

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة فرحات عباس - سطيف 1

Université Ferhat Abbas Sétif 1

THESE

Présentée à l'Institut d'Optique et Mécanique de Précision Pour
l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Option : Optique et Mécanique de Précision

Par :

Osmani Ismahen

Thème :

**Etude de composants optiques à gradient d'indice
obtenu par échange ionique**

Soutenue le :

Devant le jury composé de :

A. CHORFA	Professeur	U.F.A Sétif -1	Président
N. DEMAGH	Professeur	U.F.A Sétif -1	Rapporteur
M. HAMIDOUCHE	Professeur	U.F.A Sétif -1	Co-rapporteur
N. BOUNAR	Professeur	U. S. B Jijel	Examineur
S. BENAÏSSA	Directeur de	UROP/CDTA	Examineur
	recherche		
A. GUESSOUM	Maitre de	USTHB Alger	Examineur
	conférences A		

Remerciements

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont été réalisés au sein de l'Unité des Matériaux Emergents de l'Université Sétif.

Mes premiers remerciements vont au **Professeur M. Hamidouche**. Votre encadrement exemplaire, votre disponibilité sans faille et vos précieux conseils ont été déterminants dans l'aboutissement de ce travail. Votre gentillesse, votre patience et votre rigueur scientifique m'ont permis de progresser constamment et de mener à bien ce travail.

Mes remerciements vont également au **Professeur N. Demagh** pour son aide précieuse et son soutien constant.

Je remercie le **Professeur A. Chorfa** de l'Université de Sétif¹ pour ses conseils, les discussions enrichissantes et pour avoir présidé le jury de cette thèse. J'exprime aussi ma profonde gratitude au **Professeur N. Bounar** de l'Université de Jijel, au **Directeur de Recherche S. Benaissa** de l'Unité de Recherche en Optique et Photonique de Sétif, ainsi qu'au **Maitre de conférence "A" A. Guessoum** de l'Université USTHB d'Alger, qui ont accepté de juger ce travail et d'être examinateurs et membres du jury.

Je souhaite exprimer ma gratitude envers plusieurs collaborateurs qui ont significativement contribué à ce travail : le **Pr. M.T. Soltani** de l'Université de Biskra, les **Dr. A. Guechi** et **Dr. S. Derbal** de l'Université de Sétif¹, le **Dr. Y. Bouachiba** de l'Université de Constantine¹, **Mme. S. Cottrino** du Laboratoire MATEIS à l'INSA de Lyon, ainsi que le **Dr. A. Chetoui** et **Mr. O. Manseri** du Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique Algérie. Leur expertise précieuse et leur accueil chaleureux lors de mes visites ont grandement facilité l'avancement de mes travaux

Mes remerciements vont également à l'ensemble du personnel de l'Unité des Matériaux Emergents et du laboratoire des Matériaux Non Métalliques de l'Université Sartif¹ pour leur soutien quotidien et leur bienveillance.

Mes remerciements s'adressent aussi à mes collègues de l'Unité de Recherche en Optique et Photonique de Sétif (UROF).

Enfin, j'adresse ma profonde gratitude à ma famille et à mes amies pour leur soutien indéfectible. Une mention spéciale à mon frère Azzedine, dont l'appui constant a été une source de motivation inestimable tout au long de ce parcours.

Ce travail de thèse n'aurait pu aboutir sans le concours de toutes ces personnes. Qu'elles trouvent ici l'expression de ma sincère reconnaissance.

Table des matières

Introduction générale	1
Chapitre I : Quelques notions fondamentales sur le verre et l'échange ionique	
I.1 Introduction	Error! Bookmark not defined.
I.2 Verre.....	5
I.2.1 Classification du verre.....	8
I.2.2 Structure et composition d'un verre d'oxyde.....	9
I.2.2.1 Les formateurs de réseau	11
I.2.2.2 Les modificateurs de réseau	12
I.2.2.3 Les constituants secondaires.....	13
I.2.3 Quelques propriétés du verre.....	14
I.2.3.1 Propriétés mécaniques.....	14
I.2.3.2 Propriétés électriques.....	15
I.2.3.3 Propriétés optiques.....	16
I.2.3.4 Propriétés d'oxydoréduction.....	18
I.3 Echange d'ion sur verre d'oxyde	1Error! Bookmark not defined.
I.3.1 Principe de l'échange d'ions	1Error! Bookmark not defined.
I.3.2 Différents couples échangés	21
I.3.3 Modélisation de l'échange ionique	23
I.4 Synthèse des nanoparticules d'argent dans les verres silicatés par recuit	26
Chapitre II: Rappels généraux sur l'optique guidée planaire	
II.1 Introduction.....	30
II.2 Guide d'onde optique plan : Description générale	30
II.3 Classification des guides d'ondes plans.....	33
II.3.1 Guides d'ondes à saut d'indice.....	33
II.3.2 Guides d'ondes à gradient d'indice.....	33

II.4 Propagation de la lumière dans les guides d'ondes plans à gradient d'indice : Approches ondulatoires.....	34
II.5 Résolution de l'équation de propagation.....	37
II.5.1 Approximation WKB inverse	37

Chapitre III : Procédures expérimentaux et techniques de caractérisation

III.1 Introduction	40
III.2 Protocole de préparation des échantillons par la méthode d'échange ionique purement thermique.	41
III.2.1 Verre utilisé	41
III.1.2 Sels utilisés.....	42
III.1.3 Dispositif expérimental d'échange ionique	43
III.1.4 Recuit thermique à l'air	46
III.2 Outils de caractérisation	47
III.2.1 Microscope électronique à balayage (MEB)	47
III.2.1.1 Principe du MEB.....	47
III.2.1.2 Appareillage et mesure	48
III.2.1.3 Préparation des échantillons pour MEB.....	49
III.2.1.4 Microanalyse par EDX.....	50
III.2.2 Spectroscopie de photoluminescence.....	51
III.2.2.1 Principe de la photoluminescence	51
III.2.2.2 Appareillage et mesure	52
III.2.2.2.1 Enregistrement du spectre d'émission.....	53
III.2.2.2.2 Enregistrement du spectre d'excitation.....	54
III.2.2.2.3 Mesure la durée de vie.....	54
III.2. 3 Spectroscopie des lignes noires (M-lines)	54
III.2.3.1 Principe de mesure	55
III.2.3.2 Appareillage et mesure	56
III.2.3.3 Détermination du profil d'indice et de l'épaisseur de la zone échangée..	58
III.2.4 Spectrométrie de transmission UV-Visible	59

III.2.4.1 Principe.....	59
III.2.4.2 Appareillage et mesure	60

Chapitre IV : Résultats expérimentaux

IV.1 Introduction	62
IV.2 Echange ionique à l'argent	62
IV.3 Cinétique de l'échange ionique dans le verre.....	63
IV. 3.1 Influence du temps d'immersion.....	67
IV.3.1.1 Observation visuelle	67
IV. 3.1.2 Profils de concentration.....	67
IV. 3. 2 Influence de la température d'échange.....	68
IV.3.2.1 Observation visuelle	68
IV. 3.2.2 Profils de concentration.....	69
IV. 3. 3 Modélisation des coefficients de diffusion	70
IV. 3. 3.1 Influence du temps sur les coefficients de diffusion.....	74
IV. 3. 3.2 Influence de la température sur les coefficients de diffusion	75
IV.4 Photoluminescence.....	77
IV.4.1 Influence du temps sur les spectres d'émission de photoluminescence	78
IV.4.2 Influence de la température sur les spectres d'émission de photoluminescence	Error! Bookmark not defined.
IV. 4. 3 Identification d'espèces luminescentes dans les verres échangés	81
IV.4.4 Influence du temps et de la température sur les durées de vie.....	82
IV. 5 Absorption optique UV-VIS.....	85
IV.5.1 Influence du temps d'échange sur l d'absorption optique.....	86
IV.5.2 Influence de la temperature d'échange sur l d'absorption optique	88
IV.6 Variation de l'indice de réfraction lors de l'échange ionique	Error! Bookmark not defined.
IV.6 .1 Influence du temps et de la temperature d'échange sur la variation d'indice	91
IV. 7 Influence du recuit sur la croissance de nanoparticules	95
IV.7.1 Effet de la durée et la température d'échange à température de recuit constante	95

IV.7.1.1 Observation visuelle	95
IV.7.1.2 Spectre d'absorption plasmon de nanoparticules d'argent.....	96
IV.7.1.3 Estimation de la taille moyenne de nanoparticules d'argent	99
Conclusion générale	105
References bibliographiques	107

Liste des figures

Figure	Titre	Page
I.1	(a) Schéma illustrant la variation du volume en fonction de la température lors de la fabrication du verre. (b) Impact de la vitesse de refroidissement sur la position du point de transition vitreuse T_g .	8
I.2	Représentation schématique de SiO_2 en (a) structure cristalline et (b) structure vitreuse (les points noirs représentent Si^{4+} et les points creux O^{2-}), selon Zachariasen [24]. (c) Image du réseau bidimensionnel désordonné des tétraèdres $[\text{SiO}_4]^{4-}$: à gauche – schéma (Si en vert et O en rouge), à droite – image obtenue par microscope électronique en transmission à haute résolution d'une fine couche de silice amorphe, d'après Huang [27]	12
I.3	(a) Rupture d'une liaison Si-O-Si causé par l'ajout d'une molécule de Na_2O dans le réseau de silice, d'après Barton [21]. (b) Schéma bidimensionnel d'un réseau désordonné de verre sodosilicate, selon Warren [28]	13
I.4	Mécanisme de formation et de propagation des fissures dans le verre	15
I.5	Représentation schématique du processus de l'échange d'ions.	20
I.6	Schéma du processus d'échange d'ions Ag^+/Na^+ dans un mélange de fusion	23
I.7	Catégories d'expériences de diffusion et évolution des profils de diffusion associés : a) source plane instantanée ; b) source constante ; c) interdiffusion [23]	26
I.8	Mécanisme de synthèse des nanoparticules d'argent dans une matrice de verre soda-lime.	27
I.9	Incorporation des ions Ag^+ dans la matrice vitreuse	28
I.10	Réduction des ions Ag^+ en atomes d'argent neutres	28
I.11	Formation de nanoparticules d'argent métallique	29
I.12	Influence du Fer sur la formation de nanoparticules d'argent métallique : a) Verre vierge ; b) Verre échangé ; c) Verre échangé après recuit à 450°C d'après Shaaban et al [52]	29
II.1	Différents types de guides d'ondes : a) guide d'onde plan, b) guide canal, c) fibre optique	30
II.2	Représentation schématique de (a) guide plan et (b) guide canalisé	31
II.3	Modes d'air	32
II.4	Modes du substrat	33
II.5	Modes guidés	33
II.6	Distribution spatiale de l'indice de réfraction (a) Guide d'onde à saut d'indice et (b) Guide d'onde à gradient d'indice	34
III.1	Le spectromètre de fluorescence X type Rigaku (ZSX Primus IV).	41
III.2	Four électrique programmable (marque Nabertherm) pour l'échange ionique.	43
III.3	Bac à ultrasons.	44
III.4	Protocole de préparation des échantillons par la méthode d'échange ionique purement thermique AgNO_3 et NaNO_3	45
III.5	Four électrique programmable pour recuit thermique.	46

III.6	Interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon [75]	48
III.7	Microscope électronique à balayage SUPRA 55VP	49
III.8	Image MEB de la surface transversale et (b) spectres EDX d'un échantillon échangé d'ion argent	50
III.9	Schéma du principe de phénomène de la photoluminescence	51
III.10	Spectrofluorimètre FluoroMax®-4 de la marque HORIBA.	52
III.11	Principe de fonctionnement du FluoroMax-4. Composants : 1 - Lampe au xénon ; 1a - Alimentation de la lampe ; 1b - Lampe flash au xénon ; 2 - Monochromateur d'excitation ; 2a et 2b - Fentes du monochromateur ; 3 - Chambre d'échantillon ; 4 - Monochromateur d'émission ; 4a et 4b - Fentes du monochromateur ; 5 - Détecteur (photomultiplicateur) ; 6 - Détecteur de référence [79].	53
III.12	Principe de mesure des M-Lines	56
III.13	Plateforme de mesure M-lines de Metricon 2010	57
III.14	Spectres de modes guidés TE d'un échantillon ayant subi un échange ionique pendant 5 min à 350 °C	58
III.15	Configuration à double faisceau et double détecteur (UV-1800 Shimadzu)	60
III.16	Spectrophotomètre UV-1800 Shimadzu.	61
IV.1	Image MEB d'une coupe transversale d'un verre échangé pendant 1 h à T=350°C	64
IV.2	Evolution de la concentration des différents oxydes composant le verre.	65
IV.3	Evolution de la concentration d'oxyde d'argent et d'oxyde de sodium pour un échantillon échangée 5 h à T= 350 °C	66
IV.4	Modification de la coloration des lames de microscope après un échange ionique à l'argent, effectué à 350°C en fonction des diverses durées d'échange.	67
IV.5	Profil de concentration d'Ag ₂ O en fonction de la profondeur de pénétration de l'échange ionique pour diverses durées à 350 °C	68
IV.6	Modification de la coloration des lames de microscope après un échange ionique à l'argent, effectué à t=2 h en fonction des diverses température d'échange.	69
IV.7	Profil de concentration d'Ag ₂ O en fonction de la profondeur de pénétration de l'échange ionique pour diverses température à t=2 h	70
IV.8	Profils de concentration expérimentaux et ajustés en fonction de la profondeur d'échange ionique pour t= 5 min à T=350°C	72
IV.9	Profils de concentration expérimentaux et ajustés en fonction de la profondeur d'échange ionique pour t= 3 h à T=350°C	73
IV.10	Évolution du coefficient de diffusion de l'argent pour différents temps d'échange	74
IV.11	Évolution du coefficient de diffusion de l'argent pour différents températures d'échange	76
IV.12	Tracé d'Arrhenius de $\ln D$ en fonction de l'inverse de la température $1/T$, et la ligne continue est une courbe d'ajustement	77
IV.13	Spectre d'excitation du verre échangé pour voir l'émission à 500 nm	78
IV.14	Spectres de photoluminescence obtenus en excitant les verres échangés par des ions argent à 350 nm pour diverses durées.	79

IV.15	Spectres de photoluminescence obtenus en excitant les verres échangés par des ions argent à 350 nm pour diverses températures.	80
IV.16	Courbes d'ajustement (somme de trois gaussiennes) utilisées pour identifier les espèces luminescentes dans le verre échangé, avec des pics à 500, 560 et 620 nm, respectivement.	81
IV.17	Déclin de la fluorescence des verres échangés lors de l'excitation à 350 nm pour (a) différents temps d'échange et (b) différentes températures d'échange	82
IV.18	Double ajustement exponentiel d'une courbe de déclin de la fluorescence d'un échantillon échangé pendant 1 h à T=350°C	84
IV.19	Influence du temps d'échange ionique sur les spectres d'absorption optique des à T= 350°C	87
IV.20	Influence de la température d'échange ionique sur les spectres d'absorption optique des à t= 2 h	88
IV.21	Spectre M-line réalisé sur un échantillon échangé 5 min à T=350°C	91
IV.22	Profil d'indice de réfraction expérimental pour un échantillon échangée 2 h à T=320°C et l'ajustement du profil par la fonction de Gauss (avec les paramètres $n_0=1.5902$, $\Delta n=0.0706$ et $x_c= 17.9202 \mu\text{m}$)	92
IV.23	Profils d'indice de réfraction avant recuit pour la polarisation en mode TE à diverses durées et températures d'échange	93
IV.24	Évolution de la coloration du verre échangé avec l'augmentation du temps d'échange à T=350°C après un recuit de 1 h à T=500°C	96
IV.25	Évolution de la coloration du verre échangé avec l'augmentation de la température d'échange à t=2 h après un recuit de 1 h à T=500°C.	96
IV.26	Spectres d'absorption des échantillons échangés après un recuit de 1 h à 500°C pour différentes durées d'échange à 350°C	97
IV.27	Spectres d'absorption des échantillons échangés après un recuit de 1 h à 500°C pour différentes températures pendant 2 h	98
IV.28	Exemple d'ajustement (fit) d'un spectre d'absorption d'un échantillon échangé pendant 2 h à 400°C, suivi d'un recuit de 1 h à 500°C.	100
IV.29	Variation de la position du pic et de l'aire selon la loi lorentzienne pour différents temps d'échange. Ces échantillons subissent un recuit de 1 h à 500°C.	101
IV.30	Variation de la position du pic et de l'aire selon la loi lorentzienne pour différentes températures d'échange. Ces échantillons subissent un recuit de 1 h à 500°C.	102
IV.31	Variation de la FWHM et du rayon des particules selon la loi lorentzienne pour différents temps d'échange. Ces échantillons subissent un recuit de 1 h à 500°C.	103
IV.32	Variation de la FWHM et du rayon des particules selon la loi lorentzienne pour différentes températures d'échange. Ces échantillons subissent un recuit de 1 h à 500°C.	104

Liste des tableaux

Tableau	Titre	page
I.1	composition (en pourcentage de masse) de certains verres industriels : selon J. Zarzycki [23]	14
I.2	Sels utilisée en échange ionique	21
I.3	Grandeurs caractéristiques des principaux ions qui s'échangent sur verre [40]	22
III.1	Composition chimique du verre utilisé en pourcentages massiques et molaires, indiquant le nombre et la proportion des différents oxydes présents.	42
III.2	Caractéristiques usuelles des deux sels AgNO_3 et NaNO_3	43
IV.1	Nombres de modes et la variation d'indice maximale déterminés à une longueur d'onde de 632.8 nm	94



Introduction générale



Introduction générale

Le verre silicaté soda-lime se distingue comme un matériau diélectrique exceptionnel, offrant une combinaison unique de propriétés rarement observées dans d'autres matériaux [1]. Parmi ses attributs clés figurent une excellente transparence optique, une dureté élevée, une homogénéité à température ambiante [2], une résistance mécanique appropriée et une durabilité chimique remarquable [3]. Cette synergie de caractéristiques fait du verre silicaté soda-lime un matériau polyvalent, adapté à des domaines aussi variés que l'optique, l'électronique, la construction et les technologies émergentes.

