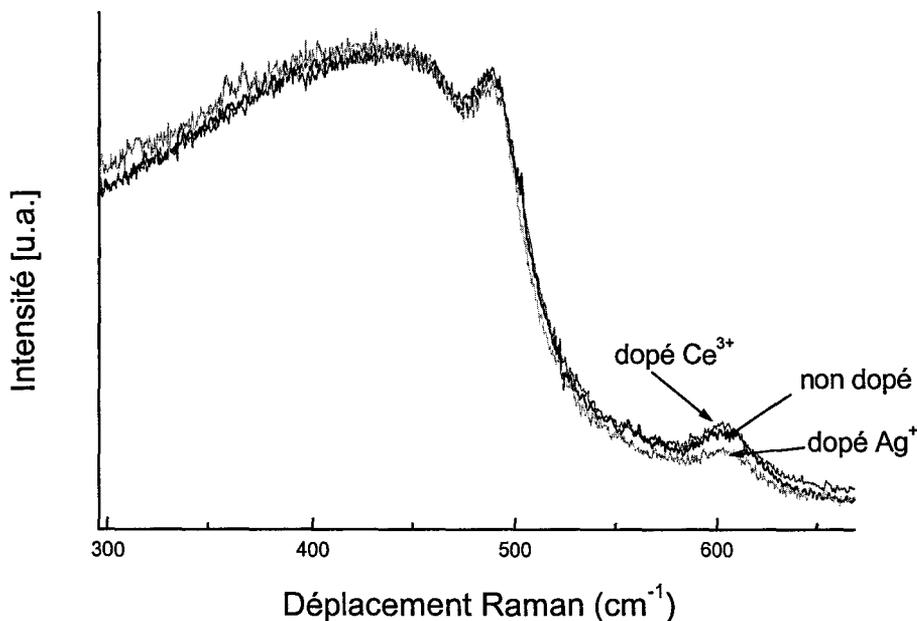


Figure III.18 : Spectres Raman des gels de porosité initiale 50 \AA non dopés et dopés obtenus pour leur état final de densification.

Afin de pouvoir mieux comparer les spectres entre eux, nous avons procédé à leur décomposition. En effet, la concentration d'une structure donnée responsable d'une bande de diffusion Raman est proportionnelle à son aire. Lorsque l'on observe un spectre Raman, il apparaît clairement que les bandes de diffusion enveloppent de nombreuses composantes. C'est pour cette raison que l'on a entrepris cette décomposition en s'intéressant plus particulièrement aux composantes enveloppant les bandes D_1 , D_2 , la bande centrée à 430 cm^{-1} et celle associée à la vibration ν (Si-OH).

La contribution de chacune des composantes est évaluée en divisant les aires respectives (notées A_{D1} , A_{D2} , A_{SiOH} et $A_{Si-O-Si}$) par l'aire totale du spectre (notée A_T). Cette procédure peut être considérée comme une normalisation interne. Ainsi, l'étude des aires normalisées nous permettra d'acquérir des informations sur les changements structuraux se produisant dans les gels lors des traitements thermiques successifs.

Les spectres de diffusion Raman ont tout d'abord été corrigés de leurs lignes de base dont un exemple est présenté sur la Figure III.19.

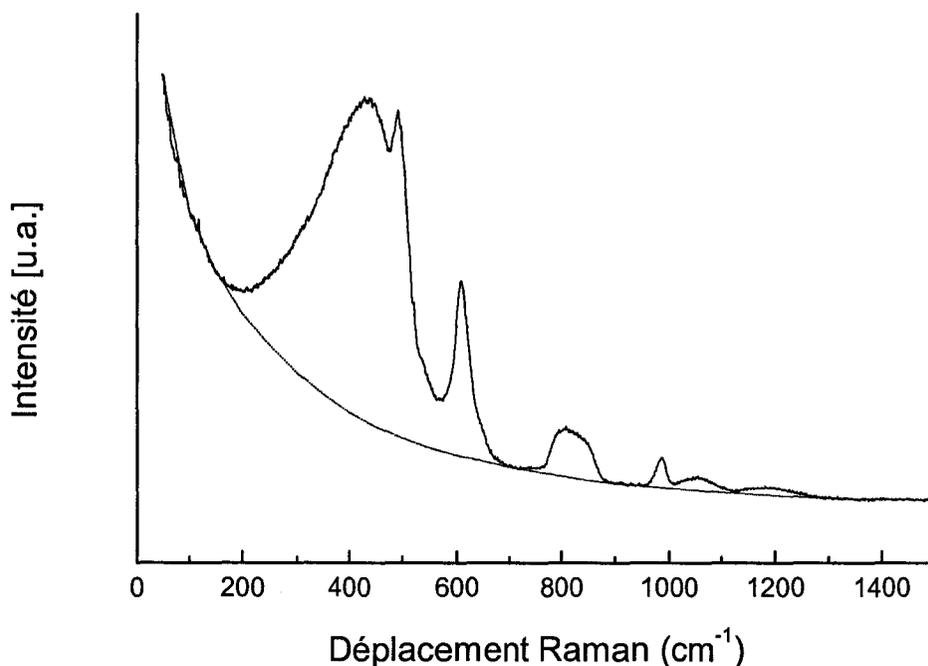


Figure III.19 : Exemple d'une ligne de base associée à un spectre de diffusion Raman.

Après avoir soustrait la ligne de base, les spectres ont été réduits par le facteur $(n+1)$, afin de tenir compte du peuplement thermique des niveaux, où n est le facteur de Bose-Einstein défini par :

$$n(\omega) = \left[\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1 \right]^{-1} \quad \text{avec } \omega = \text{fréquence} \quad (\text{III.3})$$

Des fonctions gaussiennes ont été utilisées pour reproduire le profil de chaque spectre en se basant sur la méthode suggérée par Walrafen *et al* [22]. La position des composantes a été choisie en tenant compte des attributions de chaque bande. La Figure III.20 montre un exemple type de décomposition d'un spectre Raman réduit montrant les composantes gaussiennes utilisées définissant le spectre simulé.

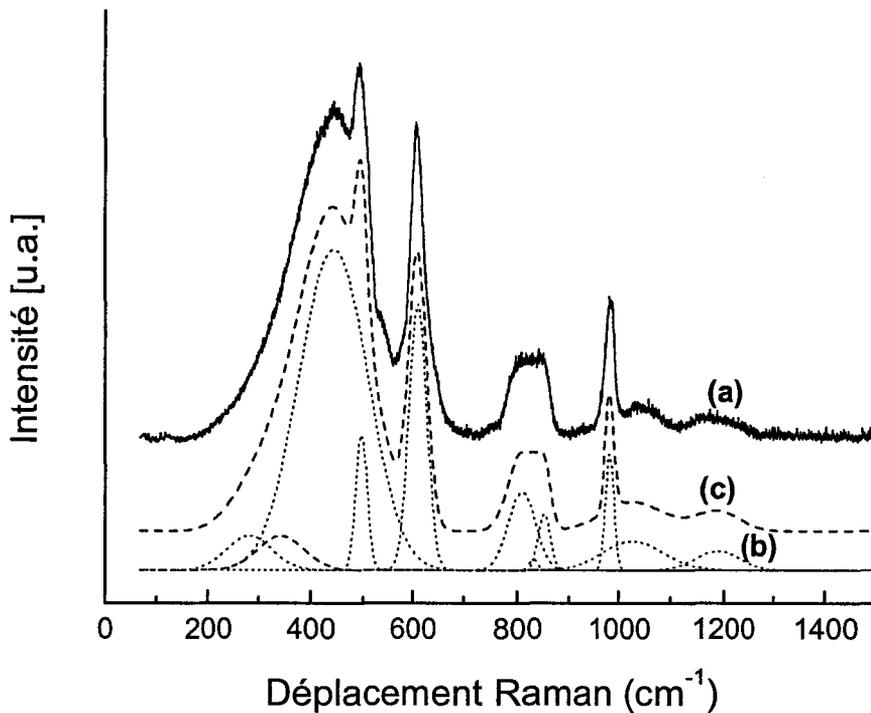


Figure III.20 : Exemple de spectre Raman réduit (a) décomposé par des fonctions gaussiennes (b) définissant le spectre Raman réduit simulé (c).

Parmi les composantes utilisées, celle située aux environs de 980 cm^{-1} reproduit parfaitement le profil de la bande de vibration ν (Si-OH). Cinq composantes

ont été utilisées pour la décomposition de la région allant de 100 cm^{-1} à 700 cm^{-1} . Les deux bandes étroites situées vers 606 cm^{-1} et 495 cm^{-1} sont respectivement attribuées aux modes de vibrations des cycles D_2 et D_1 . Trois bandes larges sont situées aux alentours de 430 cm^{-1} , 340 cm^{-1} et 275 cm^{-1} . Walrafen *et al.*[22] définissent ces deux dernières bandes comme deux modes acoustiques dans la silice vitreuse. Toutefois, Galeener *et al.*[23] supportent l'idée que les fréquences associées aux modes acoustiques devraient être inférieures à 250 cm^{-1} . Ainsi, nous avons préféré attribuer ces deux bandes à des modes de vibration du réseau Si-O-Si où prédominent de grandes valeurs d'angles θ inter tétraèdres. Vu la complexité des contributions relatives aux modes de vibration donnant lieu à des bandes dans la région de 430 cm^{-1} , nous avons jugé préférable de considérer la somme des aires de ces trois composantes définissant les modes du réseau Si-O-Si. Les composantes associées aux autres modes de vibrations ne seront pas discutées dans ce travail. Pour suivre l'évolution des bandes, on porte l'aire de chaque composante par rapport à l'aire totale.

Dans un premier temps, nous allons nous intéresser à l'influence de la porosité sur la densification en considérant les gels poreux non dopés 50 \AA et 75 \AA . La Figure III.21 et la Figure III.22 montrent les évolutions des aires en fonction de la température de recuit pour les gels non dopés de porosité initiale 50 \AA et 75 \AA .

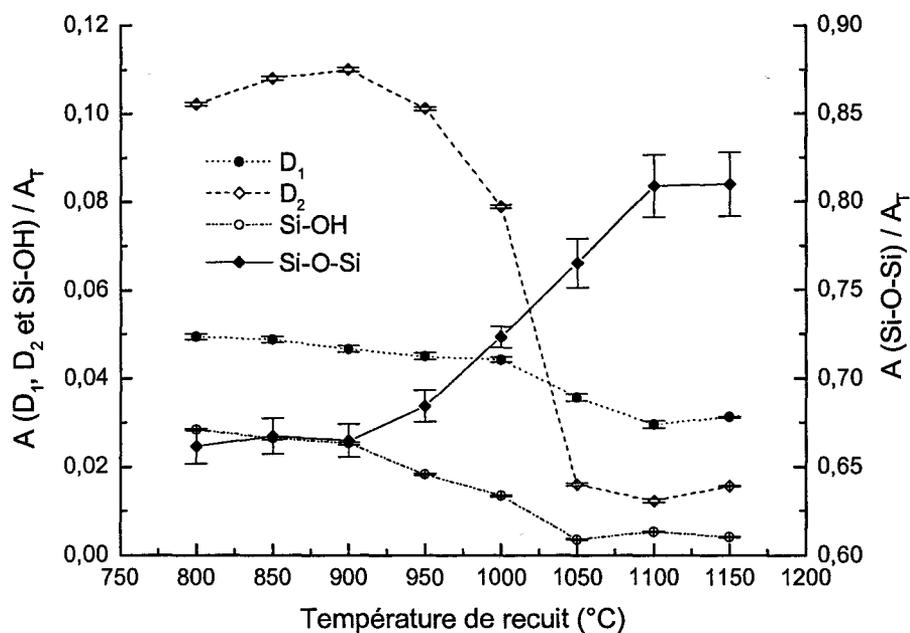


Figure III.21 : Rapports d'aires A_{D1}/A_T , A_{D2}/A_T , A_{SiOH}/A_T et $A_{Si-O-Si}/A_T$ pour le gel de porosité initiale 50 Å en fonction de la température de recuit.

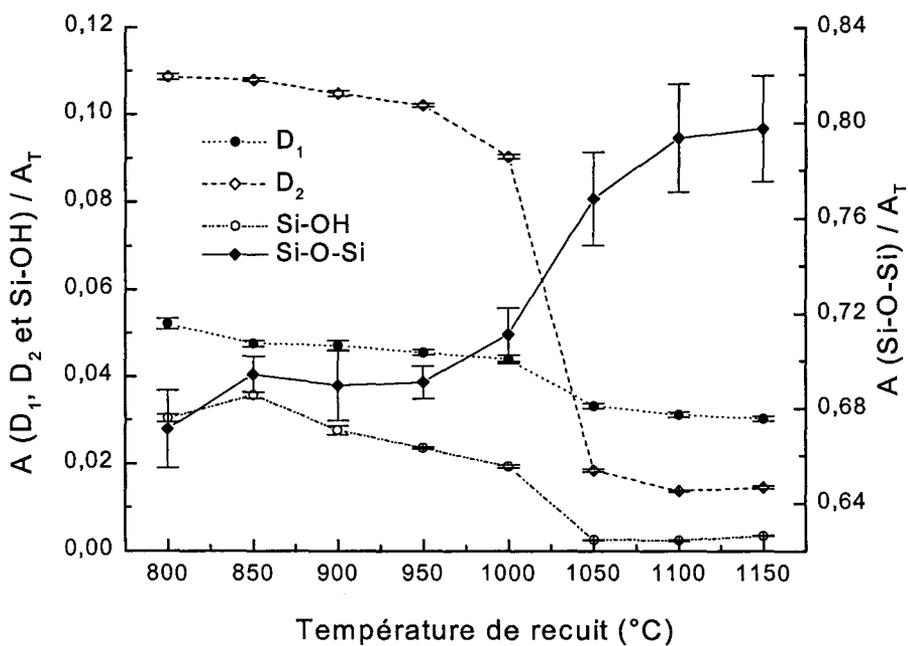


Figure III.22 : Rapports d'aires A_{D1}/A_T , A_{D2}/A_T , A_{SiOH}/A_T et $A_{Si-O-Si}/A_T$ pour le gel de porosité initiale 75 Å en fonction de la température de recuit.

L'évolution du rapport A_{D1}/A_T est similaire pour les deux échantillons. Il diminue graduellement à partir de 800°C puis chute brutalement entre 1000°C et 1050°C pour se stabiliser par la suite. Cette évolution est similaire à celle que l'on observe pour les groupements silanols dont les destructions attestent la poursuite des réactions de polycondensation. Cette similitude suggère que les fonctions silanols sont principalement localisées sur les cycles D_1 .

L'évolution de rapport A_{D2}/A_T dans le cas du gel 50 Å présente une période de formation de cycles jusqu'à 900°C suivie d'une destruction brutale jusqu'à 1050°C après laquelle le rapport reste plus ou moins constant. Cette chute d'intensité s'accompagne d'une augmentation importante du rapport $A_{Si-O-Si}/A_T$ attestant la contribution de la destruction des cycles D_2 dans la formation du réseau Si-O-Si. Dans le cas des gels poreux 75 Å, on n'observe pas la formation de cycles à trois tétraèdres, mais ils se détruisent brutalement à partir de 950°C.

Il est important de noter que les principaux changements se déroulant sur l'étroite plage de température 1000°C-1050°C coïncident avec l'apparition du pic de Boson dans la région des basses fréquences. Cette bande atteste la présence de l'état vitreux qui sera discutée dans la section e).

L'effet de l'interaction d'un ion dopant avec la matrice hôte est montrée sur les Figures III.23-26 où sont présentées les évolutions des aires normalisées A_{D1}/A_T , A_{D2}/A_T , A_{SiOH}/A_T et $A_{Si-O-Si}/A_T$ pour le gel de porosité 50 Å non dopé, dopé par les ions Ag^+ et dopé par les ions Ce^{3+} .

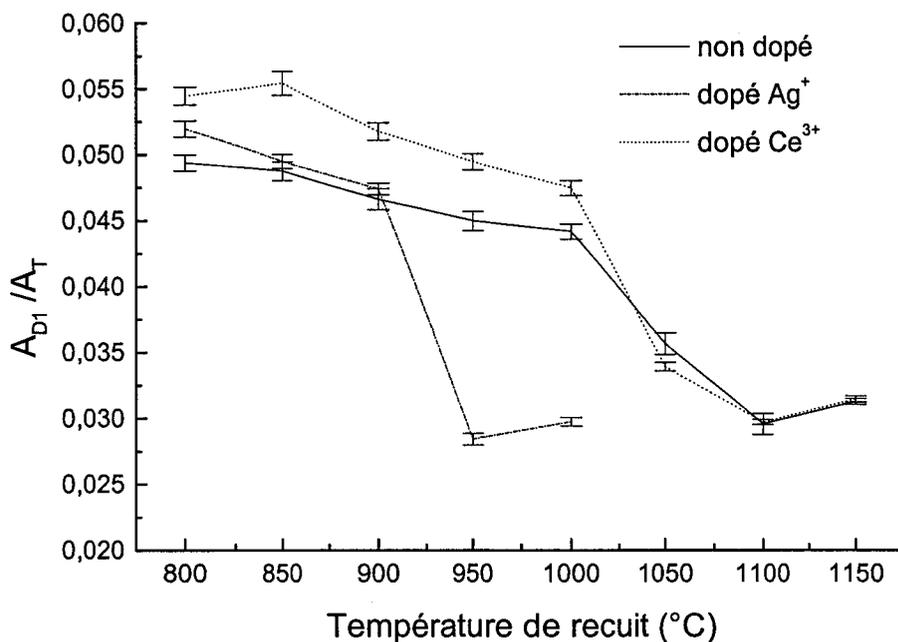


Figure III.23 : Evolutions du rapport A_{D1}/A_T en fonction de la température de recuit pour le gel de porosité initiale 50 Å non dopé, dopé par les ions Ag^+ et par les ions Ce^{3+} .

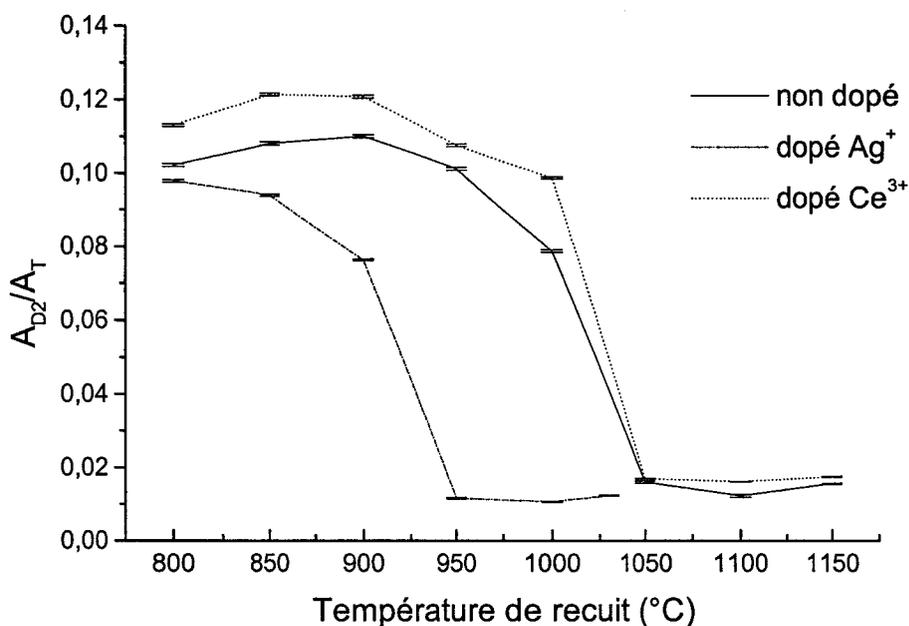


Figure III.24 : Evolutions du rapport A_{D2}/A_T en fonction de la température de recuit pour le gel de porosité initiale 50 Å non dopé, dopé par les ions Ag^+ et par les ions Ce^{3+} .

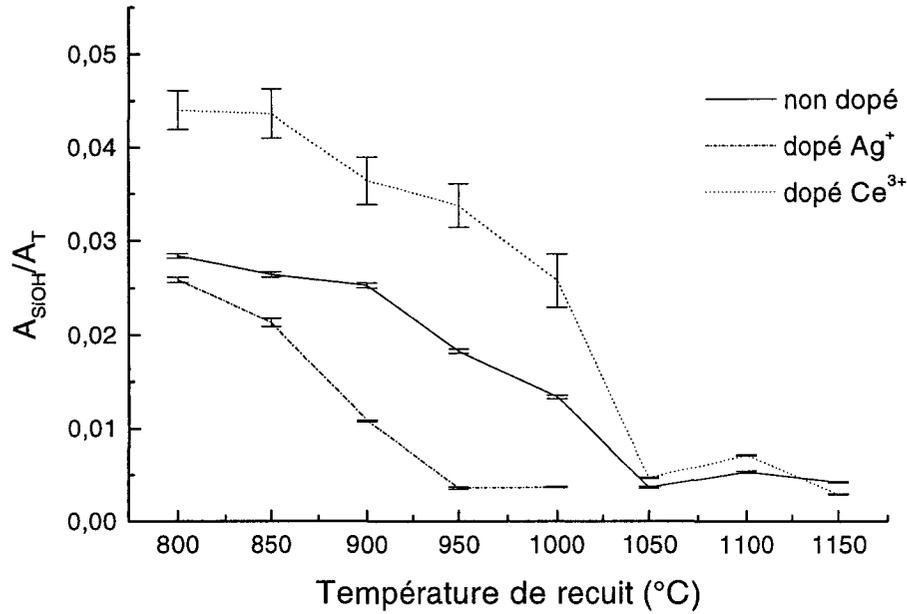


Figure III.25 : Evolutions du rapport A_{Si-OH}/A_T en fonction de la température de recuit pour le gel de porosité initiale 50 Å non dopé, dopé par les ions Ag^+ et par les ions Ce^{3+} .

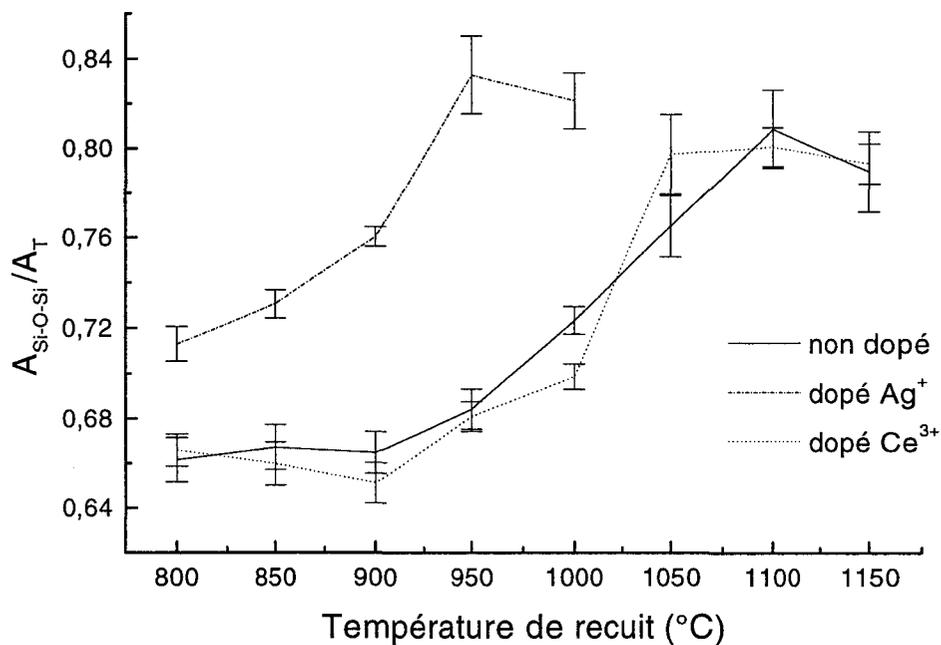


Figure III.26 : Evolutions du rapport $A_{Si-O-Si}/A_T$ en fonction de la température de recuit pour le gel de porosité initiale 50 Å non dopé, dopé par les ions Ag^+ et par les ions Ce^{3+} .

On observe que les évolutions sont similaires pour les trois échantillons. Toutefois, l'intervalle de température où nous remarquons de fortes variations dans les valeurs des rapports d'aires diffère selon l'échantillon. En effet, la présence des ions Ce^{3+} a très peu d'influence sur les cycles D_1 et D_2 ainsi que sur le réseau Si-O-Si. Mais, son effet sur les groupements silanols Si-OH semble indiquer qu'ils mènent à un ralentissement de la condensation et à une stabilisation des cycles D_1 et D_2 .

Par contre, on observe que les ions argent conduisent à une destruction des cycles D_2 à partir de $800^\circ C$ jusqu'à $950^\circ C$, température au delà de laquelle le rapport reste constant. Ceci atteste que ces ions semblent déstabiliser les cycles formés par trois tétraèdres.

De même, les rapports d'aires A_{D1}/A_T , A_{SiOH}/A_T et $A_{Si-O-Si}/A_T$ évoluent très rapidement dans cette plage de température pour se stabiliser par la suite. Ces évolutions confirment l'idée que les ions argent accélèrent la densification.

e) *Le pic dans la région des basses fréquences*

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 ne sont alors plus respectées pour un système désordonné. De plus, 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**, dont l'origine est encore discutée, 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 1 cm^{-1} et 200 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.

La variation de 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 :

$$n(\omega) = \left[\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1 \right]^{-1} \quad (\text{III.4})$$

Mais pour rendre compte de la localisation spatiale de ces modes dans le cas d'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 [24]. En tenant compte de cette localisation, l'intensité Raman basse fréquence $I(\omega, T)$ s'écrit pour la diffusion Stokes :

$$I(\omega, T) = \frac{C(\omega)g(\omega)(n(\omega, T)+1)}{\omega} \quad (III.5)$$

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

Afin de comprendre l'origine de la présence de ce pic dans les spectres Raman, plusieurs modèles ont été essayés. En 1986, Duval *et al* [25-26] ont mis en évidence la présence d'un pic Raman basse fréquence lors d'études de verres aluminosilicates contenant des nanoparticules. Ainsi, des nano-structures peuvent donner lieu à une bande Raman basse fréquence dont la position est corrélée à leur taille. Par la suite (en 1990), Duval *et al.* ont établi un modèle dans lequel la structure vitreuse est considérée comme un milieu constitué d'inhomogénéités à l'échelle nano-métrique et que le pic de Boson aurait comme origine la présence au sein de l'état vitreux de ces inhomogénéités structurales. Dans le cas des nanoparticules, la bande étroite apparaissant à basses fréquences a été attribuée à des modes de vibration de surface des entités microcristallines [27]. Il a été montré que la bande apparaît à une fréquence inversement proportionnelle à la taille de la particule:

$$\omega_0 \cong \frac{Sv}{2ac} \quad (III.6)$$

où ω_0 est 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 [28]), v la vitesse du son dans la particule et c la vitesse de la lumière dans le vide.

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.

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 haute fréquence pour lequel $\lambda \ll 2a$: la vibration est localisée à l'intérieur des inhomogénéités. La densité d'état reflète alors leur structure interne (supposée désordonnée et donc isotrope).

- Le régime de basse fréquence pour lequel $\lambda \gg 2a$: La propagation est peu sensible à l'ordre structural et le verre se comporte comme un milieu continu.

Le passage entre les deux régimes correspond au domaine de fréquence dans lequel apparaît le pic de Boson. Tous les domaines ne sont pas supposés avoir la même taille. Le verre est alors caractérisé par une certaine distribution de taille $F(2a)$. La structure à l'intérieur de tous les domaines est supposée la même. Si on suppose que la densité d'états vibrationnels propre $g(\omega)$ à cette structure suit une loi du type $g(\omega) \propto \omega^{\nu}$ ($\nu = \text{constante}$) alors la densité d'états vibrationnels due à un domaine de fréquence ω_i est $g_i(\omega) \propto V_i \times \omega^{\nu}$ où V_i est le volume occupé par les domaines de fréquence ω_i . Pour avoir la densité d'état due à tous les domaines, on doit réaliser une somme continue et le volume total V occupé par les domaines de fréquence inférieure ou égale à ω est alors

$$V = \int_0^{\omega} F(\omega_0) d\omega_0 \quad (\text{III.7})$$

La fréquence fondamentale ω_0 représente une fréquence de coupure en dessous de laquelle la densité d'états vibrationnels à l'intérieur du domaine s'annule. Pour une certaine fréquence limite ω_l , l'intégrale précédente devient constante. Cela correspond à la plus petite taille de domaine existant dans le matériau. Pour $\omega > \omega_l$, la



densité d'états vibrationnels est proportionnelle à ω^ν . La densité d'états vibrationnels effective s'écrit donc

$$G = \omega^\nu \times \int_0^{\omega_1} F(\omega_0) d\omega_0 \quad (III.8)$$

D'après la relation (III.4), on a

$$I_r(\omega) = \frac{C(\omega) \times g(\omega)}{\omega} \times \int_0^{\omega_1} F(\omega_0) d\omega_0 \quad (III.9)$$

où $I_r(\omega)$ est l'intensité réduite et est égale à $\frac{I(\omega)}{n(\omega)+1}$

Comme $C(\omega) \propto \omega^\alpha$, on obtient

$$I_r(\omega) = \omega^n \times \int_0^{\omega_1} F(\omega_0) d\omega_0 \quad (III.10)$$

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

Pour obtenir $F(\omega_0)$ à partir du spectre Raman on procède de la manière suivante :

1. Sur un graphe $I_r(\omega_0)$ en fonction de ω en ln-ln, pour $\omega > \omega_1$, on a un comportement linéaire dont la pente est égale à n .

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

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

Les courbes obtenues par différentiation sont ensuite modélisées par une distribution log-normale du type

$$F(\omega_0) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma \omega} \exp \frac{-(\ln(\omega) - \langle \omega \rangle)^2}{2\sigma^2} \quad (III.10)$$

Dans cette relation, $\langle \omega \rangle$ est la valeur la plus probable de la distribution et σ caractérise sa largeur. Un exemple de la distribution en fréquence des domaines cohésifs et sa

courbe modélisée par une distribution log-normale dans le cas du gel 50 Å avec une température de recuit de 1050°C est présenté sur la figure ci-dessous :

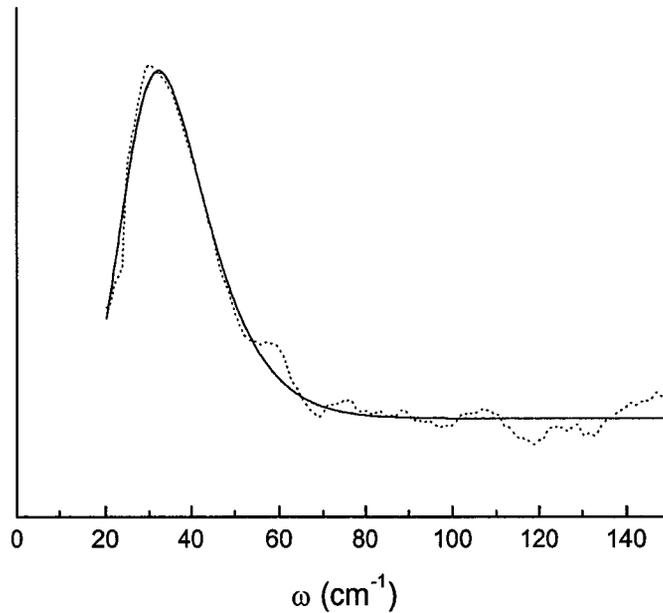


Figure III.27 : Exemple de distribution en fréquence des domaines cohésifs pour le gel 50 Å traité à 1050°C (pointillés) et sa courbe de modélisation par une distribution log-normale (trait plein).

En utilisant la relation (III.5) pour estimer la taille des domaines cohésifs, nous avons pris $V=4100$ m/s comme valeur de vitesse du son. Cette valeur correspond à la vitesse obtenue pour la silice amorphe dont la densité ($2,2$ g/cm³) est proche de celle de nos échantillons.

L'influence de la porosité sur le gel non dopé et l'influence du dopant sur une porosité sont illustrées respectivement dans les tableaux III.4 et III.5, avec les valeurs de ω , $2a$ et du rapport de la largeur à mi-hauteur en taille Δ ($2a$) divisé par la taille qui représente la distribution de tailles des domaines.

Echantillons	T(°C)	$\varpi(\text{cm}^{-1}) \pm 1$	2a (nm)	$\Delta (2a)/2a$
50 Å	1050	32	2,1 \pm 0,2	0,72
75 Å	1050	37	1,8 \pm 0,2	0,45

Tableau III.4 : Influence de la porosité sur les valeurs de ϖ et de la taille 2a des domaines cohésifs.

Echantillons 50 Å	T(°C)	$\varpi(\text{cm}^{-1}) \pm 1$	2a (nm)	$\Delta (2a)/2a$
non dopé	1050	32	2,1 \pm 0,3	0,72
dopé Ag ⁺	950	31	2,2 \pm 0,3	0,77
dopé Ce ³⁺	1050	36	1,9 \pm 0,2	0,60

Tableau III.5 : Influence du dopant sur les valeurs de ϖ et de la taille 2a des domaines cohésifs pour le gel de porosité initiale 50 Å.

Les températures indiquées correspondent à celles où apparaît le pic de Boson.

On observe qu'une porosité plus importante conduit à des domaines de taille plus petite mais surtout à une distribution plus étroite de ces domaines. L'influence du dopant n'est pas très significatif. Cependant on constate que la présence des ions cérium provoque une distribution plus étroite des domaines. Toutefois, les études de densifications des xérogels de silice dopés par des ions Mn²⁺ [13] ont pu montrer que les ions manganèse conduisaient à des tailles de domaines de l'ordre de 11 nm et une distribution plus étroite ($\Delta (2a)/2a = 0,5$) que pour les xérogels densifiés non dopés ($2a = 2,9$ nm et $\Delta (2a)/2a = 0,75$).

Nous pouvons signaler qu'une température de recuit plus importante n'entraîne que peu de changements dans la taille des domaines mais une distribution légèrement plus importante. Cette observation est constatée pour les échantillons 50 Å et 75 Å non dopés et pour les échantillons 50 Å dopés par les ions Ag⁺ et Ce³⁺.

Conclusion:

L'évolution des densités, des profils et des aires de bandes caractéristiques de la silice nous a permis de mettre en évidence que la porosité contrôlée des gels influence le processus de densification. Celle-ci est d'autant plus rapide que la porosité initiale est faible. Les évolutions des bandes suggèrent que les groupements silanols sont principalement localisés sur les cycles D_1 et les ions sont à proximité des cycles. L'étude du pic de Boson montre l'existence de domaines dans le matériau et que la taille de ces domaines ainsi que la distribution de ces tailles sont affectés par la taille initiale des pores. Afin de mieux comprendre l'influence de ces paramètres, nous avons entrepris une étude cinétique de densification des gels de silice.

III.2 Etude cinétique de densification de gels à porosité contrôlée.

Pour cette étude, des gels de porosités contrôlées 25 Å, 50 Å, 75 Å et 270 Å ont été traités à des temps différents dans un four tubulaire sous air à une température fixée à 1050°C, soit 150 °C au dessus de la température de stabilisation des gels initiaux. Pour chaque temps de traitement, le même échantillon a été utilisé pour les analyses Raman et des analyses complémentaires de mesures de densité ainsi que pour des mesures texturales par la méthode B.E.T. Enfin, d'autres échantillons ont subi un post-dopage afin de suivre l'influence d'un dopant sur la cinétique de densification.

Nous aborderons dans un premier temps l'influence de la porosité sur la cinétique de densification et ensuite l'influence du dopage sur le processus de densification. Nous limiterons notre discussion à deux gels représentatifs, à savoir les gels de porosité 50 Å et 75 Å.

III.2.1 Influence de la porosité sur la cinétique de densification de gels à porosité contrôlée.

a) Mesures de densités

Les variations des densités en fonction du temps de traitement thermique sont présentées sur la Figure III.28 pour deux séries de gels possédant des porosités initiales contrôlées respectives de 50 Å et 75 Å.

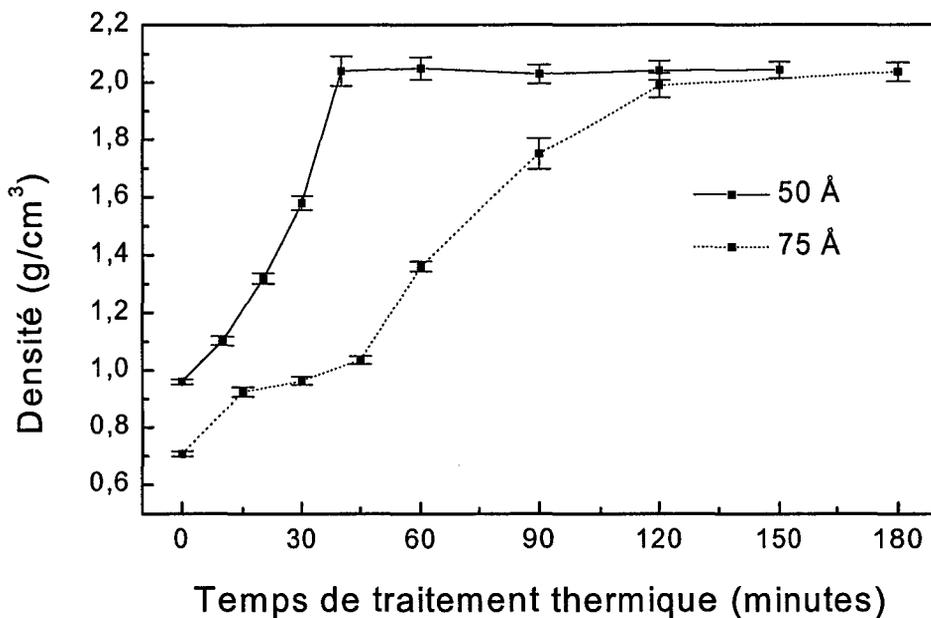


Figure III.28 : Evolutions de la densité des gels de silice de porosité initiale 50 Å et 75 Å en fonction du temps de traitement thermique (1050°C).