L'échange ionique, une technique de modification du verre, représente une avancée technologique majeure, ouvrant la voie à des applications innovantes. Ce procédé, caractérisé par sa simplicité opérationnelle, son efficacité économique et sa polyvalence, consiste à immerger le substrat vitreux dans un bain de sel fondu, permettant une modulation précise des propriétés chimiques, mécaniques et optiques du matériau.

Le mécanisme fondamental de ce processus implique la substitution de l'ion sodium (Na^+) par l'ion argent (Ag^+) dans la structure superficielle du verre. L'ion Ag^+ , monovalent et doté d'une mobilité élevée, présente une polarisabilité supérieure ($2,4 \text{ \AA}^3$) à celle de l'ion Na^+ ($0,41 \text{ \AA}^3$), le rendant particulièrement adapté à l'échange ionique [4,5]. L'incorporation des ions Ag^+ dans la matrice vitreuse s'effectue par l'intermédiaire de divers sels, notamment AgNO_3 , AgCl ou Ag_2SO_4 , utilisés comme milieu ionique [6,7]. Ce processus, respectant le principe d'électroneutralité, induit une modification significative de l'environnement local de l'argent au sein du réseau vitreux [8].

La littérature scientifique révèle un intérêt soutenu pour l'étude des verres modifiés par échange ionique à l'argent. Ces investigations ont porté sur un large éventail de propriétés, incluant la cinétique de diffusion, les modifications structurelles du réseau vitreux [9], les phénomènes de down-shifting [10,11], l'amélioration des propriétés mécaniques [12], la modulation de la conductivité électrique [13], les altérations chromatiques (coloration) [14,15], ainsi que l'efficacité antimicrobienne [16, 17].

Dans le domaine de l'optique, l'échange ionique a acquis une importance particulière à partir des années 1970, coïncidant avec l'avènement de l'optique guidée. L'un des aspects les plus significatifs de ce procédé réside dans sa capacité à induire une variation contrôlée de l'indice de réfraction au sein de la matrice vitreuse. Cette propriété a facilité la conception et la fabrication de guides d'ondes pour l'optique intégrée [18,19], marquant ainsi le début d'une nouvelle ère dans le domaine de la photonique. Au fil des décennies, l'échange ionique s'est imposé comme une technique incontournable dans le domaine des matériaux optiques avancés, s'étendant à des applications diverses telles que les capteurs, la photonique intégrée et les dispositifs optoélectroniques.

L'objectif principal de cette thèse est d'élucider les propriétés spécifiques résultant de l'échange ionique à l'argent dans le verre silicaté, en mettant l'accent sur l'amélioration des propriétés optiques. Notre étude s'articule autour de deux axes majeurs : la fabrication de guides d'onde planaires par échange ionique à l'argent et la caractérisation approfondie de leurs propriétés. Une attention particulière est portée à l'établissement de corrélations entre les conditions du processus d'échange et les caractéristiques des guides d'onde résultants.

Pour atteindre ces objectifs, nous avons entrepris une série d'investigations expérimentales systématiques, analysant l'influence de divers paramètres du processus d'échange ionique, tels que la concentration du bain de sel, la durée de l'échange et la température du traitement. Notre étude se concentre sur plusieurs aspects cruciaux : la cinétique de diffusion des ions argent, les mécanismes de réduction des ions Ag^+ et la croissance subséquente des atomes d'argent réduits, les modifications chromatiques induites dans le verre, ainsi que les changements des propriétés optiques, incluant les variations de l'indice de réfraction, l'apparition de phénomènes de résonance plasmonique de surface (SPR) et les caractéristiques de luminescence.

Cette thèse s'articule autour de quatre chapitres :

Le premier chapitre offre une base théorique solide. Il présente une étude bibliographique approfondie sur le verre et se concentre sur la technique de l'échange ionique, expliquant son principe, ses paramètres critiques et les lois de diffusion qui régissent ce processus.

Introduction générale

Le deuxième chapitre est dédié aux fondements théoriques de l'optique guidée, exposant les principes de propagation de la lumière et les conditions de guidage. Il présente également l'outil numérique essentiel à la résolution des équations différentielles des modèles théoriques.

Le troisième chapitre décrit en détail le dispositif expérimental conçu pour réaliser l'échange ionique et les techniques de caractérisation employées, notamment la microscopie électronique à balayage (MEB), l'analyse spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS), la photoluminescence (PL), la spectrophotométrie UV/Visible et la spectroscopie M-lines.

Le quatrième chapitre est consacré à la présentation et à l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus, offrant une analyse approfondie des données recueillies.

La thèse se conclut par une synthèse générale qui met en lumière les résultats les plus significatifs de cette recherche, évalue la pertinence des techniques utilisées et ouvre des perspectives pour de futures investigations dans ce domaine.



Chapitre I : Quelques
notions fondamentales sur
le verre et l'échange
ionique



Chapitre I : Quelques notions fondamentales sur le verre et l'échange ionique

I.1 Introduction

Le verre se distingue comme un substrat optique privilégié, principalement en raison de ses propriétés optiques exceptionnelles. Sa transparence remarquable, tant dans le spectre visible que dans les longueurs d'onde utilisées pour les télécommunications optiques, en fait un matériau particulièrement adapté aux applications photoniques avancées. Sa nature amorphe permet la création de composants peu sensibles à la polarisation de la lumière, offrant un avantage significatif par rapport aux substrats cristallins. Bénéficiant d'un savoir-faire séculaire des verriers, bien que la composition du verre reste un défi technique, l'industrie dispose aujourd'hui de substrats de haute qualité parfaitement adaptés aux exigences de l'optique intégrée. Cette combinaison unique de propriétés optiques, de versatilité et d'expertise historique positionne le verre comme un matériau de premier plan dans le domaine des technologies optiques.

L'échange d'ions, une technique ancestrale, permet de modifier les propriétés du verre en y introduisant des ions dopants. Historiquement utilisée pour colorer les vitraux des cathédrales, cette méthode a trouvé une application pratique dans l'amélioration de la résistance mécanique du verre dès 1913, à travers un processus de trempe chimique [20]. Ce procédé, qui introduit des contraintes compensatoires à la surface du verre, contrebalance la fragilité induite par les micro-rayures. Bien que l'augmentation de l'indice de réfraction résultant de ce processus ait été observée dès 1918, ce n'est qu'en 1972 que cette propriété a été exploitée pour créer des guides d'ondes [19]. Cette application tardive marque un tournant dans l'utilisation de l'échange d'ions, ouvrant la voie à de nouvelles applications en optique intégrée. Notre étude est s'inscrit dans le contexte de cette technologie, laquelle sera explorée plus en profondeur dans les sections suivantes du chapitre.

I.2. Verre

La définition du verre reste un sujet de réflexion depuis de nombreuses années, suscitant de multiples propositions. Une description élémentaire pourrait le caractériser comme un matériau fragile, homogène et transparent. Cependant, cette approche simpliste ne rend pas compte de la complexité structurale, de la nature intrinsèque du matériau, ni de ses propriétés physico-chimiques et thermiques uniques. Pour appréhender pleinement la nature du verre, il est nécessaire d'explorer des définitions plus exhaustives. Ces descriptions plus complètes visent à englober non seulement ses caractéristiques observables, mais aussi ses propriétés structurales et comportementales à l'échelle moléculaire. Dans les sections suivantes, nous présenterons plusieurs définitions plus détaillées, chacune apportant un éclairage différent sur la nature complexe et fascinante du verre. Ces définitions permettront de mieux comprendre pourquoi le verre occupe une place si particulière dans le domaine des matériaux et pourquoi il continue de susciter l'intérêt des chercheurs et des industriels.

- ◆ Sur le plan structurel, le verre présente une particularité fascinante : il combine l'état solide avec une organisation atomique caractéristique de l'état liquide. Comme le souligne Barton en 2005, on peut définir le verre comme "un solide dont l'arrangement atomique est aussi désordonné que celui d'un liquide" [21].
- ◆ D'un point de vue physico-chimique, la nature du verre peut être comprise à travers une perspective fascinante, comme l'a proposé Scholze en 1980 : "Le verre est un liquide surfondu figé"[22].

Mais encore :

- ◆ La définition de Zarzycki offre une perspective à la fois processuelle et structurale du verre : "Le verre est un solide obtenu par figeage d'un liquide qui n'a pas cristallisé" [23].
- ◆ « Le verre est un solide non-cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse » [23]. Cette définition englobe à la fois les aspects structuraux et opérationnels.

La transition vitreuse est un processus particulier qui survient lors du refroidissement rapide d'un liquide en surfusion. Contrairement à la solidification habituelle où les atomes s'organisent en un réseau cristallin ordonné, ce refroidissement accéléré empêche les atomes de s'arranger de façon structurée. Le résultat est un solide dont la structure interne reste désordonnée, similaire à celle d'un liquide. Cette configuration atomique aléatoire donne naissance à ce qu'on appelle une structure vitreuse ou amorphe. Ce phénomène [23] illustre comment la vitesse de refroidissement peut influencer radicalement l'organisation moléculaire d'un matériau, produisant un état solide qui conserve le caractère désordonné propre à l'état liquide.

L'évolution thermique du verre peut être caractérisée en observant les changements de certaines propriétés thermodynamiques, comme le volume spécifique ou l'enthalpie, en fonction des variations de température. Quand on refroidit un liquide, il peut parfois atteindre une température plus basse que son point de fusion (T_f) sans pour autant, se solidifier immédiatement. Dans cet état, appelé surfusion, le liquide demeure dans une condition métastable. Pour certains matériaux, cet état de surfusion peut persister sur une large plage de températures, bien en dessous de leur point de fusion normal.

Le processus de formation du verre peut être illustré par l'évolution du volume molaire (V_M) ou de l'enthalpie (H) en fonction de la température, comme le montre la figure I.1 [23]. En partant d'un liquide à haute température, on observe une diminution du V_M ou de H à mesure que la température baisse. Si le refroidissement est suffisamment lent et que la température descend sous le point de fusion, le liquide se transformera en cristal, caractérisé par un V_M (ou H) nettement inférieur à celui du liquide surfondu. Cependant, un refroidissement rapide et continu depuis l'état liquide stable jusqu'à une température très basse entraîne le liquide dans un état de surfusion. Cet état métastable se fige progressivement pour former le verre à température ambiante. La transition progressive du liquide surfondu au verre se produit dans une plage de températures, appelée domaine de transition vitreuse.

La température de transition vitreuse T_g est un concept clé défini graphiquement à l'intersection des courbes extrapolées représentant l'état liquide et l'état vitreux. Cependant, il est important de noter que la transition vitreuse n'est pas un phénomène ponctuel mais s'étend sur une plage de températures. Cette plage varie en fonction de

la nature spécifique du verre et de la vitesse à laquelle il est refroidi. Un refroidissement rapide favorise la transformation vers des températures plus élevées, tandis qu'un refroidissement lent la déplace vers des températures plus basses, comme le montre la figure I.1.b. Cette relation entre la vitesse de refroidissement et la température de transition souligne la nature dynamique du processus de vitrification et met en évidence l'importance des conditions de formation dans la détermination des propriétés finales du verre.

Le verre présente une caractéristique remarquable dans son comportement thermique : son volume molaire varie de façon quasi linéaire avec la température. Cette relation linéaire se traduit par un coefficient de dilatation thermique linéique pratiquement constant, une propriété distinctive du verre. Comme l'illustre la figure I.1.a, à température ambiante, le verre possède un volume molaire supérieur à celui de son équivalent cristallin. Cette structure plus "ouverte" ou moins dense du verre a une conséquence pratique importante : elle facilite la diffusion des petites espèces chimiques à travers le matériau.

Le verre se distingue fondamentalement du cristal par sa nature métastable, ou hors équilibre. Cette particularité se manifeste sous deux aspects principaux : d'une part, d'un point de vue thermodynamique, le verre possède un excès d'énergie par rapport à son équivalent cristallin. D'autre part, sur le plan géométrique, sa structure se caractérise par une absence d'ordre à longue distance, contrairement aux cristaux. Néanmoins, il est important de noter que le verre conserve un certain ordre à courte portée, ce qui lui confère des propriétés uniques. Cette dualité entre désordre à grande échelle et organisation locale définit l'essence même de l'état vitreux et explique bon nombre de ses propriétés physiques et chimiques particulières.

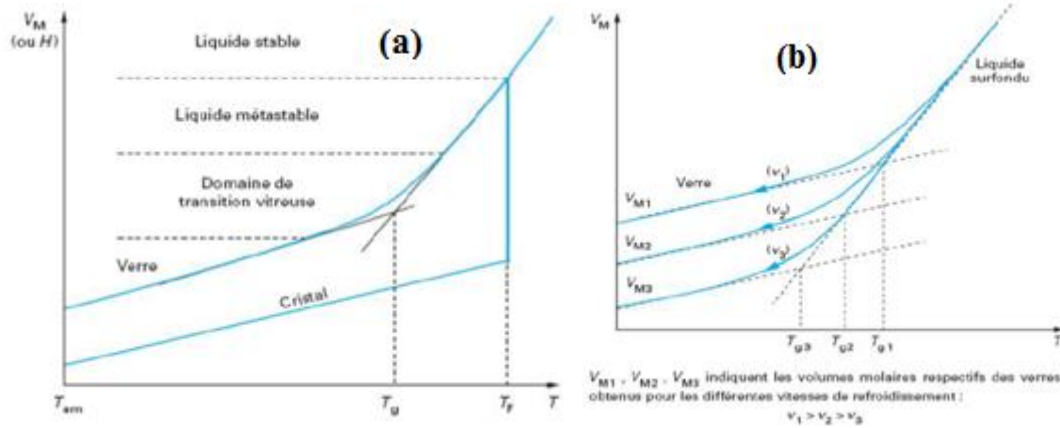


Figure I.1 : (a) Schéma illustrant la variation du volume en fonction de la température lors de la fabrication du verre. (b) Impact de la vitesse de refroidissement sur la position du point de transition vitreuse T_g .