On peut observer pour les gels poreux 75 Å que la densité augmente graduellement de 0,71 g/cm³ à 1,99 g/cm³ sur une période d'une heure puis reste constante. Cependant, la densité des gels de porosité 50 Å atteint une valeur stable de 2,04 g/cm³ au bout de 40 minutes de traitement thermique, alors que la densité initiale est de 0,96 g/cm³. Cette comparaison nous montre que la cinétique de densification est plus rapide pour des gels dont la porosité est plus faible. Le fait que la cinétique de densification soit plus rapide pour les gels poreux 50 Å a déjà été observé dans les études en fonction de la température. Sur la Figure III.1, la densité

maximale était atteinte pour une température de recuit de 1000°C au lieu de 1050 °C pour les gels de porosité initiale 75 Å.

En partant de deux autres porosités initiales, 25 Å et 270 Å, on observe également que la cinétique de densification est inversement proportionnelle à la porosité initiale. En effet, sur les Figures III.29 et III.30 on voit que l'on atteint une densité maximale de 1,87 g/cm³ au bout de 25 secondes pour les gels de porosité initiale 25 Å mais de 2,03 g/cm³ au bout de 6 heures pour les porosités de 270 Å. On peut noter que les barres d'erreurs pour les gels 25 Å sont importantes du fait de la moyenne des densités de plusieurs échantillons mesurés à des temps très courts.

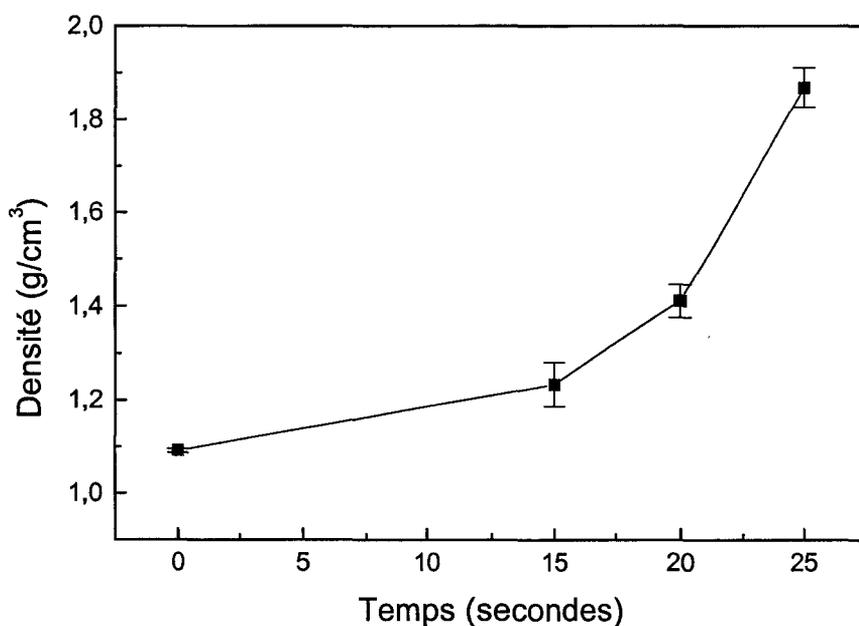


Figure III.29 : Evolution de la densité de gels de silice de porosité initiale 25 Å en fonction du temps de traitement thermique (1050°C).

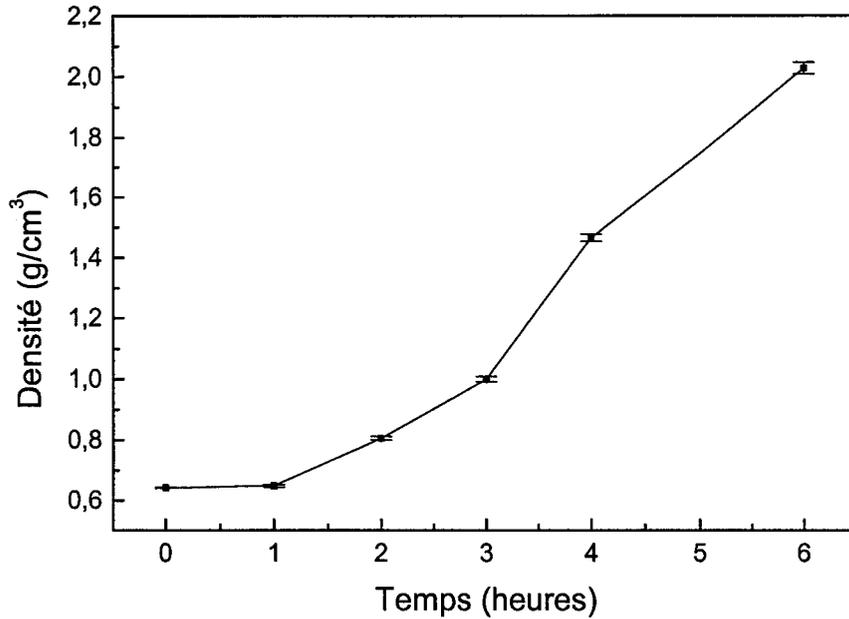


Figure III.30 : Evolution de la densité de gels de silice de porosité initiale 270 Å en fonction du temps de traitement thermique (1050°C).

Les mesures de densité des gels en fonction de leurs porosités initiales nous donnent un aperçu de l'évolution de la densification. L'étude de la porosité de ces matériaux en fonction du temps de traitement thermique nous permettra de préciser les modifications que subissent leurs textures.

b) Isothermes d'adsorption-désorption et méthode B.E.T.

Nos mesures ont été réalisées sur un appareil Micromeritics Porosimeter ASAP 2010. Les échantillons ont été dégazés à 200°C pendant 6 heures avant la détermination des isothermes d'adsorption-désorption de l'azote à 77 K (température de l'azote liquide).

A partir d'une seule mesure non destructive, nous obtenons un maximum d'informations concernant la texture d'un échantillon, à savoir :

- Sa surface spécifique B.E.T
- L'isotherme d'adsorption-désorption de l'azote physisorbé

- Sa surface "t" et son éventuel volume microporeux
- Son volume mésoporeux

- La distribution des tailles des pores

Les Figures III.31 et III.32 présentent les isothermes d'adsorption-désorption de l'azote pour les gels non dopés de porosité initiale 50 Å et 75 Å, c'est-à-dire le volume gazeux adsorbé puis désorbé en fonction de la pression relative P/P_0 .

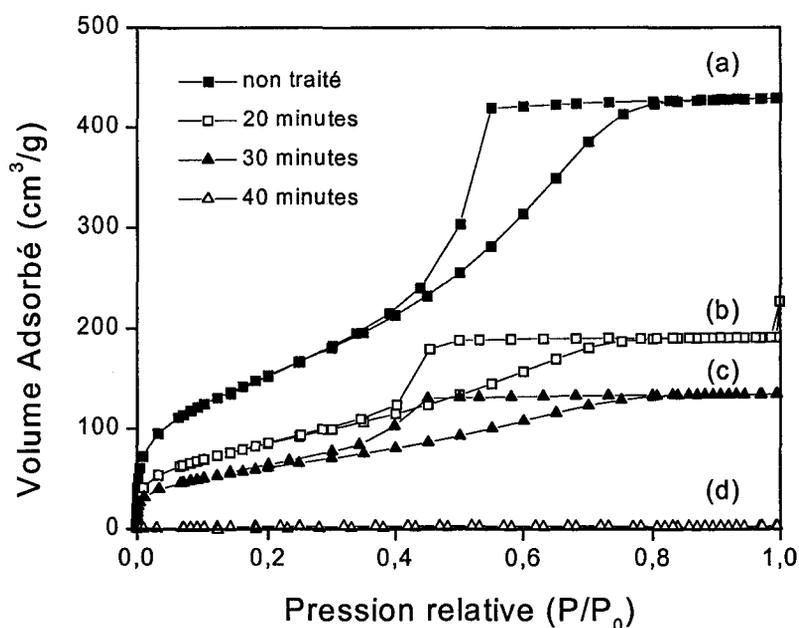


Figure III.31 : Isothermes d'adsorption-désorption de l'azote pour les gels de porosité initiale 50 Å après différents temps de traitement thermique : (a) non traité, (b) 20 minutes, (c) 30 minutes, (d) 40 minutes.

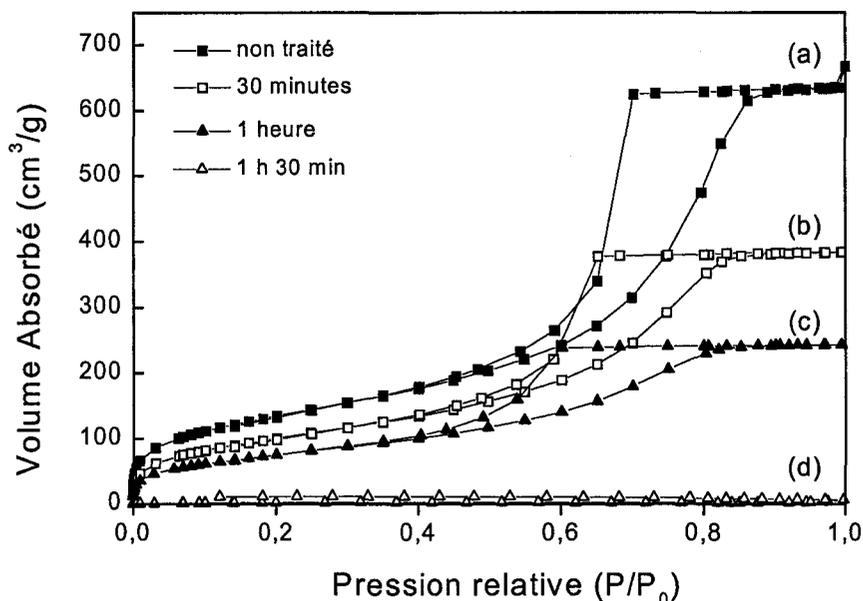


Figure III.32 : Isothermes d'adsorption-désorption de l'azote pour les gels de porosité initiale 75 Å après différents temps de traitement thermique : (a) non traité, (b) 30 minutes, (c) 1 heure , (d) 1 h 30 min.

Nous pouvons constater qu'il s'agit d'isothermes de type IV, caractéristiques d'un solide mésoporeux (voir § II-2.4.1). Tous les isothermes montrent une partie réversible aux faibles pressions relatives et une courbe d'hystérésis aux hautes pressions. Les profils des parties réversibles ainsi que les courbes d'hystérésis sont très similaires pour les deux échantillons, mais dans les deux cas les profils changent graduellement avec le temps de traitement thermique. On observe que les volumes adsorbés à saturation sont importants pour les gels non traités (a) et qu'ils diminuent au fur et à mesure du temps de traitement pour devenir quasi nuls (d) au bout de quarante et quatre-vingt dix minutes pour les gels poreux 50 Å et 75 Å respectivement. Le volume poreux défini par l'aire de l'hystérésis suit la même évolution. Ceci atteste qu'à ces temps de traitement, les pores sont fermés et ne permettent plus l'accès des molécules d'adsorbat N₂ ce qui se traduit par des volumes poreux négligeables.

A partir de ces isothermes, on peut calculer les valeurs d'aires spécifiques et les volumes poreux qui sont répertoriés dans le Tableau III.6. Leurs variations en fonction du temps de traitement thermique sont présentées sur les Figures III.33 et III.34 .

Gel de silice poreux	Aire spécifique (m ² /g)	Volume poreux (cm ³ /g)
75 Å non traité	496.7 (± 0.7)	0.98
75 Å 15 minutes	392.8 (± 0.7)	0.67
75 Å 30 minutes	373.7 (± 0.9)	0.59
75 Å 45 minutes	326.6 (± 0.8)	0.48
75 Å 1 heure	280.2 (± 1.1)	0.37
50 Å non traité	572.4 (± 2.1)	0.66
50 Å 20 minutes	317.0 (± 0.8)	0.29
50 Å 30 minutes	225.6 (± 0.6)	0.21

Tableau III.6 : Aires spécifiques et volumes poreux de gels poreux 50 Å et 75 Å en fonction du temps de traitement thermique.

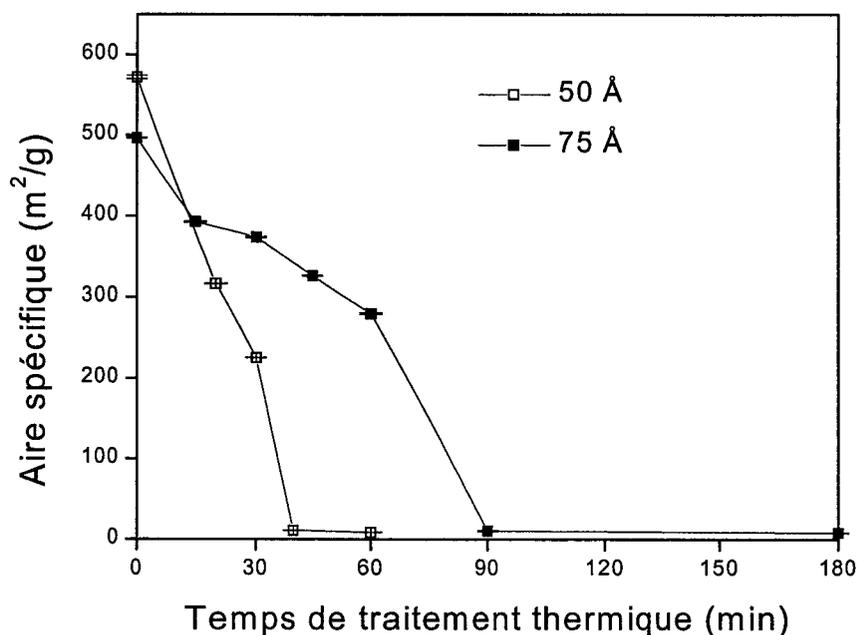


Figure III.33 : Aires spécifiques des gels de porosités initiales 50 Å et 75 Å en fonction du temps de traitement thermique.

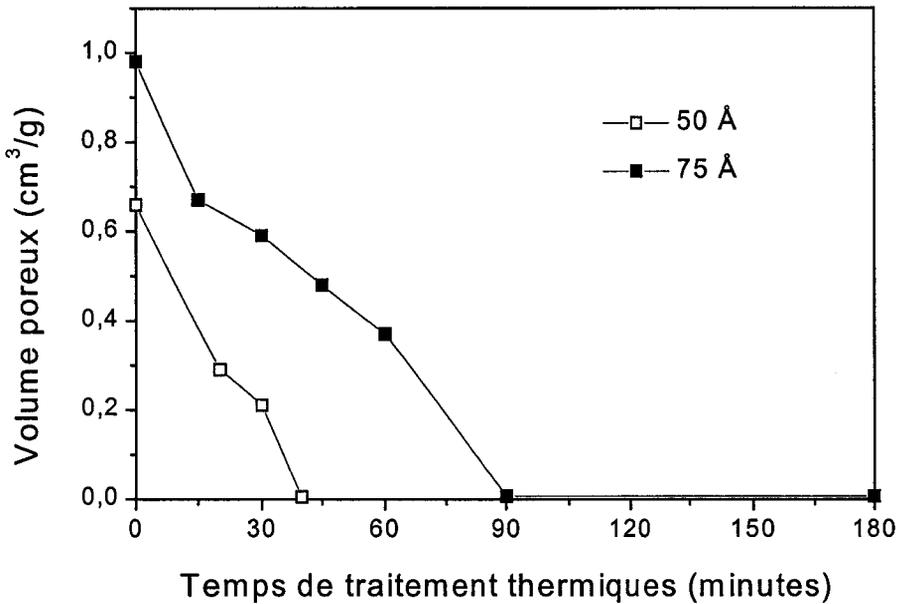


Figure III.34 : Volumes poreux des gels de porosités initiales 50 Å et 75 Å en fonction du temps de traitement thermique.

On observe que l'évolution des aires spécifiques et des volumes poreux est plus rapide dans le cas où l'échantillon possède une porosité plus faible. Ceci peut s'expliquer par le fait que les pores de petites tailles se ferment plus vite. Il est important de noter que ces valeurs sont proches de zéro pour des temps de traitement de quarante et quatre-vingt dix minutes pour les échantillons de porosité initiale 50 Å et 75 Å, respectivement. De plus, les valeurs initiales d'aire spécifique et de volume poreux suivent la même tendance que celles que l'on peut observer dans le Tableau III.2. De ce tableau, on déduit que l'aire spécifique est d'autant plus élevée et le volume poreux d'autant plus faible que la porosité est petite. Ceci est dû simplement au fait que le nombre de pores est beaucoup plus grand pour les échantillons de faible porosité.

On peut observer un comportement similaire lorsque l'on examine la distribution de la taille des pores de ces matrices en fonction du temps de traitement thermique, présentée sur les Figures III.35 et III.36. Les valeurs des tailles moyennes sont résumées dans le Tableau III.7.

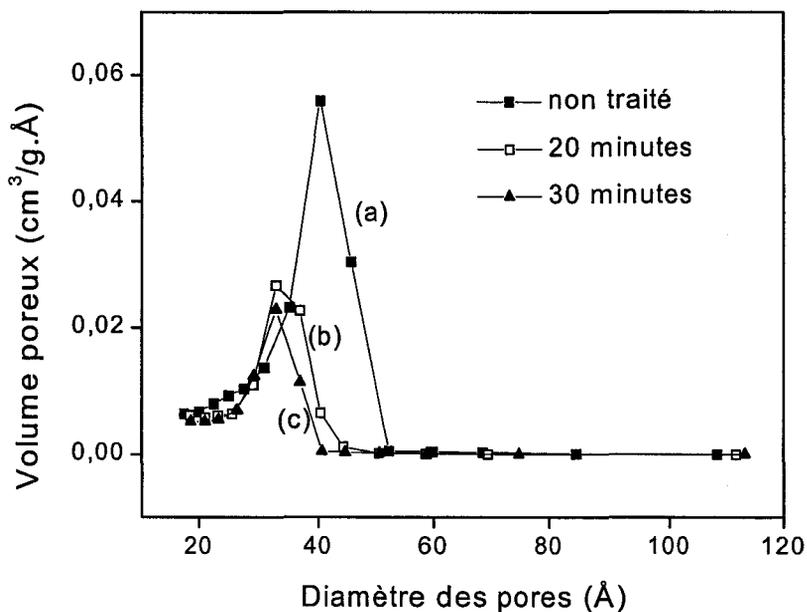


Figure III.35 : Distribution des tailles des pores pour les gels de porosité 50 Å après différents temps de traitement thermique : (a) non traité, (b) 20 minutes et (c) 30 minutes.

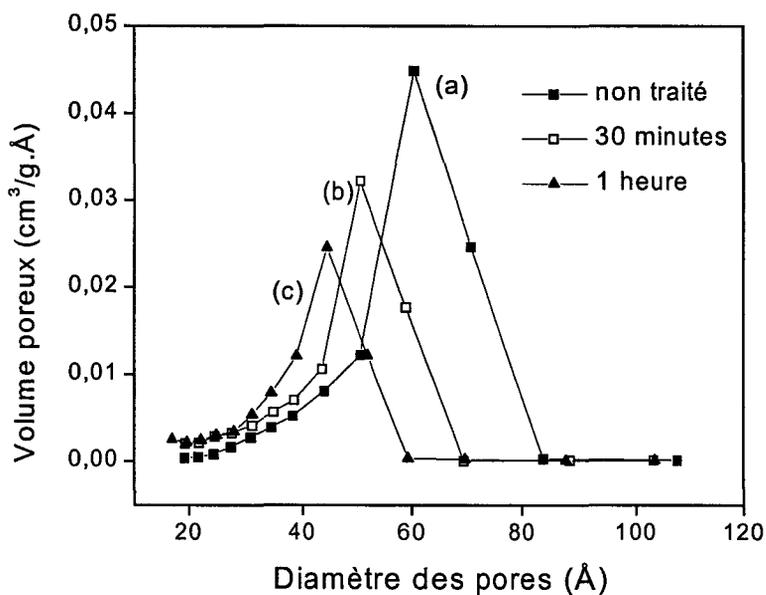


Figure III.36 : Distribution des tailles des pores pour les gels de porosité 75 Å après différents temps de traitement thermique : (a) non traité, (b) 30 minutes et (c) 1 heure.

Dans les deux cas, la distribution ainsi que la taille moyenne deviennent plus petites avec le traitement thermique. Cependant, pour les gels poreux 75 Å, les changements sont graduels alors que pour les gels 50 Å les changements sont rapides au début et varient peu par la suite.

Gel poreux	Diamètre moyen des pores (Å)
75 Å non traité	79
75 Å 15 minutes	68
75 Å 30 minutes	63
75 Å 45 minutes	59
75 Å 1 heure	53
50 Å non traité	46
50 Å 20 minutes	37
50 Å 30 minutes	37

Tableau III.7 : Diamètre moyen des pores des gels en fonction du temps de traitement thermique.

On peut remarquer sur les Figures III.35 et III.36 que le profil des courbes de distribution de la taille des pores est différent selon la porosité de l'échantillon. Si la largeur à mi-hauteur définit la distribution de taille, l'élément qui est physiquement significatif n'est pas cette largeur mais plutôt la distribution normalisée par la valeur du diamètre moyen que l'on appellera L . Dans le cas des échantillons de porosité initiale 75 Å, L est constant avec le temps de traitement thermique et reste avec une valeur de 0,29. Cette valeur, indiquant qu'il existe une variation d'environ 30% autour de la taille moyenne, ne change pas, même si on constate une graduelle diminution de la distribution de la taille des pores ainsi que de la taille moyenne. Dans le cas des échantillons de porosité initiale 50 Å, la valeur de L baisse de 12% lorsque le temps de traitement thermique passe de 0 à 30 minutes. De plus, le profil des courbes de distribution change en faveur d'une plus grande distribution dans le domaine des pores de grandes tailles.

Ces résultats sont très importants dans la mesure où la diminution de la taille moyenne des pores en fonction du temps de traitement thermique nous indique que le phénomène de "coarsing" n'existe pas. Ce phénomène est illustré sur la

Figure III.37 [29]. En effet, le rapprochement de petits amas permet une inter-connection grâce aux groupements SiO_2 de surface. La dissolution de ces derniers au niveau du "cou" de jonction entraîne la création de pores de plus grandes tailles et une taille moyenne plus importante. Ceci est l'opposé de ce que l'on observe dans notre travail où la taille moyenne diminue constamment.

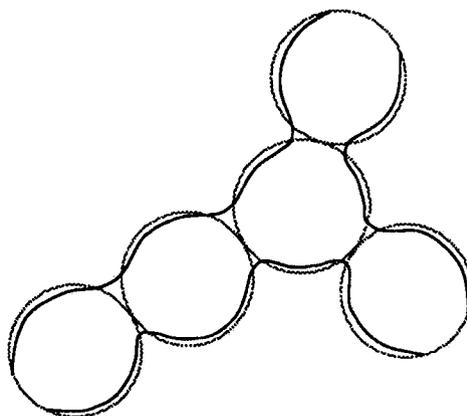


Figure III.37 : "Coarsing" : dissolution de particules entraînant l'augmentation de la taille moyenne des pores (d'après [29]).

Par ailleurs, l'observation du profil des courbes de distribution des tailles de pores montre une asymétrie dans la région des petits pores. Cette forme de courbe indique l'existence d'une inter-connectivité des pores et on constate qu'elle demeure lors des traitements thermiques. Cette inter-connectivité correspond à la présence de tunnels entre les pores, ce qui permet de définir ces échantillons comme de bons candidats pour l'imprégnation d'une seconde phase.

Il est important de noter que la stabilité de ces tunnels, lors des traitements thermiques, dépend de la porosité initiale. En effet, la Figure III. 38 [12] nous indique que l'inter-connectivité des pores des gels de porosité 24 Å diminue rapidement à partir de 700°C pour disparaître complètement à 1200°C. Par contre, alors que l'inter-connectivité est bien plus faible pour les gels de porosité 64 Å, elle reste stable, au moins, jusqu'à 1200°C.

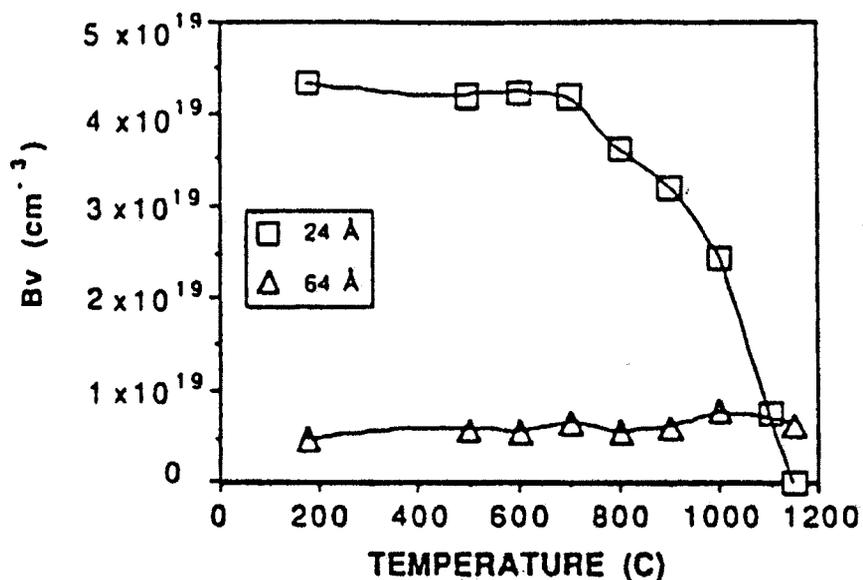


Figure III. 38 : Nombre de branches de tunnels (Bv) en fonction de la température (d'après [12]).

Afin de vérifier si une microporosité existe ou se crée au fur et à mesure que la texture évolue en fonction du temps de traitement thermique, on peut examiner l'allure des courbes "t" (cf chapitre II), présentée sur les Figures III.37 et III.38. Rappelons tout d'abord que l'applicabilité de ce calcul est limitée à un domaine réduit de variation d'épaisseur de la couche adsorbée, soit 0,32 et 0,69 nm. De plus, dans le cas des composés microporeux, la droite ne doit plus passer par l'origine. L'ordonnée à l'origine de la droite extrapolée, dans le domaine d'application de cette relation, donne le volume des micropores.

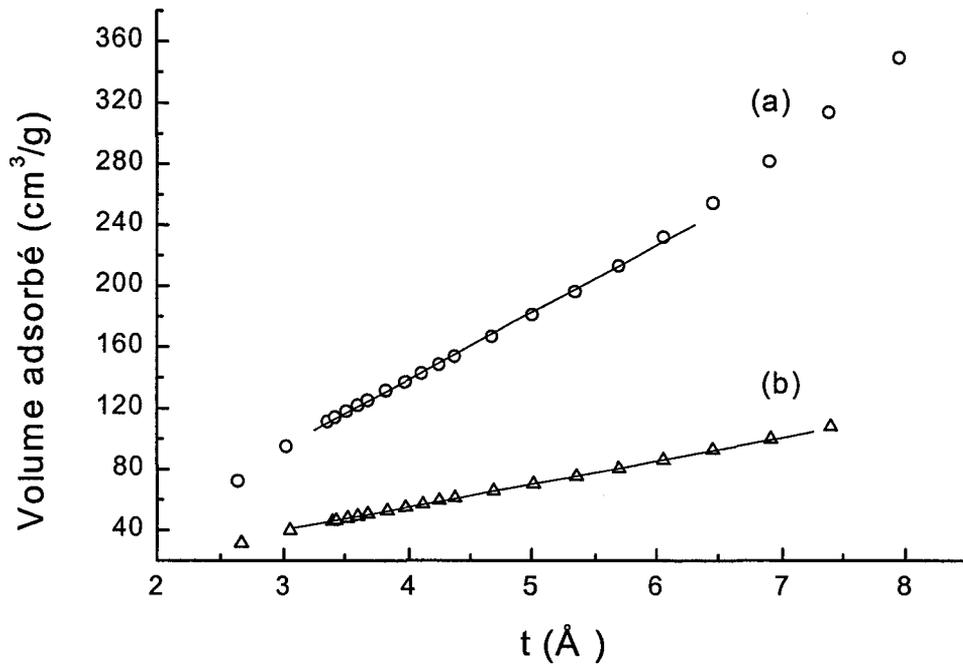


Figure III.39 : Volume adsorbé en fonction de t pour le gel 50 Å non traité (a) et traité 30 minutes (b).

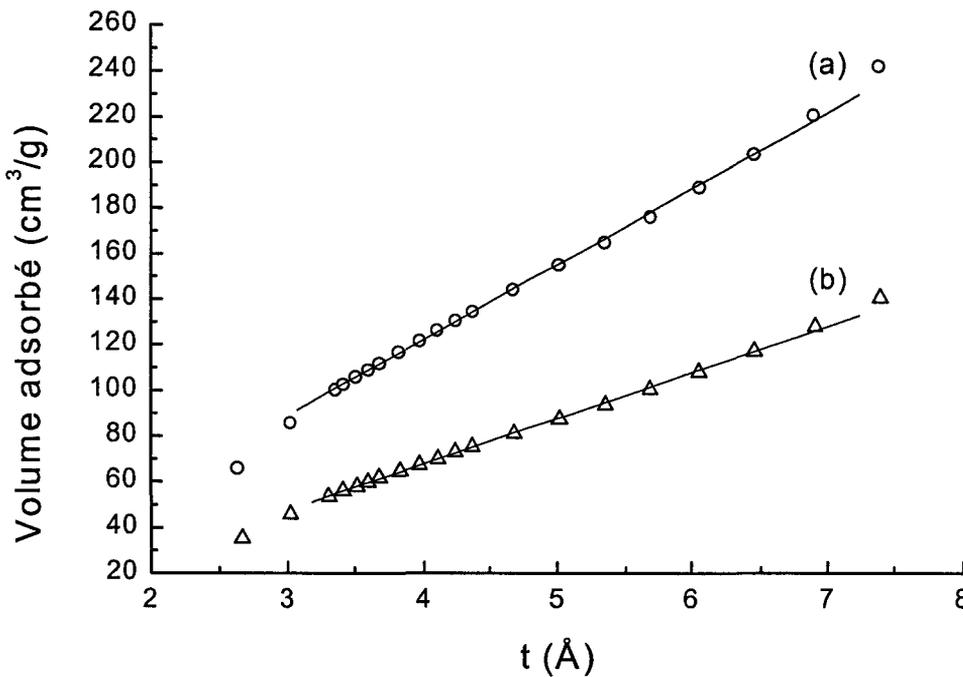


Figure III.40 : Volume adsorbé en fonction de t pour le gel 75 Å non traité (a) et traité 1 heure.

L'extrapolation des parties linéaires des courbes nous donne des valeurs négatives d'ordonnées à l'origine. Comme ces valeurs ne peuvent être que positives ou nulles, les valeurs négatives nous indiquent que, dès le début, il n'existe pas de microporosité et que celle-ci ne se forme pas par la suite.

Afin d'obtenir plus d'informations à l'échelle moléculaire, nous avons entrepris une étude par spectroscopie Raman de la cinétique de densification de ces gels.

c) Etude par spectroscopie Raman de la cinétique de densification.

Les Figures III.39 et III.41 présentent la superposition des spectres Raman d'échantillons traités thermiquement sur des périodes allant de 10 minutes à 3 heures respectivement pour les gels de porosité 50 Å et 75 Å.

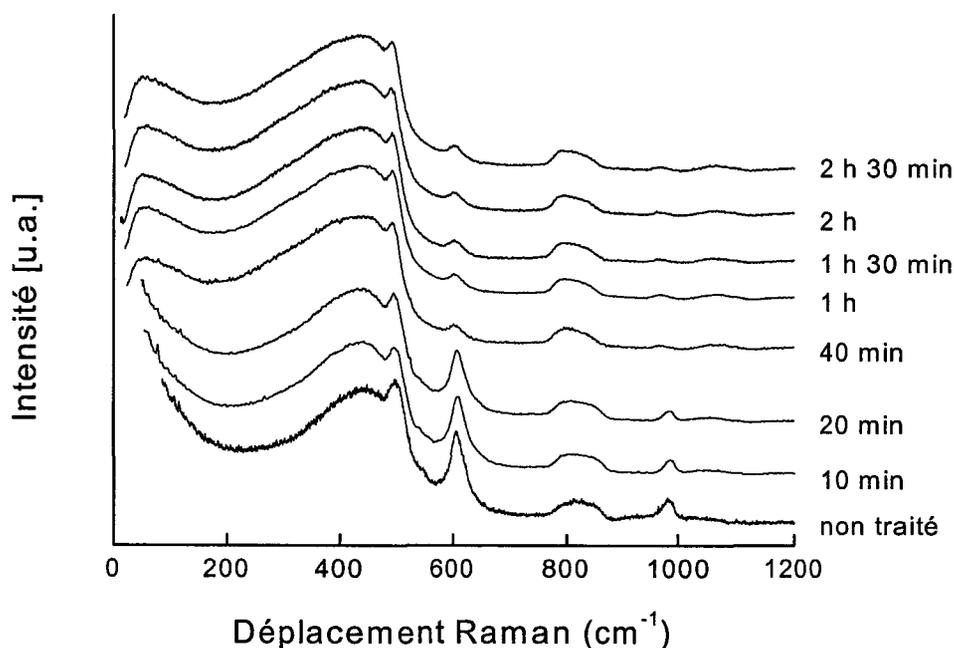


Figure III.41 : Spectres Raman des gels de porosité 50 Å à différents temps de traitement thermique.

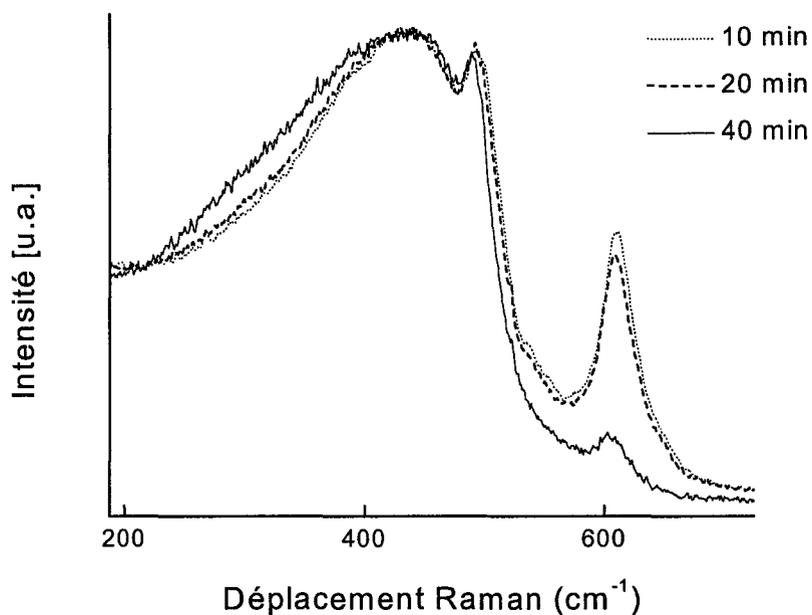


Figure III.42 : Spectres Raman dans la région de la bande à 430 cm⁻¹ pour les gels 50 Å à différents temps de traitement thermique.

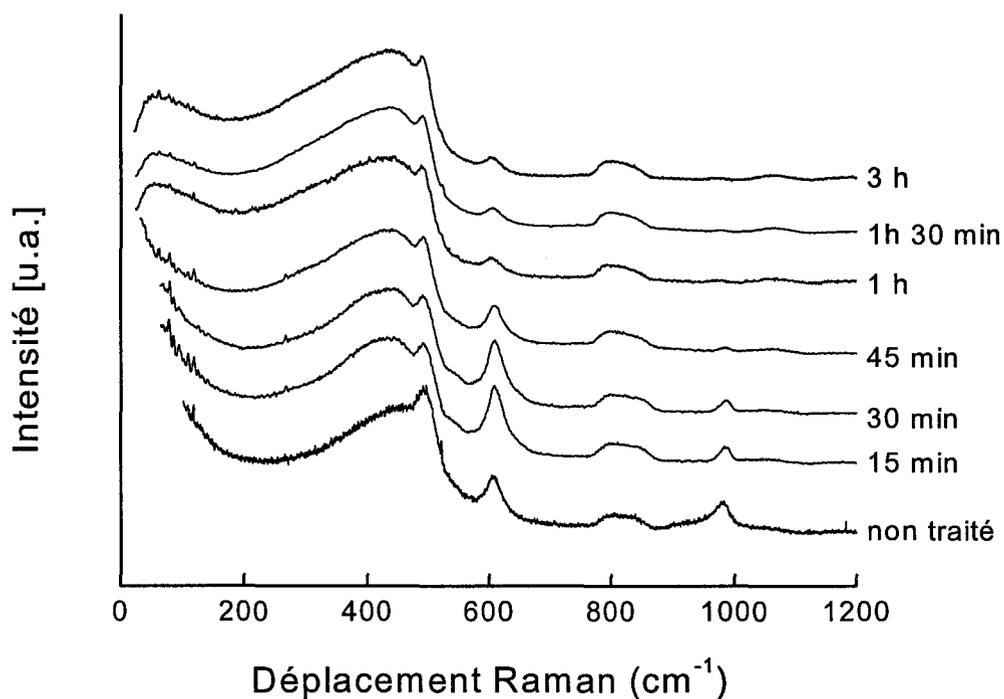


Figure III.43 : Spectres Raman des gels de porosité 75 Å à différents temps de traitement thermique.

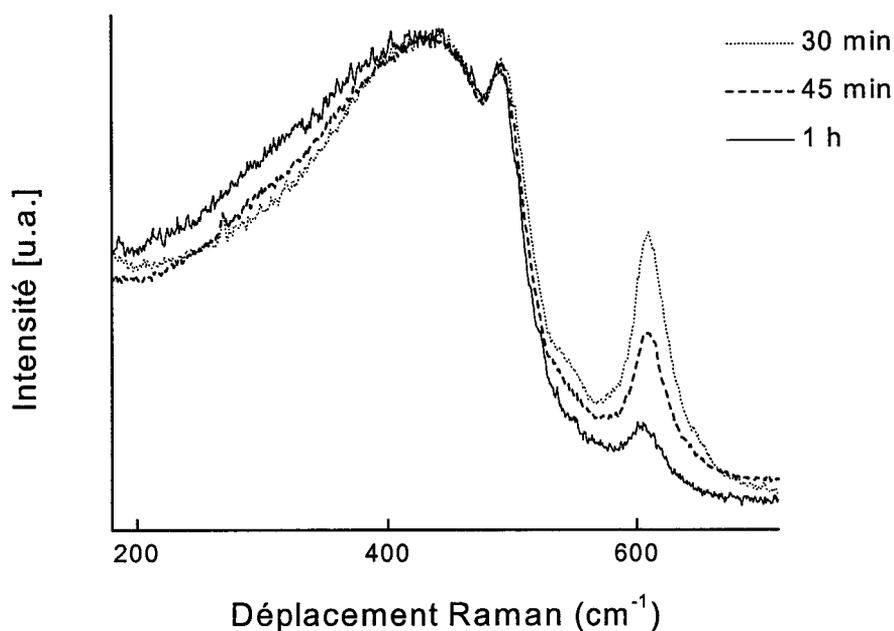


Figure III.44 : Spectres Raman dans la région de la bande à 430 cm^{-1} pour les gels 75 \AA à différents temps de traitement thermique.