I.2.1 Classification du verre

Le monde des matériaux vitreux est caractérisé par une grande diversité. On y trouve une vaste gamme de matrices vitrifiables, qui peuvent être classées en deux grandes catégories : les verres minéraux et les verres organiques. Parmi les verres minéraux, on distingue notamment les verres d'oxydes, d'halogénures, de chalcogénures, et même des verres métalliques. Une autre classification possible repose sur l'origine du verre, qui peut être naturelle ou artificielle. Dans le cadre de notre étude, nous nous concentrons sur une catégorie spécifique : les verres minéraux à base d'oxyde de silicium, également appelés verres de silice (SiO_2). Ces verres silicatés peuvent eux-mêmes être subdivisés en plusieurs sous-catégories selon leur composition chimique précise :

- ◆ Les verres de silice dits "purs" se distinguent par leur haute teneur en silice, qui représente au minimum 96 % de leur composition. Ces verres possèdent des propriétés remarquables qui les rendent particulièrement précieux dans certaines applications. Leur excellente transparence, combinée à une résistance exceptionnelle aux températures élevées, à la corrosion et aux chocs thermiques, en fait des matériaux de choix pour la fabrication d'instruments d'optique de haute qualité.

- ◆ Les verres borosilicates représentent une catégorie importante de verres techniques, dont la composition typique inclut environ 80 % de silice, 13 % d'anhydride borique (B_2O_3), 4 % de soude (NaOH) et 3 % d'alumine (Al_2O_3). Cette formulation spécifique confère à ces verres des propriétés remarquables, notamment une excellente résistance à la chaleur et aux agents chimiques. Ces caractéristiques en font des matériaux de choix pour diverses applications. Connus du grand public sous le nom commercial "Pyrex", ils sont largement utilisés dans la fabrication d'ustensiles de laboratoire et de cuisine. Leur polyvalence s'étend également à d'autres domaines : ils sont employés comme matériau d'isolation sous forme de fibres de verre et jouent un rôle crucial dans le stockage sécurisé des déchets radioactifs.
- ◆ Les verres sodocalciques, connus sous le nom de "soda-lime" en anglais, constituent la catégorie la plus répandue de verres. Leur composition typique comprend environ 72 % de silice, 13 % de soude et 5 % de chaux (CaO), avec la possibilité de contenir de faibles pourcentages d'impuretés. Ces verres se caractérisent par une bonne stabilité chimique, mais présentent une résistance limitée aux chocs thermiques. C'est précisément ce type de verre qui a été choisi pour notre étude. Une caractéristique notable de ces verres est leur teneur élevée en sodium (généralement $\geq 10\%$), d'où leur appellation. Cependant, cette composition particulière les rend peu adaptés à la fabrication de composants optiques tels que les miroirs ou les lentilles, principalement en raison de leurs propriétés fortement diffusives.

I.2.2 Structure et composition d'un verre d'oxyde

La conception et l'analyse des compositions verrières constituent un domaine d'étude extrêmement complexe, reflétant la grande diversité des matrices vitrifiables existantes. Cette variété englobe les verres minéraux, organiques, et même métalliques. Notre étude se concentre spécifiquement sur les verres d'oxydes, qui représentent la catégorie la plus répandue. En 1932, Zachariasen a établi quatre règles topologiques fondamentales pour les oxydes formateurs de verre, qui ont profondément influencé notre compréhension de la structure vitreuse [24]. Ces règles stipulent que :

- ◆ le nombre d'atomes d'oxygène entourant l'atome formateur doit être limité

- ◆ chaque atome d'oxygène ne peut être lié qu'à un maximum de deux cations
- ◆ les polyèdres formés ne partagent que des sommets, sans arêtes ni faces communes
- ◆ au moins trois sommets de chaque polyèdre doivent être partagés avec d'autres polyèdres

Les règles de Zachariasen offrent une explication claire de la capacité de vitrification des oxydes en fonction de leur stœchiométrie. Elles prédisent avec succès que les oxydes de type A_2O_3 , AO_2 et A_2O_5 peuvent former des verres, tandis que ceux de type A_2O et AO , ne satisfaisant pas ces règles, ne devraient pas vitrifier. La portée de ces principes s'étend au-delà des verres d'oxydes, s'appliquant également à d'autres types de verres, comme les verres fluorés à base de ZrF_2 . Cependant, lors de la fabrication de verres plus complexes, impliquant l'ajout d'autres oxydes tels que les oxydes alcalins ou alcalino-terreux, l'hypothèse de Zachariasen nécessite une légère modification. Cette adaptation des règles originales souligne la complexité croissante de la structure vitreuse avec l'introduction de composants supplémentaires, et met en évidence la nécessité d'une approche plus nuancée pour comprendre et prédire la formation de verres multicomposants. Donc, trois conditions essentielles doivent être réunies pour qu'un mélange d'oxydes puisse vitrifier [23] :

- ◆ le mélange vitrifiable doit contenir une proportion suffisante de cations entourés par des tétraèdres ou des triangles d'oxygène.
- ◆ ces unités structurales (tétraèdres ou triangles) ne doivent partager que leurs sommets, sans avoir d'arêtes ou de faces en commun.
- ◆ certains atomes d'oxygène doivent être liés uniquement à deux de ces cations formateurs, sans établir de liaisons supplémentaires avec d'autres cations.

Parmi les divers oxydes constituant sa composition, on peut distinguer trois grandes familles, classées selon leurs différentes énergies de liaison avec l'oxygène :

I.2.2.1 Les formateurs de réseau

Les oxydes formateurs de verre se distinguent par leur énergie de liaison très élevée, ce qui leur permet de vitrifier même en l'absence d'autres composants. Dans l'industrie verrière, la silice (dioxyde de silicium SiO_2) règne en maître comme oxyde formateur par excellence, donnant naissance à la vaste famille des verres silicatés. Généralement introduite sous forme de sable, dont les variétés les plus pures contiennent jusqu'à 99,5% de silice, elle est à la base de la plupart des verres industriels. Néanmoins, d'autres oxydes peuvent également jouer ce rôle de formateur, tels que l'anhydride borique (B_2O_3), l'anhydride phosphorique (P_2O_5), ou encore l'alumine (Al_2O_3). Ces oxydes alternatifs ont pour point commun d'être formés à partir d'éléments appartenant à la famille des métalloïdes de forte valence dans le tableau périodique de Mendeleiev [25, 26].

La structure des réseaux de silice (SiO_2) a fait l'objet d'études approfondies, illustrées par les représentations bidimensionnelles proposées par Zachariasen en 1932. Ces schémas, visibles sur les Figures I.2.a et b, montrent des réseaux à la fois ordonnés et désordonnés. Zachariasen a postulé une structure dans laquelle chaque atome de silicium est entouré de quatre atomes d'oxygène, formant des tétraèdres $[\text{SiO}_4]^{4-}$ (le quatrième atome d'oxygène devant être imaginé hors du plan). Cette configuration peut adopter un arrangement ordonné ou désordonné selon l'état de cristallisation du matériau.

En 2012, Huang a apporté une confirmation expérimentale à cette théorie grâce à des observations par microscopie électronique en transmission, dont un exemple est présenté en Figure I.2.c [27]. Ces images ont mis en évidence la nature désordonnée du réseau de tétraèdres $[\text{SiO}_4]^{4-}$ dans la silice amorphe, validant ainsi le modèle proposé par Zachariasen.

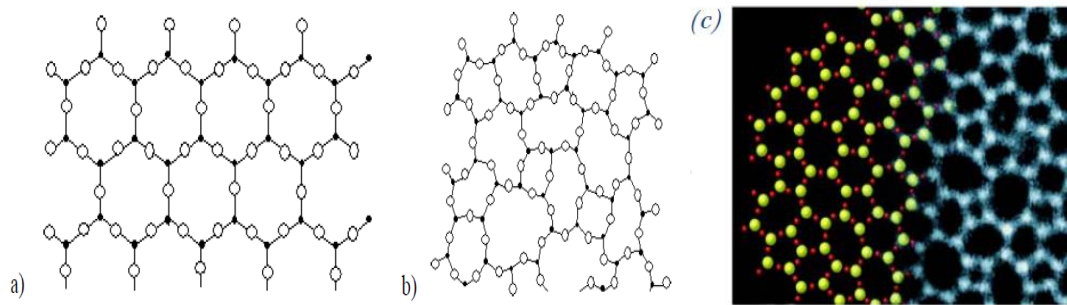


Figure. I. 2 : Représentation schématique de SiO₂ en (a) structure cristalline et (b) structure vitreuse (les points noirs représentent Si⁴⁺ et les points creux O²⁻), selon Zachariasen [24]. (c) Image du réseau bidimensionnel désordonné des tétraèdres [SiO₄]⁴⁻ : à gauche – schéma (Si en vert et O en rouge), à droite – image obtenue par microscope électronique en transmission à haute résolution d'une fine couche de silice amorphe, d'après Huang [27].

I.2.2.2 Les modificateurs de réseau

Les oxydes modificateurs de réseau jouent un rôle crucial dans la formation et les propriétés des verres, bien qu'ils ne puissent pas, à eux seuls, former un verre. Ces oxydes, principalement issus de métaux alcalins (comme Na₂O ou K₂O) ou alcalino-terreux (CaO, MgO), et plus rarement d'éléments de transition ou de terres rares, ont pour effet principal d'abaisser significativement la température d'élaboration et de vitrification de la silice, parfois de plusieurs centaines de degrés. Leur action s'explique par leur faible énergie de liaison avec l'oxygène, ce qui leur permet de modifier la structure du verre en rompant certaines liaisons du réseau formé par les oxydes formateurs. Par exemple, l'ajout de Na₂O dans une matrice de SiO₂ provoque la rupture des chaînes -O-Si-O-Si-O- et la formation de groupements -O-Si-O-, la charge négative des oxygènes étant compensée par la présence d'ions Na⁺, comme illustré dans la Figure I.3.

L'introduction d'oxydes modificateurs dans le réseau vitreux entraîne un mécanisme de rupture des liaisons Si-O-Si, donnant naissance à deux catégories distinctes d'atomes d'oxygène. D'une part, les oxygènes pontants (BO, Bridging Oxygen) maintiennent la connexion entre deux atomes de silicium, préservant ainsi la structure du réseau. D'autre part, les oxygènes non pontants (NBO, Non Bridging

Oxygène) ne sont liés qu'à un seul atome de silicium, créant des discontinuités dans le réseau. Cette différenciation joue un rôle crucial dans les propriétés du verre, notamment en facilitant les processus d'échange ionique et de poling thermique. Ces techniques, qui permettent d'incorporer des ions métalliques dans le verre, sont grandement favorisées par la présence des oxygènes non pontants. Ainsi, la modification du réseau vitreux ne se limite pas à altérer sa structure, mais ouvre également la voie à des manipulations avancées de sa composition et de ses propriétés.

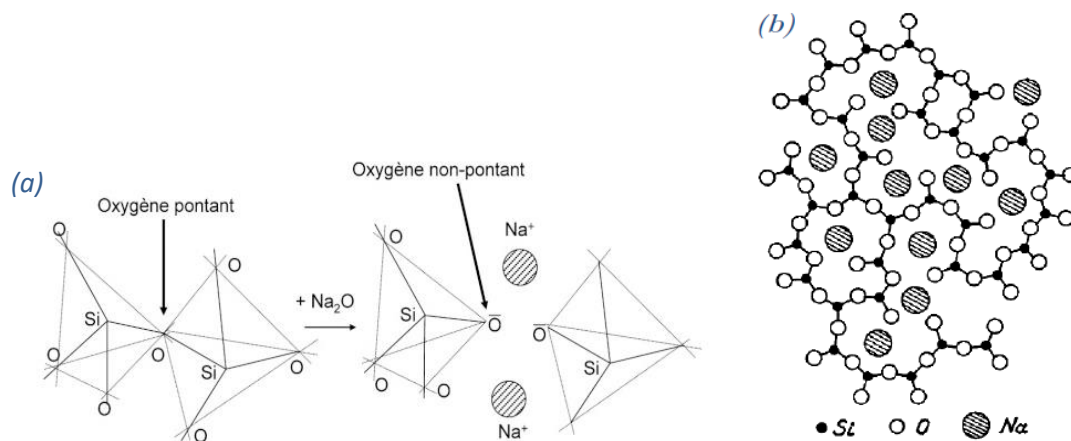


Figure I.3 : (a) Rupture d'une liaison Si-O-Si causé par l'ajout d'une molécule de Na₂O dans le réseau de silice, d'après Barton [21]. (b) Schéma bidimensionnel d'un réseau désordonné de verre sodosilicate, selon Warren [28].

I.2.2.3 Les constituants secondaires

Les constituants secondaires possèdent une énergie de liaison inférieure à celle des formateurs de réseau, mais leur rôle est déterminant dans les propriétés physiques du verre final. Ils sont essentiels pour faciliter le processus de coulée et pour améliorer les performances du produit fini. Ces oxydes agissent comme des modificateurs de réseau, influençant la structure et la stabilité du verre de manière significative. Parmi les exemples classiques de ces constituants secondaires, on peut citer : Al₂O₃ (Oxyde d'aluminium), PbO (Oxyde de plomb), ZnO (Oxyde de zinc), CdO (Oxyde de cadmium), TiO₂ (Oxyde de titane). Ces oxydes, en étant ajoutés aux formateurs de réseau, modifient la composition chimique et les propriétés physiques du verre, permettant de répondre à des exigences spécifiques pour diverses applications industrielles et technologiques.

Le Tableau 1 présente à titre indicatif les proportions des oxydes, exprimées en pourcentage de masse, dans les verres industriels courants ainsi que dans quelques verres spéciaux typiques.

	Formateurs de réseau			Modificateurs de réseau				
	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	PbO
Verre plat	72,5		1,5	13	0,3	9,3	3	
Verre à bouteilles	73		1	15		10		
« Pyrex »	80,6	12,6	2,2	4,2		0,1	0,05	
Fibre de verre	54,6	8	14,8	0,6		17,4	4,5	
« Cristal »	55,5				11			33
Verre de lampes	73		1	16	1	5	4	

Tableau I.1 composition (en pourcentage de masse) de certains verres industriels : selon J. Zarzycki [23]

I.2.3 Quelques propriétés du verre

I.2.3.1 Propriétés mécaniques

Le verre présente des propriétés mécaniques complexes : forte résistance à la compression et grande élasticité, mais fragilité à la traction. Sa particularité réside dans sa propension à la fracturation, influencée par les interactions avec l'environnement et les effets de surface. Les fractures se propagent généralement de la surface vers l'intérieur, et les défauts superficiels microscopiques réduisent sa résistance à la traction. Bien que ce domaine soit encore à l'étude, avec des recherches récentes sur les mécanismes de propagation [29, 30], on peut globalement considérer que le processus de fracturation suit le modèle présenté dans la figure I.4.

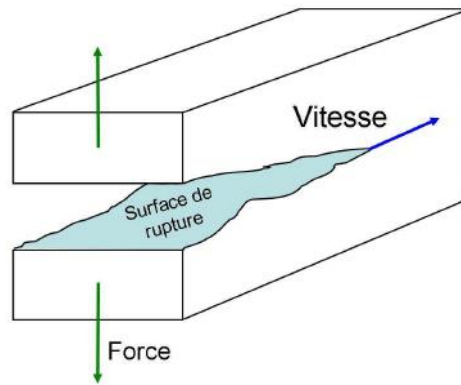


Figure I.4 : Mécanisme de formation et de propagation des fissures dans le verre.

La propagation des fractures dans le verre dépend de l'intensité de la force appliquée. Les effets de surface sont multiples et complexes à répertorier exhaustivement. Parmi ces effets, la corrosion joue un rôle important en favorisant la propagation des fissures. L'échange ionique, notamment le remplacement des ions Na^+ par des ions Ag^+ , peut induire une légère compression de la matrice vitreuse ou une augmentation de volume, due à la différence de taille entre ces ions (rapport des rayons ioniques de 1,12 [31]). Cette technique d'échange ionique permet ainsi de créer une compression à la surface du verre, ce qui peut influencer ses propriétés mécaniques.