Dans les deux cas, on observe les mêmes évolutions constatées lors de l'étude en fonction de la température :

- 1) Il y a un léger déplacement de la bande à 430 cm^{-1} accompagné par un élargissement de cette bande, notamment sur le côté des basses fréquences, pour des faibles temps de traitement thermique. Cette période est limitée pour le 50 \AA à quarante minutes et soixante minutes pour les échantillons de porosité 75 \AA . Ce comportement indique un changement dans la structure du réseau avec une distribution des angles Si-O-Si en faveur des grands angles. Il est important de noter qu'un élargissement brutal de cette bande est observé pour tous les échantillons mais à des temps différents. Les temps varient de 40 minutes pour le gel 50 \AA à 1 heure pour le gel de porosité 75 \AA jusqu'à 6 heures pour le gel de porosité 270 \AA . Les Figures III.40 et III.42 montrent l'exemple pour les gels 50 \AA et 75 \AA . En même temps que l'on observe cette brusque augmentation de la largeur à mi-hauteur, on ne

constate aucune modification dans le profil ou l'intensité des bandes dans la région des moyennes et hautes fréquences du spectre Raman.

- 2) Pour les deux échantillons, on voit un abaissement du rapport d'intensité de la bande D_1 par rapport à la bande à 430 cm^{-1} qui reste inchangé par la suite. Le comportement de la bande D_2 est légèrement différent. Pour l'échantillon de porosité 75 \AA , on voit tout d'abord que le rapport d'intensité de la bande par rapport à la bande à 430 cm^{-1} augmente puis diminue pour se stabiliser au bout d'une heure de traitement. On observe le même comportement pour l'échantillon de porosité 50 \AA mais l'intensité de la bande D_2 ne varie plus au bout de quarante minutes.
- 3) Pour les deux échantillons, l'intensité de la bande Si-OH située à 980 cm^{-1} diminue progressivement en fonction du temps de traitement thermique. Cette bande disparaît au bout de quarante minutes de traitement thermique pour les échantillons de porosité 50 \AA et une heure pour les gels 75 \AA .
- 4) Le pic de Boson, qui indique la vitrification du réseau apparaît au bout de quarante minutes de traitement thermique pour les échantillons de porosité 50 \AA . L'intensité et la position de cette bande reste constante par la suite. Toutefois, pour les échantillons de porosité 75 \AA , le pic de Boson apparaît au bout d'une heure de traitement. Alors que la position de ce pic ne varie plus, on observe que l'intensité diminue en intensité pour rester constante après quatre-vingt dix minutes de traitement thermique comme le montrent les Figures III.43 et III.44.

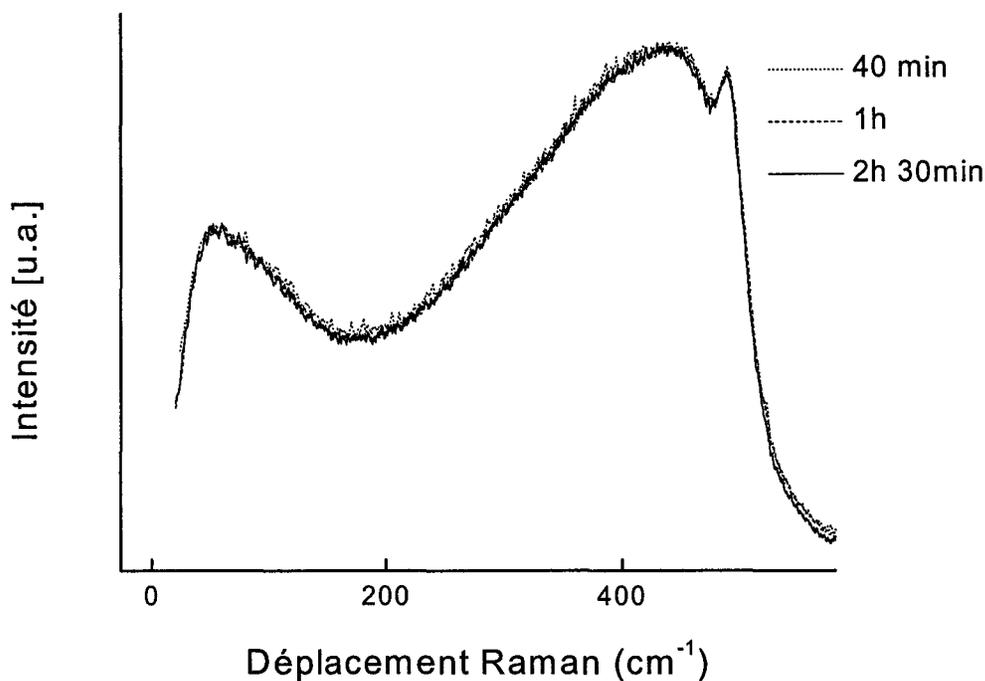


Figure III.45 : Spectres Raman dans la partie des basses fréquences pour les gels 50 Å en fonction du temps de traitement.

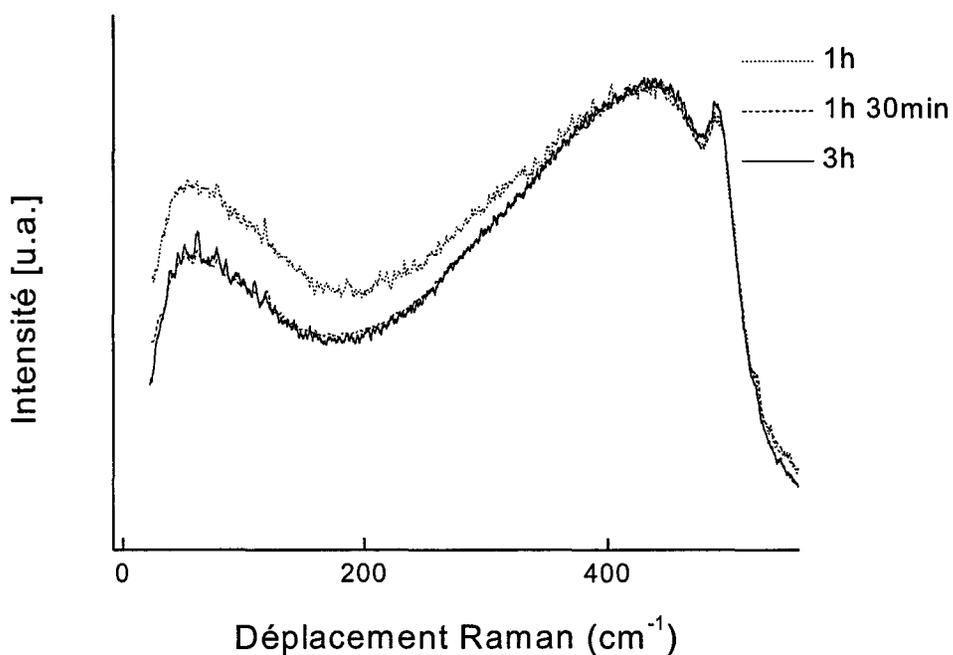


Figure III.46 : Spectres Raman dans la région des basses fréquences pour les gels 75 Å en fonction du temps de traitement.

Afin de bien suivre les évolutions structurales se produisant au sein des matrices poreuses, nous avons procédé à une décomposition de spectre en utilisant la même méthode décrite précédemment au § III.1.2.b.

Les Figures III.45 et III.46 montrent les évolutions des aires normalisées par rapport à l'aire totale de chaque spectre respectivement pour les échantillons de porosité initiale 50 Å et 75 Å. Nous avons observé des évolutions similaires pour les porosités 25 Å et 270 Å .

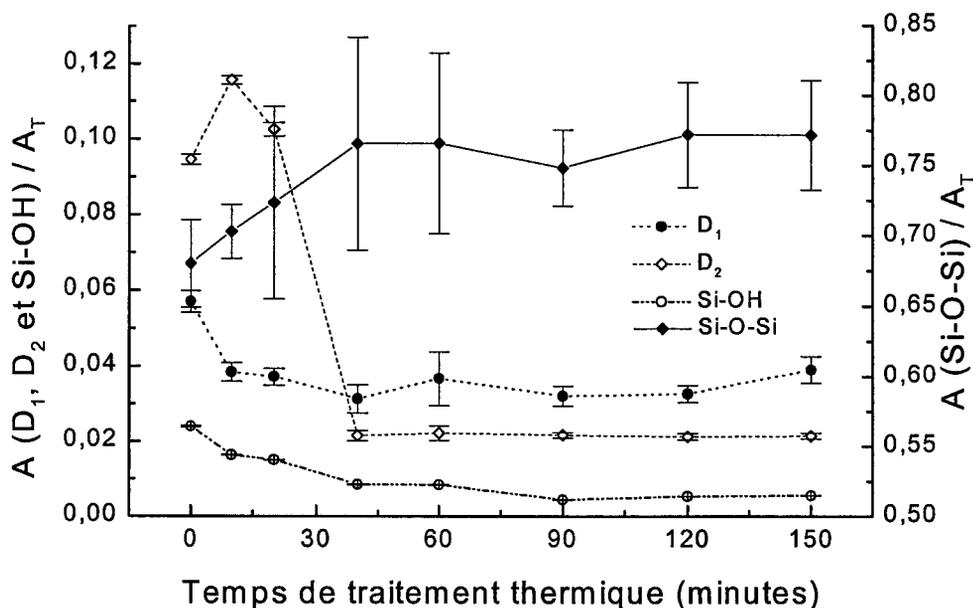


Figure III.47 : Gel de porosité initiale 50 Å : rapport des aires A_{D1}/A_T , A_{D2}/A_T , A_{SiOH}/A_T et $A_{Si-O-Si}/A_T$ en fonction du temps de traitement thermique.

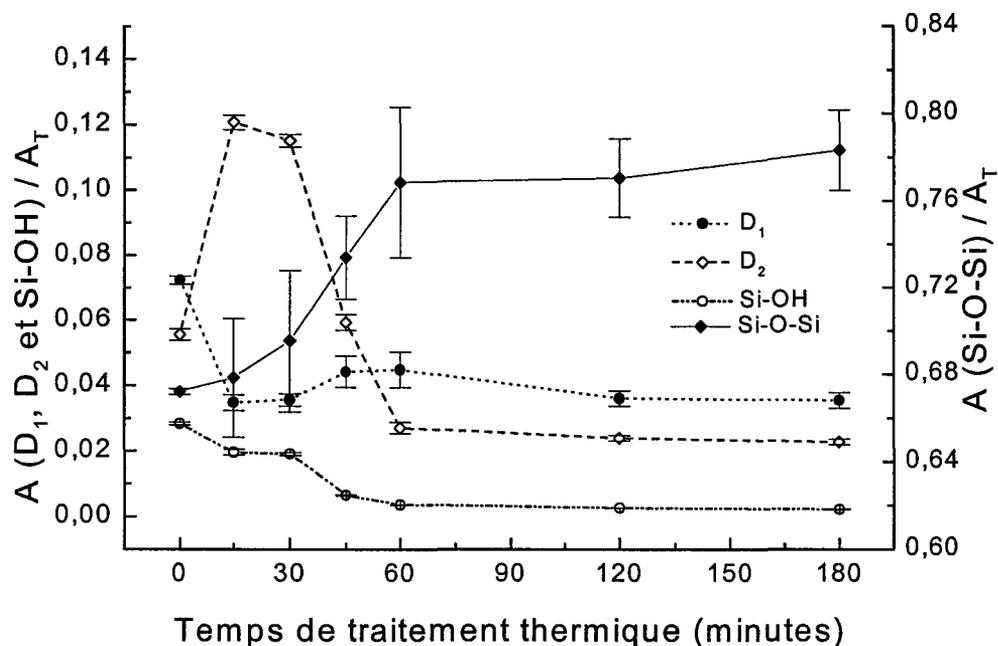


Figure III.48 : Gel de porosité initiale 75 Å : rapport des aires A_{D1}/A_T , A_{D2}/A_T , A_{SiOH}/A_T et $A_{Si-O-Si}/A_T$ en fonction du temps de traitement thermique.

On note que les évolutions des aires normalisées sont similaires pour ces deux échantillons. On remarque que le rapport A_{D1}/A_T chute brutalement après un certain temps de traitement thermique. Dans le cas des échantillons de porosité 50 Å, ce temps est de dix minutes alors qu'il est de quinze minutes pour le 75 Å. Ce comportement indique que les cycles formés par quatre tétraèdres sont rapidement détruits pour contribuer à la formation du réseau vitreux, constitué de cycles de grande taille. Au delà de ces temps, aucun changement significatif n'est observé.

Le même type de variation est constaté pour les groupements silanols. De tels changements ont été décrits dans la section III.1.2.b. Ceci suggère une nouvelle fois que les groupements silanols seraient présents dans l'environnement des cycles formés par quatre tétraèdres. La condensation des groupes silanols conduit à la destruction des cycles à quatre tétraèdres afin de contribuer à la formation de cycles à trois tétraèdres et au réseau vitreux contenant des cycles de plus grande taille.

Cette dernière conclusion trouve un support dans les variations des rapports A_{D2}/A_T . Une forte augmentation de ce rapport, accompagné par une baisse du rapport A_{SiOH}/A_T est observé après dix minutes et quinze minutes de traitement pour

les échantillons de porosité 50 Å et 75 Å, respectivement. Ainsi, la poursuite des réactions de polycondensation des groupements silanols conduit préférentiellement à la formation des cycles à trois tétraèdres. Après ces temps de traitement, la bande Si-OH disparaît et une chute brutale du rapport A_{D_2}/A_T est observé pour les deux échantillons, pour rester constante à partir de quarante minutes et soixante minutes respectivement pour les gels 50 Å et 75 Å. On peut interpréter ces changements par la relation existante entre les espèces stabilisées à la surface des pores et la viscosité relative du réseau de la silice [30]. On peut ainsi penser qu'avec l'augmentation du temps de traitement thermique, la *quasi* absence des fonctions silanols et la réduction de la viscosité conduisent à une reconstruction de la surface des pores lors du processus de densification. Ces mécanismes permettent la création de cycles formés par au moins cinq tétraèdres et déstabilisent les cycles à trois tétraèdres. A partir des chutes des rapports observés pour les cycles D_2 sur les Figures III.45 et III.46, on peut conclure que les cycles de petites tailles sont cinétiquement stabilisés sur une étroite plage de concentration de groupements silanols. De plus, les changements brutaux des rapports A_{D_2}/A_T correspondent à des changements brutaux des valeurs de densités (Figure III.28). A partir des temps où l'on n'observe plus d'évolution dans les rapports, on constate que les aires spécifiques associées à ces temps sont quasi nulles indiquant que les pores sont fermés et que l'on a une structure fixe (Figure III.33).

On remarque aussi que le rapport $A_{Si-O-Si}/A_T$ augmente avec la destruction des groupements silanols mais surtout avec la destruction des cycles D_2 .

Nous avons pu observer que la porosité initiale influence la cinétique de densification qui est d'autant plus rapide que la porosité est faible. Nous allons voir à présent si l'interaction d'un ion dopant avec la matrice hôte peut également modifier la cinétique de densification de gels.

III.2.2 Influence du dopage sur la cinétique de densification des gels de silice à porosité contrôlée

La technique du dopage des échantillons est la même que celle décrite dans le paragraphe III.1. Les échantillons de porosités initiales 50 Å et 75 Å ont été ainsi post dopés par les ions Ag^+ et Ce^{3+} à partir des solutions de concentration 0,01 mol/l de l'ion dopant.

a) Mesures de densités

Les variations des densités en fonction du temps de traitement thermique, pour la série de gels possédant une porosité initiale contrôlée de 50 Å dopés par les ions Ag^+ et Ce^{3+} , sont présentés sur les Figures III.47 et III.48.

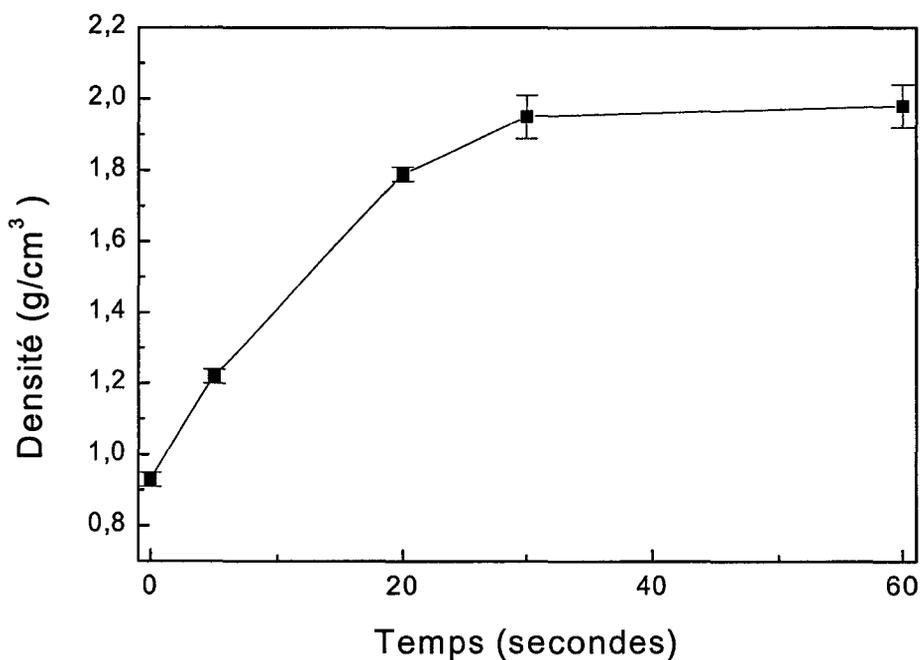


Figure III.49 : Evolution de la densité des gels poreux 50 Å dopés par les ions Ag^+ .

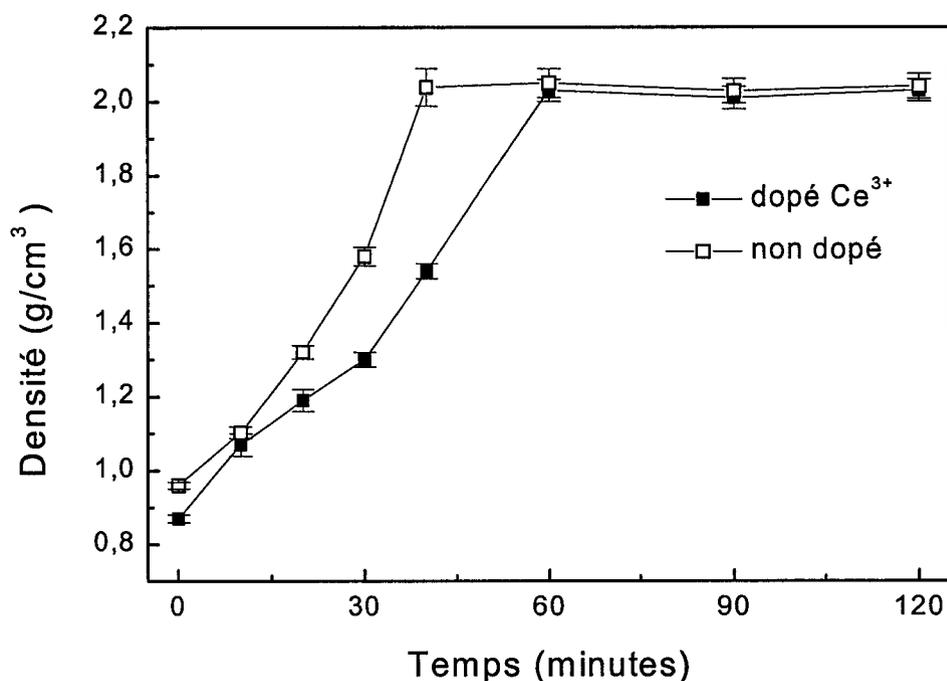


Figure III.50 : Evolutions de la densité des gels poreux 50 Å dopés par les ions Ce^{3+} comparées aux gels non dopés.

On remarque que la densité atteint rapidement, au bout de 30 secondes, une valeur maximale de $1,98 \text{ g/cm}^3$ dans le cas où les gels sont dopés par les ions Ag^+ au lieu de quarante minutes lorsque le gel n'est pas dopé. Cependant, l'introduction des ions Ce^{3+} conduit à une augmentation lente de la densité qui se stabilise aux environs de 2 g/cm^3 au bout de soixante minutes. Ceci nous montre que les ions argent accélèrent très rapidement le processus de densification alors que les ions cérium ralentissent ce phénomène. De la même manière que l'étude discutée dans le paragraphe précédent, nous avons entrepris une étude par spectroscopie Raman de ces échantillons. Des mesures par la méthode B.E.T sont en cours afin de suivre l'influence du dopage sur l'évolution texturale des gels. Les valeurs de densité des gels de porosité 75 Å dopés par les ions Ag^+ et Ce^{3+} n'ont pas pu être mesurées. En effet, les échantillons se brisent lors du post dopage. Pour expliquer ce phénomène, on peut examiner la Figure III.51 (d'après 12) montrant l'existence d'une frontière de stabilité des gels poreux lors de la diffusion de l'eau, qui dépend de la taille des pores et de la densité du matériau. Nos échantillons de porosité 75 Å ont une densité

initiale voisine de $0,7 \text{ g/cm}^3$ et on peut s'apercevoir que ces conditions ne permettent pas d'obtenir des échantillons entiers, ce qui nous auraient permis de mesurer leurs dimensions. Cependant, les gels de porosité 50 Å ont une densité initiale voisine de $0,94 \text{ g/cm}^3$. Ces valeurs remplissent les conditions de stabilité du réseau formé par les pores.

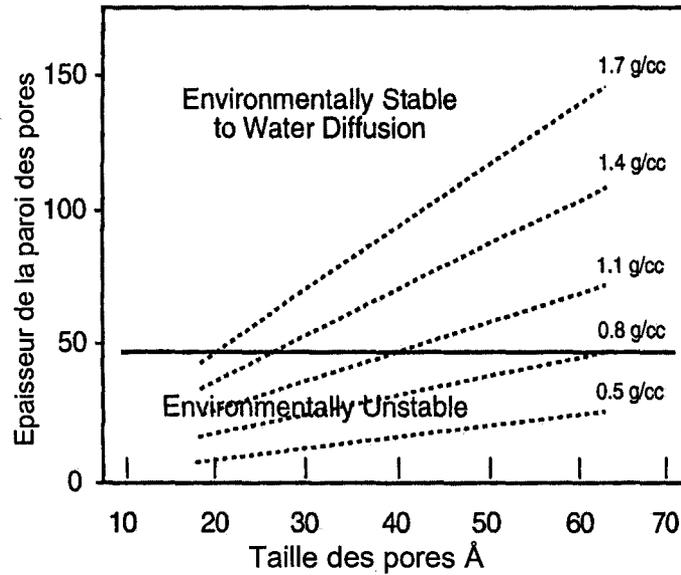


Figure III.51 : Frontière de stabilité des gels de silice lors de la diffusion de l'eau en fonction de la taille des pores (d'après 12).

b) Etude par spectroscopie Raman de l'influence du dopage sur la cinétique de densification.

Les spectres Raman des gels 50 Å et 75 Å dopés par Ag^+ sont présentés sur les Figures III.50 et III.51.

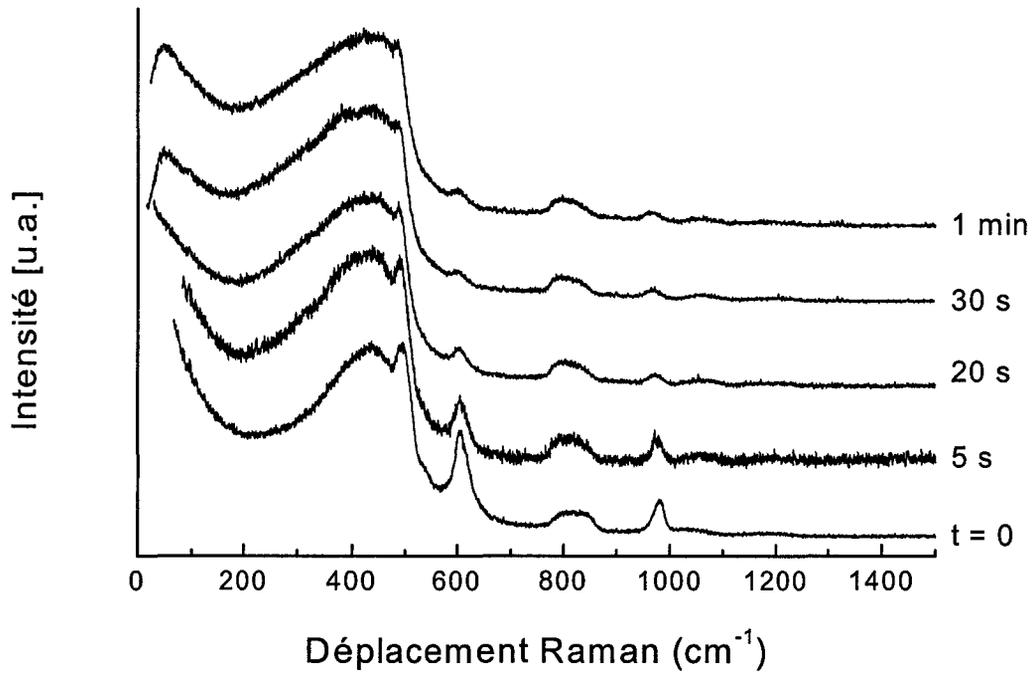


Figure III.52 : Spectres Raman des gels 50 Å dopés par Ag⁺ en fonction du temps de traitement thermique.

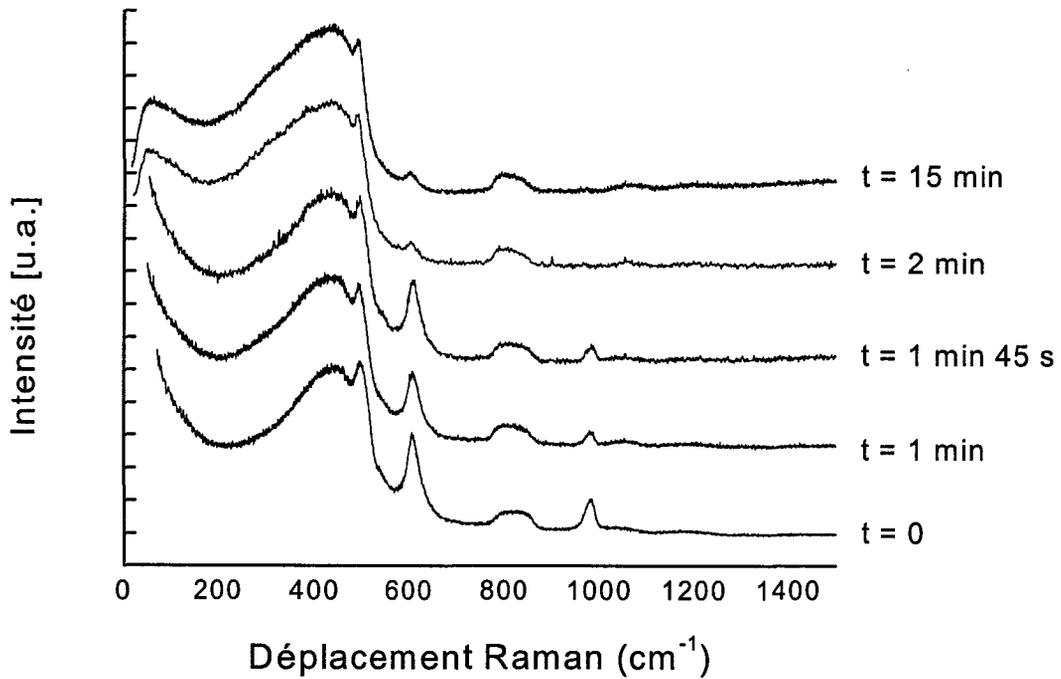


Figure III.53 : Spectres Raman des gels 75 Å dopés par Ag⁺ en fonction du temps de traitement thermique.

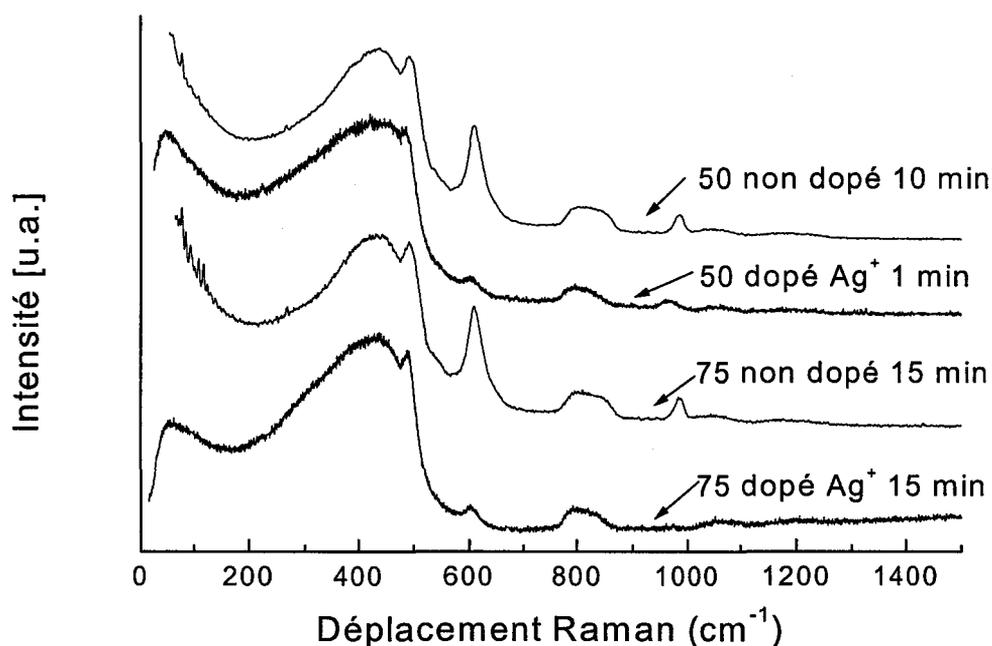


Figure III.54 : Comparaison des spectres Raman des gels 50 et 75 dopés Ag⁺ en fonction du temps de traitement thermique.

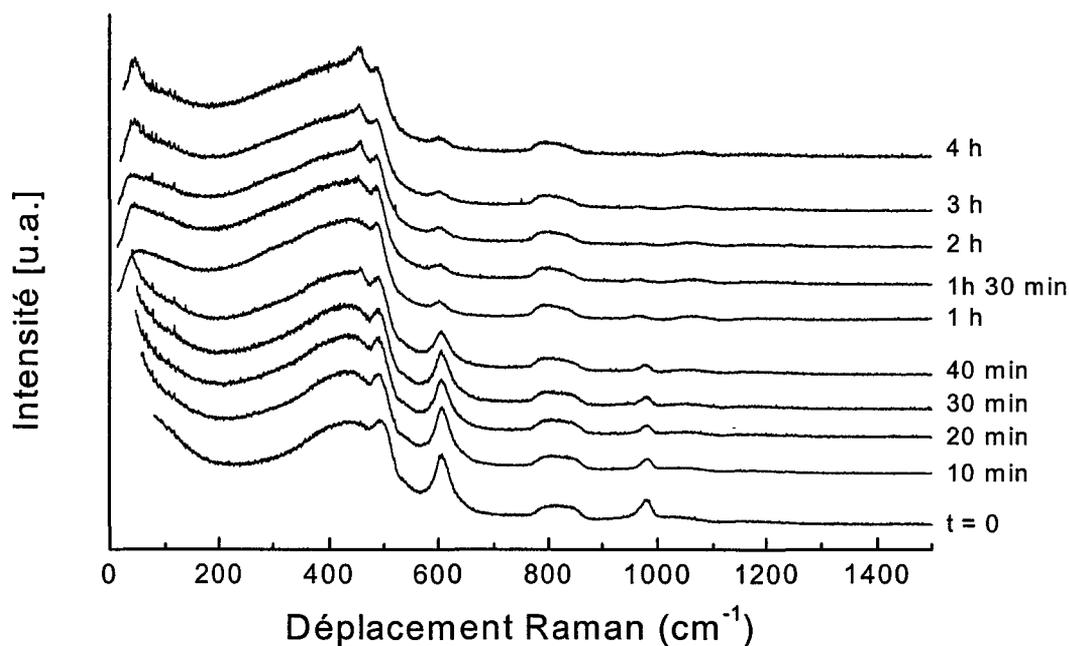


Figure III.55 : Spectres Raman des gels 50 Å dopés par Ce³⁺ en fonction du temps de traitement thermique.

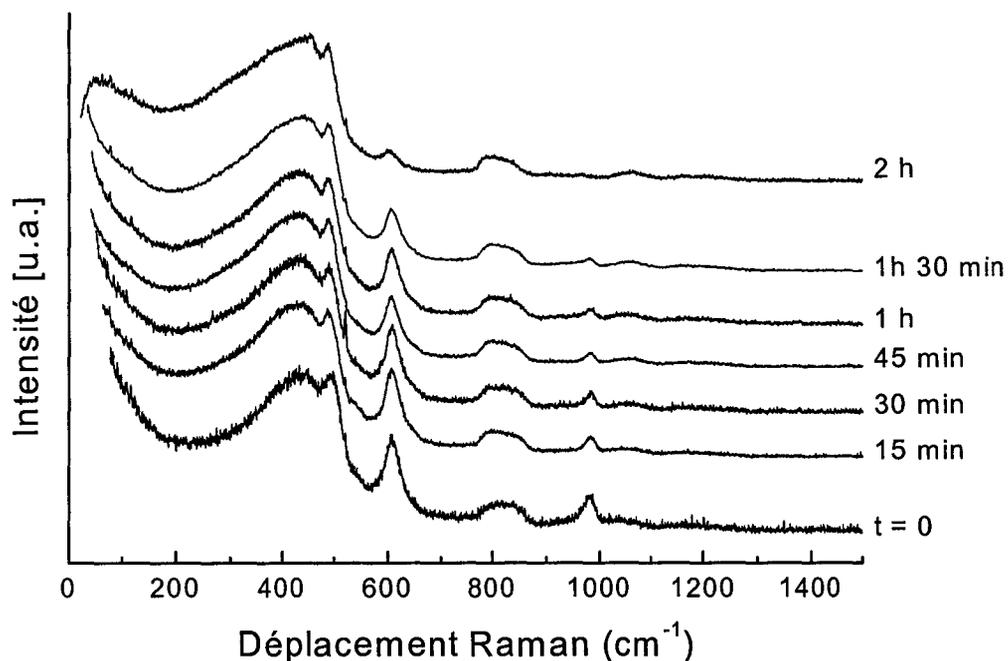


Figure III.56 : Spectres Raman des gels 75 Å dopés par Ce^{3+} en fonction du temps de traitement thermique.

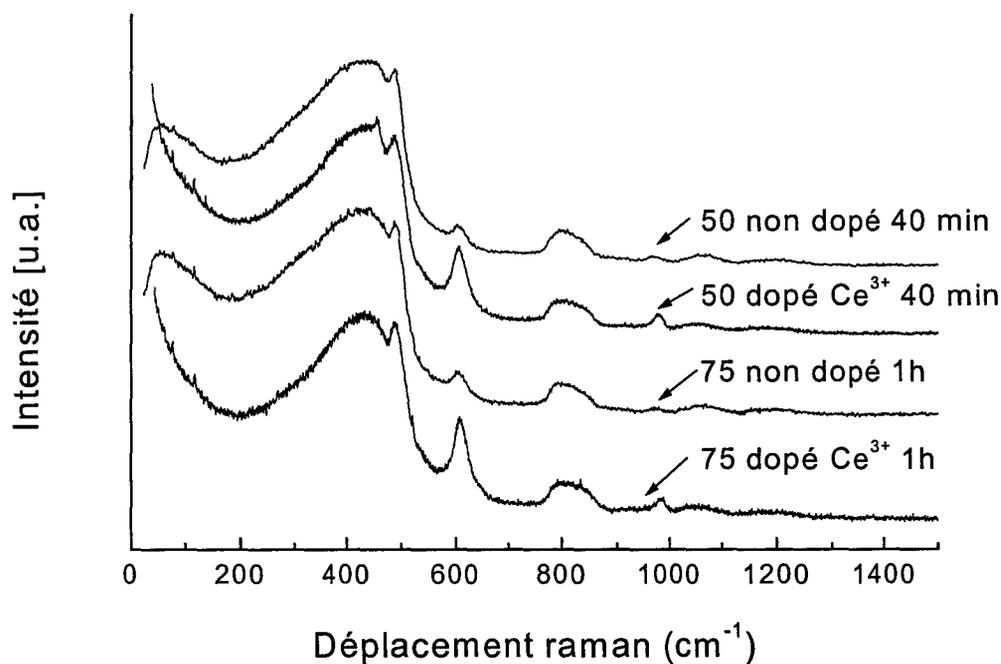


Figure III.57 : Comparaison des spectres Raman des gels 50 et 75 dopés Ce^{3+} en fonction du temps de traitement thermique.