I.2.3.2 Propriétés électriques

La conductivité électrique des verres, définie par la relation :

$$\vec{j} = \sigma \vec{E} \quad \text{I.1}$$

Avec \vec{j} , \vec{E} et σ sont respectivement la densité de courant, le champ électrique appliqué et est la conductivité ($\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$).

La conductivité varie considérablement selon leur composition et la température. Les verres d'oxydes, généralement isolants, présentent une conductivité allant de 10^{-17} à $10^{-5} \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$. Les verres sodo-calciques, par exemple, passent d'isolants à conducteurs avec l'augmentation de la température, leur conductivité évoluant de 10^{-9} - $10^{-8} \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ à température ambiante jusqu'à $10^{19} \Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ à 1200 °C. On distingue deux types de conductivité : ionique, liée au mouvement des ions et dépendante de la température et de la composition, et électronique, due aux électrons et aux trous, observée dans les

verres contenant des éléments de transition. La conductivité ionique est particulièrement intéressante dans les verres à alcalins mixtes, tandis que la conductivité électronique se manifeste dans divers matériaux comme les verres de chalcogénures, les films minces semi-conducteurs, et certains verres d'oxydes contenant des métaux nobles.

I.2.3.3 Propriétés optiques

Les propriétés optiques du verre en font un matériau unique et particulièrement intéressant. L'indice de réfraction complexe est une caractéristique fondamentale et donnée par :

$$n^* = n + ik \quad \text{I.2}$$

La partie réelle n de l'indice de réfraction exprime la dispersion dans le verre, tandis que la partie imaginaire, k , correspond au coefficient d'extinction, prenant en compte l'atténuation dans le verre. Cet indice est lié à la permittivité relative complexe via la relation :

$$\varepsilon^* = \varepsilon' + i\varepsilon'' \quad \text{I.3}$$

$$n^{*2} = \varepsilon^* \quad \text{I.4}$$

Il vient

$$\begin{cases} n^2 - k^2 = \varepsilon' \\ 2nk = \varepsilon'' \end{cases} \quad \text{I.5}$$

Dans le domaine visible, l'indice de réfraction décroît de façon monotone avec la longueur d'onde, et k est négligeable, ce qui explique la transparence de la plupart des verres d'oxydes. Cette transparence résulte de la nature des liaisons chimiques (ioniques et covalentes) et de l'état amorphe du verre. L'absence d'électrons libres et de structures cristallines empêche l'absorption ou l'émission d'énergie lumineuse, ainsi que la diffusion par des surfaces internes. Cette propriété permet notamment l'utilisation de la microscopie optique en transmission pour caractériser les verres.

La loi de Beer-Lambert détermine la fraction de lumière transmise par un matériau en fonction de la lumière incidente, exprimée par :

$$\frac{I}{I_0} = \exp(-\alpha x) \quad \text{I.6}$$

Où I_0 est l'intensité de la lumière incidente, I celle de la lumière transmise, α le coefficient d'absorption, et x l'épaisseur traversée.

Les verres soda-lime sont opaques aux UV en raison de la faible liaison Na-O, contrairement aux verres de silice pure dont les liaisons Si-O n'absorbent pas les UV. Cette forte absorption UV rend les verres soda-lime idéaux pour l'incorporation d'ions et de particules métalliques. La couleur des verres est due à l'absorption des impuretés, mesurée par le coefficient d'absorption qui est lié à k par la relation :

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad \text{I.7}$$

En pratique, elle est généralement déterminée à partir de la loi de Beer-Lambert. Une fraction de la lumière est toujours réfléchiée par le verre. Lorsque la lumière arrive perpendiculairement au verre, cette fraction peut être calculée à l'aide de la formule de Fresnel :

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad \text{I.8}$$

Dans le domaine du visible, k peut être négligé, ce qui donne :

$$R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \quad \text{I.9}$$

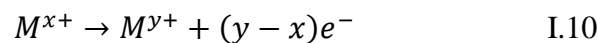
En règle générale, les verres composés uniquement d'oxydes ou d'ions réfléchissent peu la lumière (environ 5 %). Cependant, cette réflexion peut devenir significative et parfois comparable à celle des métaux après la croissance de nanoparticules métalliques à leur surface.

I.2.3.4 Propriétés d'oxydoréduction

Les phénomènes d'oxydoréduction dans le verre sont rendus possibles par la flexibilité de l'oxygène à supporter différents états de charge. Cela permet aux éléments constitutifs du verre d'exister sous divers états redox, même à des températures inférieures à la température de transition vitreuse (T_g). Ces processus d'oxydoréduction influencent non seulement l'élaboration du verre mais aussi ses propriétés finales. Bien que l'impact de l'oxydoréduction sur la fabrication du verre ne soit pas détaillé ici, les personnes intéressées par ce sujet spécifique peuvent se référer à l'article de Chopin et al. [32] pour plus d'informations.

L'oxydoréduction dans le verre affecte principalement sa coloration. Ce phénomène est directement lié à l'état d'oxydation de certains éléments, généralement des ions ou des particules métalliques, présents dans le verre. Les nanoparticules d'argent, d'or et de cuivre sont particulièrement utilisées pour colorer les verres. La couleur résultante est due à l'absorption plasmonique de ces nanoparticules dans le spectre visible lorsqu'elles sont incorporées dans la matrice vitreuse.

Les procédés de formation de nanoparticules dans le verre impliquent généralement deux étapes clés : l'introduction du métal sous forme ionique, suivie de la réduction des ions et de la croissance des nanoparticules grâce aux phénomènes d'oxydoréduction et à un traitement spécifique. L'oxydoréduction joue un rôle crucial dans les propriétés du verre, particulièrement dans l'échange ionique thermique à l'argent et la germination/croissance des nanoparticules. Ce processus peut être expliqué par l'équilibre redox des ions métalliques dans le verre, qui résulte de la combinaison de deux demi-équations redox : celle du couple redox métallique :



Et celle de l'oxygène



L'oxygène étant l'élément le plus électronégatif dans le verre et servant de réservoir de charges négatives [33].

Les atomes d'oxygène dans les verres d'oxydes forment principalement des liaisons ioniques avec les atomes du réseau. Les techniques de croissance des nanoparticules visent à rompre ces liaisons pour libérer les électrons nécessaires à la réduction des ions métalliques introduits. L'atmosphère du traitement joue un rôle crucial : une atmosphère oxydante (oxygène) ou réductrice (hydrogène) modifie les équilibres redox, influençant ainsi les phénomènes observés lors du traitement des verres. Dans notre étude, on a démontré que l'utilisation d'une atmosphère oxydante pendant le processus de recuit thermique a un effet bénéfique sur la croissance des nanoparticules dans le verre.

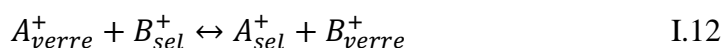
I.3 Echange d'ion sur verre d'oxyde

I.3.1 Principe de l'échange d'ions

L'échange ionique, une technique ancienne remontant à l'Antiquité, a été utilisée par les Égyptiens pour colorer le verre. Cependant, sa découverte formelle date du milieu du XIXe siècle, lorsque Thompson et Way [34] ont observé la transformation du sulfate d'ammonium en sulfate de calcium après percolation à travers de la terre. Cette expérience a mis en évidence l'échange d'ions ammonium contre des ions calcium.

Dans la structure du verre, les éléments modificateurs de réseau existent sous forme ionique et sont liés à l'oxygène par des liaisons relativement faibles. L'échange ionique exploite cette caractéristique en chauffant le verre pour fournir l'énergie nécessaire à la rupture de ces liaisons, rendant ainsi les ions modificateurs mobiles sans altérer la structure principale de la matrice vitreuse. En principe, lorsqu'un verre contenant un ion mobile A^+ est mis en contact avec un milieu (solide, gazeux ou liquide) contenant un ion B^+ de même charge, un échange entre ces deux ions peut se produire.

Le processus d'échange ionique implique la pénétration et la diffusion d'un ion métallique provenant d'un sel en fusion dans le verre, guidé par un gradient de concentration. Simultanément, l'ion alcalin (modificateur de réseau) du verre diffuse dans le sens opposé, vers le sel (figure I.5). Ce phénomène se produit à la surface du verre et peut être décrit par une équation chimique, illustrant l'échange réciproque des ions entre le verre et le milieu environnant [35].



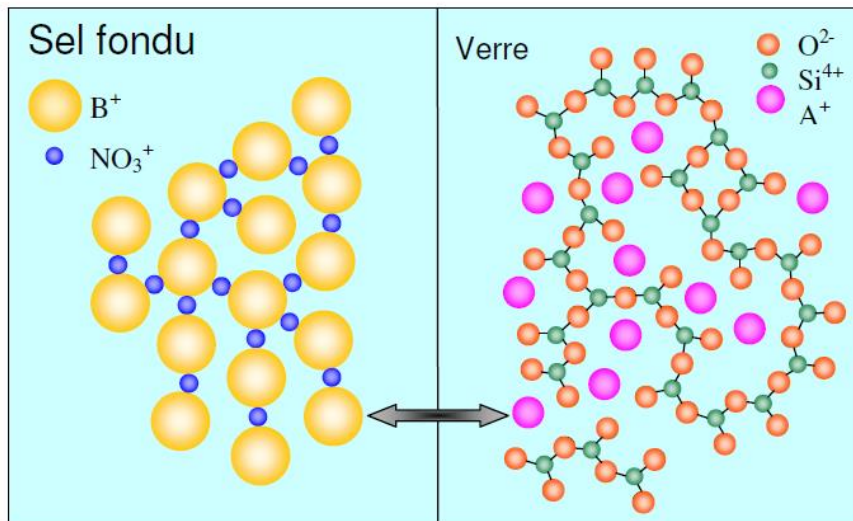


Figure I.5 : Représentation schématique du processus de l'échange d'ions.

Strictement parlant, ce processus ne peut être qualifié de dopage au sens défini par la microélectronique, car il s'agit ici d'une substitution. La technique d'échange ionique est bien établie et largement utilisée, par exemple dans le traitement des eaux pour la dépollution. Cependant, notre intérêt se porte sur son utilisation relativement récente pour modifier les propriétés du verre en incorporant des ions.

Dans cette méthode, le verre agit comme le milieu échangeur. Les inclusions sont sélectionnées en fonction de leurs propriétés afin de conférer des fonctions spécifiques au substrat formé. Ainsi, l'échange ionique dans le verre s'est avéré particulièrement bénéfique pour ajuster l'indice de réfraction, accroître la résistivité de surface (typiquement par substitution du sodium par du potassium), ou encore pour la fabrication de guides d'ondes plans (par exemple, par incorporation d'ions Ag^+). Cette dernière application a connu un développement significatif au cours des dernières décennies [36, 37, 38].

Il est important de souligner que les inclusions sont sélectionnées en fonction des applications spécifiques. En raison de leur capacité élevée à se disperser dans le verre, seuls les cations alcalins sont impliqués dans le processus d'échange ionique, en suivant la règle de sélectivité suivante :

$$H^+ > Li^+ > Na^+ > K^+ > Rb^+ > Cs^+$$

L'ordre de préférence dans l'échange ionique au sein d'un verre contenant divers alcalins est le suivant : l'hydrogène est remplacé en priorité par le dopant, suivi du lithium, puis des autres alcalins. Dans les verres soda-lime de notre étude, dépourvus d'ions H^+ et Li^+ , le sodium, étant l'ion le plus mobile, est échangé prioritairement avec le dopant. Quaranta et al. [39] ont établi qu'une concentration initiale d'oxyde de sodium (Na_2O) supérieure à 10% dans le verre est nécessaire pour assurer une pénétration efficace du dopant et modifier significativement les propriétés physiques de surface. Les verres soda-lime dépassent aisément ce seuil.

Les métaux de transition sont fréquemment choisis comme inclusions dans le verre en raison de leurs propriétés optiques et électriques remarquables. Ces éléments peuvent être incorporés sans altérer la nature vitreuse du matériau. Pour une intégration réussie, le degré d'oxydation des inclusions doit correspondre à celui de l'alcalin du verre qu'elles remplacent. Étant donné que les alcalins remplaçables sont généralement monovalents, les dopants utilisés le sont souvent aussi. L'introduction de ces inclusions se fait sous forme de sels en fusion.

Métal	Couple	Mélange
Ag	Ag^+/Na^+	$AgNO_3/NaNO_3$
K	K/Na^+	$KNO_3/NaNO_3$
Cu	Cu^+/Na^+	$CuSO_4/Na_2SO_3$

Tableau I.2 Sels utilisée en échange ionique

I.3.2 Différents couples échangés

La cinétique de l'échange ionique est influencée par trois facteurs principaux :

1. La concentration du métal dans le sel fondu.
2. La température du bain, qui doit être comprise entre le point de fusion du sel et la température de transition vitreuse du verre ($T_{fusion\ sel} < T_{bain\ expérimental} < T_{g\ verre}$).
3. La mobilité de l'ion dans le verre, déterminée par la composition de la matrice vitreuse.

La vitesse de diffusion dépend de l'encombrement stérique, de la taille de l'atome et des possibilités de liaisons. Lors de la réaction, un échange s'opère entre l'ion sodium (Na^+)

du verre et le métal provenant du sel en fusion, qui peut être Ag^+ , K^+ , Tl^+ , Rb^+ et Cs^+ .

Ion dopant (B^+)	Ion substrat (A^+)	Polarisabilité [Å^3]	Rayon ionique [Å]
Sodium Na^+	—	0.43	0.95
Potassium K^+	Na^+	1.33	1.33
Argent Ag^+	Na^+	2.4	1.26
Thallium Tl^+	Na^+ ou K^+	5.2	1.49
Rubidium Rb^+	Na^+ ou K^+	1.98	1.49
Césium Cs^+	Na^+ ou K^+	3.34	1.65

Tableau I.3 Grandeurs caractéristiques des principaux ions qui s'échangent sur verre [40]

Divers couples d'ions ont été étudiés pour l'échange ionique, chacun présentant des avantages et des inconvénients spécifiques. Les échanges impliquant le Cs^+ et le Rb^+ sont particulièrement problématiques : le Cs^+ peut compromettre l'intégrité du verre, tandis que les composés contenant du Rb^+ sont inflammables [41].

La différence de rayons ioniques entre les ions échangés influence plusieurs aspects du processus : la vitesse de l'échange, le niveau de contrainte induit dans le verre et la biréfringence modale des guides d'ondes formés. Le contraste d'indice maximal (Δn) dépend de la différence de polarisabilité entre les ions. Pour obtenir un contraste d'indice positif, les ions entrants doivent être plus polarisables que les ions sortants. Ces considérations limitent le choix des couples d'ions utilisables pour l'échange.

Dans l'histoire des guides d'onde sur verre, trois types d'échanges ioniques ont été particulièrement marquants. Les premiers guides, développés par Izawa et al. [19], utilisaient l'échange K^+/Tl^+ , offrant une variation d'indice impressionnante jusqu'à 10^{-1} , mais la toxicité du thallium a considérablement limité son utilisation. L'échange Na^+/K^+ , quant à lui, présente des inconvénients notables : il induit une biréfringence due à la différence de rayon ionique et ne produit qu'une faible variation d'indice d'environ 10^{-2} , ce qui restreint l'intégration de fonctions optiques complexes [42, 43]

Finalement, l'échange Na^+/Ag^+ s'est imposé comme la technique la plus courante en optique intégrée sur verre. Il permet un contraste d'indice élevé, de l'ordre de 10^{-1} ,

grâce à la forte différence de polarisabilité entre les ions. Cependant, cette méthode nécessite un contrôle rigoureux pour éviter la formation d'agrégats d'argent métallique susceptibles de causer des pertes optiques. Malgré ce défi technique, l'échange Na^+/Ag^+ reste privilégié pour sa performance optique supérieure [44,45, 46].