Dans la Figure III.54, nous avons regroupé les spectres des gels: 50 Å non dopé traité dix minutes, dopé Ag^+ traité une minute, 75 Å non dopé et dopé Ag^+ traité quinze minutes. On observe clairement l'influence des ions argent sur la cinétique de densification des gels de silice à porosité contrôlée. En effet, les évolutions des intensités et des profils des bandes sont identiques à celles observées dans le cas des gels non dopés mais sur des intervalles de temps différents. On remarque par exemple que le pic de Boson, caractéristique de l'état vitreux, apparaît au bout de trente secondes pour les échantillons dopés par les ions argent de porosité 50 Å alors que le temps était de quarante minutes pour le gel non dopé. D'une façon semblable pour les échantillons 75 Å, le pic de Boson apparaît au bout de deux minutes au lieu d'une heure pour le gel non dopé. On constate, ici, que les ions argent accélèrent d'une façon importante la cinétique de densification.

Les Figures III.53, III.54 et III.55 présentent les résultats pour les gels dopés par les ions cérium. Ici, le temps d'évolution de toutes les bandes Si-OH, D_1 , D_2 , Si-O-Si et le pic de Boson montrent que ces ions retardent le processus de densification. Avec ce dopage, le pic de Boson apparaît après une heure et deux heures au lieu de quarante minutes et une heure pour les échantillons de porosité 50 Å et 75 Å. En effet le spectre du gel 75 Å traité une heure traduit le degré de densification du gel non dopé et traité trente minutes. Ces phénomènes peuvent être également observés lorsque l'on porte les évolutions des aires normalisées des bandes D_1 , D_2 , Si-OH et Si-O-Si en fonction du temps de traitement thermique (Figures III.56-59).

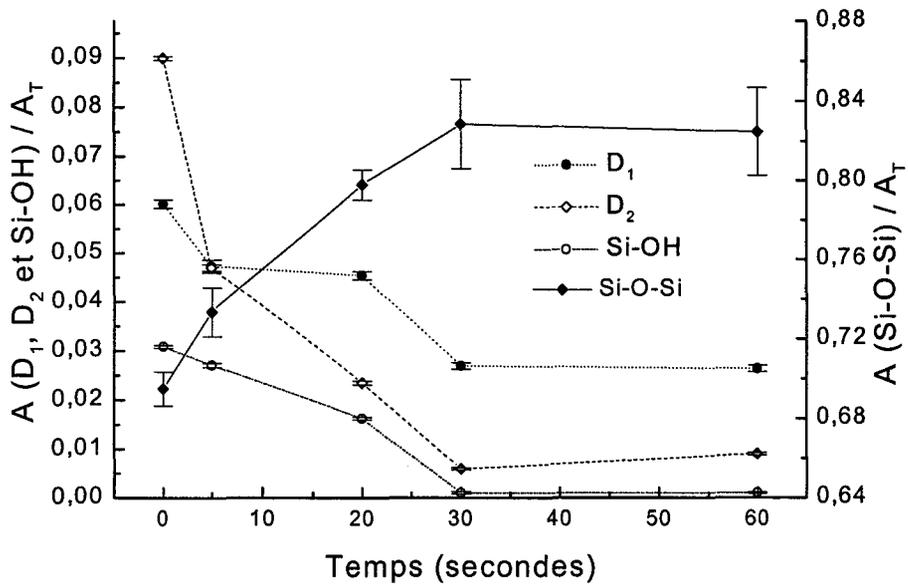


Figure III.58 : Gels de porosité initiale 50 Å dopés par les ions Ag^+ : rapports d'aires A_{D1}/A_T , A_{D2}/A_T , A_{SiOH}/A_T et $A_{Si-O-Si}/A_T$ en fonction du temps.

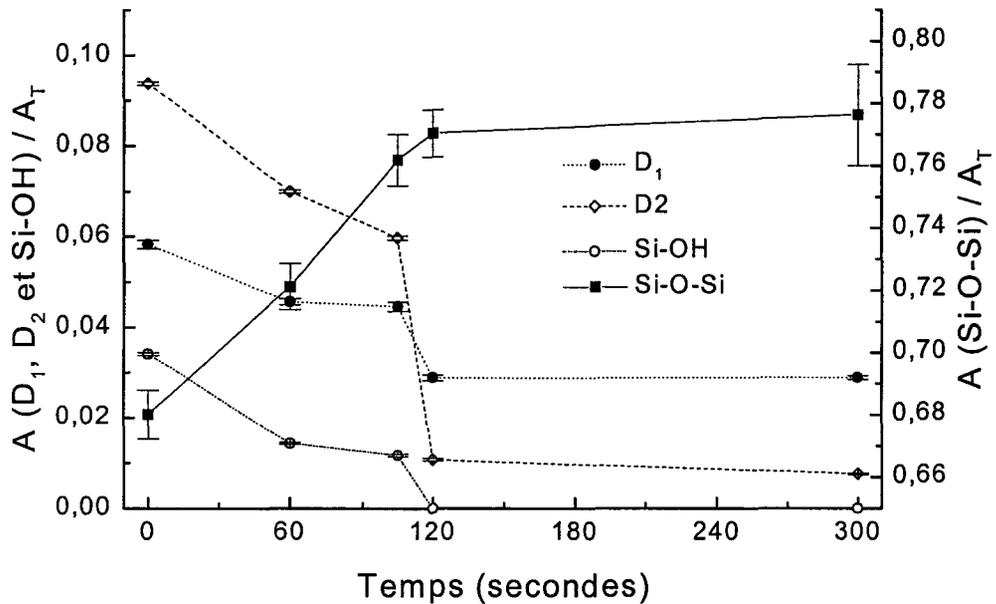


Figure III.59 : Gels de porosité initiale 75 Å dopés par les ions Ag^+ : rapports d'aires A_{D1}/A_T , A_{D2}/A_T , A_{SiOH}/A_T et $A_{Si-O-Si}/A_T$ en fonction du temps.

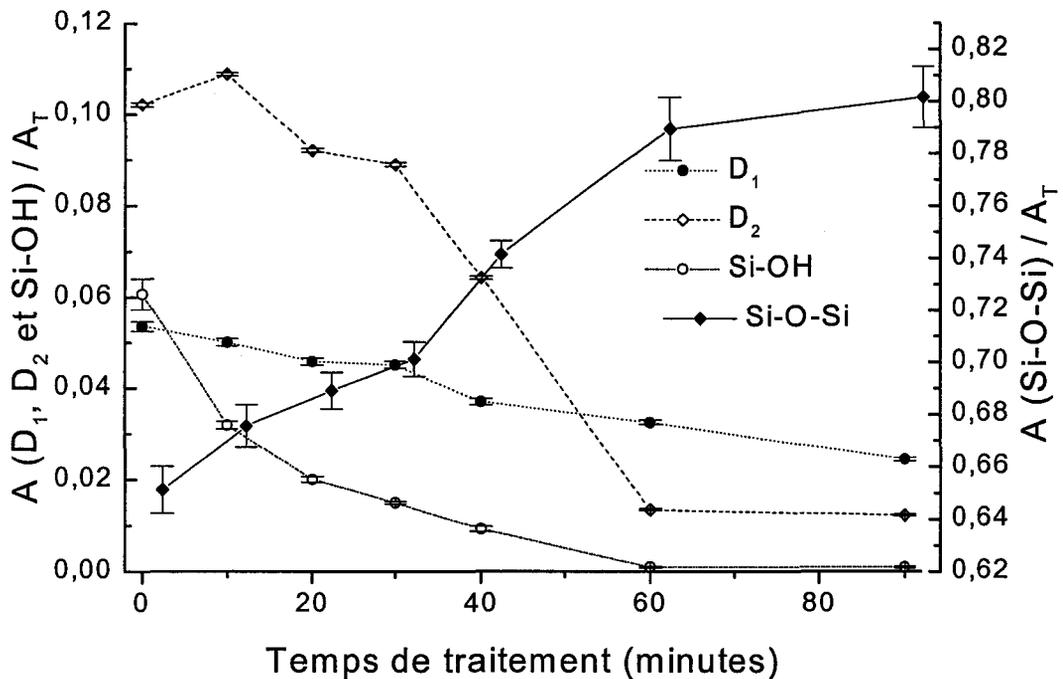


Figure III.60 : Gels de porosité initiale 50 Å dopés par les ions Ce^{3+} : rapports d'aires A_{D1}/A_T , A_{D2}/A_T , A_{SiOH}/A_T et $A_{Si-O-Si}/A_T$ en fonction du temps.

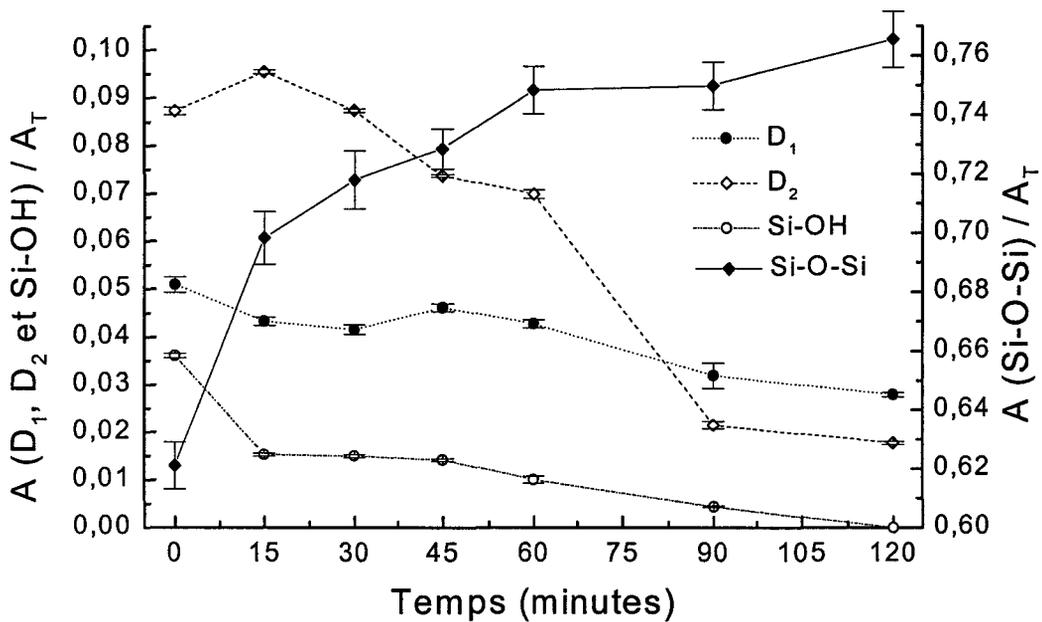


Figure III.61 : Gels de porosité initiale 75 Å dopés par les ions Ce^{3+} : rapports d'aires A_{D1}/A_T , A_{D2}/A_T , A_{SiOH}/A_T et $A_{Si-O-Si}/A_T$ en fonction du temps.

La comparaison avec les résultats de l'étude en fonction de la température de recuit nous montre que les ions argents déstabilisent les cycles D_2 . En effet, le rapport A_{D_2}/A_T qui augmente puis baisse pour le gel non dopé, chute dès le départ pour les gels dopés Ag^+ . Cette chute est d'autant plus rapide que la porosité initiale est petite. On remarque également que les principaux changements se terminent au bout de trente secondes et de deux minutes pour les gels de porosité initiale 50 Å et 75 Å. Ces temps correspondent aussi à l'apparition du pic de Boson. Donc, on peut dire que la matrice vitreuse est figée.

Dans le cas des gels dopés par les ions cérium, on observe la création des cycles D_2 , dans le même intervalle de temps que les phases non dopées (voir Figure III.47 et Figure III.48). Mais la destruction des cycles, accompagnée par l'augmentation du réseau Si-O-Si, est moins brutale et se déroule à des temps supérieurs, soixante minutes et quatre-vingt dix minutes pour les gels de porosité initiale 50 Å et 75 Å, respectivement, au lieu de quarante et soixante minutes pour les systèmes non dopés.

De plus, la stabilité n'est atteinte qu'à soixante et quatre-vingt dix minutes plutôt que quarante cinq et soixante minutes pour les gels non dopés. Un autre phénomène est à noter pour les échantillons dopés Cérium. On remarque sur les spectres des gels poreux 50 Å dopés par ces ions, à partir de quarante minutes, la présence d'un pic superposé à la bande 430 cm^{-1} , aux environs de 450 cm^{-1} . A partir de deux heures de traitement on observe que le pic de Boson est remplacé par un pic beaucoup plus fin. Ce phénomène semble bien plus faible dans la gamme de temps étudiée pour les gels poreux 75 Å. Ces observations indiqueraient un début de cristallisation déjà rencontré par ailleurs dans les systèmes aluminosilicates sol-gel dopés par les ions Ce^{3+} [13]. Dans la Figure III.62, nous avons superposé la régions des basses fréquences pour les gels 50 Å dopés Ce^{3+} traités pendant quatre-vingt dix minutes, trois et quatre heures. On peut constater qu'il y a une superposition d'une bande sur le pic de Boson qui pourrait correspondre à un début de cristallisation. Néanmoins, cette bande n'est pas encore suffisamment fine pour pouvoir l'attribuer à un pic de taille de nano-cristallites. Des études sont actuellement en cours pour pouvoir confirmer ou infirmer cette attribution.

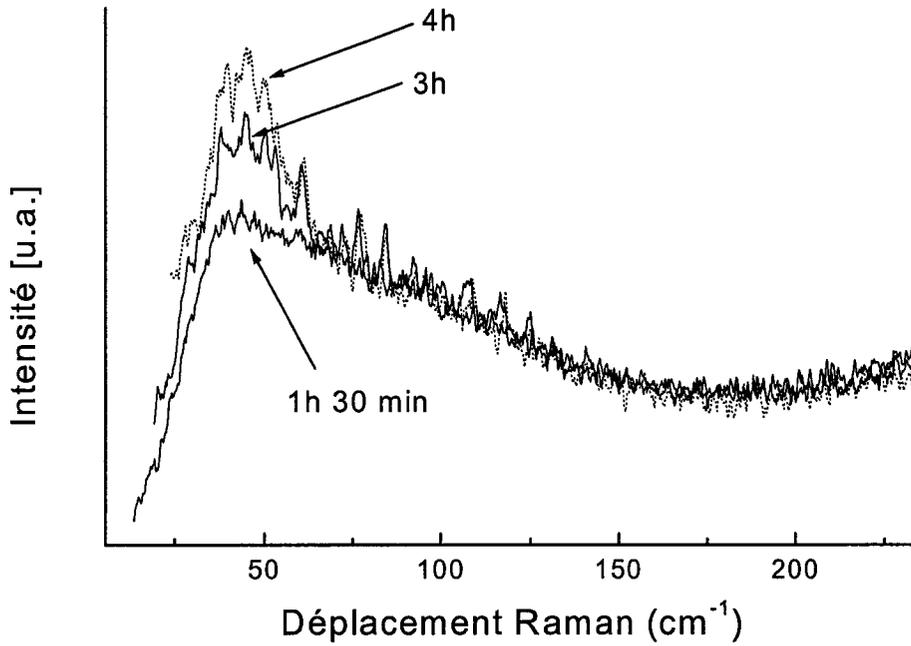


Figure III.62 : Spectres Raman dans la région des basses fréquences des gels 50 Å dopés Ce^{3+} à différents temps de traitements

Après le traitement du pic de Boson expliqué dans le chapitre III.1, on a obtenu les valeurs de ω , $2a$ et $\Delta (2a)/2a$ regroupées dans Tableau III.8 .

Temps (h)	$\omega(cm^{-1}) \pm 1$	$2a$ (nm)	$\Delta (2a)/2a$
2	24	$2,8 \pm 0,1$	0,68
3	28	$2,4 \pm 0,1$	0,59
4	33	$2 \pm 0,1$	0,37

Tableau III.8 : Nombres d'ondes du pic basses fréquences et tailles des domaines correspondants pour les gels de porosité 50 Å dopés par les ions Ce^{3+} à partir du début de la cristallisation.

On voit que la taille des particules diminue au fur et à mesure que le temps de traitement augmente. De plus, on constate que cette augmentation s'accompagne

d'une distribution plus étroite de ces domaines. Ceci est surprenant dans la mesure où la taille des domaines devrait augmenter au fur et à mesure que la cristallisation se poursuit, comme on peut l'observer dans le système aluminosilicate. On peut penser que nous sommes en début de phénomène et ainsi on observe une germination des entités cristallines. On doit probablement se trouver dans un régime mixte qui est explicité par la Figure III.62 et qui suggère que l'on a à la fois un pic de Boson et un pic de cristallisation.

On peut également considérer les valeurs de ϖ , $2a$ et du rapport de la largeur à mi-hauteur en taille $\Delta(2a)$, pour les autres échantillons au temps de l'apparition du pic de Boson, sur les Tableaux III.9-10.

Echantillons	Temps	$\varpi(\text{cm}^{-1})$	$2a$ (nm)	$\Delta(2a)/2a$
50 Å non dopé	40 min	32	$2,1 \pm 0,3$	0,70
50 Å dopé Ce^{3+}	60 min	28	$2,44 \pm 0,2$	0,76
50 Å dopé Ag^+	30 s	31	$2,2 \pm 0,3$	0,62
75 Å non dopé	60 min	38	$1,7 \pm 0,2$	0,47
75 Å dopé Ce^{3+}	90 min	27	$2,5 \pm 0,2$	0,75
75 Å dopé Ag^+	2 min	32	$2,1 \pm 0,3$	0,66

Tableau III.9 : Nombres d'ondes du pic basses fréquences et tailles des domaines correspondants pour les gels de porosité 50 Å et 75 Å non dopés et dopés par les ions Ag^+ et les ions Ce^{3+} au temps d'apparition du pic de Boson.

On constate que les tailles moyennes des domaines cohésifs au sein des gels non dopés densifiés, soit par l'approche cinétique, soit en fonction de la température sont quasiment identiques (Tableau III.4). De plus, pour tous les gels dopés la taille moyenne semble être peu affectée par la nature du dopant et par la porosité initiale. Les faibles différences observées peuvent résulter de la difficulté liée à la définition du temps correspondant à l'apparition du pic du Boson. En effet, pour un temps légèrement différent on observe un faible déplacement de la position du pic et par conséquent un changement de la taille moyenne des domaines.

Les résultats relatifs à l'analyse du pic de Boson indiquent qu'en termes de domaines cohésifs, l'état final obtenu selon les deux approches de densification, cinétique et en fonction de la température, est le même pour tous les gels dopés et non dopés.

CONCLUSION:

Dans ce chapitre, nous avons entrepris l'étude des mécanismes de densification de gels de silice à porosité contrôlée. Nous avons examiné l'influence de la porosité initiale ainsi que l'effet des ions dopants Ag^+ et Ce^{3+} sur l'évolution structurale des matrices hôtes.

Ce travail a été mené selon deux approches. La première a été consacrée à la variation de la température de recuit alors que la seconde, cinétique, a porté sur la variation du temps de recuit pour une température fixe. Les mesures de densités, l'utilisation conjointe de la méthode B.E.T ainsi que la spectroscopie Raman ont été utilisées pour suivre les processus de densification. Ces caractérisations ont montré que les propriétés macroscopiques des gels stabilisés (avant traitement) sont différentes (en termes de densité, de porosité) ainsi que leurs structures à l'échelle moléculaire. Il a été montré que le processus de densification est d'autant plus rapide que la porosité initiale est faible. De plus, nous avons mis en évidence que l'incorporation des ions argent dans une matrice hôte conduit à une accélération de la densification alors que les ions cérium ralentissent ce processus.

Il est également important de noter que malgré les différences significatives dans les cinétiques de densification, l'état structural final est le même indépendamment de la porosité initiale ou de la nature du dopant. En effet, les proportions de défauts D_1 et D_2 ainsi que les contributions des modes de vibration de la matrice SiO_2 sont identiques à l'état final. L'analyse du pic de Boson corrobore cette dernière conclusion car les tailles finales des domaines cohésifs sont également identiques.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] H.X. Feng, R.M. Wang, Y.F. He, Z. Q. Lei, Y.P. Wang, C.G. Xia et J.S. Suo, *J. Mol. Catal. A*, 159 (2000) 25.
- [2] M.G.F. Silva, J.M.F. Navarro, *J. Non-Cryst. Solids* 100 (1994) 447.
- [3] J.B. da Silva et N.D.S. Mohallem, *J. Magn. Magn. Mater.*, 226-230 (2001) 1393.
- [4] P. Yang, C.F. Song, M.K. Lü, X. Yin, G.J. Zhou, D. Xu et D.R Yuan, *Chem. Phys. Lett.*, 336 (2001) 76.
- [5] B. Capoen, T. Gacoin, J.M. Nedelec, S. Turrell, et M. Bouazaoui, *J. Mat. Science*, 36 (10) (2001) 2565.
- [6] O. Sugimoto, H. Nasu, J. Matsuoka et K. Kamiya, *J. Non-Cryst. Solids* 162 (1993) 118.
- [7] G.S. Henderson et M.E. Fleet, *J. Non-Cryst. Solids* 134 (1991) 259.
- [8] N.F. Borrelli et D.W. Hall, *Optical Properties of Glass*, ed. D.R. Uhlmann and N.J. Kreidl (American Ceramic Society, Westerville, OH, 1991) p.87.
- [9] M. E. Lines, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 11978.
- [10] J.K. West, G. Latorre et L.L. Hench, *J. Non-Cryst. Solids*, 195 (1996) 45.
- [11] F.G. Araujo, G.P. Latorre et L.L. Hench, *J. Non-Cryst. Solids*, 185 (1995) 41.
- [12] L.L. Hench, "Sol-gel silica : processing, properties and technology transfer" Noyes Publications, New York (1998).

[13] J.M. Nedelec, "Elaboration par voie sol-gel et caractérisation de gels de silice dopés et de guides d'ondes plans aluminosilicates photosensibles", Thèse de l'Université de Lille 1, (1998).

[14] P.N Sen et M.F. Thorpe, Phys. Rev. B, 15 (1977) 4030.

[15] F.L. Galeener, Phys. Rev. B., 19 (1979) 4292.

[16] J.K. West et L.L. Hench, Phil. Mag. A, 77 (1998) 85.

[17] R.J. Bell, Rep. Prog. Phys. 35 (1972) 1315.

[18] P. Dean, Rev. Mod. Phys, 44 (1972) 127.

[19] R.H. Stolen, J.T. Krause et C.R. Kurkjian, Discuss. Farad Soc., 50 (1970) 103.

[20] F.L. Galeener, Solid State Commun., 44 (7) (1982) 1037.

[21] R.A. Barrio, F.L. Galeener, E. Martinez et R.J. Elliott, Phys. Rev. B, 48 (21) (1993) 15672.

[22] G.E Walrafen, Y.C. Chu, M.S. Hokmabadi, J. Chem. Phys. 92 (12) (1990) 6987.

[23] F.L. Galeener, A.J. Leadbetter, M.W. Stringfellow, Phys. Rev. B 27 (2) 1052.

[24] R. Shuker et R.W. Gammon, Phys. Rev. Letter., 25 (1970) 222.

[25] A. Mermet, "Nanostructures de 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, (1996).

[26] E. Duval, A. Boukenter et B. Champagnon, Phys. Rev. Lett., 56 (19) (1986) 2052.

[27] A.P. Sokolov, A. Kisiuk, M. Soltwisch et D. Quitmann, Phys. Rev. Lett. 69 (1992) 1540.

[28] A. Boukenter et E. Duval, Phil. Mag. B 77 (1998) 557.

[29] C.J. Brinker et G.W. Scherer, "Sol-Gel Science : The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing", Academic Press, London, 1990.

[30] D.M. Krol, J.G. Van Lierop, J. Non-Cryst. Solids 63 (1987) 131.

CHAPITRE IV

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.

Nous détaillerons ensuite les différents dispositifs de couplage d'une onde lumineuse dans un guide d'onde plan.

IV.1 Description d'un guide d'onde planaire

Un guide d'onde planaire est un milieu diélectrique, caractérisé par son indice de réfraction n_f et son épaisseur e (généralement de l'ordre du micromètre). Il est positionné entre un superstrat et un substrat d'indices respectifs n_c et n_s . Les matériaux sont choisis de telle sorte que n_c et n_s soient inférieurs à n_f . En général, le superstrat est l'air et $n_c=1$. Dans ce cas le guide d'onde est asymétrique parce que les indices n_c et n_s sont différents. Lorsque $n_c=n_s$ le guide d'onde est symétrique.

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

Les guides que nous allons étudier dans mon travail sont des guides d'ondes plans à saut d'indice (voir Figure IV.1). La couche sera assimilée à un film homogène, isotrope à faces planes et parallèles.

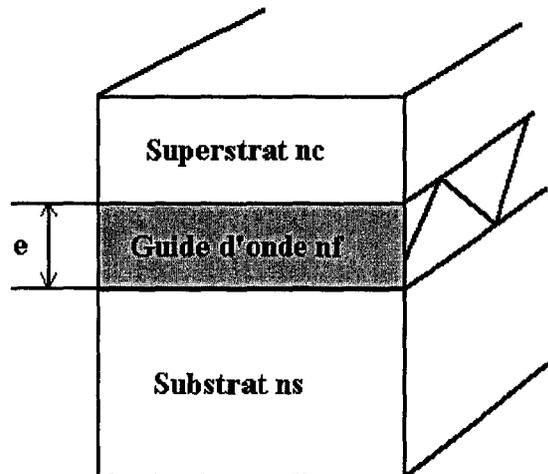


Figure IV.1 : Composition d'un guide d'onde plan.

IV.2 Propagation de la lumière dans un guide d'onde planaire

Il est possible d'étudier la propagation dans les guides d'onde planaires, suivant deux approches [1-7] :

- une description géométrique basée sur la théorie des rayons lumineux.
- une étude plus rigoureuse utilisant la résolution des équations de Maxwell.

Ces deux analyses nous montrent que, lorsque certaines conditions portant sur les indices de réfraction du substrat, du film et du superstrat sont vérifiées, il y a réflexion totale aux interfaces air-film et film-substrat. La lumière se propage alors à l'intérieur du film. Par les deux méthodes présentées en détail dans l'ouvrage de Hunsperger [1], nous pouvons décrire les conditions de propagation sous forme d'une équation dite équation de dispersion. Les solutions de cette équation sont appelées : **les modes guidés**.

Dans ce chapitre nous allons essayer de décrire la propagation d'une onde plane dans un guide d'onde plan par la théorie des rayons. Ce modèle simple rend bien compte du phénomène de propagation et aboutit à des résultats similaires à ceux obtenus par un traitement complet à partir des équations de Maxwell [8-9] qui nous donnent des informations explicites quant à la distribution des champs électromagnétiques dans les trois milieux constitutifs du guide.

Dans la théorie des rayons [1], la réflexion totale ou partielle d'un rayon lumineux aux interfaces film/substrat et film/superstrat est gouvernée par la loi de Descartes. Le rayon est totalement réfléchi si son angle d'incidence θ par rapport à la normale aux interfaces est supérieur aux angles critiques θ_c et θ_s définis par :

$$\theta_c = \arcsin \frac{n_c}{n_f} \quad \text{et} \quad \theta_s = \arcsin \frac{n_s}{n_f} \quad (\text{IV.1})$$

Dans ces conditions la lumière est confinée dans la couche et se propage à travers celle-ci en subissant des réflexions totales aux interfaces supérieure et inférieure selon une trajectoire en zigzag (Figure IV.2).

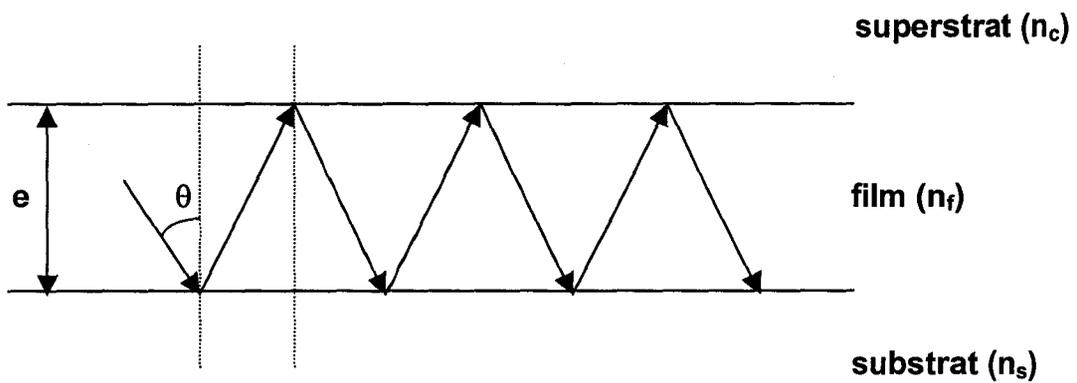


Figure IV.2 : Propagation d'une onde lumineuse dans un guide d'onde planaire

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

avec

λ : longueur d'onde dans le guide

λ_0 : longueur d'onde dans le vide

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

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

$$\beta = k_0.n_f. \sin\theta \quad (IV.2)$$

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

$$N_m = n_f.\sin\theta \quad (IV.3)$$

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

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

Le traitement complet à partir des équations de Maxwell aboutit à une équation liant les paramètres du guide n_s , n_f , n_c , e (épaisseur du film) et l'indice effectif N_m . Cette équation appelée équation de dispersion [6], est donnée par:

$$m\pi = \frac{2\pi}{\lambda_0} e \sqrt{n_f^2 - N_m^2} - \arctan \left[\left(\frac{n_f}{n_c} \right)^{2\varepsilon} \sqrt{\frac{N_m^2 - n_c^2}{n_f^2 - N_m^2}} \right] - \left[\left(\frac{n_f}{n_s} \right)^{2\varepsilon} \sqrt{\frac{N_m^2 - n_s^2}{n_f^2 - N_m^2}} \right] \quad (\text{IV.4})$$

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

Un guide peut avoir un ou plusieurs modes guidés selon ses paramètres optogéométriques (épaisseur, indice de réfraction). On parle alors de guide monomode ou multimode. Pour chaque valeur de m , il existe une valeur minimale de e appelée épaisseur de coupure et notée e_c^m correspondant à l'apparition du mode m . Pour une épaisseur $e < e_c^m$ le mode n'est pas guidé. Cette épaisseur de coupure peut être calculée à partir de l'équation de dispersion en posant $N_m = n_s$ on obtient alors:

$$e_c^m = \frac{1}{k_0 \sqrt{n_f^2 - n_s^2}} \left(m\pi + \arctan \left[\left(\frac{n_f}{n_c} \right)^{2\varepsilon} \sqrt{\frac{n_s^2 - n_c^2}{n_f^2 - n_s^2}} \right] \right) \quad (\text{IV.5})$$

IV.3 Excitation des modes guidés

Il existe plusieurs techniques 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. 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).

Dans ce qui suit nous n'allons traiter que les principaux types de couplages.

IV.3.1 Couplage par la tranche

Le faisceau est 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 [1] (Figure IV-3). Cette technique nécessite une grande stabilité dans l'alignement du guide avec la source. De plus, la section du guide doit avoir une bonne qualité optique, parfois difficile à obtenir sans détériorer le guide. Un inconvénient majeur de cette technique est sa non sélectivité. En effet plusieurs modes peuvent être excités en même temps.

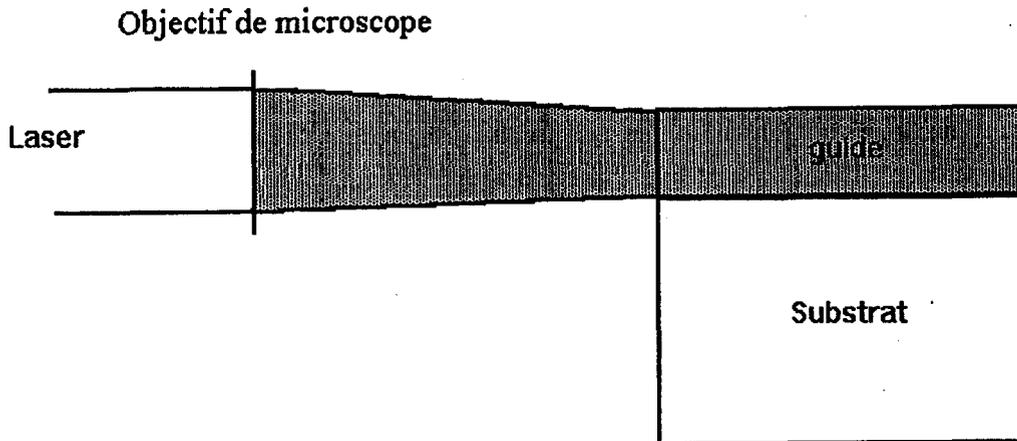


Figure IV-3 : Couplage par la tranche.

IV.3.2 Couplage par réseau

Cette technique consiste à graver un réseau à la surface du guide [10-11] (Figure IV-4). La lumière incidente est alors diffractée par le réseau et peut exciter des modes guidés si la condition d'accord de phase est réalisée, soit:

$$N_m = n \cdot \sin \theta_m + \frac{\gamma \lambda_0}{\Omega} \quad (\text{IV.6})$$

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

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

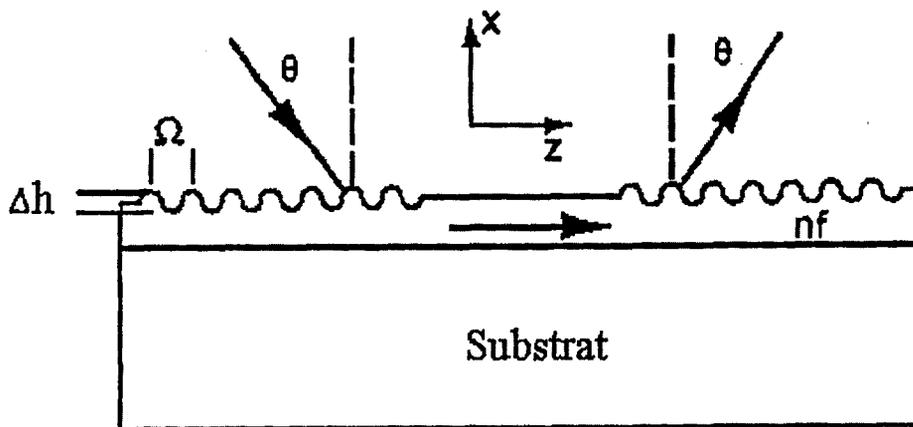


Figure IV-4 : Couplage par réseau.

IV.3.3 Couplage par prisme

Le couplage par prisme est particulièrement bien adapté à la géométrie des guides d'ondes plans et connaît de nombreuses utilisations [12-13]. Ce type de couplage est basé sur l'injection du faisceau laser par l'intermédiaire d'un prisme placé contre la surface du guide plan à caractériser (voir Figure IV.5).

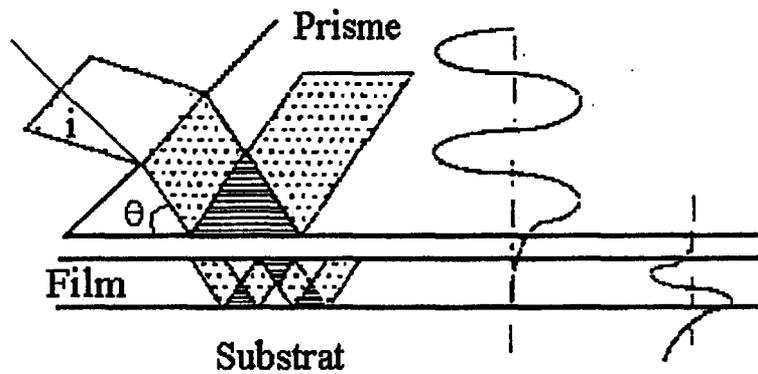


Figure IV.5 : Principe du couplage par prisme.

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

Les conditions pour effectuer ce couplage sont les suivantes :

- la projection du vecteur d'onde de l'onde incidente à l'interface prisme/gap d'air suivant la direction de propagation doit être égale à la constante de propagation du mode guidé soit :

$$\beta_m = k_0 n_p \sin \theta_m \quad (IV-7)$$

Ceci constitue la condition d'accord de phase.

- l'onde incidente doit avoir la même polarisation que le mode à exciter.
- le gap d'air doit avoir une épaisseur optimale.

L'efficacité théorique maximale est de 92 %. Cette technique est de loin la plus utilisée et c'est celle que nous avons choisie pour notre étude.

Cette technique de couplage est utilisée dans les expériences de spectroscopie Raman, de spectroscopie d'émission et de spectroscopie m-lines.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] R. G. Hunsperger, *Integrated optics : theory and applications*, Springer, Berlin (1985).
- [2] A. W. Snyder et J. D. Love, *Optical waveguide Theory*, Ed. Chapman et Hall, (1983).
- [3] D. L. Lee, *Electromagnetic Principles of integrated Optics*, Interscience Publication, J. Wiley et Sons, New-York, (1986).
- [4] *Integrated Optics*, IEEE J Quant. Electron., 22 (1986) 803.
- [5] S. I. Najafi, *Introduction to glass integrated optics*, Ed. Artech House, Boston, (1992).
- [6] J.J. Clair, *Télécommunication optiques: Introduction à l'optique intégrée*, Ed. Masson, Paris- New-York, (1977).
- [7] D. Ostrowsky, *L'optique intégrée*, La Recherche, 6 (1975) 740.
- [8] D. Lee, *Electromagnetic Principles of integrated Optics*, J. Wiley, New York (1986).
- [9] T. Suhara, H. Nishihara et M. Haruna, *Optical Integrated Circuits*, Mc Graw-Hill Book Company, New York (1987).
- [10] T. W. Hou et C. J. Mogab, *Appl. Opt.*, 20 (1981) 3184.
- [11] M. L. Dakss, L. Kuhn, P. F. Heidrich et B. A. Scott, *Appl. Phys. Lett.*, 16 (1970) 144.
- [12] F. Flory, G. Albrand, D. Endelega, N. Maythaveekulchal, E. Pelletier et H. Rigneault, *Opt. Eng.*, 33 (1994) 1669.
- [13] C. Duverger, S. Turrell, M. Bouazaoui, F. Tonelli, M. Montagna et M. Ferrari, *Phil. Mag. B*, 77 (1998) 363.

CHAPITRE V

Elaboration de couches minces germanosilicates

Dans ce chapitre, nous décrivons tout d'abord les précautions nécessaires pour l'élaboration de guides d'ondes planaires de bonne qualité optique. Nous présenterons, par la suite, les différentes méthodes de dépôts de couches minces, notamment le procédé par trempage-retrait utilisé pour obtenir des guides d'onde germanosilicates. Enfin, nous détaillerons le protocole d'élaboration des couches minces germanosilicates.