I.3.3 Modélisation de l'échange ionique

Dans le cadre de nos expériences, l'échange ionique s'effectue entre le sodium du verre et l'ion argent du bain de sel fondu. Plus précisément, nous utilisons un mélange composé de 9% de nitrate d'argent (AgNO_3) dilué dans du nitrate de sodium (NaNO_3). Cette composition permet l'échange efficace entre les ions Ag^+ et Na^+ . L'avantage majeur de cette approche réside dans la réduction significative des coûts d'exploitation, tout en maintenant l'efficacité du processus d'échange ionique pour la modification des propriétés optiques du verre. Ainsi, l'équation se transforme en :

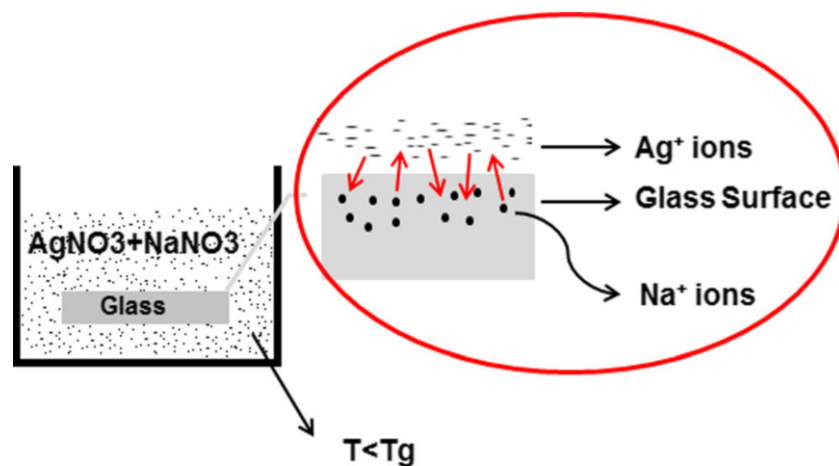
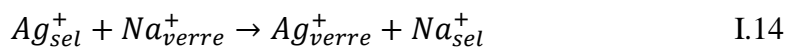


Figure I.6 Schéma du processus d'échange d'ions Ag^+/Na^+ dans un mélange de fusion

L'échange ionique dans le verre est un processus d'électro-diffusion déclenché par un gradient de concentration, où le sel fondu agit comme une solution hautement concentrée. Cette dynamique trouve ses fondements théoriques dans les travaux de Fick en 1855, qui a établi une analogie entre le mouvement de la matière et la conduction de la chaleur. Cette comparaison permet une description mathématique précise de la diffusion au sein de la matrice vitreuse. La pierre angulaire de cette théorie est la

première loi de Fick, qui constitue la relation fondamentale régissant le phénomène de diffusion.

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad 1.15$$

Le flux de l'espèce diffusante J le long de l'axe x est déterminé par la concentration de l'ion dopant C et son coefficient de diffusion D . La vitesse de diffusion varie selon les possibilités de liaisons dans le matériau. Dans un solide, ce processus s'effectue par des sauts entre sites interstitiels ou lacunaires [47]. Ces mécanismes de saut, en nombre limité, permettent de calculer une énergie d'activation de diffusion E_a . Le coefficient de diffusion peut alors être exprimé par la formule de Doremus, qui suit une loi de type Arrhenius [48].

$$D = D_0 e^{-\left(\frac{E_a}{k_B T}\right)} \quad 1.16$$

D_0 représente le coefficient d'autodiffusion, T la température absolue, et k_B la constante de Boltzmann, dont la valeur est $1,38 \times 10^{-23}$ J/K.

Lorsqu'un verre contenant une concentration initiale C_0 d'ions Na mobiles est mis en contact avec un bain d'ions Ag, un échange ionique s'opère entre les deux milieux. Les différences de taille, de charge, de polarisabilité et de mobilité entre les ions Na et Ag entraînent une migration asymétrique. Cette asymétrie crée une zone de charge d'espace, générant un champ électrique interne E_{int} :

$$\vec{E}_{int} = \frac{D_{Na} \vec{\nabla} C_{Na} + \gamma D_{Ag} \vec{\nabla} C_{Ag}}{\mu_{Na} C_{Na} + \gamma \mu_{Ag} C_{Ag}} \quad 1.17$$

En injectant les équations suivantes dans l'équation (I.17) :

$$C_{Na} = C_0 - \gamma C_b, \vec{\nabla} C_{Ag} = -\gamma \vec{\nabla} C_{Ag} \text{ et } C = \frac{C_{Ag}}{C_0}, \text{ l'expression devient :}$$

$$\vec{E}_{int} = \frac{(D_{Ag} - D_{Na})}{(\mu_{Na} - \mu_{Ag}) C + \frac{\mu_{Na}}{\gamma}} \vec{\nabla} C \quad 1.18$$

La loi de Nernst-Einstein régit le coefficient de diffusion d'une espèce n , exprimé par la relation :

$$D_n = H \frac{K_B T}{q_n} \mu_n \quad \text{I.19}$$

Avec H : le coefficient de corrélation expérimental (rapport de Haven), μ_n : la mobilité de l'ion, q_n : La charge de l'ion, T la température et K_B La constante de Boltzmann.

Si $H_{Ag^+} = H_{Na^+} = 1$ Donc on a l'équation d'équilibre :

$$D_{Na^+} \mu_{Ag^+} = \gamma D_{Ag^+} \mu_{Na^+} \quad \text{I.20}$$

Le flux peut alors être exprimé :

$$\vec{J}_n = D_{Ag} \frac{c\gamma(1-\gamma)-1}{c\gamma\left(\frac{\mu_{Ag}}{\mu_{Na}}-1\right)+1} C_0 \vec{\nabla} C \quad \text{I.21}$$

La conservation du flux est décrite par la deuxième loi de Fick :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\vec{\nabla} \vec{J}_n \quad \text{I.22}$$

En insérant équation (I.22) dans l'expression précédente (I.21), on obtient l'équation générale de l'échange [49] :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\vec{\nabla} \left[\frac{c\gamma(1-\gamma)-1}{1-\alpha c\gamma} D_{(Ag^+)} \vec{\nabla} C \right] \quad \text{I.23}$$

L'équation mentionnée (I.23) ne présente une solution analytique que dans un cas spécifique : lorsque $\gamma = \frac{q_{Ag^+}}{q_{Na^+}} = 1$ (c'est-à-dire que les deux espèces ioniques ont la même charge) et $\alpha = 1 - \frac{\mu_{Ag^+}}{\mu_{Na^+}} = 0$ (indiquant une mobilité identique pour les deux espèces). Dans ces conditions particulières, la solution prend la forme d'une fonction erreur complémentaire [50, 23].

$$C(x, t) = C_0 \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \quad \text{I.24}$$

$$\text{Avec } \operatorname{erfc}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_z^\infty e^{-v^2} dv \quad \text{I.25}$$

L'équation de Fick peut être résolue dans trois scénarios principaux, illustrés par la figure I.7.

- ◆ Le premier cas concerne une source plane instantanée, qui simule l'application d'une fine couche contenant la substance diffusante sur une surface plane du solide.
- ◆ Le deuxième cas implique une source constante, représentant l'immersion du solide dans un bain agité contenant la substance diffusante, comme dans le cas d'un bain de sels fondus lors d'un échange ionique.
- ◆ Le troisième cas traite de l'interdiffusion, où le coefficient d'interdiffusion est déterminé par la méthode classique de Boltzmann-Matano.

Ces trois modèles offrent des approches distinctes pour analyser et prédire les processus de diffusion dans différentes configurations expérimentales.

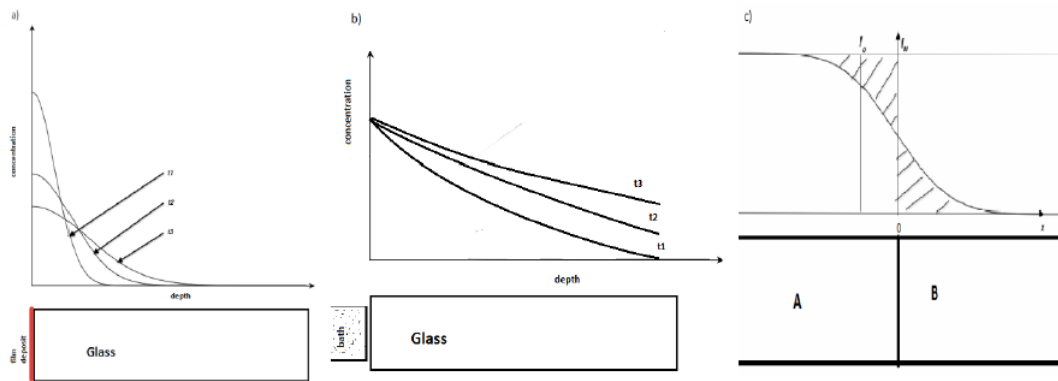


Figure I.7 Catégories d'expériences de diffusion et évolution des profils de diffusion associés : a) source plane instantanée ; b) source constante ; c) interdiffusion. [23]

I.4 Synthèse des nanoparticules d'argent dans les verres silicatés par recuit

Le traitement thermique par recuit dans un four est une technique ancestrale pour la croissance de nanoparticules métalliques dans les verres dopés. Cette méthode peut parfois être intégrée directement au processus de dopage par échange ionique, notamment lorsque les températures utilisées approchent la température de transition vitreuse du verre (nous aborderons ce sujet plus en détail dans le chapitre quatre).

Notre focus porte sur le recuit thermique post-dopage, particulièrement dans le cas des ions Ag^+ dans les verres soda-lime. Les mécanismes de réduction et de croissance des nanoparticules d'argent lors du recuit ont fait l'objet de nombreuses études [51,52,

53]. Le processus de réduction des ions Ag^+ est décrit comme une réaction de polymérisation en deux étapes : deux atomes d'oxygène non pontants se lient à un atome d'oxygène pontant, libérant un électron et un ion Ag^+ capture cet électron, se réduisant ainsi. Ce mécanisme implique que les ions Ag^+ ne sont pas immédiatement réduits, mais diffusent d'abord vers la surface du verre où ils sont réduits par les électrons issus de la matrice vitreuse avant de former des nanoparticules d'argent.

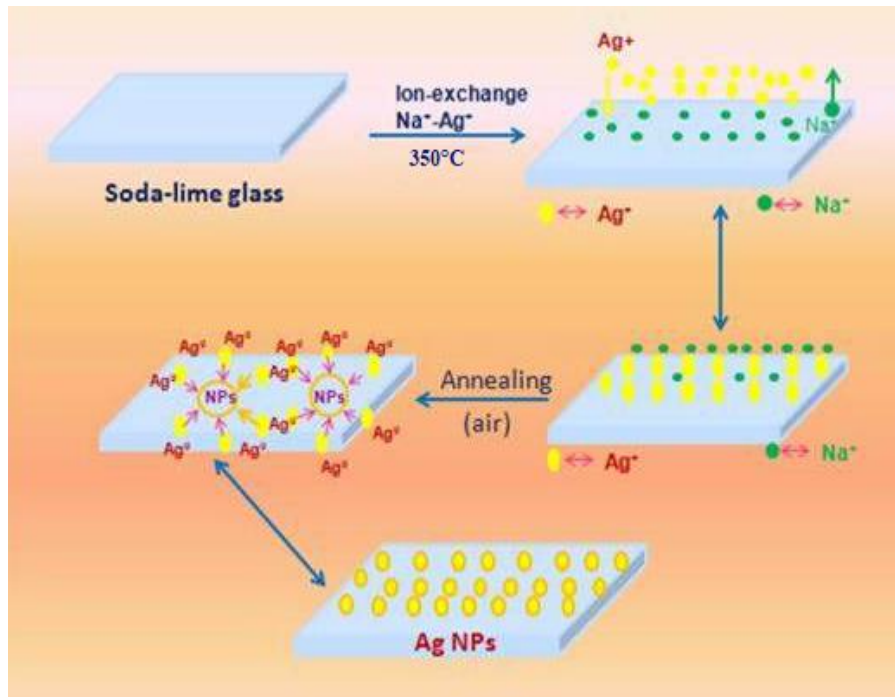


Figure I.8 Mécanisme de synthèse des nanoparticules d'argent dans une matrice de verre soda-lime.

Le processus complet de réduction et de croissance par recuit thermique implique une série de réactions successives, chacune faisant intervenir l'oxygène de manière active [54, 55].

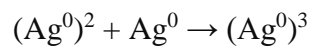
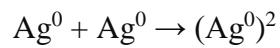
1. Diffusion des ions Ag^+ : Incorporation des ions Ag^+ dans la matrice vitreuse par échange ionique.
2. Réaction de polymérisation et libération d'électrons : Deux atomes d'oxygène non pontants se lient à un atome d'oxygène pontant :

$$\equiv\text{Si}-\text{O}- + -\text{O}-\text{Si}\equiv \rightarrow \equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv + e^-$$
 Cette réaction libère un électron et contribue à la polymérisation du réseau vitreux.



Figure I.9 Incorporation des ions Ag^+ dans la matrice vitreuse

3. Réduction des ions Ag^+ : $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}^0$; Les ions Ag^+ capturent les électrons libérés, se réduisant en atomes d'argent neutres.
4. Nucléation des atomes Ag^0 en petits clusters ou nuclei d'argent :



.....

.....

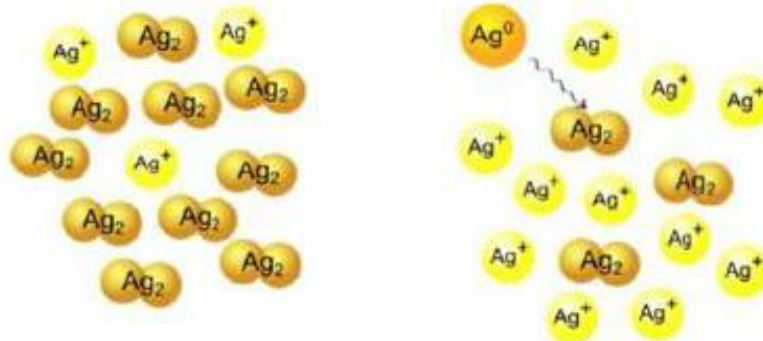
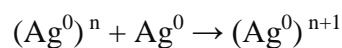
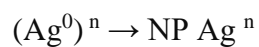


Figure I.10 Réduction des ions Ag^+ en atomes d'argent neutres

5. Croissance des nuclei par addition successive d'atomes Ag^0 :



6. Formation de nanoparticules d'argent métallique de taille variable :



7. Éventuellement, agrégation des nanoparticules pour former des particules plus grosses.

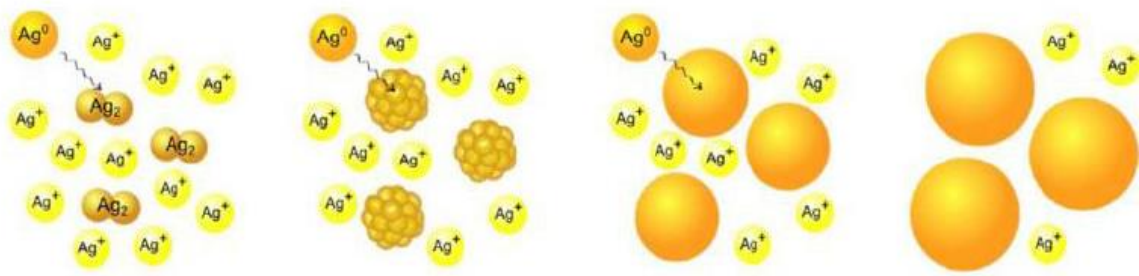


Figure I.11 Formation de nanoparticules d'argent métallique

Il est essentiel de souligner que l'oxygène joue un rôle crucial dans ce processus, non seulement en libérant initialement des électrons, mais aussi potentiellement en stabilisant les nanoparticules formées. Cette implication de l'oxygène peut avoir un impact significatif sur la polymérisation du réseau vitreux. Il convient également de noter que d'autres éléments peuvent influencer le processus de précipitation, notamment les impuretés telles que le fer. Le fer peut agir comme un agent réducteur supplémentaire ($\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e^-$), facilitant ainsi la formation de nanoparticules. Une compréhension détaillée de ces mécanismes est cruciale pour optimiser la formation et le contrôle des nanoparticules d'argent dans les verres.

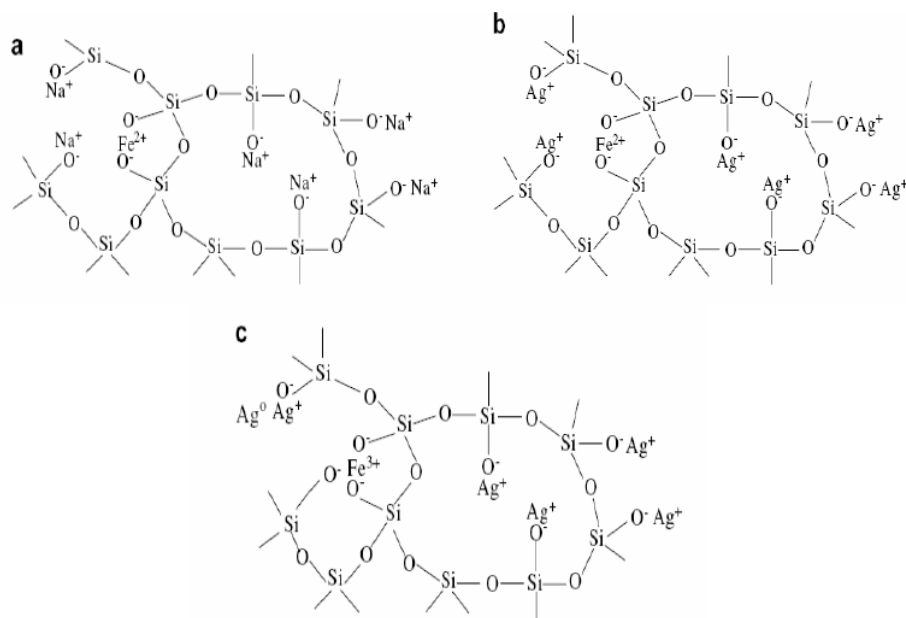


Figure I.12 Influence du Fer sur la **formation** de nanoparticules d'argent métallique :
 a) Verre vierge ; b) Verre échangé ; c) Verre échangé après recuit à 450°C d'après Shaaban et al [52].



Chapitre II : Rappels généraux sur l'optique guidée planaire



Chapitre II

Chapitre II : Rappels généraux sur l'optique guidée planaire

II.1 Introduction

Les guides d'ondes optiques sont des dispositifs diélectriques fondamentaux qui assurent le confinement et le guidage directionnel de la lumière le long d'un axe spécifique. Ces systèmes optiques se divisent généralement en deux catégories principales : les fibres optiques à géométrie cylindrique et les guides d'ondes planaires. Ils constituent un pilier essentiel du développement de l'optique intégrée, jouant un rôle crucial dans divers domaines tels que la communication optique et le traitement du signal optique [56]. Leur utilisation s'étend aux fonctions de couplage, de modulation, de multiplexage et d'amplification optiques [57].

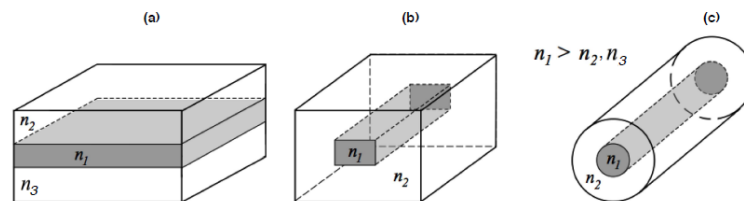


Figure II.1 Différents types de guides d'ondes : a) guide d'onde plan, b) guide canal, c) fibre optique

Ce chapitre examine en détail les principes fondamentaux des guides d'ondes optiques planaires, en mettant l'accent sur l'analyse de la propagation de la lumière à travers ces structures.

II.2 Guide d'onde optique plan : Description générale

Les guides d'ondes optiques planaires sont des structures stratifiées constituées de trois couches diélectriques distinctes, permettant le confinement et la propagation des ondes lumineuses dans une direction spécifique au sein de la couche centrale, communément désignée comme la couche guidante. Ces guides sont constitués de trois couches diélectriques : le superstrat d'indice n_c (dans notre cas il s'agit de l'air avec

($n_c = n_0 = 1$), le substrat d'indice n_s , et la couche guidante intermédiaire d'indice de réfraction n_g et d'épaisseur d . Cette dernière, prise en sandwich entre le superstrat et le substrat, joue un rôle crucial dans le confinement de l'onde optique.

On distingue deux types principaux de guides planaires suivant le degré de confinement spatial imposé à l'onde optique. D'une part, les guides plans [58], également qualifiés de monodimensionnels, assurent uniquement le confinement de la lumière selon une direction de l'espace, illustrée par l'axe x sur le schéma de la figure II.2. D'autre part, les guides canalisés [58] ou bidimensionnels réalisent un confinement optique dans les deux directions transverses x et y , comme représenté sur la figure II.2.

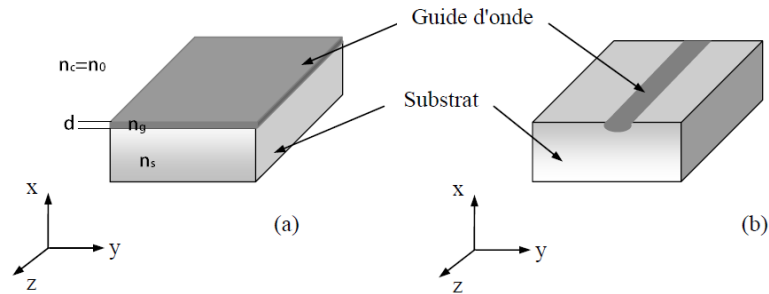


Figure II. 2 Représentation schématique de (a) guide plan et (b) guide canalisé

Les guides planaires présentent l'avantage d'une mise en œuvre aisée et permettent l'étude approfondie des phénomènes physiques impliqués lors de la formation du guide par échange ionique, tandis que les guides canalisés offrent un plus large éventail de fonctionnalités en autorisant un contrôle accru de la distribution spatiale du champ électromagnétique.

Pour qu'une onde lumineuse soit efficacement confinée et guidée au sein d'une structure d'indice de réfraction n_g , qu'il soit constant ou variable, deux conditions essentielles doivent être impérativement satisfaites.

- Les indices de réfraction des trois milieux constitutifs du guide doivent satisfaire à l'inégalité suivante [59] : $n_g > n_s \geq n_c$
- L'épaisseur d de la couche guidante doit dépasser une valeur critique minimale pour que le confinement de l'onde soit possible. En dessous de cette limite critique, l'onde ne peut plus se propager de manière guidée dans la structure.

Le confinement de la lumière dans le guide d'onde planaire est basé sur le phénomène de réflexion totale aux deux interfaces (n_g, n_c) et (n_g, n_s) . Cela entraîne l'apparition de deux angles critiques, θ_{c1} et θ_{c2} , définis comme suit :

$$\sin \theta_{c1} = \frac{n_c}{n_g} \quad \text{II.1}$$

$$\sin \theta_{c2} = \frac{n_s}{n_g} \quad \text{II.2}$$

Dans le cas où $n_g > n_s > n_c$, on aura $\theta_{c1} < \theta_{c2}$. Trois situations peuvent alors être distinguées en fonction de l'angle de propagation [60] :

1. $\theta < \theta_{c1}$ modes d'air (si $n_c=1$) : Dans ce cas, les conditions de réflexion totale aux deux interfaces ne sont pas remplies, ce qui empêche le confinement de la lumière.

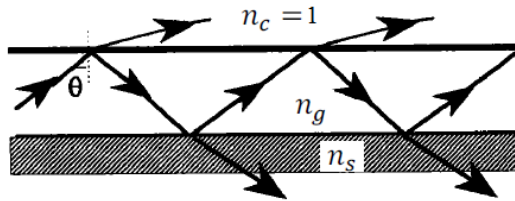


Figure II. 3 Modes d'air

2. $\theta_{c1} < \theta < \theta_{c2}$ modes du substrat : La réflexion totale de la lumière se produit seulement à l'interface entre la couche guidante et le superstrat, tandis qu'une partie de la lumière est diffusée à travers l'interface entre la couche guidante et le substrat.

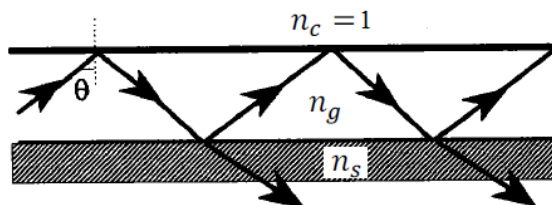


Figure II. 4 Modes du substrat

3. $\theta > \theta_{c2}$ modes guidés : Dans cette configuration, la lumière subit une réflexion totale aux deux interfaces, c'est-à-dire entre la couche guidante et le superstrat, ainsi qu'entre la couche guidante et le substrat. Cela assure un confinement efficace de la lumière entre ces deux interfaces, ce que l'on appelle des modes guidés bien confinés. Cependant, dans la suite de notre analyse, nous nous concentrons uniquement sur les modes guidés qui, théoriquement, permettent une propagation sans perte de la lumière dans la couche guidante.

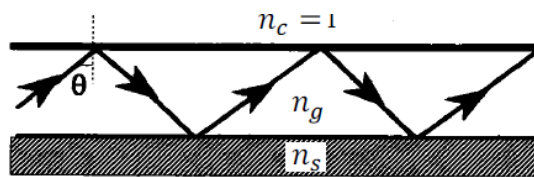


Figure II. 5 Modes guidés

II.3 Classification des guides d'ondes plans

La distribution spatiale de l'indice de réfraction dans un guide d'ondes plan joue un rôle crucial dans le confinement et la propagation de l'onde lumineuse. Sur la base de cette distribution, on distingue deux catégories principales de guides d'ondes plans.

II.3.1 Guides d'ondes à saut d'indice

Un guide d'ondes à saut d'indice se caractérise par une distribution spatiale de l'indice de réfraction constante dans chacune des régions du guide, comme illustré sur la figure II.5. Cette distribution discontinue de l'indice de réfraction permet de confiner l'onde lumineuse par un effet de réflexion totale interne aux interfaces entre les différentes couches du guide. La propagation de l'onde dans ce type de guide se caractérise par un trajet en zigzag [59], ce qui rend l'analyse mathématique relativement simple [61, 62].

II.3.2 Guides d'ondes à gradient d'indice :

Contrairement aux guides à saut d'indice ($n_g = cte$), les guides à gradient d'indice présentent une variation graduelle de l'indice de réfraction en fonction de la profondeur ($n_g = n(x)$). Cette variation graduelle crée un profil d'indice non uniforme qui peut prendre différentes formes analytiques, telles que parabolique, exponentielle ou

gaussienne. La forme du profil dépend de la méthode de fabrication du guide et des propriétés du matériau utilisé [59]. Ce type de gradient permet de confiner l'onde lumineuse par un effet de courbure du chemin lumineux, le maintenant ainsi à l'intérieur de la couche guidante. Ce type de guide d'ondes est plus difficile à traiter en raison de la variation de l'indice de réfraction, $n=n(x)$, en fonction de la coordonnée spatiale x . Cependant, nous accordons une attention particulière à ces guides d'ondes, car ils constituent le sujet principal de notre étude.

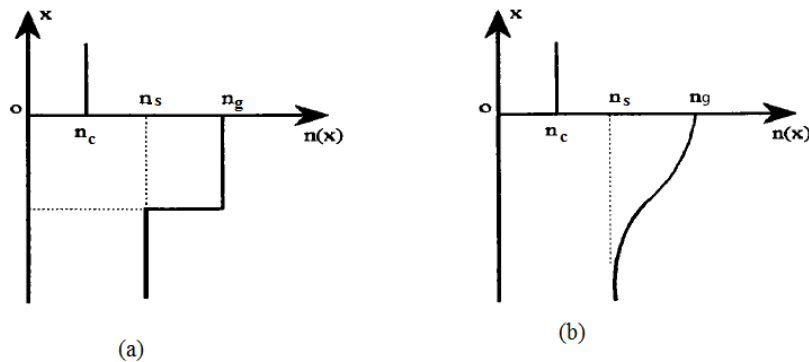


Figure II.6 Distribution spatiale de l'indice de réfraction (a) Guide d'onde à saut d'indice et (b) Guide d'onde à gradient d'indice

II.4 Propagation de la lumière dans les guides d'ondes plans à gradient d'indice : Approches ondulatoires

La propagation de la lumière dans les guides optiques plans, notamment dans un guide à gradient d'indice, peut être envisagée de deux façons principales. D'une part, les principes de l'optique géométrique décrivent le fonctionnement des guides d'ondes. Cependant, cette approche ne permet pas d'expliquer de nombreux phénomènes que les équations de Maxwell de la théorie électromagnétique peuvent décrire [62, 63, 64].

L'étude de la propagation de la lumière dans des guides d'onde repose sur la théorie électromagnétique unifiée développée par James Clerk Maxwell en 1860. Dans le contexte de l'optique intégrée sur verre, un champ électromagnétique est décrit par le champ vectoriel électrique \vec{E} et magnétique \vec{H} , avec certaines simplifications applicables : le milieu est non chargé ($\rho=0$) et il n'y a pas de déplacement de charge ($\vec{J} = \vec{0}$). Le matériau est un diélectrique non magnétique, ce qui signifie qu'il possède une perméabilité magnétique μ égale à μ_0 , la perméabilité du vide, et une

permissivité $\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0 = n^2 \epsilon_0$, déterminée par la composition locale du verre. Sous ces conditions, les équations de Maxwell prennent la forme suivante :

$$\begin{cases} \text{div}(\epsilon \vec{E}) = \vec{\nabla} \cdot \epsilon \vec{E} = 0 \\ \text{rot}(\vec{E}) = \vec{\nabla} \wedge \vec{E} = -\mu_0 \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \end{cases}, \quad \begin{cases} \text{div}(\vec{H}) = \vec{\nabla} \cdot \vec{H} = 0 \\ \text{rot}(\vec{H}) = \vec{\nabla} \wedge \vec{H} = \epsilon_0 n^2(x) \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \end{cases} \quad \text{II.3}$$

L'équation d'onde pour le champ électrique \vec{E} est dérivée à partir du traitement mathématique standard des équations de Maxwell [59].

$$\nabla^2 \vec{E} + \vec{\nabla} \left[\left(\frac{1}{n^2}(x) \right) \vec{\nabla} n^2(x) \vec{E} \right] - \epsilon_0 \mu_0 n^2(x) \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0 \quad \text{II.4}$$

Dans un guide d'onde plan, il est possible de démontrer que les équations de Maxwell se simplifient en deux systèmes indépendants qui correspondent à deux polarisations différentes. Le premier système correspond aux solutions dites TE (polarisation transverses électriques), et le second aux solutions dites TM (polarisation transverses magnétiques), où le champ électrique (modes TE) ou le champ magnétique (modes TM) ne possède pas de composante longitudinale.

En général, lorsque l'indice de réfraction dépend uniquement de la coordonnée x , les champs électriques et magnétiques associés à l'onde électromagnétique progressive seront recherchés sous la forme suivante :

$$\vec{E}(x, y, z, t) = \vec{E}(x) \exp j(\omega t - \beta z) \quad \text{II.5}$$

$$\vec{H}(x, y, z, t) = \vec{H}(x) \exp j(\omega t - \beta z) \quad \text{II.6}$$

Où ω représente la pulsation angulaire de l'onde et β est une constante de propagation dépendant de la composante transverse du champ et des caractéristiques du guide. Il existe des valeurs spécifiques de β pour lesquelles la composante transverse du champ associé, qu'il s'agisse de $\vec{E}(x)$ ou de $\vec{H}(x)$, demeure constante lors de la propagation le long du guide. Ces valeurs définissent les modes propres du guide d'onde.