V.1 Elaboration de couches minces par voie sol-gel

Le procédé sol-gel est 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 [1], sputtering [2], dépôt chimique en phase vapeur: C.V.D Chemical Vapor Deposition [3] et P.E.C.V.D. Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition [4]....), l'élaboration de couches minces par voie sol-gel présente l'avantage d'une relative facilité de mise en oeuvre et d'un coût de production assez bas.

Le procédé sol-gel que nous avons utilisé pour préparer des couches minces est basé sur celui développé par D.G. Chen [5]. Une comparaison des verres obtenus par cette technique avec ceux préparés par fusion a été effectuée par Mackenzie [6]. Il a montré que les deux voies de préparation conduisent à des matériaux de structures et de propriétés de haute qualité.

V.2 Conditions pour réaliser le dépôt

V.2.1 La surface du substrat

A chaque étape, des efforts devront être faits pour assurer la propreté du substrat. En effet la propreté du substrat est la condition *sine qua non* pour réaliser un mouillage homogène et complet du substrat. Le nettoyage du substrat est réalisé à l'aide d'un détergent chimique puis de solvants tels que l'éthanol ou le méthanol. L'ennemi numéro un est la poussière; en effet le moindre grain de poussière à la surface du substrat va perturber l'écoulement et aboutir à un mauvais dépôt. Outre la propreté, l'état de surface du substrat est très important. La rugosité doit être minimale pour éviter toute perturbation lors du dépôt. Pour ce faire, un polissage de qualité optique du substrat est nécessaire.

V.2.2 La solution de dépôt

Elle doit être réalisée avec des solvants et des produits de grande pureté. Ceci est un avantage du procédé sol-gel, puisque tous les produits peuvent être obtenus avec un bon degré de pureté. De plus, il faut éviter toute contamination ultérieure, ce qui est assuré par une filtration de la solution juste avant son utilisation.

V.2.3 Environnement

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

V.3 Dépôts des couches minces

Les films sont déposés sur des substrats qui doivent présenter des caractéristiques bien définies:

- L'indice de réfraction du substrat doit évidemment être inférieur à celui du film déposé, pour répondre aux conditions de guidage.

- La surface du substrat doit être dépourvue de graisse ou de rayures et présenter une faible rugosité, pour permettre une bonne adhérence de la couche sur le substrat.

- Le coefficient de dilatation thermique des lames doit être le plus proche possible de celui du film. En effet lors des traitements thermiques, si des contraintes se créent entre le film et le substrat, elles favorisent l'apparition de craquelures.

V.3.1 La méthode par centrifugation (*spin-coating*)

Elle consiste à déposer une petite quantité de solution sur un substrat animé d'un mouvement de rotation. L'épaisseur du film déposé varie en fonction de la viscosité de la solution, de la vitesse et la durée de rotation du substrat. Elle est particulièrement avantageuse lorsque les alkoxydes employés ne sont disponibles qu'en petite quantité et pour une viscosité pas trop faible. La Figure V.1 présente une description du dispositif de dépôt par centrifugation.

Avec cette méthode, l'air ambiant doit être parfaitement contrôlé car l'aspiration créée par la rotation de la platine attire les poussières éventuelles sur l'échantillon. La modélisation du dépôt par centrifugation est difficile. Les forces centrifuges s'opposent à la viscosité de la solution. Pour un système idéal, l'épaisseur e varie comme :

$$e \propto \sqrt{\frac{1}{\omega}} \quad (V-1)$$

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

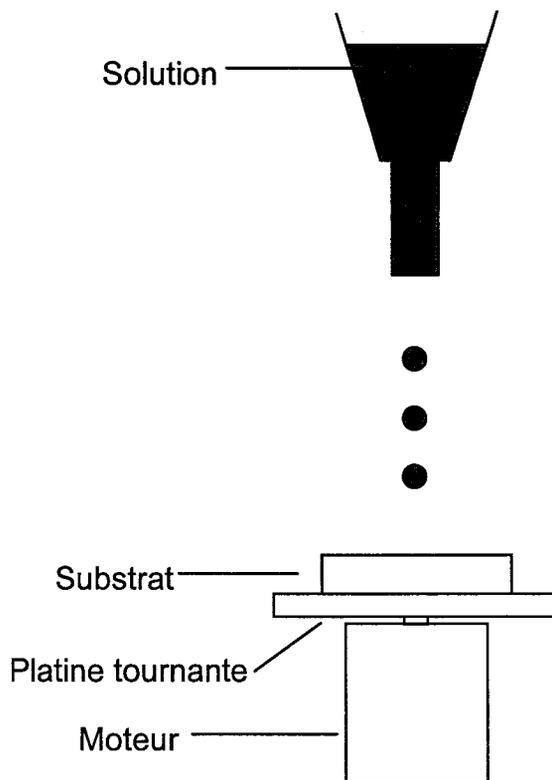


Figure V.1 : Dispositif de dépôt par centrifugation.

V.3.2 La méthode par trempage-retrait (Dip-Coating)

Cette technique est la plus ancienne et la société Schott [7] l'a utilisée industriellement dès 1939. Elle consiste à tremper lentement le substrat dans une solution puis à le retirer, tout ceci à vitesse constante. La Figure V.2 présente le dispositif du dip-coating.

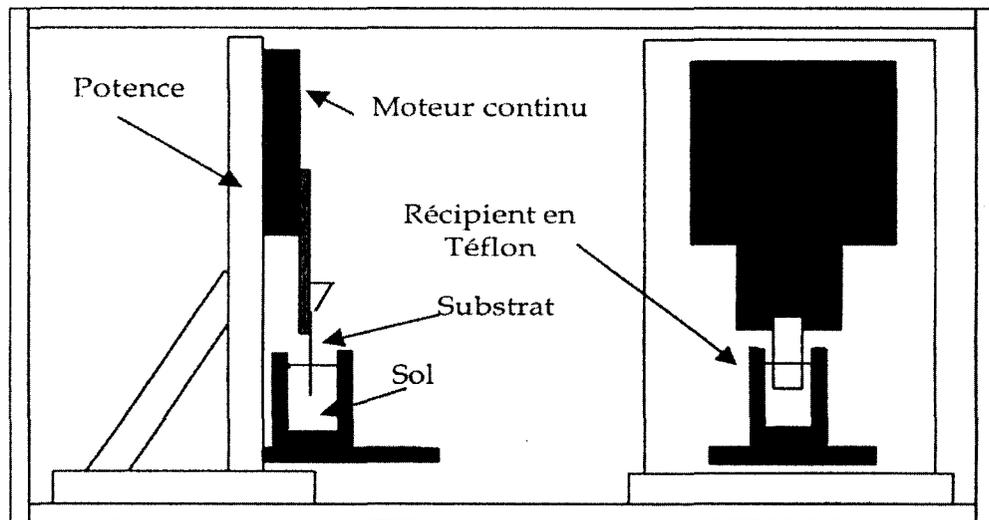


Figure V.2 : Dispositif du dip-coating.

Le substrat utilisé pour nos dépôts était :

- La silice pure: elle se présente sous forme de lames rectangulaires d'environ 70 mm x 25 mm 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 $6 \times 10^{-7} \cdot \text{C}^{-1}$. 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.

Avant de commencer à faire les dépôts, les substrats doivent être bien nettoyés. Un détergent chimique est tout d'abord utilisé pour éliminer les graisses en frottant légèrement la surface des lames à l'aide d'une brosse douce. Celles-ci sont ensuite rincées à l'eau distillée, puis à l'alcool. Ce cycle est répété jusqu'à ce que la qualité des lames soit satisfaisante.

La Figure V.3 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.

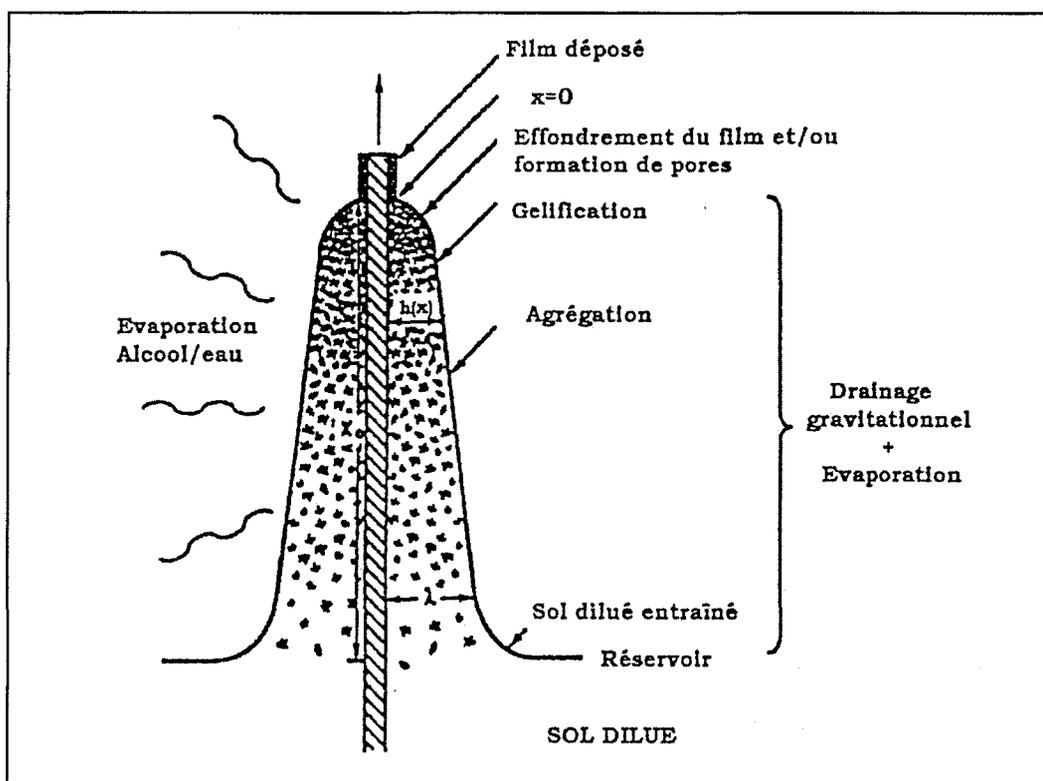


Figure V.3 : Les différentes étapes du développement structural du film résultant du drainage accompagné de l'évaporation du solvant et des réactions de condensation (d'après [8]).

Dans le cas des films, les étapes d'hydrolyse et de condensation, de gellification et de séchage s'effectuent sur une échelle de temps de quelques secondes à quelques minutes comparé à plusieurs semaines ou mois pour les systèmes massifs. Après une première trempe, l'échantillon est traité thermiquement

afin d'éliminer la porosité, de le densifier et d'éliminer les composés organiques initialement présents dans les pores. Puis on renouvelle l'opération autant de fois que désiré. Le moteur et le récipient contenant la solution doivent être isolés pour éviter les vibrations qui perturberaient l'écoulement.

En première approximation, l'épaisseur e déposée sur le substrat est donnée par [9] :

$$e \propto \sqrt{\frac{\eta \times v}{d}} \quad (V-2)$$

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

Si la viscosité et la densité restent constantes, l'épaisseur varie comme la racine carrée de la vitesse de tirage. Donc une vitesse de tirage importante va favoriser une épaisseur importante. Précisons toutefois qu'en pratique cette relation est rarement vérifiée à cause de tous les paramètres intervenant [10-11]. Ces paramètres sont d'une part ceux relatifs à la solution (viscosité, densité, rhéologie, tension de surface) et d'autre part ceux relatifs au système de tirage.

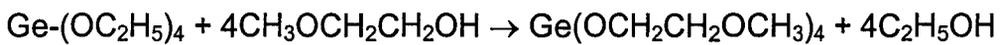
V.4 Elaboration de guides germanosilicates

Les matrices que nous avons étudiées ont été préparées à partir d'alkoxydes métalliques. Dans le cas des guides germanosilicates, les précurseurs utilisés sont le tetraethylorthosilicate, TEOS (Aldrich), et le tetraethoxygermanium, TEOG (Aldrich). Les alkoxydes métalliques sont très hygroscopiques. Ils doivent être dilués dans un solvant (généralement un alcool) avant leur hydrolyse.

La méthode de préparation des sols germanosilicates est identique à celle décrite par D.G. Chen [12]. Elle consiste à préparer un sol de silicium auquel on ajoute un alkoxyde de germanium modifié. En effet, à cause de son extrême sensibilité à l'eau, le TEOG de formule chimique $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ subit une préparation préalable qui consiste à substituer un radical de plus longue chaîne au radical organique $(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ afin de ralentir la réaction d'hydrolyse.

V.4.1 Préparation d'un alkoxyde de germanium modifié par échange d'alcool

La première étape de l'élaboration des sols germanosilicates consiste à modifier l'alkoxyde de germanium. Les alkoxydes avec des groupements d'alkyls volumineux sont préparés à partir de l'éthoxyde de germanium en utilisant la méthode d'échange d'alcool décrite par Bradley *et al.* [13]. Dans notre cas il faut préparer du methoxyethoxyde de germanium ($\text{Ge}(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_4$) à partir de l'alkoxyde de germanium $\text{Ge}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ suivant la réaction:



La technique expérimentale consiste à mélanger le TEOG avec du 2-methoxy-éthanol ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) et du n-hexane (utilisé comme solvant) et à chauffer la solution ainsi préparée jusqu'à ébullition. Une colonne de distillation permet d'évacuer l'azéotrope formé, constitué de 21% d'éthanol et de 79% d'hexane, en masse. Après évacuation du solvant, le produit final est distillé sous pression réduite afin de purifier l'alkoxyde (Figure V.4).

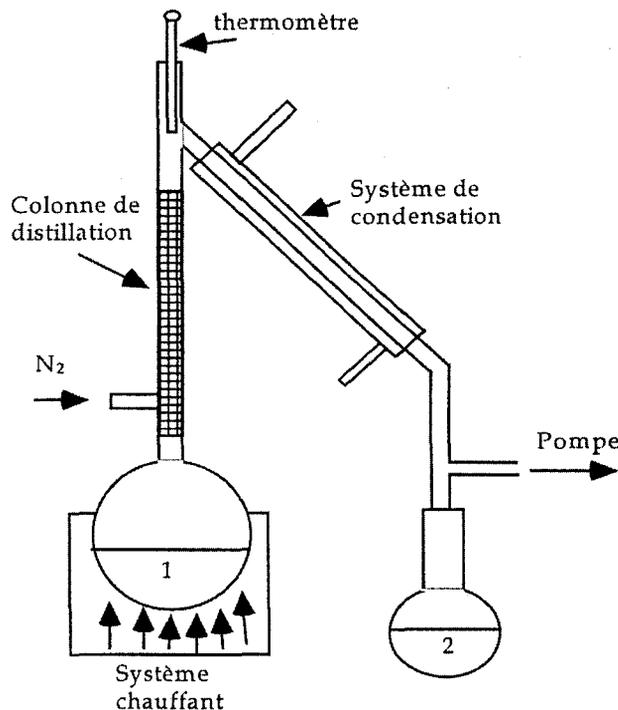


Figure V.4 : Montage expérimental d'échange d'alcool.

La substitution des groupements éthylys par des chaînes organiques plus longues permet d'augmenter la stabilité du sol. En effet, les atomes de germanium sont liés à des radicaux plus longs qui ralentissent les réactions d'hydrolyse et empêchent la formation d'un précipité.

V.4.2 Préparation des sols

La procédure suivie pour la préparation du sol est présentée sur la Figure V.5. La préhydrolyse du sol de silicium est réalisée dans de l'éthanol jouant le rôle de solvant. En effet, les précurseurs d'alkoxydes et l'eau sont immiscibles entre eux [14]. 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). Bien que l'éthanol soit de haute pureté et de plus 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-Fisher 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 environ de deux. La solution obtenue 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 douze heures. Dans le cas présent, un rapport Si : Ge = 1 : 2 a été maintenu constant.

Comme nous avons pu le voir précédemment, l'épaisseur du film déposé 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) qui est compatible avec le système, c'est à dire qu'il n'entraîne ni précipitation, ni dégradation de la solution. Typiquement, 25 mg/l d'HPC ont été ajoutés à la solution en fin de réaction. Il est important de 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 reste stable plusieurs semaines dans un récipient hermétiquement clos mais moins d'une journée

au maximum lorsqu'elle est utilisée pour l'élaboration des films (donc exposée à l'humidité de l'air).

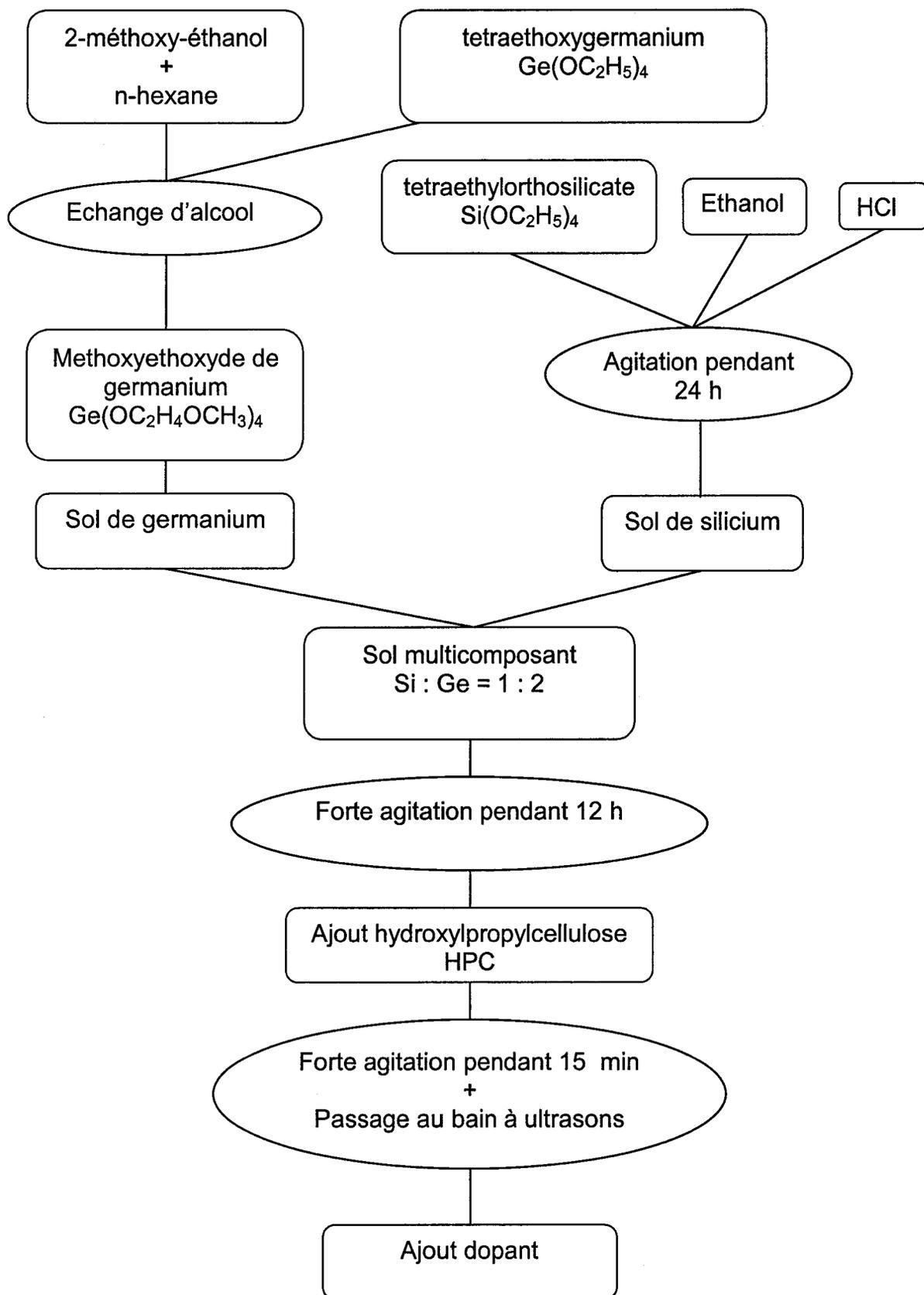


Figure V.5 : Procédure expérimentale d'élaboration des sols germanosilicates.

V.4.3 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 dissous selon plusieurs cycles d'agitation et de passages dans un bain à ultrasons.

V.5 Traitements thermiques

Après chaque dépôt, réalisé par la technique du dip-coating, la lame subit un séchage à 600°C pendant deux à trois minutes dans un four tubulaire sous flux d'oxygène (Figure V.6). Ce séchage a pour but d'éliminer les solvants organiques les plus volatils et d'assurer une meilleure adhérence pour un dépôt ultérieur. Après refroidissement, la lame est de nouveau plongée dans le sol afin de déposer une nouvelle couche. La densification complète du matériau est obtenue au cours d'un traitement thermique effectué dans les mêmes conditions pendant une heure à la même température.

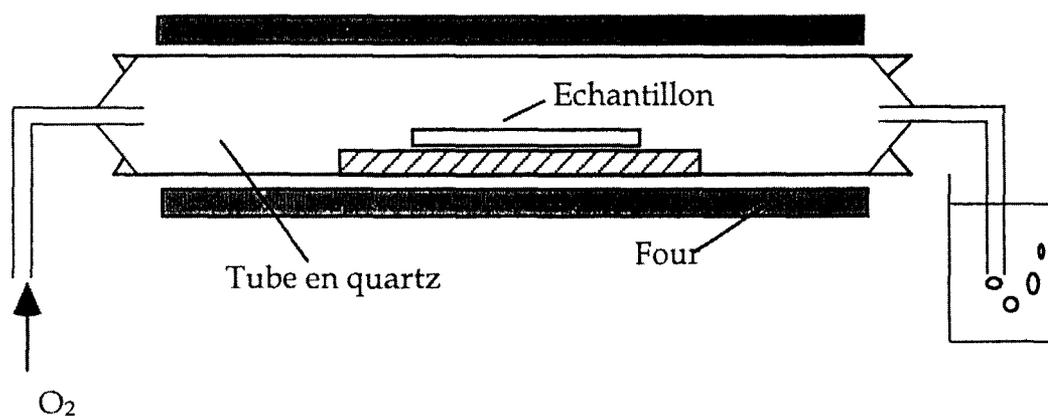


Figure V.6 : Dispositif pour le traitement thermique des échantillons.

Pour des températures de recuit plus élevées, jusque 900 °C par exemple, 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 pour des températures supérieures à 600°C.

- a) L'échantillon doit être introduit dans le four à une température proche de celle utilisée pour le séchage (environ 550°C par exemple si l'échantillon a été élaboré à une température de séchage et de traitement thermique de 600°C) et la vitesse de montée en température doit être lente (environ 4°C/min jusque la température du traitement précédent et 1°C/min jusque la température de traitement désirée si on veut par exemple traiter l'échantillon à 650°C).
- b) 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.
- c) Le traitement thermique ne doit pas se faire uniquement en fin de processus. Il est conseillé d'effectuer des cycles de dépôts avec un traitement thermique complet (une heure) en fin de cycle. 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 six dépôts.

L'inconvénient 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 IV) a nécessité une épaisseur de l'ordre de 0,7 μm ce qui correspond à six cycles de six dépôts. Le temps requis pour l'élaboration d'un guide a été ainsi de douze heures.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Y.Y. Guu, J.F. Lin et C.F. Ai, *Thin Film Solids*, 287 (1996) 16.
- [2] L. Boukhis et J.M. Poitevin, *Thin Film Solids*, 310 (1997) 222.
- [3] R. Gordon, *J. Non Cryst. Solids*, 218 (1997) 81.
- [4] C. Martinet, V. Paillard, A. Gagnaire et J. Joseph, *J. Non Cryst. Solids*, 216 (1997) 77.
- [5] D.G. Chen, "Synthesis et characterisation of GeO₂-SiO₂ waveguides, Dissertation, Univ. of Florida, (1991).
- [6] J.D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids*, 48 (1982) 1.
- [7] W. Geffcken et E. Berger, Deutsches Reichspatent 736411 (1939) assigned to Jenaer Glaswerke Schott & Gen., Jena.
- [8] C.J. Brinker et G.W. Sherer, Editors, "Sol-gel Science, the physics and chemistry of sol-gel processing", Academic press, San Diego, (1990).
- [9] L.E. Scriven, "Physics et applications of dip coating and spin coating", *Mat. Res. Symp. Proc.*, 121 (1988) 717.
- [10] M. Guglielmi et S. Zenezini, *J. Non-Cryst. Solids.*, 121 (1990) 303.
- [11] I. Strawbridge et P.F. James, *J. Non-Cryst. Solids*, 86 (1986) 381.
- [12] D.G. Chen, PhD Dissertation, Univ. Florida, Gainesville, FL (1991).
- [13] D.C. Bradley, L.J. Kay et W. Wardlaw, *J. Chem. Soc.*, (1956) 4916.
- [14] S.P. Mukherjee, *J. Non-Cryst. Solids*, 63 (1984) 35.

Chapitre VI

Etude de la densification des guides d'ondes germanosilicates et modélisation

L'ion europium trivalent peut être utilisé comme sonde pour obtenir des informations sur les arrangements structuraux au sein d'un système vitreux. Le travail que nous allons présenter dans ce chapitre porte sur l'analyse structurale des verres germanosilicates obtenus par voie sol-gel sous forme de couches minces. Pour ce faire, nous avons étudié ces verres dopés avec des ions europium par spectroscopie Raman et luminescence guidés. Les données expérimentales ont été associées aux calculs de dynamique moléculaire. L'ensemble des résultats est analysé pour mieux comprendre les environnements des ions dopants, ainsi que les variations structurales qui se produisent suite à des changements de composition chimique ou de traitement thermique. Ce travail a pour objectif d'expliquer l'influence du germanium sur la constitution de la matrice vitreuse.

Introduction

Ces deux dernières décennies, les technologies optiques ont pris une place importante dans des secteurs traditionnellement réservés à l'électronique. Les potentialités de haut débit que laisse entrevoir l'utilisation des télécommunications optiques, permettraient d'accroître le transfert d'informations et de surpasser les performances des communications électroniques [1]. Dans ce cadre, l'élaboration de matériaux pouvant être utilisés dans le réseau des télécommunications optiques pour la génération, le guidage et l'amplification de la lumière suscite ainsi un très grand intérêt. Les matériaux vitreux, en particulier les verres à base de silice, sont de bons candidats car ils peuvent être facilement dopés et possèdent des durabilités chimiques élevées et de bonnes propriétés mécaniques.

Pour permettre le confinement de la lumière au sein d'un guide d'onde, les éléments constitutifs de ce dernier doivent avoir des indices de réfraction différents. Pour cette raison, la silice est souvent dopée par divers oxydes métalliques pouvant modifier son indice de réfraction. Parmi les dopants utilisés, l'oxyde de germanium occupe depuis longtemps une place de choix. En effet, cet oxyde possède une structure proche de celle du verre de silice [2], et donc son ajout affecte peu les caractéristiques optiques du verre silicate. De plus, le système germanosilicate offre la possibilité d'obtenir un matériau possédant un indice de réfraction ajustable de 1.45 (indice de la silice pure) à 1.6 (indice de l'oxyde de germanium pur). Par ailleurs, dans des conditions expérimentales adéquates, l'indice de réfraction de certains de ces 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 [3]. Cette photosensibilité des matériaux germanosilicates a permis la réalisation de réseaux de Bragg dans des fibres optiques et a permis d'ouvrir un important champ d'études. En effet, ces réseaux permettent de réaliser des filtres optiques et des miroirs pour des applications tels que les lasers et des composants des télécommunications (Wavelength division multiplexers). De nouveaux composants (capteurs, sondes,...), basés sur cette propriété, sont toujours en développement. Des recherches fondamentales sont également en cours afin de comprendre d'une part les mécanismes à l'origine de la photosensibilité et d'autre part d'étudier les phénomènes intervenant dans le vieillissement de ces composants photoinscrits.

Récemment, au sein de notre équipe, une étude détaillée du système équimolaire germanosilicate, sur des guides d'ondes élaborés par voie sol-gel a été menée [4]. Les évolutions structurales qui accompagnent la densification en fonction de la température ont ainsi permis une meilleure compréhension des mécanismes de la photosensibilité. En effet, il a été montré que sous irradiation laser UV, des réarrangements structuraux s'opèrent indiquant une destruction des grands cycles de tétraèdres TO_4 en d'autres structures de taille inférieure. De plus une nouvelle bande liée à la formation de groupements Ge-OH dans ce système équimolaire est apparue.

Le but de l'étude qui va suivre est d'examiner l'influence de la composition de la matrice germanosilicate sur le processus de densification. L'utilisation de la spectroscopie Raman en configuration guidée nous a permis de caractériser les modifications structurales que subit le réseau lors de la densification en fonction de la température de traitement thermique. De plus, l'utilisation des propriétés de luminescence de l'ion Eu^{3+} nous a permis de décrire l'environnement de cet ion dans la matrice germanosilicate. La modélisation des spectres de luminescence par dynamique moléculaire nous a conduit, par ailleurs, à une meilleure description de l'environnement local de l'ion europium en termes de distribution au sein de la matrice et de symétrie des sites des ions europium. Pour cette étude, nous avons élaboré des guides de compositions $33SiO_2-67GeO_2$ et $50SiO_2-50GeO_2$ en utilisant la technique du dip-coating, détaillée dans le chapitre II. Ces deux systèmes seront présentés en détails et pour faciliter la notation, nous appellerons Ge50 et Ge67 les systèmes contenant respectivement 50% et 67% de GeO_2 .

VI.1 Structure et diffusion Raman des guides SiO_2-GeO_2

Les verres massifs de SiO_2 et GeO_2 ont été largement étudiés par de nombreuses méthodes physico-chimiques [5, 6, 7]. Les études par diffraction de rayons X et de neutrons ont montré que les verres de GeO_2 ont la même structure que les verres de silice, préalablement détaillée dans le paragraphe III.1.2. On peut signaler que A.J Leadbetter *et al* [8] ont montré que la valeur de l'angle inter-tétraèdre θ est de l'ordre de 133° pour le verre GeO_2 alors que la valeur de θ est de

144° pour le verre SiO_2 [9]. Afin de comprendre les caractéristiques spectroscopiques du système germanosilicate, il est utile de rappeler la structure du verre germanate GeO_2 et de la comparer à celle de la silice. Rappelons que le spectre Raman et les attributions des bandes ont été rapportés et amplement discutés dans le chapitre III. A titre de comparaison, la Figure VI.1 présente deux spectres typiques des verres SiO_2 et GeO_2 , tous deux pour des échantillons élaborés par fusion.

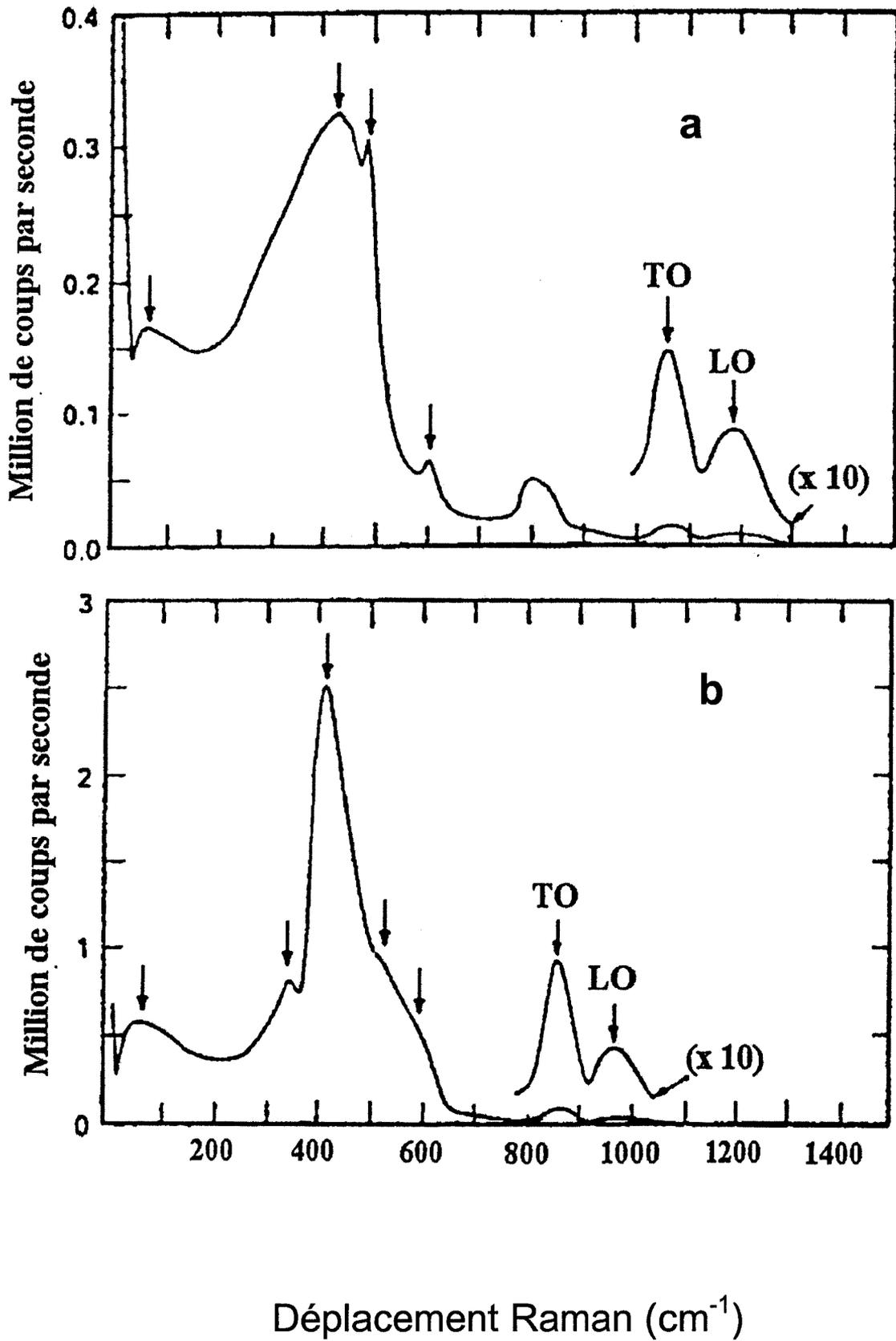


Figure VI.1 : Spectres Raman des verres a) SiO₂ et b) GeO₂.

On peut remarquer quelques similitudes entre ces deux spectres, ce qui peut constituer une aide pour les attributions des bandes de vibration dans le spectre du verre GeO₂. En effet:

a) Les deux bandes larges de faible intensité centrées à 858cm⁻¹ et 973 cm⁻¹ sont attribuées respectivement à des modes d'élongation antisymétrique transverse et longitudinale optique, de la liaison Ge-O-Ge [10]. Ces modes correspondent à ceux présents dans la silice où les bandes associées sont situées vers 1070 cm⁻¹ et 1180 cm⁻¹ respectivement pour les modes TO et LO.

b) L'épaulement apparaissant vers 558 cm⁻¹ est attribué à un mode qui implique un mouvement de l'atome de germanium combiné à un mouvement de déformation associé à l'oxygène. Ce mode est analogue à celui dont la bande de vibration est située à 800 cm⁻¹ dans le spectre de la silice [10].

c) L'attribution de l'épaulement à 520 cm⁻¹ apparaissant dans le spectre de GeO₂ n'est pas encore clarifiée. Il a cependant été montré que son intensité augmente sous l'effet d'un bombardement de neutrons [11] et que cette vibration ne concerne que des mouvements d'atomes d'oxygène [12]. Ces caractéristiques sont similaires à celles rencontrées pour les bandes D₁ et D₂ dans le cas de la silice et l'épaulement a été associé à des défauts dans le réseau de GeO₂ analogues à ceux responsables de la bande D₂ dans le spectre de SiO₂ [12].

d) La bande intense et fine centrée à 416 cm⁻¹ est associée au mode de vibration de déformation du réseau vitreux impliquant le mouvement d'un atome d'oxygène selon la bissectrice de l'angle θ inter-tétraèdre Ge-O-Ge. Ce mode est analogue à celui défini dans la silice où la bande de vibration qui lui est associée est située à 430 cm⁻¹. Elle est cependant beaucoup plus étroite que celle rencontrée dans le cas de SiO₂. Sharma *et al.* [13] interprètent la position et la faible largeur de cette bande comme une indication que le verre de GeO₂ est principalement composé de cycles formés de six tétraèdres de GeO₄ connectés entre eux pour former un réseau tridimensionnel. La présence de cycles comportant un nombre supérieur de tétraèdres entraînerait, toujours selon Sharma, un élargissement et une asymétrie de la bande similaire à celle de la bande à 430 cm⁻¹ du verre de SiO₂.

e) L'attribution de la bande vers 344 cm^{-1} observée dans le spectre Raman de GeO_2 vitreux est également incertaine. Plusieurs hypothèses ont été proposées : Galeener *et al* [10] ont associé cette bande à des modes optiques longitudinaux tandis que Philipps [14] attribue cette bande à des défauts de structure. 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* [15] ont observé que pour des températures supérieures à 1250°C , l'intensité de la bande située à 973 cm^{-1} diminue fortement alors que l'épaule à 344 cm^{-1} est observé jusqu'à des températures atteignant 1350°C . Cette diminution de l'intensité de la bande à 973 cm^{-1} est attendue car une augmentation de la température de GeO_2 au dessus de T_g ($\sim 500^\circ\text{C}$) tend à détruire l'ordre à moyenne distance dans le verre et diminue l'intensité des modes optiques longitudinaux qui lui sont associés. Le fait que la dépendance en température de la bande à 344 cm^{-1} soit différente de celle de la bande à 973 cm^{-1} indique que celle-ci ne peut pas être attribuée à un mode LO. De plus, si cette bande trouvait son origine dans des défauts dans le verre de GeO_2 , on devrait s'attendre à ce que son intensité augmente avec la température au dessus de T_g de la même manière que l'intensité de la bande à 520 cm^{-1} associée aux défauts (voir section c)). L'intensité de cette bande n'augmentant pas, on peut supposer qu'elle n'est pas associée à des défauts. Les études de substitution isotopique réalisées par Galeener [16] ont montré que cette bande est associée à un mouvement des atomes de germanium avec une faible contribution d'un mouvement des atomes d'oxygène.

f) La bande de vibration située dans la région des basses fréquences correspond au pic de Boson, dont les caractéristiques sont détaillés dans le chapitre III.