Pour un milieu à indice de réfraction variable $n(x)$, on obtient deux ensembles distincts d'équations de propagation. Le premier ensemble correspond à la propagation d'une onde TE et est décrit par les relations suivantes :

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 E_y}{\partial x^2} + k_0^2(n^2(x) - n_{eff}^2)E_y = 0 \\ H_x = -\frac{\varepsilon_0^{1/2} n_{eff}}{\mu_0^{1/2}} E_y \\ H_z = -\frac{1}{j\omega\mu_0} \frac{\partial E_y}{\partial x} \end{cases} \quad \text{II.7}$$

L'autre ensemble, correspondant à la propagation d'une onde TM, est décrit par les relations suivantes :

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 H_y}{\partial x^2} + k_0^2(n^2(x) - n_{eff}^2)H_y = 0 \\ E_x = -\frac{\mu_0^{1/2} n_{eff}}{\omega\varepsilon_0^{1/2} n^2(x)} \\ E_z = -\frac{1}{j\omega\mu_0 n^2(x)} \frac{\partial H_y}{\partial x} \end{cases} \quad \text{II.8}$$

Où $k_0 = \omega/c$ est le nombre d'onde dans le vide, c est la vitesse de la lumière dans le vide, et $n_{eff} = \beta/k_0$ représente l'indice effectif du mode, perçu par l'onde lors de sa propagation dans le guide. Cet indice est compris entre l'indice du guide et celui du substrat.

Pour un guide d'onde à gradient d'indice, l'équation de propagation se présente sous la forme suivante :

Pour les modes TE :

$$\frac{\partial^2 E_y}{\partial x^2} + k_0^2(n^2(x) - n_{eff}^2)E_y = 0 \quad \text{II.9}$$

Pour les modes TM :

$$\frac{\partial^2 H_y}{\partial x^2} + k_0^2(n^2(x) - n_{eff}^2)H_y = 0 \quad \text{II.10}$$

II.5 Résolution de l'équation de propagation

La résolution de l'équation de propagation pour un mode TE dans un guide d'onde à gradient d'indice présente une complexité accrue par rapport aux guides plans à saut d'indice. En effet, les profils d'indice variables rendent l'obtention de solutions analytiques exactes difficile, limitant leur disponibilité à un nombre restreint de cas. Face à cette complexité, des méthodes d'approximation ont été développées pour permettre la résolution de cette équation différentielle. Parmi ces techniques, on peut citer l'approximation des multicouches, l'approximation par les rayons optiques et la méthode WKB (Wentzel-Kramers-Brillouin). Ces deux dernières approches sont particulièrement répandues en raison de leur mise en œuvre relativement aisée. La méthode WKB [65,66, 67], qui sera employée dans le cadre de cette étude, présente l'avantage de permettre la résolution du problème directement à partir des équations de Maxwell, fondements théoriques de la propagation des ondes électromagnétiques. L'utilisation de la méthode WKB pour résoudre l'équation de propagation TE dans un guide à gradient d'indice constitue donc une approche pertinente, permettant de contourner les difficultés liées à l'obtention de solutions analytiques exactes tout en conservant un formalisme rigoureux basé sur les équations de Maxwell.

II.5.1 Approximation WKB inverse

L'approximation WKB, nommée d'après les physiciens Wentzel, Kramers et Brillouin, a été développée initialement pour traiter des problèmes de potentiels continûment variables en mécanique quantique [68]. Cette méthode permet d'obtenir des solutions approchées à l'équation de Schrödinger (II.11), décrivant le comportement des ondes de matière dans un tel milieu.

$$\frac{\partial^2 \varphi_{y(x)}}{\partial x^2} + \frac{\hbar^2}{2m} (E - V(x))\varphi = 0 \quad \text{II.11}$$

Son application s'est étendue à l'étude des modes de propagation dans les guides d'ondes présentant des profils d'indice complexes. Elle permet de déterminer les modes de propagation dans un guide d'onde avec un profil d'indice donné. De plus, elle peut être utilisée de manière *m* inverse pour déduire le profil d'indice à partir des modes de propagation observés.

L'équation de propagation d'un guide à gradient d'indice (II.9) et (II.10) à résoudre est analogue à l'équation de Schrödinger. Elles peuvent être résolues en utilisant la méthode d'approximation WKB. Cette approche permet de déterminer le profil d'indice du guide à partir des indices effectifs des différents modes guidés, en employant une méthode inverse [69, 70, 71]. Le principe de cette technique consiste à reconstruire le profil d'indice $n(x)$ en se basant sur les indices effectifs n_m des modes guidés observés expérimentalement. Pour chaque mode m , on calcule la profondeur de retournement x_m correspondante, puis on assimile le profil d'indice à la courbe $n_m = f(x_m)$.

En s'appuyant sur les travaux de White et Heidrich ainsi que de P. K. Tien et al qui ont supposé que le profil d'indice $n(x)$ est une fonction monotone décroissante et que l'onde plane considérée présente des déphasages dus aux réflexions à l'interface milieu extérieur-guide et guide-substrat respectivement de $\pi/2$ et $\pi/4$ [69, 72]. La détermination des abscisses des points tournants du champ électrique (correspondant à la profondeur du mode) x_m à partir des valeurs des indices effectifs n_m , est écrite par la somme des intégrales :

$$\sum_{k=1}^m \int_0^{x_m} \sqrt{(n^2(x) - n_m^2)} dx = \frac{4m-1}{8} \lambda \quad \text{II.12}$$

On suppose que $n(x)$ est une fonction par morceaux, définie en relation avec les valeurs mesurées n_m par la formule suivante :

$$n(x) = n_k + \frac{(n_{k-1} - n_k)}{(x_k - x_{k-1})} (x_k - x) \quad \text{pour } x_{k-1} \leq x \leq x_k \quad \text{II.13}$$

Si l'on suppose que la fonction $n(x)$ est linéaire entre deux points tournants successif x_k et x_{k+1} , on peut alors remplacer $n(x) + n_m$ par la valeur $(n_{k-1} + n_k/2) + n_m$ pour $x_{k-1} \leq x \leq x_k$ et la formule de récurrence donne :

$$x_m = x_{m-1} + \left[\frac{3}{2} \left(\frac{1}{\left(\frac{n_{m-1} + 3n_m}{2} \right)^{\frac{1}{2}} (n_{m-1} - n_m)^{\frac{1}{2}}} \right) \right] \left[\frac{4m-1}{8} - \frac{3}{2} \sum_{k=1}^{m-1} \left(\frac{n_{k-1} + n_k}{2} + n_m \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{x_k - x_{k-1}}{n_{k-1} - n_k} \right) \left((n_{k-1} - n_m)^{\frac{3}{2}} - (n_k - n_m)^{\frac{3}{2}} \right) \right] \lambda \quad \text{II.14}$$

Pour $m=2, 3, 4, \dots$

$$x_1 = \frac{9}{16} \left(\frac{n_0 - 3n_1}{2} \right)^{-\frac{1}{2}} (n_0 - n_1)^{-\frac{1}{2}} \quad \text{II.15}$$

Pour déterminer toutes les abscisses des points tournants x_1 , il suffit de connaître tous les indices effectifs le premier étant n_0 (indice de surface), qui en générale est inconnu. Sa valeur n'affecte de manière notable que les points tournants correspondant aux plus bas modes [73]. Les résultats obtenues à partir de cette approche ont été calculées en utilisant un programme sous Matlab. Cette méthode sera ainsi mise en œuvre pour reconstruire les profils d'indice dans le contexte de guides fabriqués par échange ionique.



Chapitre III : Méthodes expérimentales et techniques de caractérisation



Chapitre III : Méthodes expérimentales et techniques de caractérisation

III.1 Introduction

Ce chapitre détaille les méthodes expérimentales utilisées dans notre étude. La première section se concentre sur le processus d'élaboration des couches échangées, en particulier la technique d'échange d'ions. Nous y présentons les paramètres clés de notre protocole, tels que la température de l'échange et la durée d'immersion, la nature du verre employé, ainsi que la composition du bain de sel. Ces informations contextualisent nos expériences et leurs résultats. Dans la seconde partie, nous présentons les diverses techniques d'analyse employées pour caractériser les échantillons obtenus, offrant ainsi une vue d'ensemble de notre étude expérimentale. Nous détaillons les méthodes utilisées pour étudier la composition élémentaire, déterminer l'état de l'argent (ionique ou métallique), mesurer les variations d'indice de réfraction, examiner les émissions lumineuses par photoluminescence et contrôler l'absorption ainsi que la réponse plasmonique.

Parmi ces techniques, on trouve principalement la spectrophotométrie UV/Visible, la microscopie électronique à balayage (MEB), la photoluminescence (PL) et la spectroscopie M-line. Cet ensemble d'outils analytiques nous permet d'obtenir une vision globale et approfondie des propriétés physico-chimiques des couches échangées. En combinant les données issues de ces différentes méthodes, nous sommes en mesure de construire une compréhension exhaustive du comportement de nos échantillons, fournissant ainsi une base solide pour l'interprétation de nos résultats.

III.2 Protocole de préparation des échantillons par la méthode d'échange ionique purement thermique.

III.2.1 Verre utilisé

Notre choix de verre s'est porté sur un type compatible avec les procédés d'échange d'ions, caractérisé par une teneur élevée en ions alcalins, particulièrement Na^+ . La composition du verre, facteur déterminant pour la cinétique de l'échange d'ion, a guidé notre sélection vers un verre commercial silicaté transparent dans le visible, fourni par le laboratoire ISOLAB (Allemagne) sous forme de lames de microscope ($50 \times 25 \times 1 \text{ mm}^3$). Bien que la composition chimique de ces verres n'ait pas été fournie par le fabricant, nous l'avons analysée par fluorescence de rayons X à l'aide d'un appareil Rigaku (ZSX Primus IV) disponible au niveau de l'unité de recherche des matériaux émergents (URME). Les résultats, initialement exprimés en pourcentage massique, ont été convertis en pourcentage molaire pour les besoins de notre étude, permettant ainsi une caractérisation complète du verre utilisé dans nos expériences.



Figure III. 1 Le spectromètre de fluorescence X type Rigaku (ZSX Primus IV).

Oxydes	en masse %	en mole %
SiO_2	72.10	71.25
Na_2O	13.60	13.02
K_2O	0.757	0.48
CaO	7.57	8.01
MgO	4.17	6.14
Al_2O_3	1.39	0.81
Fe_2O_3	0.138	0.05

SO₃		0.23	0.19
Traces d'autres éléments (SrO et Rb₂O)		0.045	0.05
Total Alcalins		14.357	13.5
Total alcalino-terreux		11.74	14.15
Formateurs	Total	72.10	71.25
	Nombre	1	1
Intermédiaires	Total	1.803	1.1
	Nombre	5	5
Modificateurs	Total	26.097	27.65
	Nombre	4	4

Tableau III.1 : Composition chimique du verre utilisé en pourcentages massiques et molaires, indiquant le nombre et la proportion des différents oxydes présents.

Le verre utilisé dans notre étude se compose de 70 % de silice, avec une faible teneur en alumine, mais présente une proportion notable d'alcalins et d'alcalino-terreux de 14,357 %. Les lames, fournies avec une finition polie, permettent des mesures optiques directes après les traitements d'échange d'ions et de recuit. L'analyse thermique différentielle, réalisée avec un équipement SDT-Q600, a révélé une température de transition vitreuse de 565 °C pour ce verre. Son indice de réfraction, déterminé à l'aide d'un réfractomètre d'Abbé, est de 1,513.

III.1.2 Sels utilisés

Pour notre étude, nous avons utilisé un mélange salin composé de 9 % de nitrate d'argent (AgNO₃) et 91 % de nitrate de sodium (NaNO₃). Cette composition spécifique du bain d'échange a été choisie pour maximiser l'efficacité du processus d'échange ionique. Le tableau III.2 présente les caractéristiques détaillées de ces sels.

Sels utilisés	Masse moléculaire (g /mol)	Température de fusion (°C)	Densité (g/cm ³ , solide)
AgNO ₃	169.87	212	4.352
NaNO ₃	84,9947	307	2,26

Tableau III.2 Caractéristiques usuelles des deux sels AgNO₃ et NaNO₃

III.1.3 Dispositif expérimental d'échange ionique

L'échange d'ions a été réalisé dans un four électrique ventilé programmable (marque Nabertherm), capable d'atteindre 850 °C, disponible au Laboratoire de Traitement Thermique de l'unité de recherche des matériaux émergents (URME). Ce four, équipé d'un système de régulation précis, assure une stabilité optimale de la température de consigne. Le mélange salin, composé d'AgNO₃ et de NaNO₃ dans un rapport molaire de 9:91, a été placé dans un bécher en acier inoxydable, choisi pour sa résistance aux hautes températures et son inertie face aux sels fondus. Ce récipient a été inséré dans le four à température ambiante, puis chauffé progressivement jusqu'à la température de travail souhaitée, permettant ainsi un contrôle précis des conditions d'échange ionique tout au long du processus.



Figure III. 2 Four électrique programmable (marque Nabertherm) pour l'échange ionique.

La température était régulée par un thermocouple directement connecté aux résistances du four. Les lames de verre, après un nettoyage aux ultrasons dans de l'eau distillée, ont été fixées horizontalement sur un support spécial et préchauffées dans le four pour éviter tout choc thermique lors de leur immersion. Parallèlement, le mélange salin, initialement fondu lors de sa préparation, a été réchauffé à la température spécifique requise pour l'échange ionique, garantissant des conditions thermiques

optimales. Une fois le bain à la température adéquate, les lames de verre préchauffées ont été immergées dans les sels fondus, marquant le début effectif de l'échange ionique dans un environnement thermique rigoureusement contrôlé.

Pour notre étude, nous avons effectué une série d'expériences d'échange ionique en faisant varier les paramètres temps et température. À une température constante de 350°C, nous avons effectué des échanges d'une durée allant de 5 min à 20 h. Nous avons également mené des échanges d'une durée fixe de 2 h à des températures variant de 320°C à 480°C. Ces températures ont été soigneusement choisies pour se situer entre le point de fusion des sels utilisés et la température de transition vitreuse du verre ($T_{\text{fusion sel}} < T_{\text{échange ionique}} < T_{\text{g verre}}$). Cette gamme de températures permet d'optimiser la procédure de l'échange tout en évitant la déformation du verre ou toute modification structurale indésirable du réseau silicaté.

À la fin du processus d'échange ionique, les échantillons sont extraits du four et laissés à refroidir naturellement à température ambiante. Une teinte jaunâtre caractéristique se développe à leur surface, indiquant la présence d'ions Ag^+ . Les échantillons sont ensuite soumis à un protocole de nettoyage en trois étapes : d'abord un rinçage à l'eau du robinet pour éliminer les résidus de sel sur les surfaces et les bords, suivi d'un rinçage à l'eau distillée, et enfin un nettoyage à l'acétone dans un bain à ultrasons. Cette procédure assure l'élimination complète de toute trace de sel résiduel et prépare les échantillons pour les analyses ultérieures.



Figure III. 3 Bac à ultrasons.

Le traitement des échantillons s'effectue de manière séquentielle, avec un contrôle rigoureux de la composition du bain d'échange. La quantité de sels fondus est calculée

pour permettre le traitement de dizaines de lames avant que la concentration en ions d'argent ne diminue de façon significative. Cette approche assure une concentration en ions d'argent stable pour tous les échantillons traités, garantissant ainsi la reproductibilité du processus d'échange. Le protocole de préparation des échantillons suit la méthodologie détaillée dans la figure III.4, assurant une standardisation du processus pour l'ensemble de l'étude.