Après avoir présentés les attributions des différentes bandes observées dans les spectres Raman des verres GeO_2 et SiO_2 , nous sommes en mesure de considérer les systèmes germanosilicates.

VI.2 Influence du germanium sur la structure des guides germanosilicates

Pour voir l'influence du germanium sur la structure du réseau germanosilicate, nous avons superposé sur la Figure VI.2 les spectres Raman des guides Ge50 et Ge67 traités à 600°C.

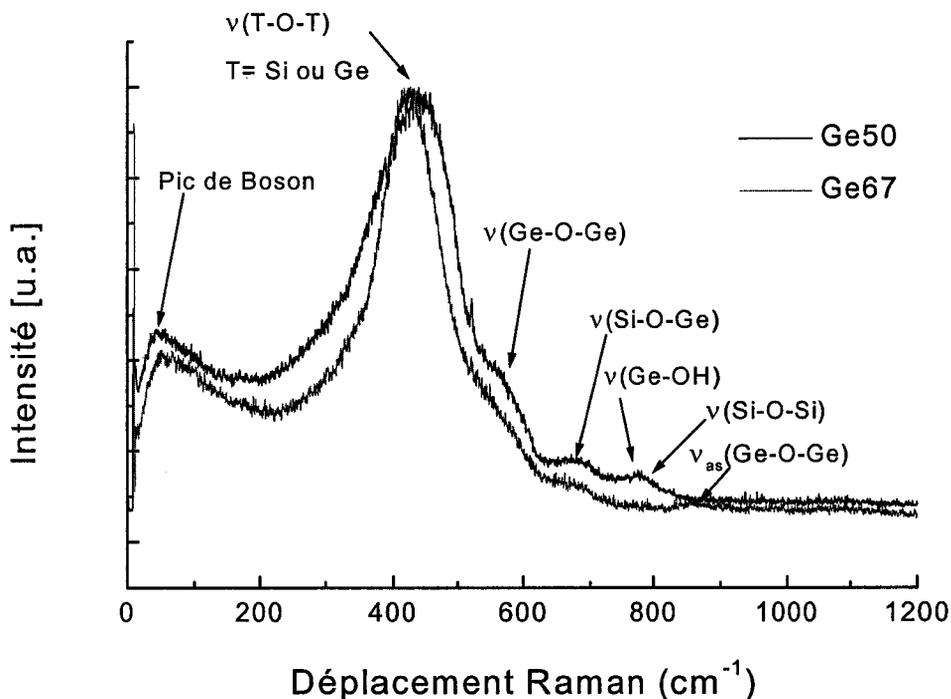


Figure VI.2 : Spectres Raman obtenus en configuration guidée pour des guides germanosilicates traités à 600°C. (Ge/Si= 1 et Ge/Si=0,67)

Plusieurs changements sont observés:

- L'incorporation de GeO₂ dans le réseau de silice provoque la disparition des bandes de défauts D₁ et D₂. La substitution du Si par le Ge dans le réseau de SiO₂ rend donc instable les cycles à trois et quatre tétraèdres de SiO₄.
- La présence d'une seule bande T-O-T dans la région de 420 cm⁻¹ à la place de deux bandes à 416 et 430 cm⁻¹ caractéristiques de GeO₂ et de SiO₂,

indique que les systèmes ne sont pas constitués des deux réseaux séparés mais d'un seul réseau germanosilicate. La bande intense située à 430 cm^{-1} dans le spectre de SiO_2 se déplace progressivement vers les basses fréquences avec l'augmentation de la concentration de GeO_2 . Cette bande est donc 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 purs SiO_2 et GeO_2 . Cette évolution vers les basses fréquences indique une augmentation progressive de l'angle moyen T-O-T et apparaît comme une progression logique vers le spectre de GeO_2 pur qui présente une bande étroite à 416 cm^{-1} . Sa largeur à mi-hauteur diminue également lorsque la concentration de GeO_2 augmente indiquant une diminution de la distribution des angles T-O-T dans le réseau.

- c) On observe un épaulement situé vers 570 cm^{-1} , pour le guide Ge50, analogue à celui présent à 558 cm^{-1} dans le spectre de GeO_2 pur, ce qui peut être associé 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 quand la concentration de GeO_2 augmente.
- d) Une bande apparaît vers 670 cm^{-1} qui n'est présente ni dans le spectre de SiO_2 ni dans celui de GeO_2 . Nous l'attribuons à un mode de vibration de Si-O-Ge analogue à ce qui a été rapporté par ailleurs [17, 18, 19]. On observe que l'intensité de cette bande diminue quand la concentration de germanium augmente. Cette observation peut s'expliquer par le fait que le nombre de liaisons Si-O-Ge est plus faible dans le cas du système plus riche en GeO_2 .
- e) Une bande est observée vers 880 cm^{-1} et est analogue à celle rencontrée dans GeO_2 pur. Elle est attribuée à un mode d'élongation antisymétrique des oxygènes pontants dans Ge-O-Ge [13]. L'intensité de la bande située vers 1070 cm^{-1} , analogue pour SiO_2 pur est trop faible pour qu'elle soit observée.
- f) L'épaulement, de faible intensité, situé vers 790 cm^{-1} présent dans le spectre du guide Ge50 est composé de deux bandes. Nous avons, tout d'abord, une bande située vers 800 cm^{-1} qui est attribuée à une vibration complexe de

Si-O-Si dans SiO_2 et dont l'intensité est très faible dans le spectre du guide Ge67. Ensuite, il y a une bande située vers 765 cm^{-1} qui est associée aux vibrations d'élongation symétrique des groupements Ge-OH [20] attestant que les réactions de condensation ne sont pas terminées. Dans l'étude de la densification des guides équimolaires germanosilicates [4], il est rapporté que cette bande disparaît complètement au bout de $700 \text{ }^\circ\text{C}$ de traitement. Cette bande n'est pas présente dans le spectre du guide Ge67, à 600°C . Ceci indique qu'une concentration importante de germanium semble accélérer la densification.

- g) Nous observons enfin dans la région des basses fréquences une bande qui correspond au pic de Boson. La fréquence de cette bande est située aux environs de 44 cm^{-1} pour le spectre du guide Ge50 alors qu'elle est positionnée vers 51 cm^{-1} pour le système Ge67. Comme la fréquence du maximum du pic peut être reliée à une taille moyenne des domaines cohésifs d'après $\omega_0 \cong \frac{Sv}{2ac}$ (voir chapitre III), on peut conclure qu'un système riche en germanium conduit à une diminution des tailles moyennes de ces domaines. Nous ne disposons cependant pas de données expérimentales pour la vitesse du son dans un système comme le notre, ce qui ne nous permet pas de calculer la taille des domaines à partir cette relation.

En résumé, l'introduction de GeO_2 dans le réseau de SiO_2 rend instable les défauts D1 et D2, autrement dit 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 . Cette distribution est d'autant plus étroite que la concentration en germanium est plus importante. L'absence de la bande Ge-OH dans le spectre Ge67 nous indique que le processus de densification est avancé quand la composition du guide est plus riche en germanium, pour une température de recuit identique au guide Ge50. Enfin, il y a formation de liaisons Si-O-Ge indiquant une bonne homogénéité de la structure des verres binaires $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$.

Ainsi, l'élaboration des guides d'onde germanosilicates par voie sol-gel en utilisant les paramètres reportés au chapitre V nous a permis d'obtenir des

échantillons de structure homogène. Les procédures de préparation des solutions, de dépôts et de traitement thermique sont donc validés. La méthode est reproductible et la qualité des spectres obtenus souligne l'excellente qualité optique des guides d'onde.

Lors de l'étude de la densification des guides équimolaires germanosilicates [4], une analyse détaillée de l'évolution structurale en fonction de la température de traitement thermique avait été réalisée entre 500°C et 880°C. Dans le travail sur le système Ge67, il est apparu qu'à partir de la température de 700°C les couches se dégradent ne permettant plus d'analyse spectroscopique en configuration guidée. Ceci est dû au phénomène de cristallisation de GeO₂ au sein de notre guide. En effet, Mukherjee *et al.* [20] ont déjà rapporté que la cristallisation de la phase hexagonale de GeO₂ apparaît dès 700°C de traitement pour un gel de composition 30SiO₂-70GeO₂.

On peut cependant examiner les changements spectraux se produisant entre les températures de recuit 600°C et 650°C sur la Figure VI.3.

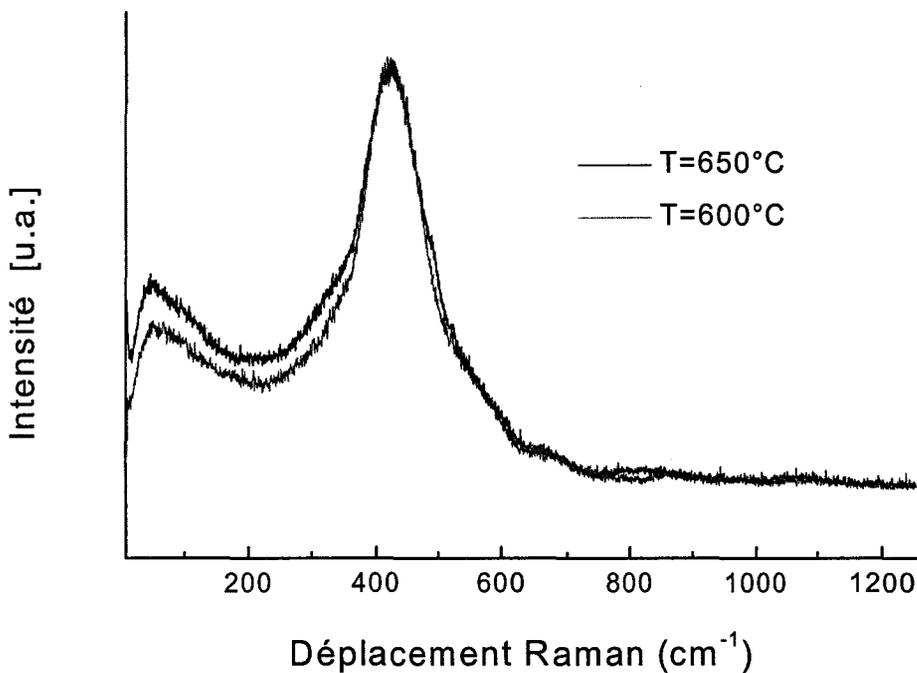


Figure VI.3 : Spectres Raman obtenus en configuration guidée pour un guide Ge67 traité à 600°C et 650°C.

On constate qu'une température de recuit plus grande conduit à une légère augmentation de la largeur de la bande située à 420 cm^{-1} , indiquant une légère augmentation du désordre structural. Cependant, la position de celle-ci reste inchangée, signe que la valeur moyenne des angles TOT reste la même. Enfin, dans les basses fréquences, la position du pic de Boson reste inchangée d'un échantillon à l'autre mais l'intensité relative par rapport à la bande située à 420 cm^{-1} est plus importante pour l'échantillon traité à une température supérieure. Suivant certains modèles l'intensité du pic de Boson peut être reliée à la classification d'un verre comme étant «fort» ou «faible» au sens d'Arrhenius. Donc une augmentation d'intensité du pic signifie que le verre devient plus fort.

L'influence d'un dopant comme l'ion Eu^{3+} sur la structure de la matrice Ge67 peut être déduit de la Figure VI.4 où nous avons superposé les spectres des guides Ge67 non dopé et dopé Eu^{3+} 5000 ppm traités à 650°C , et le guide dopé Eu^{3+} 10000 ppm traité à 600°C . Il est important de noter que les couches du guide Ge67 dopé Eu^{3+} 10000 ppm se sont dégradées dès 650°C .

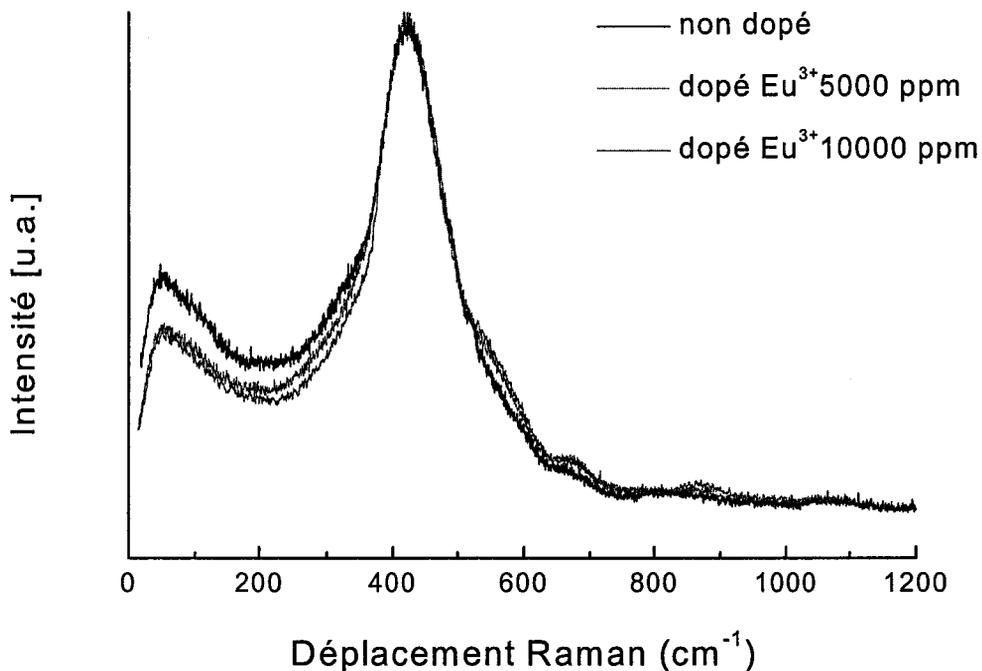


Figure VI.4 : Spectres Raman des guides Ge67 non dopé, dopés Eu^{3+} 5000 ppm et 10000 ppm.

On observe dans tous les cas que la bande située vers 420 cm^{-1} ne se déplace pas mais que sa largeur diminue quand le guide est dopé. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'en absence d'ion europium, la structure est plus rigide et ne peut pas 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, ce qui conduit à une diminution de la largeur de la bande.

L'augmentation de l'intensité du pic de Boson par rapport à la bande T-O-T avec la concentration d'ions Eu^{3+} a déjà été rapportée dans la littérature dans le cas de xérogels massifs de silice [21]. 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+} . On peut suggérer encore que l'ajout d'un dopant rend le verre moins fort.

Les paramètres optiques de ces guides obtenus par la technique m-line sont présentés dans le Tableau VI.1 . Les guides considérés ont été déposés sur des substrats de SiO_2 . L'indice de réfraction de ce substrat est $n_{\text{SiO}_2}=1,457 \pm 0,001$ à $\lambda=632,8 \text{ nm}$.

Pourcentage molaire en GeO_2	Dopage Eu^{3+} (ppm)	Température ($^{\circ}\text{C}$)	n ($\pm 0,001$)	Epaisseur (nm)
50 %	-	700	1,525	370
67%	-	650	1,558	650
67%	5000	650	1,556	660

Tableau VI.1 : Epaisseurs et indices de réfraction déterminés à $\lambda=632,8 \text{ nm}$ des guides Ge50 et Ge67 non dopés, Ge67 contenant 5000 ppm Eu^{3+} .

Au vu des résultats, il apparaît que l'augmentation de germanium conduit à une augmentation de l'indice de réfraction. L'indice de réfraction de GeO_2 pur étant de 1,66 et celui de SiO_2 pur étant de 1,45, cette augmentation est tout à fait attendue. L'épaisseur du film augmente fortement. Ceci peut être relié au fait que le sol du Ge67 est plus visqueux que celui du Ge50. L'ajout de l'europium dans le système n'affecte pas de façon significative les paramètres optiques des guides. On

observe tout de même une augmentation importante de l'épaisseur ainsi qu'une faible diminution de l'indice de réfraction. Ces évolutions avec dopage ont été déjà constatées dans l'étude détaillée du système équimolaire germanosilicate [4].

Pour obtenir plus d'informations sur l'organisation du réseau, nous avons fait appel à la spectroscopie de luminescence comme technique pour utiliser l'ion europium trivalent comme sonde de la matrice vitreuse.

VI.3 Utilisation de l'ion europium trivalent comme sonde structurale du système germanosilicate

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 [22, 23]. 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, elle renseigne sur la structure à courte distance [24]. Dans le cas de l'ion Eu^{3+} les transitions observées sont assez limitées, ce qui conduit à un spectre relativement simple. Donc les transitions entre niveaux d'énergie observées dans les spectres d'émission de l'ion Eu^{3+} permettent d'obtenir des informations sur la structure de la matrice dans laquelle il est inséré. La Figure VI.5 présente le schéma des niveaux d'énergie de l'ion Eu^{3+} inséré dans une matrice.

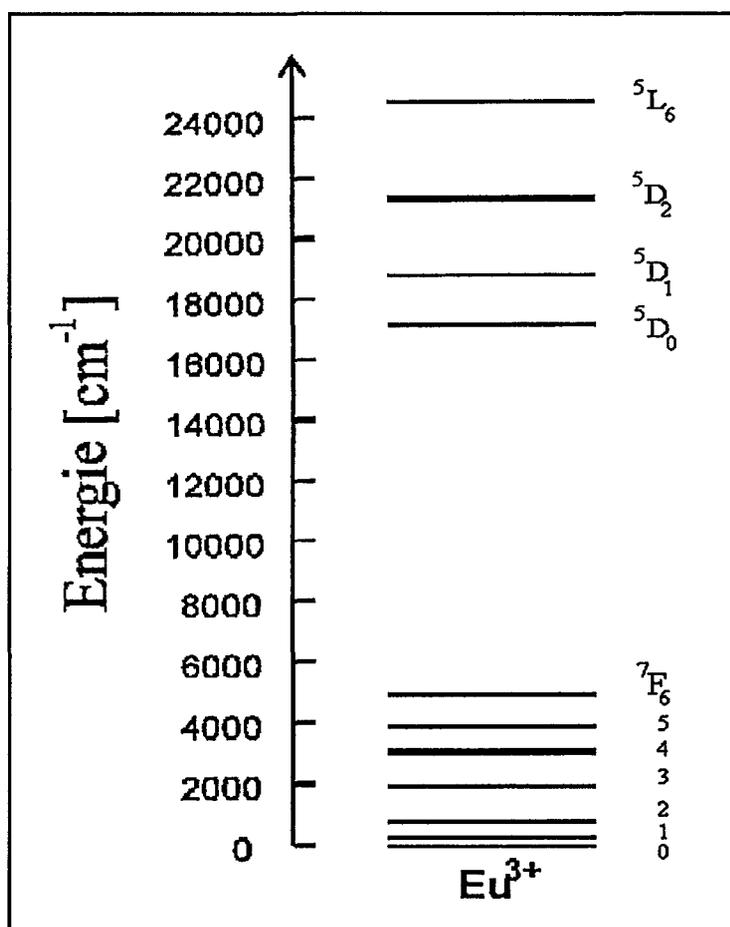


Figure VI.5 : Schéma des niveaux d'énergie de l'ion Eu^{3+} .

- a) Le principal niveau émetteur ${}^5\text{D}_0$ est un singulet ($J=0$), ce qui facilite l'observation de la levée de dégénérescence des niveaux d'arrivée ${}^7\text{F}_j$ 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.
- b) La transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ est de caractère dipolaire électrique forcé. 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 [25]. 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+} [26, 27]. 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 [28]. De plus, ceci permet d'éviter la superposition avec l'éclatement des niveaux du à l'effet du champ cristallin.

- c) 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 [29].

La Figure VI.6 présente la superposition de spectres de luminescence de l'ion europium dans les guides Ge50 dopé 1 % Eu^{3+} traité à 700°C, Ge67 dopé 0,5 % Eu^{3+} traité à 650°C et Ge67 dopé 1 % Eu^{3+} traité à 600°C. Ces deux traitements correspondent aux températures de recuit maximum avant dégradation des couches. Nous avons normalisé les spectres par rapport à la transition dipolaire magnétique ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ qui, étant très peu sensible au champ cristallin doit rester inchangée en intensité.

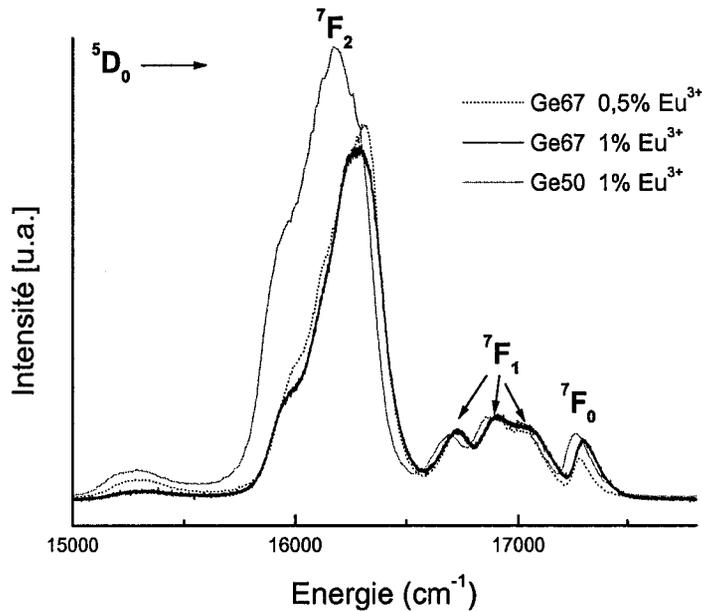


Figure VI.6 : Spectre de luminescence de l'ion europium dans les guides Ge50 et Ge67.

On observe que la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, située dans la région spectrale 16600-17100 cm^{-1} présente une structure en triplet. La composante Stark à plus basse énergie centrée autour de 16700 cm^{-1} est bien résolue. Les deux autres aux plus hautes énergies se recouvrent fortement. Cette levée de dégénérescence est caractéristique d'une basse symétrie de site [30].

Même si les températures de traitements sont différentes, on peut toutefois remarquer quelques différences :

- a) La transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, étant très sensible à l'environnement de l'ion, son intensité est plus importante et la bande est plus large pour le guide Ge50 dopé 1% Eu^{3+} que pour les guides Ge67 dopés 0,5 % et 1% en europium. Cette observation nous indique que le degré de covalence $\text{Eu}^{3+}\text{-O}$ est beaucoup plus important dans le cas du système Ge50 et que nous avons un environnement plus distordu autour de l'europium (symétrie basse). Un système plus riche en germanium rend donc le système moins rigide et conduit à un environnement plus souple autour des ions Eu^{3+} .

b) La transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ nous donne des informations intéressantes sur la symétrie de l'environnement local de l'ion. La Fig. VI 7 présente la région spectrale 16600-17600 cm^{-1} des spectres de luminescence de l'ion europium dans les guides Ge50 et Ge67.

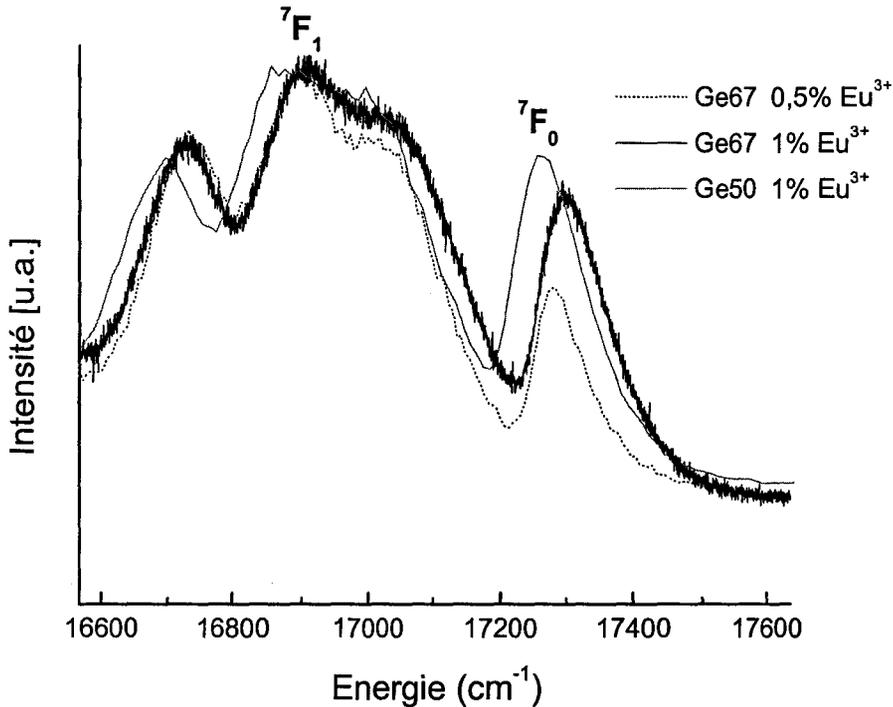


Figure VI.7 : Région spectrale 16600-17600 cm^{-1} des spectres de luminescence de l'ion europium dans les guides Ge50 et Ge67.

Pour une même concentration en ion europium, on remarque que la position de la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ est située à une plus haute valeur d'énergie pour le guide Ge67 indiquant que la distance Eu-O est plus importante. De plus, la bande est plus large dans le cas du système plus riche en germanium. Ceci nous indique que la distribution des sites est plus importante. Cependant, quand on augmente la concentration en europium dans le système Ge67, on constate que la position est située à une plus haute valeur en énergie conduisant à avoir des distances Eu-O plus grandes. Ce fait n'est pas observé pour le système Ge50 [4] mais on obtient une distance plus courte lors d'un dopage plus important.

A partir de ces résultats, il est évident que la spectroscopie de luminescence de l'ion europium peut être employée pour décrire la structure du réseau vitreux. Ainsi nous avons examiné un guide Ge67 dopé Eu^{3+} 0,5 % pour suivre les effets des traitements nécessaire pour induire une photoréfractivité. Ce guide a d'abord été soumis à une hydrogénation à chaude (pour accroître la sensibilité de l'échantillon). Par la suite, le guide a été irradié par insolation laser U.V. ($\lambda=244$ nm, fluence= 50 et 117 W/cm^2). La Figure VI.8 présente la superposition les spectres de luminescence de ce guide non hydrogéné, hydrogéné puis irradié par un laser U.V. avec une fluence de 117 W/cm^2 . Tous les spectres ont été normalisés par rapport à la transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$.

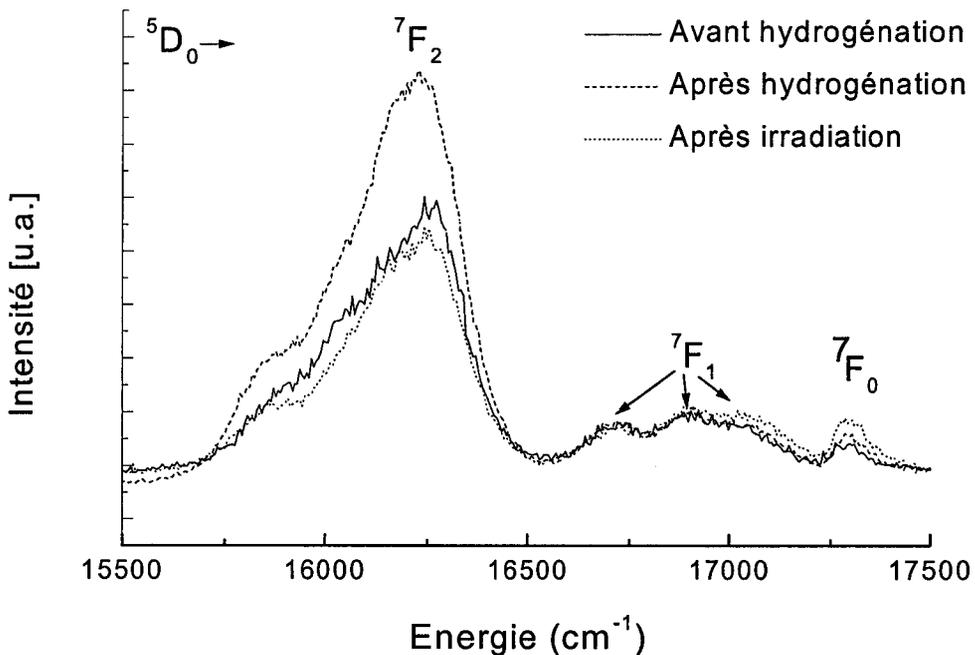


Figure VI.8 : Spectres de luminescence du guide Ge67 dopé Eu^{3+} 0,5%, avant hydrogénation (—), après hydrogénation (---) et après irradiation (.....).

On remarque que l'intensité de la transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ augmente fortement après hydrogénation. Or cette transition est très sensible au champ cristallin. Ainsi, simplement sous l'effet de l'hydrogénation, l'interaction des ions Eu^{3+} avec le champ cristallin devient plus importante. Cette observation que l'hydrogénation a un effet sur la structure n'a jamais été citée dans la littérature.

Lorsque l'échantillon est irradié, l'intensité de cette bande diminue d'un facteur deux, ce qui indique que l'environnement de l'ion sonde devient moins distordu. En même temps, l'intensité de la bande reliée à la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ augmente progressivement après hydrogénation puis irradiation. Cette bande s'élargit progressivement indiquant une augmentation progressive de la distribution des sites.

On voit ainsi, que la concentration en germanium modifie l'environnement du site de l'ion europium. Pour avoir plus d'informations sur les types de sites occupés par cet ion, nous avons utilisé la dynamique moléculaire pour simuler la structure vitreuse du système Ge67.

VI.4 Etude par dynamique moléculaire de la structure germanosilicate

La méthode de dynamique moléculaire repose sur le fait qu'à partir d'un modèle décrivant les interactions entre atomes et d'une configuration initiale, il est possible de déterminer l'état du système à n'importe quel instant ultérieur. Ainsi, pour débiter une simulation il faut se donner un ensemble réaliste de N positions atomiques et appliquer les lois d'évolution afin de calculer un ensemble statistique de configurations reproduisant le plus exactement possible la structure du matériau que l'on veut étudier. C'est cet ensemble statistique qui servira à déterminer les propriétés du système en évaluant leur moyenne sur l'ensemble des configurations enregistrées.

L'étude du système équimolaire germanosilicate par dynamique moléculaire a récemment été réalisée [31]. Nous nous sommes proposés d'étudier le système de composition $33SiO_2-67GeO_2$. Ce travail a été entrepris avec la collaboration de l'équipe du Pr. Monteil du laboratoire POMA à l'Université d'Angers. Les calculs ont été effectués en utilisant les paramètres déterminés lors de la simulation du système Ge50. Nous n'allons pas donner tous les principes de la simulation car ce n'est pas l'objet de ce travail. Par contre nous allons rappeler les définitions des fonctions radiales et cumulées que nous utiliserons. Nous présenterons les résultats obtenus que nous comparerons avec ceux de la simulation du système Ge50.

La fonction de distribution radiale $g_{ij}(r)$ est une mesure de l'organisation des atomes les uns par rapport aux autres, particulièrement indicative de la structure locale, c'est-à-dire à courte distance. Par définition, la fonction $g_{ij}(r)$ s'exprime par :

$$\left(\frac{dN_{ij}}{dV} \right)_r = \frac{N_j}{V} g_{ij}(r) \quad (VI.1)$$

où N_j représente le nombre total d'atomes de type j contenus dans la boîte de simulation de volume V . Ainsi, $g(r)=0$ correspond au cas pour lequel $dN_{ij}=0$, ce qui traduit le fait qu'il n'y a pas d'atome j dans le volume dV considéré. Quand r tend vers l'infini, $g(r)$ tend vers 1, ce qui signifie que l'accroissement du nombre dN_{ij} avec le volume est constant et égal à la densité moyenne $\rho = \frac{N_j}{V}$ de l'espèce j considérée. dV s'exprimant comme :

$$dV=4\pi r^2 dr \quad (VI.2)$$

on trouve alors l'expression de $g_{ij}(r)$ suivante :

$$g_{ij}(r) = \frac{1}{4\pi r^2 \rho_j} \frac{d\langle N_{ij} \rangle}{dr} \quad (VI.3)$$

où $d\langle N_{ij} \rangle$ indique que l'évaluation de N_{ij} résulte d'une moyenne temporelle. La position du maximum du premier pic des fonctions de distribution radiale donne ainsi la longueur de la liaison pour la paire considérée.

A partir de cette relation, il est possible de déterminer le nombre d'atomes de type j contenus dans une sphère de rayon r autour d'un atome i . Cette information est donnée par la fonction de distribution cumulée $n_{ij}(r)$ qui est simplement la somme du nombre d'atomes $d\langle N_{ij}(r) \rangle$ contenus dans chaque coquille d'épaisseur dr , ce qui conduit à

$$n_{ij}(r) = \int_0^r \rho_j g_{ij}(r') 4\pi r'^2 dr' \quad (VI.4)$$

Cette fonction permet notamment de calculer le nombre de coordination relatif à la première couche d'atomes autour du site origine en intégrant jusqu'à une distance r_0 correspondant au premier minimum de la fonction $g_{ij}(r)$.

Après ces quelques définitions, nous allons présenter les résultats que nous avons obtenus.

VI.4.1 Etude du verre $33\text{SiO}_2 - 67\text{GeO}_2$

Pour réaliser cette étude, nous avons utilisé le programme DL_POLY développé par W.Smith et T.R. Forester du Laboratoire Daresbury en Grande-Bretagne. Deux moyens ont été employés pour effectuer les calculs de dynamique moléculaire. Nous avons eu accès à une station du Laboratoire des Propriétés Optiques des Matériaux et Application et au supercalculateur IBM SP/2 présent au Centre de Ressource Informatique de Lille.

La configuration initiale est un fichier de cristobalite SiO_2 dans lequel la moitié des atomes de silicium est remplacée par du germanium. On ajoute de manière aléatoire les atomes d'euporium dans la matrice. Le tableau VI.2 regroupe les caractéristiques des simulations ainsi réalisées.

	non dopé	0,5% Eu ³⁺	1% Eu ³⁺
Nombre d'atomes d'euporium	-	10	20
Nombre d'atomes de germanium	1138	1138	1131
Nombre d'atomes de silicium	569	569	566
Nombre d'atomes d'oxygène	3414	3429	3424
Pas d'intégration	1×10 ⁻¹⁵ s	1×10 ⁻¹⁵ s	1×10 ⁻¹⁵ s

Tableau VI.2 : Paramètres pour les simulations du système Ge67 non dopé, dopé 0,5% Eu³⁺ et 1% Eu³⁺.

Partant de notre configuration initiale, une première thermalisation est effectuée à 12000 K afin d'obtenir un mélange efficace et d'effacer la mémoire de la configuration initiale. Le système est ensuite laissé libre d'évoluer à énergie constante et une configuration est enregistrée toutes les 2 ps à cette température. Pour chacune des 14 configurations ainsi obtenues, on réalise alors une trempe jusqu'à 300 K en 9 étapes successives à 8000, 7000, 6000, 5000, 4000, 3000, 2000, 1000 et 300 K. Pour chaque étape, le système est d'abord maintenu à température constante pendant 8 ps puis il est laissé libre de relaxer à énergie constante pendant 12 ps. On détermine alors les caractéristiques structurales du matériau en calculant les fonctions de distribution. Toutes les données statistiques présentées par la suite ont été obtenues en effectuant une moyenne sur les 14 configurations à notre disposition.

Afin d'examiner l'influence de la concentration de germanium sur la structure du verre, nous allons étudier les fonctions de distribution obtenues pour le système Ge67 dopé Eu^{3+} 1%. Les Figures VI.8 et VI.9 présentent les fonctions de distribution radiale et cumulée, respectivement, pour les paires Ge-O, Si-O et O-O obtenues pour le système Ge67 dopé Eu^{3+} 1%.

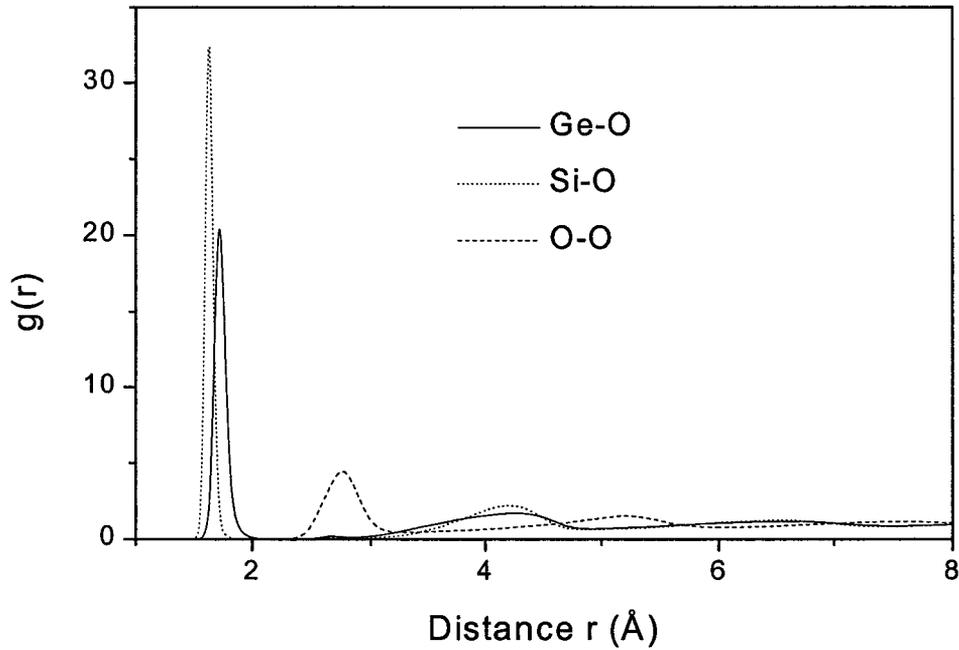


Figure VI.9 : Fonctions de distribution radiale pour les paires Ge-O, Si-O et O-O obtenues pour le système Ge67 dopé Eu^{3+} 1%.

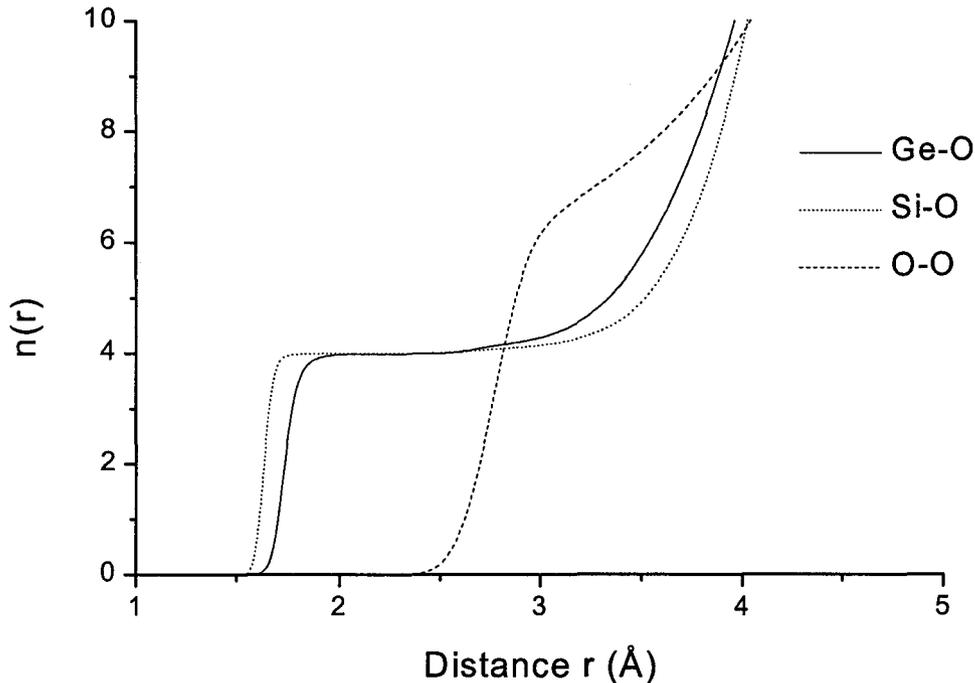


Figure VI.10 : Fonctions de distribution cumulée pour les paires Ge-O, Si-O et O-O obtenues pour le système Ge67 dopé Eu^{3+} 1%.

Les deux fonctions de distribution radiale T-O (T=Si, Ge) présentent un aspect similaire : la fonction Si-O présente un maximum à une distance de 1,63 Å. Pour la paire Ge-O, le maximum est situé à 1,72 Å. Les deux distributions présentent également un premier minimum nul, indiquant une première sphère de coordination très bien définie. A partir des fonctions de distribution cumulée, il est possible de calculer les nombres de coordination Si-O et Ge-O, c'est-à-dire le nombre moyen d'atomes d'oxygène autour des cations. Ces nombres, calculés pour la valeur limite du rayon des sphères de coordination correspondant au minimum de la fonction de distribution radiale, sont égaux à 4,00. Ceci indique que les cations sont entourés par 4 atomes d'oxygène. Ces valeurs ainsi que les allures des courbes sont très proches de celles obtenues pour le système Ge50 dopé Eu^{3+} 1% [31] ce qui indique que le verre est organisé par un assemblage de tétraèdres SiO_4 et GeO_4 . Si on veut examiner l'organisation de ces unités dans le verre dopé Eu^{3+} 1%, on peut regarder la fonction de distribution cumulée pour les paires Ge-Ge, Ge-Si et Si-Si présentées sur la Figure VI.11.

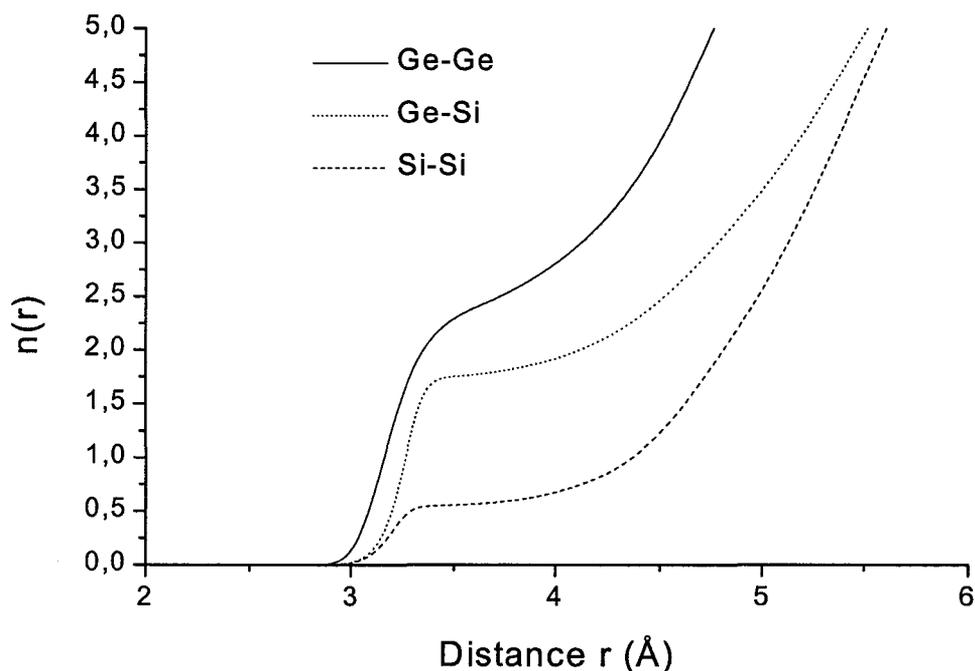


Figure VI.11 : Fonctions de distribution cumulée pour les paires Ge-Ge, Ge-Si et Si-Si obtenues pour le système Ge67 dopé Eu^{3+} 1%.

Les distances Ge-Ge, Ge-Si et Si-Si déterminées à partir des courbes des fonctions de distribution radiale sont reportées dans le Tableau VI.3 et sont comparées avec celles obtenues pour le système Ge50 dopé Eu^{3+} 1% (d'après [31]).

Paires	Ge50 dopé Eu^{3+} 1% (d'après [31])	Ge67dopé Eu^{3+} 1%
Ge-Ge	3,13 Å	3,15 Å
Ge-Si	3,24 Å	3,26 Å
Si-Si	3,18 Å	3,20 Å

Tableau VI.3 : Distances des paires Ge-Ge, Ge-Si et Si-Si dans les systèmes Ge50 et Ge67 dopé Eu^{3+} 1%.

On constate que les distances augmentent légèrement lorsque la concentration en germanium augmente. La valeur de la distance Ge-Ge est identique à celle obtenue,

par calcul, pour le verre GeO₂ pur (3,15 Å). Les nombres de coordination moyenne sont présentés dans le tableau VI.4

Paires	Ge50 dopé Eu ³⁺ 1% (d'après [31])	Ge67 dopé Eu ³⁺ 1%
Ge-Ge	1,36	2,35
Ge-Si	2,77	1,76
Si-Si	1,29	0,56

Tableau VI.4 : Nombres de coordination moyenne pour les paires Ge-Ge, Ge-Si et Si-Si dans les systèmes Ge50 et Ge67 dopés Eu³⁺ 1%.

Il n'est pas surprenant de constater que le nombre moyen de coordination pour la paire Ge-Ge soit très grand dans le verre Ge67 dans la mesure où le verre est constitué de deux fois plus de germanium.

On peut constater que les calculs par dynamique moléculaire confirment l'homogénéité de la structure des verres constitués par un arrangement de tétraèdres SiO₄ et GeO₄. On peut maintenant s'intéresser à l'étude de l'environnement de l'ion europium en considérant les systèmes Ge67 dopés Eu³⁺ 0,5% et 1% afin de pouvoir simuler les spectres de luminescence de l'ion europium

VI.4.2 Environnement de l'ion europium et simulation des spectres de luminescence

Les Figures VI.11 et VI.12 illustrent les fonctions de distributions radiale et cumulée pour le système Ge67 dopé Eu³⁺ 1%. Les courbes sont similaires pour le système Ge67 dopés Eu³⁺ 0,5%.

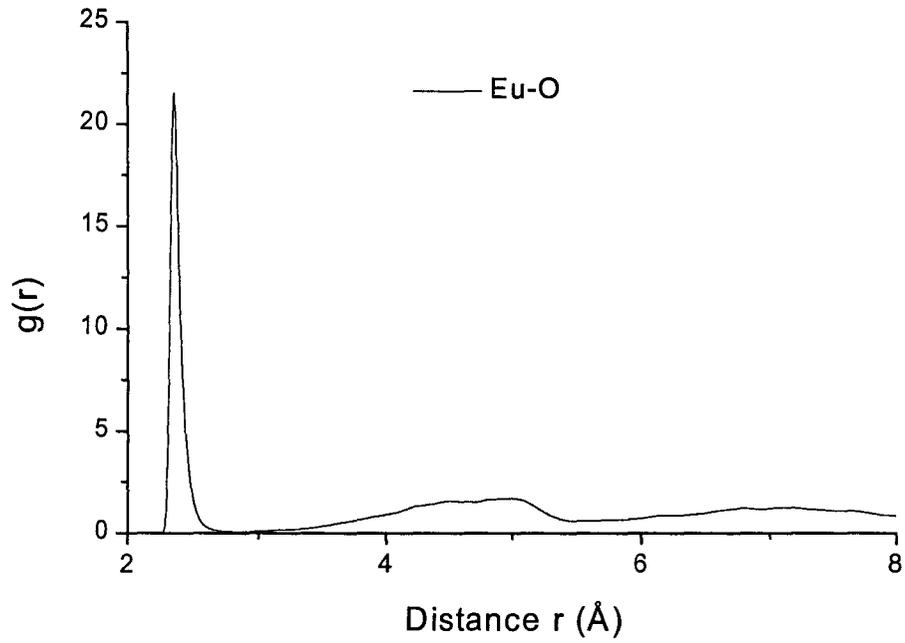


Figure VI.12 : Fonction de distribution radiale pour la paire Eu-O obtenues pour le système Ge67 dopé Eu^{3+} 1%.

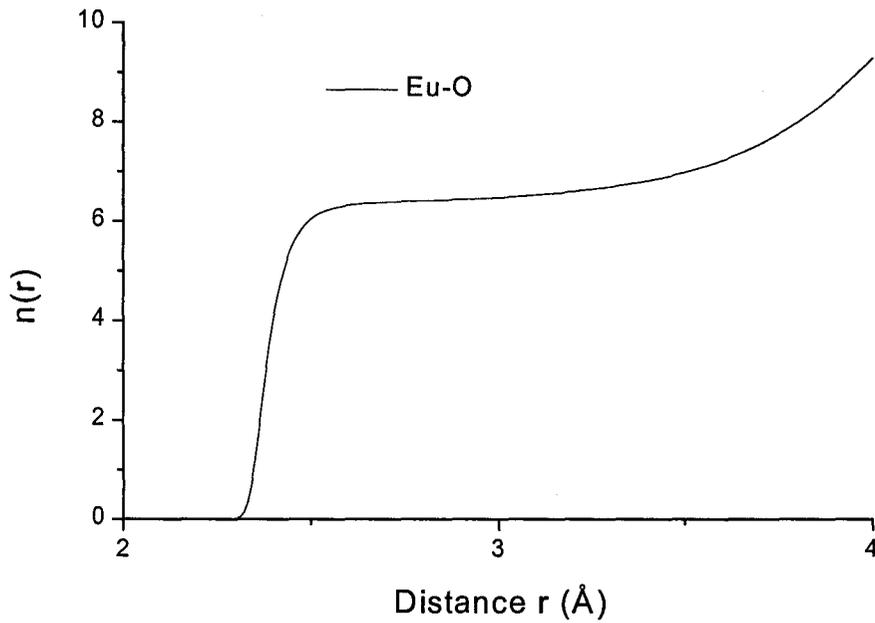


Figure VI.13 : Fonction de distribution cumulée pour la paire Eu-O obtenue pour le système Ge67 dopé Eu^{3+} 1%.

La fonction de distribution radiale $g(r)$ présente un premier pic très fin dont le maximum est situé à 2,36 Å. Cette fonction décroît ensuite vers une valeur proche de 0 pour une distance de 2,80 Å. Ceci indique que la première sphère de coordination, à l'intérieur de laquelle vont se situer les oxygènes, est très bien définie. La fonction de distribution cumulée permet de déterminer la valeur de la coordination Eu-O moyenne. Cette coordination vaut 6,40 à une distance de 2,80 Å. Le Tableau VI.5 rapporte ces valeurs moyennes comparées à celles des systèmes Ge50 dopé Eu^{3+} 1% et Ge67 dopé Eu^{3+} 0,5%.

Eu-O	Ge50 dopé Eu^{3+} 1% (d'après [31])	Ge67dopé Eu^{3+} 1%	Ge67dopé Eu^{3+} 0,5%
distance	2,35	2,37	2,36
nombre de coordination	6,35	6,40	6,38

Tableau VI.5 : Distances et nombres de coordination pour la paire Eu-O pour les systèmes Ge50 dopé Eu^{3+} 1%, Ge67 dopé Eu^{3+} 0,5% et 1%.

On constate que les distances et les nombres de coordination sont légèrement plus élevés pour les verres riches en germanium. De plus, à concentration en germanium équivalente, ces valeurs sont plus élevées lorsque la concentration en europium augmente.

Il est intéressant d'examiner sur la Figure VI.14 la répartition statistique de la coordination Eu-O dans notre simulation.

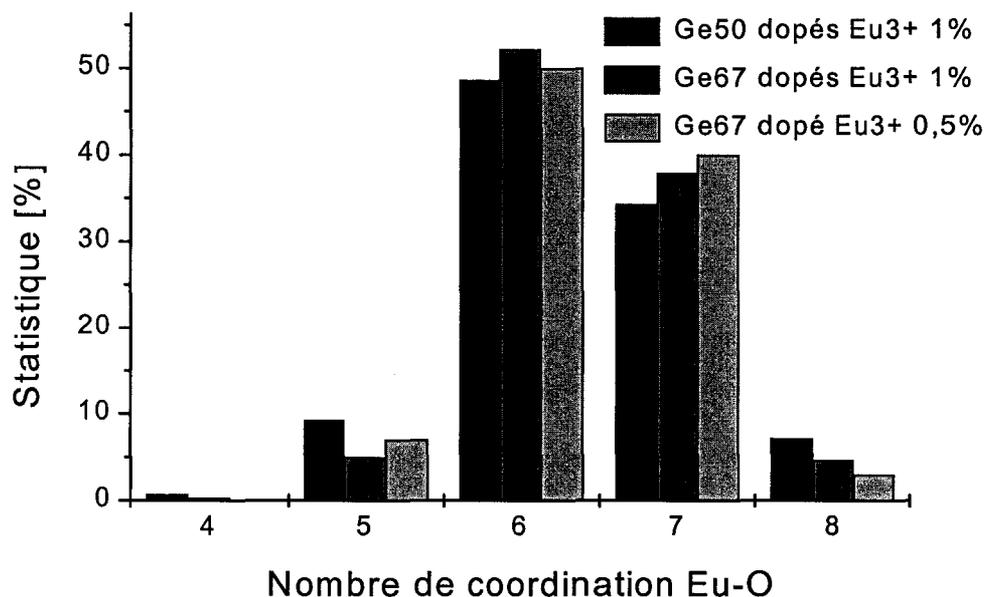


Figure VI.14 : Répartition statistique de la coordination Eu-O pour les systèmes Ge67 dopé Eu³⁺ 0,5%, Ge67 et Ge50 dopés Eu³⁺ 1%.

On note que dans le système Ge67 aussi bien que dans celui du Ge50, les ions europium s'entourent préférentiellement de six ou sept voisins d'oxygène. Cependant, on peut constater que les coordinances inférieures et supérieures à ces valeurs sont moins importantes dans les systèmes Ge67.

Par ailleurs, on peut examiner l'agrégation de la terre rare, ce qui est présentée sur la Figure VI.15. Nous avons appelé "agrégat de taille n" un ensemble de n ions europium reliés deux à deux par au moins un oxygène.

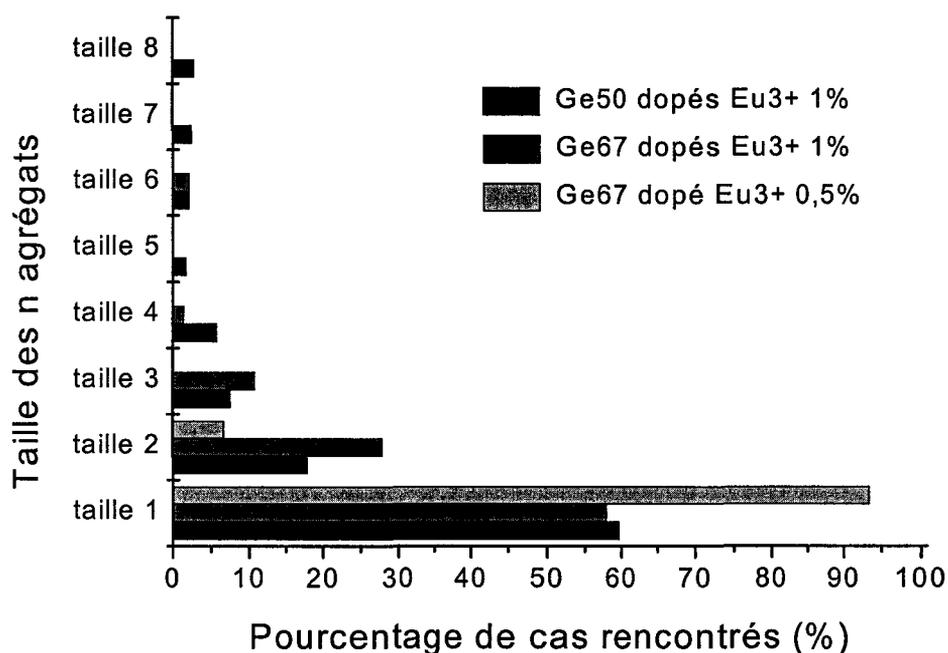


Figure VI.15 : Répartition statistique des agrégats en fonction de leur taille. Les pourcentages sont exprimés par rapport au nombre total d'ions europium considérés.

On observe, dans le cas du système Ge67 dopé Eu^{3+} 0,5%, que la quasi totalité des ions europium sont isolés. Pour le système Ge67 dopé Eu^{3+} 1%, la répartition statistique est similaire au système Ge50 dopé Eu^{3+} 1% où 60 % des ions Eu^{3+} environ sont isolés. Toutefois, pour le système Ge67 dopé Eu^{3+} 1%, les agrégats sont principalement de taille 2 et 3 alors que la taille varie de 2 à 8 pour le système Ge50 dopé Eu^{3+} 1%. Ceci suggère que la taille moyenne des agrégats diminue avec la concentration en germanium à concentration égale en ions dopants.

Par ailleurs, l'insertion de la terre rare modifie la nature des oxygènes sein du réseau, comme le montre la Figure VI.16. Les espèces Q_1 , Q_2 et Q_3 représentent les oxygènes non-pontants, pontants et de défauts.

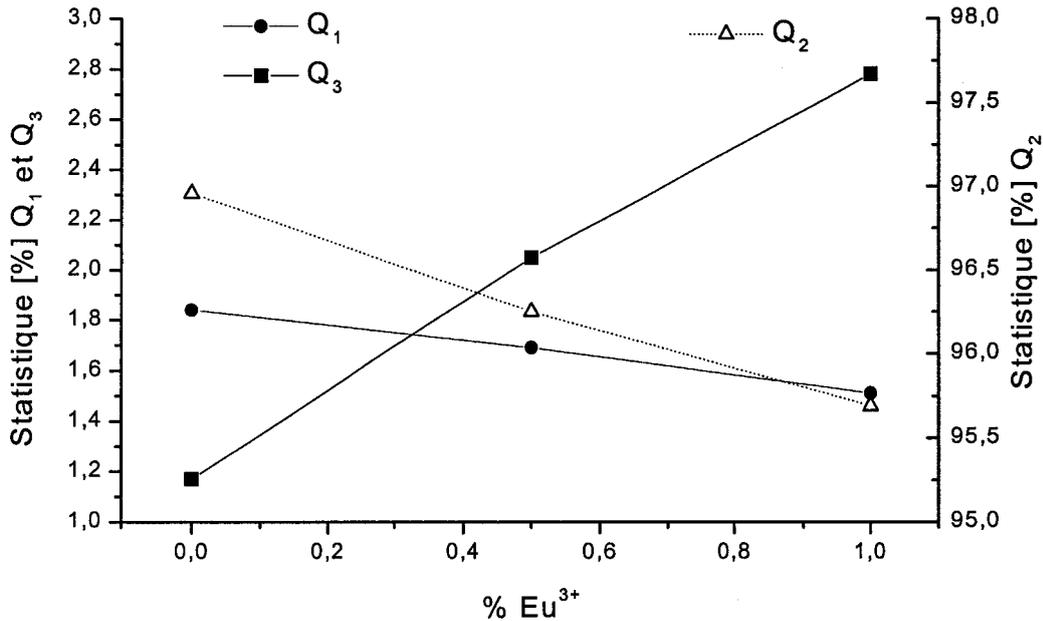


Figure VI.16 : Nombre d'oxygène non-pontant (Q_1), pontant (Q_2) et de défaut (Q_3) dans le système Ge67 en fonction du pourcentage d'euprium présent.

On remarque que l'insertion de la terre rare entraîne une diminution des taux d'oxygènes non-pontants et pontants au profit des oxygènes de défauts. Dans les Figures VI.17-VI.19, les résultats sont analysés pour déterminer l'environnement de ces trois espèces. Ainsi, dans la Figures VI.16, on note que les oxygènes non-pontants sont situés de préférences autour du germanium. Cet effet est plus important pour une plus grande concentration de germanium (91% comparé à 71% pour Ge50). Dans le cas des oxygènes de défauts, on voit sur la Figure VI.18 que dans le cas des systèmes Ge67, ces espèces sont principalement localisées autour de trois germaniums (40%). Par contre, dans le cas du système Ge50, la répartition est plus large. Le cas dominant consiste en un environnement d'un europium, un silicium et un germanium (25%). Enfin, la répartition statistique des oxygènes pontants, présentée sur la Figure VI.19, montre que ces oxygènes relient, principalement, un silicium et un germanium. Toutefois, le pourcentage d'oxygène reliant deux germanium augmente avec la concentration en germanium (35% au lieu de 15% pour Ge50).

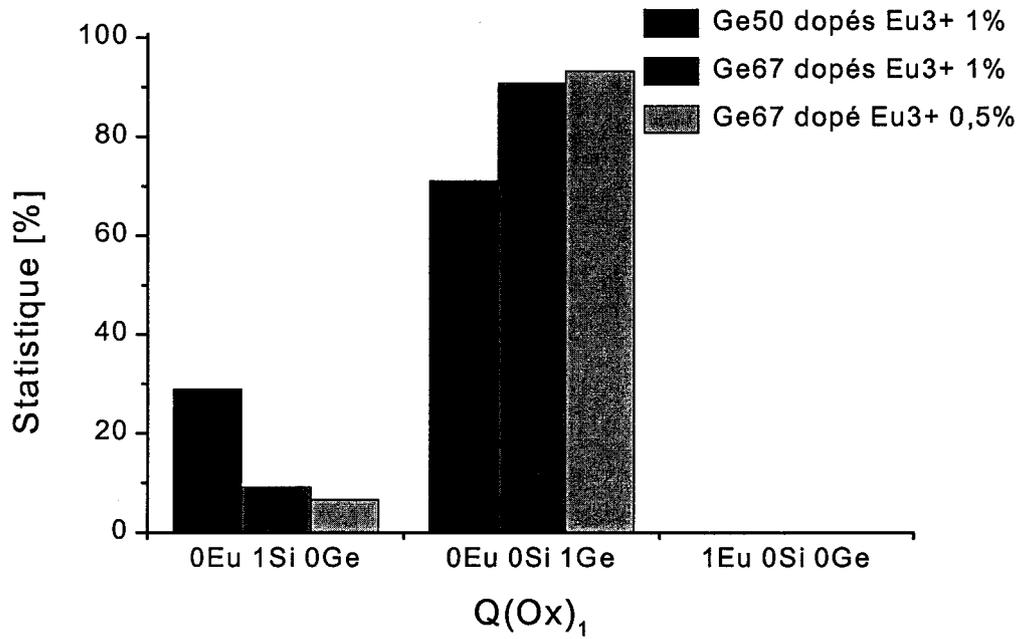


Figure VI.17 : Répartition statistique des atomes autour des oxygènes non-pontants (Q₁).

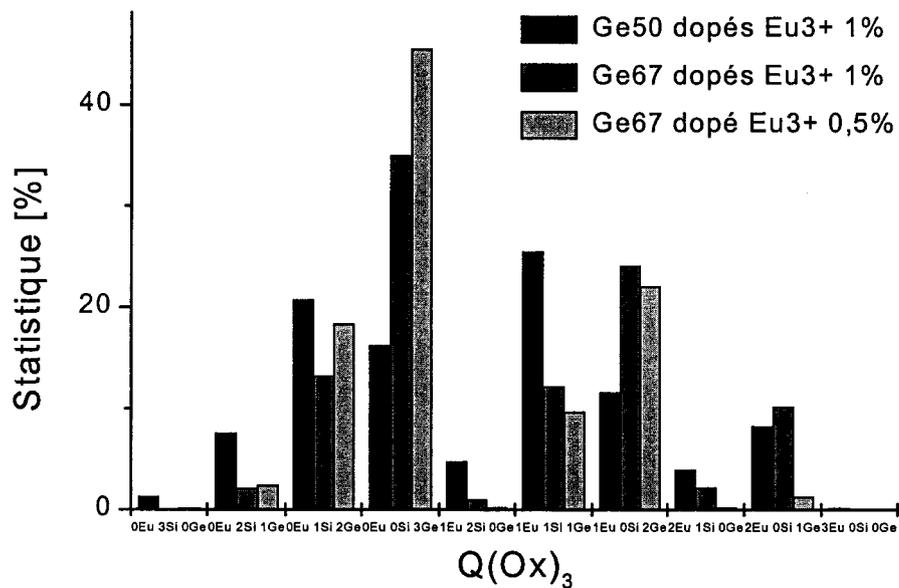


Figure VI.18 : Répartition statistique des atomes autour des oxygènes de défauts (Q₃).

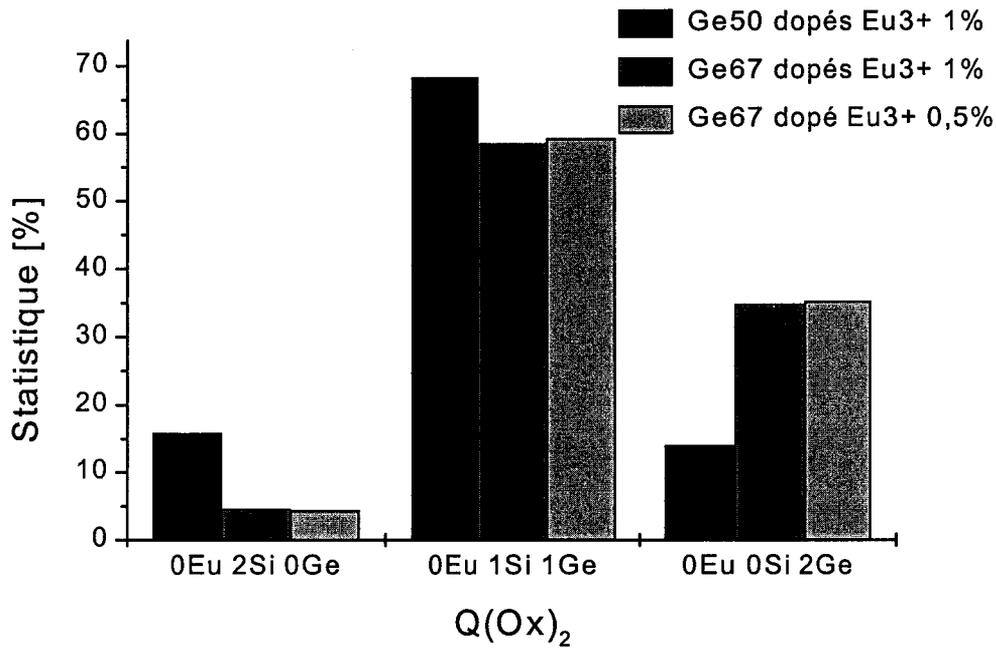


Figure VI.19 : Répartition statistique des atomes autour des oxygènes pontants (Q₂).

A partir des configurations obtenues par dynamique moléculaire, il est possible de calculer les paramètres de champ cristallin A_{nm} et B_{nm} exprimés par

$$A_{nm} = -e^2 \sum_j \frac{q_j}{R_j^{n+1}} (-1)^m C_{-m}^{(n)}(R_j) \quad \text{et} \quad B_{nm} = \rho_n A_{nm}$$

où j représente les différents sites de chaque charge effective q_j située à une distance R_j de l'ion luminescent.

Chaque configuration simulée contient 10 et 20 atomes d'euporium pour les systèmes Ge67 dopé Eu³⁺ 0,5% et 1%, respectivement. Ceci nous permet d'avoir à notre disposition 140 et 280 environnements locaux pour procéder à la reconstruction des spectres de luminescence. La détermination des paramètres A_{nm} et B_{nm} nécessite, outre la position des ions, la détermination des charges partielles à leur affecter. Pour ce faire, nous avons repris les valeurs utilisées pour la simulation du spectre Ge50 dopé Eu³⁺ 1% [31] qui sont exprimées dans le Tableau VI.6.

Charges partielles	
$q_{\text{Eu}^{3+}}$	$= + 1,3182 e$
$q_{\text{Ge}^{4+}}$	$= + 1,7576 e$
$q_{\text{Si}^{4+}}$	$= + 1,7576 e$
$q_{\text{O}^{2-}}$	$= -0,8788 e$

Tableau VI.6 : Valeurs des charges partielles utilisées dans le calcul des paramètres de champ cristallin.

Les spectres de luminescence expérimentaux et simulés pour les systèmes Ge67 dopé Eu^{3+} 0,5% et 1% sont présentés sur les Figures VI.13 –VI.14 et sont comparés au spectre simulé du système Ge50 dopé Eu^{3+} 1% Figure VI.15.

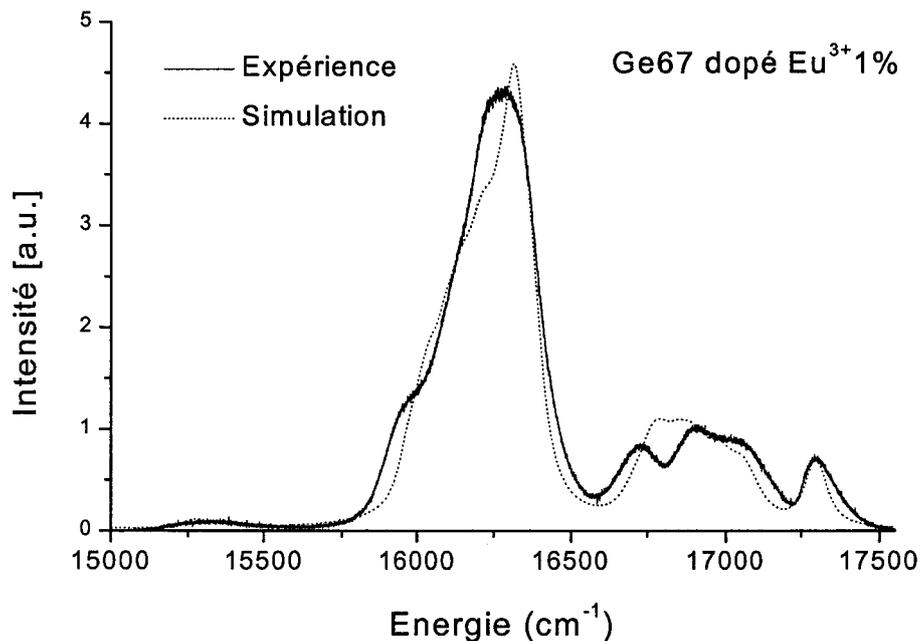


Figure VI.20 : Spectres d'émission expérimental et simulé de l'euporium dans le système Ge67 dopé Eu^{3+} 1%.

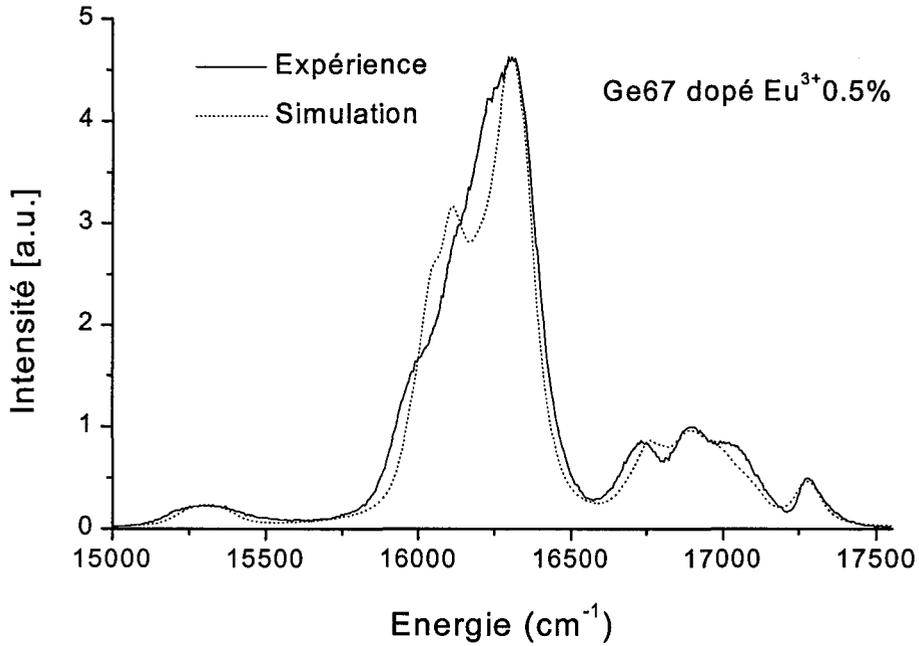


Figure VI.21 : Spectres d'émission expérimental et simulé de l'euprémium dans le système Ge67 dopé Eu³⁺ 0,5%.

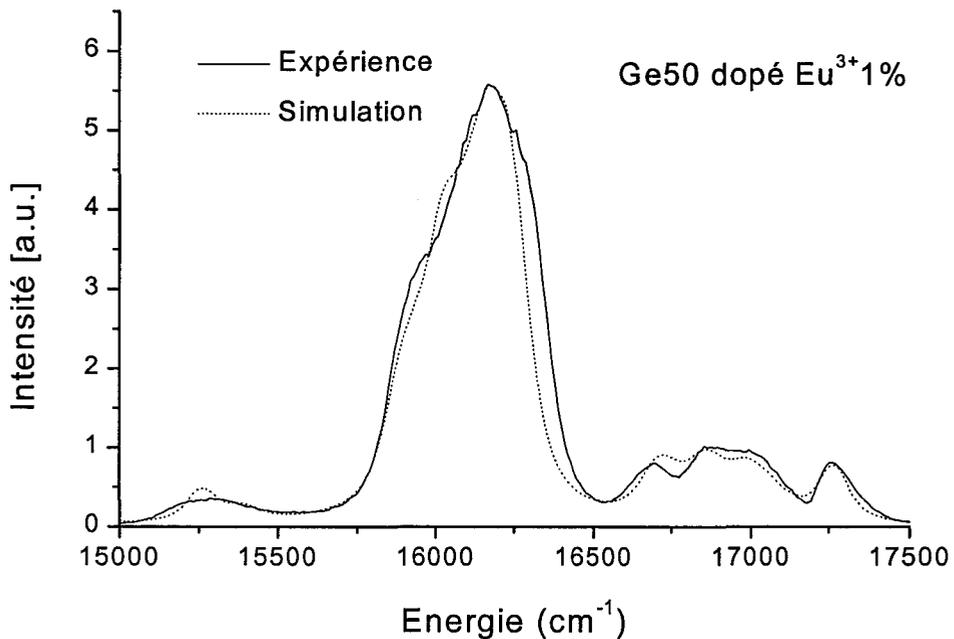


Figure VI.22 : Spectres d'émission expérimental et simulé de l'euprémium dans le système Ge50 dopé Eu³⁺ 1% (d'après [31]).

L'accord entre les données expérimentales et les spectres simulés est globalement bon en ce qui concerne les transitions ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ et 7F_2 . Toutefois, la transition ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ simulée pour les verres Ge67 ne présente pas une décomposition totale des sous niveaux Stark, alors que l'accord est bon pour le système Ge50. Cette difficulté de reproduire les composantes de cette bande est probablement due à une moins bonne approche de la symétrie du site de l'ion europium dans le Ge67. Les évolutions des positions de la bande ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ dans les spectres expérimentaux, reflétant les distances entre les ions europium-oxygène, sont en bon accord avec celles calculées par dynamique moléculaire.

Les spectres d'émission simulés de l'europium pour les systèmes Ge67 ont été calculés à partir de structures figées. Les basses températures de recuit des guides constituant les températures maximales auxquelles nous avons pu travailler (650°C pour Ge67 dopé 0,5% Eu^{3+} et 600°C pour Ge67 dopé 1% Eu^{3+}) peuvent nous faire penser que l'état de densification n'est pas totalement atteint. La similitude des spectres de luminescence expérimentaux et simulés suggère que les systèmes Ge67 sont proches de l'état dense final. Cette conclusion est en accord avec les résultats obtenus par spectroscopie Raman qui avaient déjà suggéré qu'une concentration plus forte en germanium conduit à une accélération de la densification.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] B. Wedding et B. Franz, *Electron. Lett.*, 29 (1993) 403.
- [2] F.L. Galeener, A.J. Leadbetter, M.W. Stringfellow, *Phys. Rev. B* 27 (2) (1982) 1052.
- [3] K.O. Hill, Y.Fujii, D.C. Johnson et B.S. Kawasaki ; *Appl. Phys. Lett.*,32 (1978) 646.
- [4] C. Duverger, " Elaboration par voie sol-gel et caractérisation de guides d'onde planaires germanosilicates activés par les ions de terre rares Eu^{3+} et Pr^{3+} ", Thèse de l'Université de Lille 1, (1998).
- [5] A.G. Revesz et G.E Walrafen, *J. Non-Cryst. Solids*, 54 (1983) 323.
- [6] K. Kusa, I. Matsuyama, S. Satoh et T. Suganuma, *J. Non-Cryst. Solids*, 119 (1990) 21.
- [7] G. Kordas, *J. Non-Cryst. Solids*, 147& 148 (1992) 106.
- [8] A.J. Leadbetter et A.C. Wright, *J. Non-Cryst. Solids*, 7 (1972) 37.
- [9] R.L. Mozzi et B.E. Warren, *J. Appl. Crystallogr.*, 2 (1969) 164.
- [10] F.L. Galeener et G. Lucovsky, *Phys. Rev. Lett.*, 37 (1976) 1474.
- [11] F.L. Galeener, *J. Non-Cryst. Solids*, 40 (1980) 527.
- [12] F.L. Galeener et A.E. Geissberger, *Phys. Rev. B*, 27 (1983) 6199.
- [13] S.K. Sharma, D.W. Matson, J.A. Philpotts et T.L. Roush, *J. Non-Cryst. Solids*, 68 (1984) 99.
- [14] J.C. Phillips, *Sol. St. Phys.*, 37 (1982) 93.

- [15] F.A. Seifert, B.O. Mysen et D. Virgo, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45 (1981) 1879.
- [16] F.L. Galeener, A.E. Geissberger, G.W. Ogar Jr et R.E. Loehman, *Phys. Rev. B*, 28 (1983) 4768.
- [17] W.A. Sproson, K.B. Lyons et J.W. Fleming, *J. Non-Cryst. Solids*, 45 (1981) 69.
- [18] G.E. Walrafen, Y.C. Chu, M.S. Hokmabadi, *J. Chem. Phys.*, 92 (1992) 6987.
- [19] S. Shiba, T. Kitagawa, F. Hanawa et M. Horiguchi, *J. Non-Cryst. Solids*, 88 (1986) 345.
- [20] S.P. Mukherjee et S.K. Sharma, *J. Non-Cryst. Solids*, 71 (1985) 317.
- [21] A. Bouajaj, M. Ferrari et M. Montagna, *J. Sol-Gel Sci. and Techn.*, 8 (1997) 391.
- [22] A. Bouajaj, A. Monteil, C. Bovier, M. Ferrari et A. Piazza, *J. Physique IV*, 4 (1994) 579.
- [23] C. Duverger, S. Turrell, M. Bouazaoui, F. Tonelli, M. Montagna et M. Ferrari, *Philos. Mag. B*, 77 (1998) 363.
- [24] M. Ferrari, R. Campostrini, G. Carturan et M. Montagna, *Philos. Mag. B*, 65 (1992) 251.
- [25] W.C. Nieuwpoort et G. Blasse, *Solid State Comm.*, 4 (1966) 227.
- [26] D. Levy, R. Reisfeld et D. Avnir, *Chem. Phys. Lett.* 109 (1984) 593.
- [27] M. Dejneka, E. Snitzer et R.E. Riman, *J. Lumin.*, 65 (1995) 227.

[28] C. Brecher et L.A. Riseberg, Phys. Rev. B, 13 (1976) 81.

[29] C.K. Joergensen et B.R.Judd, Mol. Phys., 8 (1964) 281.

[30] K. Devlin, B. O'Kelley, Z.R. Tang, C. Mc Donagh et J.F. Mc Gilp, J. Non-Cryst. Solids, 121 (1990) 282.

[31] C. Bernard, "Etude par dynamique moléculaire de la structure et des propriétés spectroscopiques de verres silicatés dopés par des ions terre rare", Thèse de l'Université d'Angers, 2000.

Dans ce travail, nous avons étudié l'influence de plusieurs paramètres sur les processus de densification, notamment les effets de la porosité, d'un dopage et de la composition d'une matrice vitreuse binaire. Le but de cette étude était de contribuer à la compréhension de l'effet de ces paramètres sur leurs propriétés structurales en vue de leurs applications potentielles dans les domaines optique et biologique.

Dans une première étape, nous avons étudié la densification de gels de silice à porosité contrôlée. Cette partie du travail, qui est le fruit d'une collaboration avec le Pr. L.L. Hench de l'Imperial College of London, a été menée selon deux approches. Dans un premier temps, nous avons suivi les processus de densification de ces gels par une étude en température. La seconde approche, cinétique, a porté sur la variation du temps de recuit pour une température fixe. Nous avons examiné, selon ces deux approches, l'influence des ions dopants Ag^+ et Ce^{3+} sur l'évolution structurale des matrices hôtes.

L'évolution des densités en fonction de la température a montré que la densification était influencée par la porosité initiale des gels et par la nature du dopant. En effet, la densité finale pour les gels non dopés 50 Å est atteinte à une température de 1050°C tandis qu'il est nécessaire de traiter les gels non dopés 75 Å à 1100 °C pour obtenir l'état dense. Ceci nous indique que la densification est d'autant plus rapide que la porosité initiale est faible. Nous avons pu montrer que l'insertion des ions argent dans une matrice de porosité 50 Å conduit à une densification plus rapide où une température de recuit de 950 °C était suffisante pour atteindre l'état dense. Toutefois, il est apparu que l'insertion des ions cérium ralentissait la densification puisqu'une température de 1100°C était nécessaire pour obtenir l'état final. Les études cinétiques ont montré un comportement similaire. Il s'est avéré que la cinétique de densification était inversement proportionnelle à la porosité initiale des gels. L'étude cinétique en fonction de la nature du dopant montre que le temps requis pour atteindre l'état final dense est réduit de manière brutale, pour toutes les porosités, lors de l'incorporation des ions argent. A titre indicatif, ce temps se réduit d'un facteur quatre-vingt pour les gels poreux 50 Å. Cependant, on constate que ce temps est augmenté d'un facteur deux environ, pour les ions cérium. Les mesures texturales par la méthode B.E.T ont montré, par ailleurs, que la densification des gels est accompagnée d'une réduction de l'aire spécifique au fur et à mesure du temps de traitement thermique et de la porosité moyenne tout en conservant une inter-connectivité entre les pores.

Afin de corrélérer ces observations macroscopiques aux phénomènes microscopiques sous-jacents, nous avons utilisé la spectroscopie Raman pour suivre les modifications structurales. Nous avons procédé à une décomposition de spectre pour suivre les évolutions des aires de bandes caractéristiques telles que les bandes de défauts D_1 , D_2 , Si-O-Si et Si-OH. Nous avons pu noter, pour les gels non dopés, que la densification s'accompagne par la destruction des cycles D_1 et D_2 , la diminution des Si-OH et la formation du réseau Si-O-Si. Ces modifications structurales sont d'autant plus rapides que la porosité est faible. Pour les gels dopés, ces changements, bien que similaires, s'effectuent sur des plages de temps différentes : courtes pour les ions argents et longues pour les ions cérium. Il est important de signaler que l'état final dense, de la matrice hôte, atteint par les deux approches mentionnées ci-dessus (cinétique et fonction de la température) est identique à l'échelle microscopique quelle que soit la porosité initiale et la nature du dopant.

Dans une seconde étape, nous avons examiné l'influence de l'incorporation d'un deuxième métal dans la matrice vitreuse. Ainsi, nous avons entrepris une étude sur les germanosilicates dont la photosensibilité est bien connue même si les mécanismes de cette dernière sont mal connus. Les échantillons ont été réalisés sous forme de guides d'onde planaires vue leur éventuelle implication dans le domaine de l'optique. Ainsi 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. Pour remédier à ce problème et 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.

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 .

Nous avons ainsi été en mesure d'élaborer, par une procédure de dépôts multiples, des guides monomodes, de composition $33\text{SiO}_2\text{-}67\text{GeO}_2$ de bonne qualité optique et nous avons comparé les résultats avec le système $50\text{SiO}_2\text{-}50\text{GeO}_2$, déjà étudié. Les propriétés optogéométriques de nos guides ont été déterminées en utilisant la méthode "m-lines". Ils ont une épaisseur moyenne de 650 nm et un indice de réfraction de l'ordre de 1.55. De par la faible épaisseur des films déposés, nous avons utilisé la spectroscopie Raman en configuration guidée pour caractériser notre matériau au niveau structural et pour étudier l'ensemble des phénomènes qui accompagne sa densification. 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 GeO_2 séparés. Le choix des paramètres a été ainsi validé. Toutefois, il est apparu qu'à partir de la température de recuit 700°C les couches se dégradent ne permettant plus d'analyse spectroscopique en configuration guidée. Ce phénomène ne nous a pas conduit à entreprendre une étude en température détaillée du processus de densification.

Les analyses des spectres Raman nous ont montré que l'augmentation de la concentration en germanium conduisait à un déplacement de la bande T-O-T vers les basses fréquences traduisant ainsi une augmentation de l'angle moyen T-O-T, qui apparaît comme une progression logique vers le spectre de GeO_2 pur. Par ailleurs, l'intensité de la bande située vers 670 cm^{-1} qui est attribuée à un mode de vibration de Si-O-Ge diminue lorsque la concentration en germanium augmente ce qui traduit que la proportion de groupement Si-O-Ge diminue pour une plus forte concentration en germanium. L'absence de la bande de vibration Ge-OH dès 600°C pour le système $33\text{SiO}_2\text{-}67\text{GeO}_2$ au lieu de 700°C pour le système $50\text{SiO}_2\text{-}50\text{GeO}_2$ nous amène à penser qu'une concentration importante de germanium semble accélérer la densification. De même, une plus forte concentration en germanium conduit à une augmentation de l'indice de réfraction, qui se rapproche du verre GeO_2 pur, et de l'épaisseur de la couche due certainement à une viscosité plus importante du sol du système $33\text{SiO}_2\text{-}67\text{GeO}_2$.

En utilisant l'ion Eu^{3+} comme sonde luminescente, nous avons pu décrire l'environnement de cet ion dans la matrice germanosilicate. Il a été montré qu'un système riche en germanium rendait le système moins rigide et conduisait à un environnement plus souple autour des ions europium avec des distances europium-oxygène plus grandes. La connaissance de la structure germanosilicate et des

propriétés spectroscopiques de l'ion europium nous a permis d'étudier l'influence de la concentration en germanium sur la photosensibilité pour des guides de composition $33\text{SiO}_2\text{-}67\text{GeO}_2$. Ainsi, des changements dans l'environnement de l'ion europium ont été observés, tout d'abord suite à une hydrogénation. Cette observation citée pour la première fois, atteste l'effet de l'hydrogénation qui conduit à abaisser la symétrie du site de l'ion europium. Par contre, nous avons observé qu'une irradiation d'une fluence élevée conduit à une diminution du champ cristallin autour de l'ion dopant. Ce résultat implique que l'effet de l'irradiation est similaire à celui observé pour les guides de composition $50\text{SiO}_2\text{-}50\text{GeO}_2$.

Sachant que la concentration en germanium a un effet sur la structure de la matrice vitreuse, nous avons entrepris une simulation numérique par dynamique moléculaire sur des verres germanosilicates de composition $33\text{SiO}_2\text{-}67\text{GeO}_2$. Se basant sur les spectres de luminescence, les calculs ont été effectués sur ce système dopé 0.5% et 1% Eu^{3+} pour une meilleure compréhension de l'environnement local de l'ion europium au sein de matrice. Nous avons alors comparé nos résultats avec ceux rapportés précédemment pour le système $50\text{SiO}_2\text{-}50\text{GeO}_2$ dopé 1% Eu^{3+} . L'analyse de la structure du verre germanosilicate a montré que le mélange $33\text{SiO}_2\text{-}67\text{GeO}_2$ était constitué d'unités SiO_4 et GeO_4 réparties de façon très homogène dans la matrice de la même manière que pour le système $50\text{SiO}_2\text{-}50\text{GeO}_2$ dopé 1% Eu^{3+} . Cependant, nous avons pu montrer que le nombre de liaisons Si-O-Ge était moins important et que le nombre de liaisons Ge-O-Ge était plus important pour le système plus riche en germanium. Concernant l'ion dopant Eu^{3+} , nous avons trouvé une première sphère de coordination très bien définie dans les deux systèmes $33\text{SiO}_2\text{-}67\text{GeO}_2$ dopés. Cependant, le nombre d'atomes d'oxygène contenu dans les sphères de coordination est plus important dans les systèmes plus riches en germanium et les distances Eu-O calculées sont également plus grandes. Il a été montré que les ions europium étaient préférentiellement localisés autour des unités GeO_4 et ces ions s'entouraient de 6 ou 7 atomes d'oxygène. Le calcul du nombre d'ions europium impliqués dans les agrégats indique que la quasi totalité des ions sont isolés dans le cas du système $33\text{SiO}_2\text{-}67\text{GeO}_2$ dopé Eu^{3+} 0.5% mais seul 60 % des ions sont isolés dans le système $33\text{SiO}_2\text{-}67\text{GeO}_2$ dopé Eu^{3+} 1%. Ce résultat qui est identique à celui obtenu pour le système $50\text{SiO}_2\text{-}50\text{GeO}_2$ dopé 1% Eu^{3+} montre que dans la réalisation des

guides, les problèmes d'agrégation peuvent poser des difficultés pour les taux de dopage à partir de 1%. Les spectres d'émission de l'euporium, calculés à partir des environnements simulés, reproduisent de manière très satisfaisante les spectres expérimentaux pour les transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ et 7F_0 . Ce bon accord valide les hypothèses concernant des distances Eu-O. Les évolutions des distances ainsi obtenues en fonction de la composition matrice et du dopage sont confirmées par les évolutions de la position de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$.

Par ailleurs, la similitude des spectres expérimentaux et simulés de luminescence des guides traités à 600°C et 650°C semble indiquer que même à ces faibles températures les systèmes 33SiO₂-67GeO₂ sont proches de l'état dense final. Ceci soutient nos observations par spectroscopie Raman selon lesquelles le germanium accélère les processus de densification.

Les résultats présentés dans ce travail de thèse, permettront d'aborder deux grands thèmes concernant les futures applications des matériaux sol-gel. Le premier concerne le développement de ces gels comme biomatériaux et l'utilisation de dopants tels que l'argent pour leurs propriétés anti-bactériologiques. Un autre aspect de l'utilisation de ces matériaux consiste à réaliser des gels de silice à porosité contrôlée en vue de leur post-dopage par des éléments optiquement actifs (éléments de terres rares, métaux de transition, nanoparticules), ayant des propriétés linéaires et non linéaires intéressantes.

Le second thème est relatif à l'identification de changements structuraux au sein de la matrice germanosilicate résultant d'une modification de la composition, du dopage, de l'hydrogénation ou d'une irradiation laser UV. Pour cela, il serait intéressant de développer des méthodes de simulation. L'ensemble de ces analyses est nécessaire pour la mise au point de compositions et de procédés d'élaborations de matériaux photosensibles.

Chapitre I

Figure I.1 : Diagramme simplifié des procédés sol-gel d'après A.C. Pierre.	13
Figure I.2 : La transition sol-gel selon un aspect microscopique.	16
Figure I.3 : La transition sol-gel selon un aspect macroscopique.	17
Figure I.4 : Changement de volume d'un gel pendant la synérèse.	18
Figure I.5 : Distributions de taille de pores pour des gels de silice vieillis à différentes températures.	19
Figure I.6 : Perte en poids et compression linéaire en fonction de la température de recuit (d'après [21]). Vitesse de recuit 0,5°C/min	21

Chapitre II

Figure II.1 : Principe de la diffusion Raman.	27
Figure II.2 : Transitions radiatives	34
Figure II.3 : Couplage par un prisme isocèle.	37
Figure II.4 : Les six types d'isothermes d'adsorption selon la classification	40
Figure II.5 : Exemples de courbes "t" (épaisseur de la couche adsorbée) dans le cas de solides : non microporeux (courbe 1), microporeux avec des pores < 6 Å (courbe 2) et microporeux avec une distribution de pores entre 6 et 12 Å (courbe 3).	47
Figure II.6 : Possibilité d'avoir plusieurs formes de ménisques dans un pore cylindrique ouvert.	48
Figure II.7 : Modèles de pores associés aux isothermes et boucles d'hystérésis, selon De Boer	50
Figure II.8 : Système de couplage par prisme pour les mesures	55
Figure II.9 : Dispositif expérimental pour l'acquisition des spectres d'émission dans le domaine spectral visible	56
Figure II.10 : Dispositif expérimental de la technique m-lines.	57
Figure II.11 : Schéma de montage d'un appareil pour la détermination des isothermes d'adsorption par la méthode volumétrique	58

Chapitre III

Figure III.1 : Evolutions de la densité des gels de silice non dopés de porosités initiales 50 Å et 75 Å en fonction de la température de recuit.	68
Figure III.2 : Evolution de la densité de gels de porosité initiale 50 Å non dopés et..	69
Figure III.3 : Evolutions de la densité de gels de silice de porosité initiale 12 Å traités	70
Figure III.4 : Représentation schématique de l'ordre local adopté dans un verre de formule générale TX ₂ [14, 15].	71
Figure III.5 : Cycles d'ordre n = 3 à n=6 dans SiO ₂ (n représente le nombre d'atomes de silicium qui composent le cycle)	72
Figure III.6 : Modélisation de l'arrangement des cycles dans une structure vitreuse.	73
Figure III.7 : Spectre Raman gel de silice non dopé de porosité initiale 50 Å traité à 1050 °C pendant 1 heure.....	74
Figure III.8 : Spectres Raman de gels non traités possédant une porosité initiale comprise entre 25 Å et 270 Å.	76
Figure III.9 : Spectres Raman des gels poreux 50 Å non dopé, dopé Ag ⁺ et Ce ³⁺ traités à 800°C.	77
Figure III.10 : Evolution du spectre Raman d'un gel de silice de porosité initiale 75 Å en fonction de la température de recuit.	79
Figure III.11 : Evolution du spectre Raman d'un gel de silice non dopé de porosité initiale 50 Å en fonction de la température de recuit.	79
Figure III.12 : Evolution du spectre Raman d'un gel de silice de porosité 50 Å dopé par des ions Ce ³⁺ (c = 0,01 mol/l) en fonction de la température de recuit.	80
Figure III.13 : Evolution du spectre Raman d'un gel de silice de porosité 50 Å dopé par des ions Ag ⁺ (c = 0,01 mol/l) en fonction de la température de recuit.	80
Figure III.14 : Spectres Raman dans la région de la bande à 800 cm ⁻¹ pour le gel de porosité initiale 50 Å non dopé traité à 800°C et 1050°C.....	83
Figure III.15 : Spectres Raman dans la région de la bande à 800 cm ⁻¹ pour les gels de porosité initiale 50 Å non dopé, dopés Ag ⁺ et Ce ³⁺ pour une température de recuit de 950°C.....	84
Figure III.16 : Spectres Raman dans la région de la bande à 430 cm ⁻¹ pour un gel de porosité initiale 50 Å non dopé traité à : a) 800°C, b) 1000°C, c) 1050°C.....	85
Figure III.17 : Spectres Raman dans la région de la bande à 430 cm ⁻¹ pour les gels de porosité initiale 50 Å non dopé, dopé Ag ⁺ et Ce ³⁺ traités à 950°C.	86
Figure III.18 : Spectres Raman des gels de porosité initiale 50 Å non dopés et dopés obtenus pour leur état final de densification.....	87
Figure III.19 : Exemple d'une ligne de base associée à un spectre de diffusion Raman.	88
Figure III.20 : Exemple de spectre Raman réduit (a) décomposé par des fonctions gaussiennes (b) définissant le spectre Raman réduit simulé (c).....	89

Figure III.21 : Rapports d'aires A_{D1}/A_T , A_{D2}/A_T , A_{SiOH}/A_T et $A_{Si-O-Si}/A_T$ pour le gel de porosité initiale 50 Å en fonction de la température de recuit.	91
Figure III.22 : Rapports d'aires A_{D1}/A_T , A_{D2}/A_T , A_{SiOH}/A_T et $A_{Si-O-Si}/A_T$ pour le gel de porosité initiale 75 Å en fonction de la température de recuit.	91
Figure III.23 : Evolutions du rapport A_{D1}/A_T en fonction de le température de recuit pour le gel de porosité initiale 50 Å non dopé, dopé par les ions Ag^+ et par les ions Ce^{3+}	93
Figure III.24 : Evolutions du rapport A_{D2}/A_T en fonction de le température de recuit pour le gel de porosité initiale 50 Å non dopé, dopé par les ions Ag^+ et par les ions Ce^{3+}	93
Figure III.25 : Evolutions du rapport A_{Si-OH}/A_T en fonction de le température de recuit pour le gel de porosité initiale 50 Å non dopé, dopé par les ions Ag^+ et par les ions Ce^{3+}	94
Figure III.26 : Evolutions du rapport $A_{Si-O-Si}/A_T$ en fonction de le température de recuit pour le gel de porosité initiale 50 Å non dopé, dopé par les ions Ag^+ et par les ions Ce^{3+}	94
Figure III.27 : Exemple de distribution en fréquence des domaines cohésifs pour le gel 50 Å traité à 1050°C (pointillés) et sa courbe de modélisation par une distribution log-normale (trait plein).	99
Figure III.28 : Evolutions de la densité des gels de silice de porosité initiale 50 Å et 75 Å en fonction du temps de traitement thermique (1050°C).	102
Figure III.29 : Evolution de la densité de gels de silice de porosité initiale 25 Å en fonction du temps de traitement thermique (1050°C).	103
Figure III.30 : Evolution de la densité de gels de silice de porosité initiale 270 Å en fonction du temps de traitement thermique (1050°C).	104
Figure III.31 : Isothermes d'adsorption-désorption de l'azote pour les gels de porosité initiale 50 Å après différents temps de traitement thermique : (a) non traité, (b) 20 minutes, (c) 30 minutes, (d) 40 minutes.	105
Figure III.32 : Isothermes d'adsorption-désorption de l'azote pour les gels de porosité initiale 75 Å après différents temps de traitement thermique : (a) non traité, (b) 30 minutes, (c) 1 heure, (d) 1 h 30 min.	106
Figure III.33 : Aires spécifiques des gels de porosités initiales 50 Å et 75 Å en fonction du temps de traitement thermique.	107
Figure III.34 : Volumes poreux des gels de porosités initiales 50 Å et 75 Å en fonction du temps de traitement thermique.	108
Figure III.35 : Distribution des tailles des pores pour les gels de porosité 50 Å après différents temps de traitement thermique : (a) non traité, (b) 20 minutes et (c) 30 minutes.	109
Figure III.36 : Distribution des tailles des pores pour les gels de porosité 75 Å après différents temps de traitement thermique : (a) non traité, (b) 30 minutes et (c) 1 heure.	109
Figure III.37 : "Coarsing" : dissolution de particules entraînant l'augmentation de la taille moyenne des pores.	111
Figure III. 38 : Nombre de branches de tunnels (Bv) en fonction de la température.	112

Figure III.39 : Volume adsorbé en fonction de t pour le gel 50 Å non traité (a) et traité 30 minutes (b).	113
Figure III.40 : Volume adsorbé en fonction de t pour le gel 75 Å non traité (a) et traité 1 heure.	113
Figure III.41 : Spectres Raman des gels de porosité 50 Å à différents temps de traitement thermique.	114
Figure III.42 : Spectres Raman dans la région de la bande à 430 cm ⁻¹ pour les gels 50 Å à différents temps de traitement thermique.	115
Figure III.43 : Spectres Raman des gels de porosité 75 Å à différents temps de traitement thermique.	115
Figure III.44 : Spectres Raman dans la région de la bande à 430 cm ⁻¹ pour les gels 75 Å à différents temps de traitement thermique.	116
Figure III.45 : Spectres Raman dans la partie des basses fréquences pour les gels 50 Å en fonction du temps de traitement.	118
Figure III.46 : Spectres Raman dans la région des basses fréquences pour les gels 75 Å en fonction du temps de traitement.	118
Figure III.47 : Gel de porosité initiale 50 Å : rapport des aires A _{D1} /A _T , A _{D2} /A _T , A _{SiOH} /A _T et A _{Si-O-Si} /A _T en fonction du temps de traitement thermique.	119
Figure III.48 : Gel de porosité initiale 75 Å : rapport des aires A _{D1} /A _T , A _{D2} /A _T , A _{SiOH} /A _T et A _{Si-O-Si} /A _T en fonction du temps de traitement thermique.	120
Figure III.49 : Evolution de la densité des gels poreux 50 Å dopés par les ions Ag ⁺	122
Figure III.50 : Evolutions de la densité des gels poreux 50 Å dopés par les ions Ce ³⁺ comparées aux gels non dopés.	123
Figure III.51 : Frontière de stabilité des gels de silice lors de la diffusion de l'eau en fonction de la taille des pores.	124
Figure III.52 : Spectres Raman des gels 50 Å dopés par Ag ⁺ en fonction du temps de traitement thermique.	125
Figure III.53 : Spectres Raman des gels 75 Å dopés par Ag ⁺ en fonction du temps de traitement thermique.	125
Figure III.54 : Comparaison des spectres Raman des gels 50 et 75 dopés Ag ⁺ en fonction du temps de traitement thermique.	126
Figure III.55 : Spectres Raman des gels 50 Å dopés par Ce ³⁺ en fonction du temps de traitement thermique.	126
Figure III.56 : Spectres Raman des gels 75 Å dopés par Ce ³⁺ en fonction du temps de traitement thermique.	127
Figure III.57 : Comparaison des spectres Raman des gels 50 et 75 dopés Ce ³⁺ en fonction du temps de traitement thermique.	127
Figure III.58 : Gels de porosité initiale 50 Å dopés par les ions Ag ⁺ : rapports d'aires A _{D1} /A _T , A _{D2} /A _T , A _{SiOH} /A _T et A _{Si-O-Si} /A _T en fonction du temps.	129
Figure III.59 : Gels de porosité initiale 75 Å dopés par les ions Ag ⁺ : rapports d'aires A _{D1} /A _T , A _{D2} /A _T , A _{SiOH} /A _T et A _{Si-O-Si} /A _T en fonction du temps.	129
Figure III.60 : Gels de porosité initiale 50 Å dopés par les ions Ce ³⁺ : rapports d'aires A _{D1} /A _T , A _{D2} /A _T , A _{SiOH} /A _T et A _{Si-O-Si} /A _T en fonction du temps.	130

Figure III.61 : Gels de porosité initiale 75 Å dopés par les ions Ce^{3+} : rapports d'aires A_{D1}/A_T , A_{D2}/A_T , A_{SiOH}/A_T et $A_{Si-O-Si}/A_T$ en fonction du temps... 130

Figure III.62 : Spectres Raman dans la région des basses fréquences des gels 50 Å dopés Ce^{3+} à différents temps de traitements 132

Chapitre IV

Figure IV.1 : Composition d'un guide d'onde plan. 140

Figure IV.2 : Propagation d'une onde lumineuse dans un guide d'onde planaire.... 142

Figure IV-3 : Couplage par la tranche. 144

Figure IV-4 : Couplage par réseau. 145

Figure IV.5 : Principe du couplage par prisme. 146

Chapitre V

Figure V.1 : Dispositif de dépôt par centrifugation..... 152

Figure V.2 : Dispositif du dip-coating..... 153

Figure V.3 : Les différentes étapes du développement structural du film résultant du drainage accompagné de l'évaporation du solvant et des réactions de condensation. 154

Figure V.4 : Montage expérimental d'échange d'alcool..... 156

Figure V.5 : Procédure expérimentale d'élaboration des sols germanosilicates. 159

Figure V.6 : Dispositif pour le traitement thermique des échantillons..... 160

Chapitre VI

Figure VI.1 : Spectres Raman des verres a) SiO_2 et b) GeO_2 167

Figure VI.2 : Spectres Raman obtenus en configuration guidée pour des guides germanosilicates traités à 600°C.(Ge/Si= 1 et Ge/Si=0,67)..... 170

Figure VI.3 : Spectres Raman obtenus en configuration guidée pour un guide Ge67 traité à 600°C et 650°C..... 173

Figure VI.4 : Spectres Raman des guides Ge67 non dopé, dopés Eu^{3+} 5000 ppm et 10000 ppm..... 174

Figure VI.5 : Schéma des niveaux d'énergie de l'ion Eu^{3+} 177

Figure VI.6 : Spectre de luminescence de l'ion europium dans les guides Ge50 et Ge67..... 179

Figure VI.7 : Région spectrale 16600-17600 cm^{-1} des spectres de luminescence de l'ion europium dans les guides Ge50 et Ge67..... 180

Figure VI.8 : Spectres de luminescence du guide Ge67 dopé Eu^{3+} 0,5%, avant hydrogénation (—), après hydrogénation (---) et après irradiation (....).	181
Figure VI.9 : Fonctions de distribution radiale pour les paires Ge-O, Si-O et O-O obtenues pour le système Ge67 dopé Eu^{3+} 1%.	186
Figure VI.10 : Fonctions de distribution cumulée pour les paires Ge-O, Si-O et O-O obtenues pour le système Ge67 dopé Eu^{3+} 1%.	187
Figure VI.11 : Fonctions de distribution cumulée pour les paires Ge-Ge, Ge-Si et Si-Si obtenues pour le système Ge67 dopé Eu^{3+} 1%.	188
Figure VI.12 : Fonction de distribution radiale pour la paire Eu-O obtenues pour le système Ge67 dopé Eu^{3+} 1%.	190
Figure VI.13 : Fonction de distribution cumulée pour la paire Eu-O obtenue pour le système Ge67 dopé Eu^{3+} 1%.	190
Figure VI.14 : Répartition statistique de la coordination Eu-O pour les systèmes Ge67 dopé Eu^{3+} 0,5%, Ge67 et Ge50 dopés Eu^{3+} 1%.	192
Figure VI.15 : Répartition statistique des agrégats en fonction de leur taille. Les pourcentages sont exprimés par rapport au nombre total d'ions europium considérés.	193
Figure VI.16 : Nombre d'oxygène non-pontant (Q_1), pontant (Q_2) et de défaut (Q_3) dans le système Ge67 en fonction du pourcentage d'europium présent.	194
Figure VI.17 : Répartition statistique des atomes autour des oxygènes non-pontants (Q_1).	195
Figure VI.18 : Répartition statistique des atomes autour des oxygènes de défauts (Q_3).	195
Figure VI.19 : Répartition statistique des atomes autour des oxygènes pontants (Q_2).	196
Figure VI.20 : Spectres d'émission expérimental et simulé de l'europium dans le système Ge67 dopé Eu^{3+} 1%.	197
Figure VI.21 : Spectres d'émission expérimental et simulé de l'europium dans le système Ge67 dopé Eu^{3+} 0,5%.	198
Figure VI.22 : Spectres d'émission expérimental et simulé de l'europium dans le système Ge50 dopé Eu^{3+} 1% (d'après [31]).	198

Chapitre II

Tableau II.1 : Ordre de grandeur des séparations des niveaux d'énergie exprimées	33
--	----

Chapitre III

Tableau III.1 : Description de différents type de silice SiO ₂ produits par la Société GELTECH, notamment les gels de type VI	65
Tableau III.2 : Caractéristiques des gels Gelsil® produits par la Société GELTECH (d'après [12]).....	66
Tableau III.3 : Attribution des bandes Raman observées dans les gels de silice.....	75
Tableau III.4 : Influence de la porosité sur les valeurs de ϖ et de la taille 2a des domaines cohésifs.	100
Tableau III.5 : Influence du dopant sur les valeurs de ϖ et de la taille 2a des domaines cohésifs pour le gel de porosité initiale 50 Å.	100
Tableau III.6 : Aires spécifiques et volumes poreux de gels poreux 50 Å et 75 Å en fonction du temps de traitement thermique.....	107
Tableau III.7 : Diamètre moyen des pores des gels en fonction du temps de traitement thermique.....	110
Tableau III.8 : Nombres d'ondes du pic basses fréquences et tailles des domaines correspondants pour les gels de porosité 50 Å dopés par les ions Ce ³⁺ à partir du début de la cristallisation.	132
Tableau III.9 : Nombres d'ondes du pic basses fréquences et tailles des domaines correspondants pour les gels de porosité 50 Å et 75 Å non dopés et dopés par les ions Ag ⁺ et les ions Ce ³⁺ au temps d'apparition du pic de Boson.....	133

Chapitre VI

Tableau VI.1 : Epaisseurs et indices de réfraction déterminés à $\lambda=632,8$ nm des guides Ge50 et Ge67 non dopés, Ge67 contenant 5000 ppm Eu ³⁺	175
Tableau VI.2 : Paramètres pour les simulations du système Ge67 non dopé, dopé 0,5% Eu ³⁺ et 1% Eu ³⁺	185
Tableau VI.3 : Distances des paires Ge-Ge, Ge-Si et Si-Si dans les systèmes Ge50 et Ge67 dopé Eu ³⁺ 1%.	188
Tableau VI.4 : Nombres de coordination moyenne pour les paires Ge-Ge, Ge-Si et Si-Si dans les systèmes Ge50 et Ge67 dopés Eu ³⁺ 1%.	189

Tableau VI.5 : Distances et nombres de coordination pour la paire Eu-O pour les systèmes Ge50 dopé Eu^{3+} 1%, Ge67 dopé Eu^{3+} 0,5% et 1%..... 191

Tableau VI.6 : Valeurs des charges partielles utilisées dans le calcul des paramètres de champ cristallin. 197

Publication

- 1) **Zr substituted bismuth uranate**
Rose-Noëlle Vannier, Odile Théry, Christophe Kinowski, Marielle Huvé, Gustaaf Van Tendeloo, Emmanuelle Suard and Francis Abraham
J. Mater. Chem. 9 (1999) 435
- 2) **Application of Molecular Dynamics techniques and luminescent probes to the study of glass structure : the SiO₂-GeO₂ case**
C. Bernard, S. Chausse-dent, A. Monteil, N. Balu, J. Obriot, C. Duverger, M. Ferrari, M. Bouazaoui, C. Kinowski, S. Turrell,
J. Non-Cryst. Solids 284 (1-3) (2001) 68
- 3) **Kinetics of densification of porous silica gel : a structural and textural study**
C. Kinowski, M. Bouazoui, R. Bechara, L. L. Hench, J.M. Nedelec, S. Turrell,
J. Non-Cryst. Solids 291 (2001) 143

Communications orales

- 1) **Use of Raman spectroscopy for the investigation of effects of dopants on the matrix structure of sol-gel derived silica glasses**
Vth International Conference on Molecular Spectroscopy, Wroclaw, Pologne, (1999)
S. Turrell, J.M. Nedelec, M. Bouazaoui, C. Kinowski
- 2) **Raman and luminescence spectroscopic studies of the effect of the composition of sol-gel derived germanosilicate thin films on their photosensitive properties**
XIV International School-Seminar "Spectroscopy of Molecules and Crystals", Odessa, (1999)
S. Turrell, C. Duverger, M. Bouazaoui, L. Pillier, C. Kinowski
- 3) **Etudes par spectroscopie Raman et luminescence de la composition de films minces germanosilicates élaborés par voie sol-gel**
4^e Journée Jeune Chercheur de la SFC, Villeneuve d'Ascq, (1999)
C. Kinowski, M. Bouazaoui, C. Duverger, L. Pillier, S. Turrell
- 4) **Raman investigation of the kinetics of densification processes in silica gels with controlled pore sizes**
XXV European Congress on Molecular Spectroscopy (EUCMOS), Coimbra, (2000)
C. Kinowski, M. Bouazaoui, L.L. Hench, J.M. Nedelec, S. Turrell

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

III^e International Conference, Vibrational spectroscopy in Materials Science, Krakow, (2000)

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

6) **Caractérisation par spectroscopie Raman de l'effet de la porosité des gels de silice sur la cinétique du processus de densification**

5^e Journée Jeune Chercheur de la SFC, Villeneuve d'Ascq, (2000)

C. Kinowski, M. Bouazoui, R. Bechara, L. L. Hench, J.M. Nedelec, S. Turrell

Communications affichées

1) **Effect of the composition of sol-gel derived germanosilicate thin films : a Raman and luminescence spectroscopic studies**

XIV International School-Seminar "Spectroscopy of Molecules and Crystals", Odessa, (1999)

C. Kinowski, S. Khatir, L. Pillier, M. Douay, M. Bouazaoui, S. Turrell

2) **Etude par spectroscopies Raman et luminescence de l'influence de la composition de films minces germanosilicates élaborés par voie sol-gel sur leurs propriétés de photosensibilité**

7^{èmes} Journées de Formulation, Formulation et Modifications de Surfaces ENSCL, Villeneuve d'Ascq, (27-28 Octobre 1999)

3) **Caractérisation Raman des guides d'ondes planaires germanosilicate : effet de composition et de traitement thermique sur la structure vitreuse**

Spectrométries Raman : Innovation et perspectives-Journées ANRT, Paris, (2000)

C. Kinowski, P. Olivier, B. Capoen, C. Duverger, L. Pillier, S. Turrell, M. Bouazaoui

4) **Caractérisation par spectroscopie Raman de l'effet de la porosité des gels de silice sur la cinétique du processus de densification**

Congrès de la SFC, Rennes, (2000)

C. Kinowski, M. Bouazoui, R. Bechara, L. L. Hench, J.M. Nedelec, S. Turrell

5) **Raman studies of composition and thermal treatment effect on the structure of sol-gel derived GeO₂-SiO₂**

XXV European Congress on Molecular Spectroscopy (EUCMOS), Coimbra, (2000)

C. Kinowski, P. Olivier, B. Capoen, C. Duverger, L. Pillier, S. Turrell, M. Bouazaoui

6) **Caractérisation par spectroscopie Raman de guides d'onde germanosilicates photosensibles**

Journées nationales d'optique guidée, Toulouse, (2000)

B. Capoen, C. Duverger, C. Kinowski, L. Pillier, M. Douay, S. Turrell, M. Bouazaoui

7) Effet du dopage par des ions métalliques sur la densification de gels de silice poreux

6^e Journée Jeune Chercheur de la SFC, Villeneuve d'Ascq, (2001)

C. Kinowski, R. Mezziane, L. Thellier, V. Lourme, F. Kohen, L.L. Hench, J.M. Nedelec, M. Bouazaoui et S. Turrell