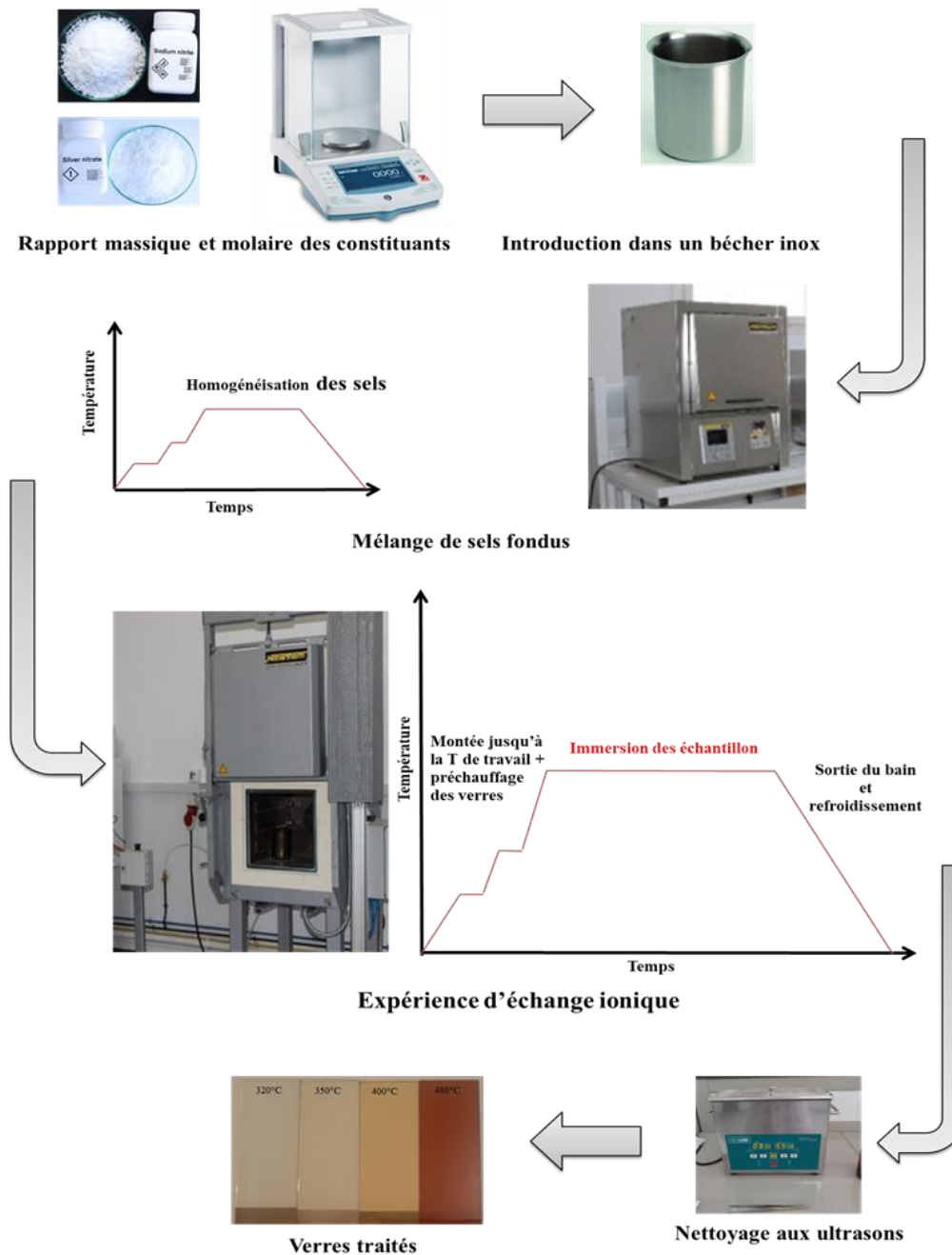


Figure III. 4 Protocole de préparation des échantillons par la méthode d'échange ionique purement thermique AgNO_3 et NaNO_3

III.1.4 Recuit thermique à l'air

Pour favoriser la croissance des nanoparticules métalliques dans les verres dopés et ainsi modifier la coloration obtenue, le processus de recuit thermique est mené dans un four de la marque FILL MANFREDI au niveau du laboratoire des matériaux non métalliques. Ce four est équipé d'un thermocouple de type R et d'un régulateur à affichage numérique programmable, permettant de contrôler précisément des paramètres tels que la durée de maintien, les températures, la vitesse de chauffe et la vitesse de refroidissement. Un point crucial de ce processus est de maintenir la température cible en dessous de la température de transition vitreuse (T_g) du verre, afin de préserver l'intégrité structurale de l'échantillon tout en optimisant la formation des nanoparticules.

Notre protocole de recuit thermique a été soigneusement calibré pour optimiser la formation de nanoparticules métalliques. Les échantillons de verre sont chauffés à une température de recuit de 500 °C, maintenue pour une durée de 2 heures. Le processus de chauffe s'effectue à une vitesse contrôlée de 5 °C/min, tandis que le refroidissement est réalisé plus lentement, à 3 °C/min, pour minimiser les contraintes thermiques. Pour garantir une distribution thermique homogène et éviter tout contact direct avec les parois du four, les échantillons sont placés sur des supports en céramique.

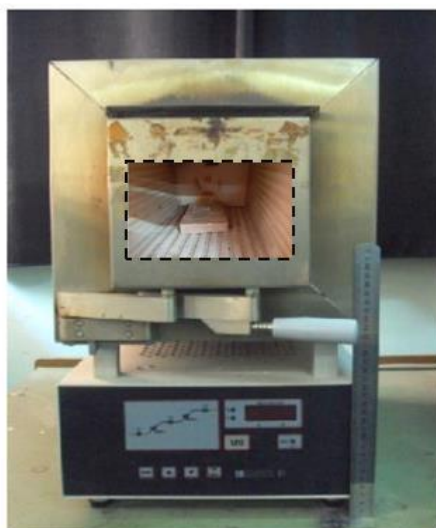


Figure III. 5 Four électrique programmable pour recuit thermique.

III.2 Outils de caractérisation

Dans les paragraphes suivants, nous détaillons les différentes techniques de caractérisation employées pour évaluer nos verres échangés à l'argent avant la croissance des nanoparticules. Nous aborderons succinctement le fonctionnement des appareils utilisés, mettant en lumière leur pertinence dans le cadre de cette étude. Seront ainsi décrites les analyses élémentaires et spectroscopiques de nos verres traités, utilisant des outils de caractérisation tels que la microscopie électronique à balayage pour une analyse semi-quantitative du profil de concentration des ions dans le verre, la spectroscopie de photoluminescence, la spectroscopie UV-visible et la spectroscopie M-lines.

III.2.1 Microscope électronique à balayage (MEB)

III.2.1.1 Principe du MEB

Le microscope électronique à balayage (MEB ou SEM (Scanning Electron Microscope) en anglais) est un outil d'analyse avancé offrant une imagerie à haute résolution des caractéristiques morphologiques des échantillons. Son principe repose sur l'interaction entre un faisceau d'électrons finement focalisé et la surface de l'échantillon.

Le cœur du MEB comprend un canon à électrons et une colonne électronique qui génèrent et dirigent un faisceau d'électrons précis vers l'échantillon. L'interaction de ce faisceau avec la matière produit divers types d'électrons, notamment les électrons secondaires et rétrodiffusés, qui sont essentiels pour la formation de l'image.

La Figure III.6 illustre la "poire d'interaction", représentant les différentes profondeurs de pénétration des électrons en fonction de leur énergie. Les électrons secondaires, de faible énergie, proviennent des couches superficielles et fournissent des informations sur la topographie de surface. Les électrons rétrodiffusés, plus énergétiques, pénètrent plus profondément et apportent des informations sur le contraste chimique.

Un atout majeur du MEB est sa capacité à réaliser des analyses de composition élémentaire lorsqu'il est équipé de détecteurs d'énergie spécifiques. Cette fonction

exploite les rayons X caractéristiques émis lors de l'interaction électron-matière, permettant d'identifier les éléments chimiques présents dans l'échantillon.

La résolution supérieure du MEB, due à la courte longueur d'onde des électrons comparée à celle de la lumière visible [74], permet d'observer des détails à l'échelle nanométrique, ce qui en fait un outil indispensable pour l'étude des matériaux à structure fine, comme les verres traités par échange ionique.

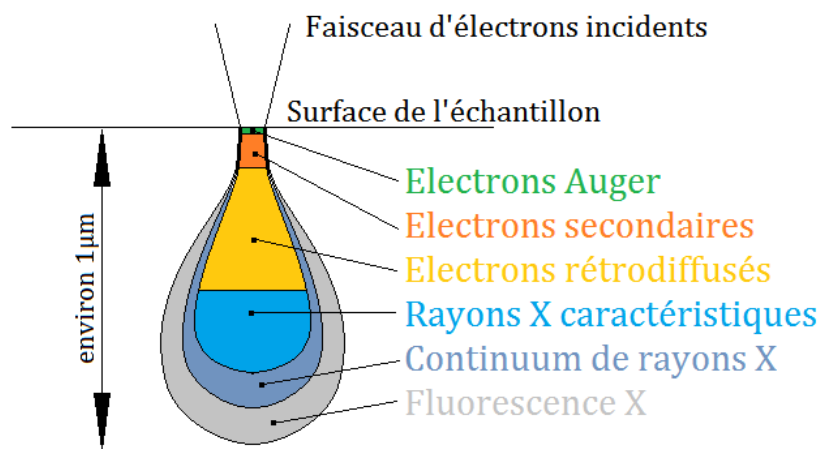


Figure III.6 Interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon [75]

III.2.1.2 Appareillage et mesure

L'analyse qualitative et quantitative du verre traité dans notre étude a été réalisée à l'aide du microscope électronique à balayage ZEISS Supra 55-VP, disponible au laboratoire de Science des Matériaux (MATEIS) de l'INSA de Lyon. Ce microscope est équipé d'un système d'analyse dispersive des rayons X (EDX) permettant de quantifier les pourcentages des éléments chimiques présents dans nos échantillons. Ce microscope utilise un environnement de pression variable, offrant des performances optimales sur une large gamme de matériaux et de tailles d'échantillons. Il permet l'observation sous vide ou en pression variable (jusqu'à 40 Pa), évitant ainsi la nécessité de métalliser l'échantillon. Fonctionnant avec une tension d'accélération réglable de 200 V à 30 kV par pas de 10 V, il dispose également d'une distance de travail élargie de 50 mm pour accueillir des échantillons de diverses tailles. Son système de positionnement

électrostatique X/Y/Z de haute précision permet d'ajuster précisément la position de l'échantillon, facilitant ainsi l'observation des détails à des grossissements allant de 20 X à 900 k X.



Figure III.7 Microscope électronique à balayage SUPRA 55VP

III.2.1.3 Préparation des échantillons pour MEB

La qualité des images acquises par microscopie électronique à balayage est fortement influencée par la qualité et la nature de l'échantillon sous analyse. Il est préférable que l'échantillon soit plat, de dimensions relativement petites et qu'il soit conducteur pour éviter l'accumulation d'électrons. Le verre, étant un matériau isolant, n'est pas naturellement conducteur même après un traitement d'échange ionique à l'argent. Pour surmonter ce problème de charge, le microscope électronique à balayage (MEB) utilisé dans cette étude fonctionne sous pression variable, ce qui implique l'injection d'un flux d'air pour éliminer les électrons restants en surface et ainsi prévenir la charge qui pourrait compromettre la résolution.

Les mesures sont effectuées sur une coupe transversale du verre afin d'analyser la distribution de l'argent en profondeur. Pour préparer l'échantillon, le verre est découpé transversalement (1 cm^2) puis subit un polissage fin de la surface coupée. Ensuite, il est fixé dans un petit étau qui le maintient verticalement dans le microscope pour permettre une analyse semi-quantitative précise.

III.2.1.4 Microanalyse par EDX

La sonde élémentaire EDX est utilisée pour effectuer une analyse chimique semi-quantitative des zones d'intérêt de nos échantillons. Cette méthode de détection physico-chimique permet la détection des éléments à partir du béryllium. Lorsque le faisceau ponctuel d'électrons est dirigé vers l'échantillon, il génère des photons X. Le logiciel 'Oxford Instruments INCA' est alors employé pour identifier ces photons X, les quantifier et les classer en fonction de leur énergie à l'aide du détecteur EDX. Cette approche permet l'identification des composants du matériau et permet également une analyse stœchiométrique par rapport à l'oxygène, fournissant ainsi des informations sur l'occupation de l'espace et donc sur la structure de l'échantillon. Le verre est soumis à une analyse ponctuelle de sa surface transversale, débutant depuis la surface et se dirigeant vers l'intérieur, à l'aide d'un profil en ligne de spectre comprenant de 20 à 35 points.

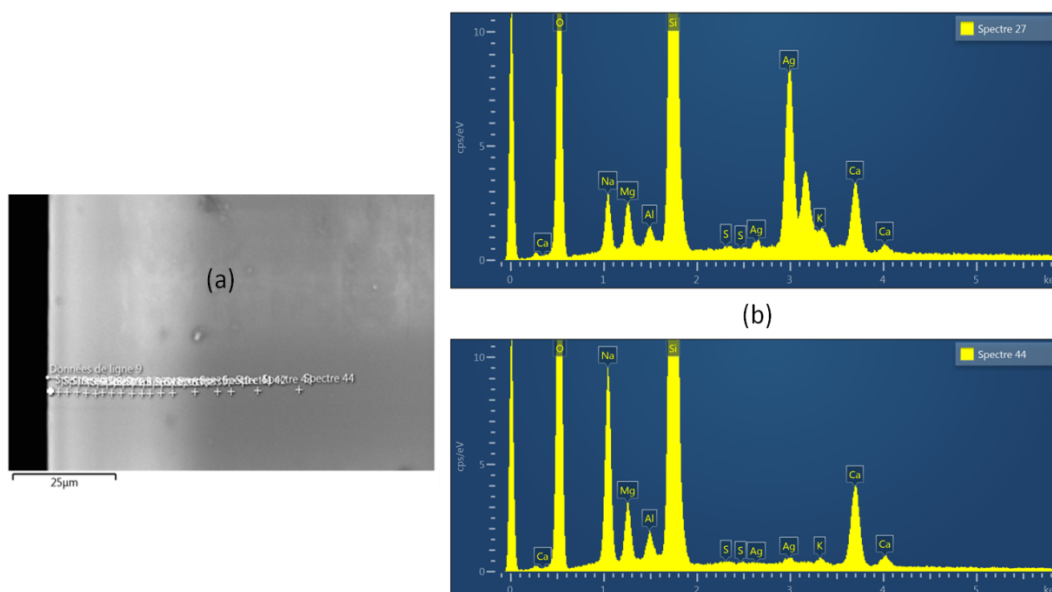


Figure III.8 (a) Image MEB de la surface transversale et (b) spectres EDX d'un échantillon échangé d'ion argent

Dans notre protocole d'analyse, nous avons optimisé la résolution spatiale des mesures spectrales. L'intervalle entre deux points d'analyse consécutifs est maintenu entre 1 et 2 µm. Cette précaution est cruciale pour éviter toute extrapolation erronée des résultats qui pourrait découler de l'interaction étendue du faisceau d'électrons avec l'échantillon.

Cette approche méthodique nous permet de tracer avec précision le profil de concentration des ions en fonction de la profondeur d'échange. Les données brutes, initialement fournies par le logiciel en pourcentage massique, sont systématiquement converties en pourcentage molaire pour notre étude.

III.2.2 Spectroscopie de la photoluminescence

III.2.2.1 Principe du phénomène de la photoluminescence

La spectroscopie de photoluminescence (PL) est une méthode analytique non destructive essentielle pour l'étude des propriétés optiques et électroniques des matériaux. Cette méthode repose sur l'analyse de la lumière émise par un échantillon suite à son excitation par une source lumineuse, généralement un laser. Le processus débute par l'absorption des photons incidents, provoquant l'excitation des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. Ces électrons excités subissent ensuite une relaxation non radiative, perdant une partie de leur énergie par émission de phonons, avant de se recombiner radiativement en émettant des photons [76, 77]. L'analyse spectrale de cette lumière émise fournit des informations précieuses sur la structure de bandes du matériau, sa pureté, la présence de défauts cristallins et sa qualité cristalline globale. De plus, la PL résolue en temps permet d'étudier la dynamique des porteurs de charge et les mécanismes de recombinaison. Les avantages de cette technique incluent sa haute sensibilité et sa capacité à fournir des informations détaillées sans endommager l'échantillon [78], ce qui en fait un outil incontournable dans de nombreux domaines de recherche en sciences des matériaux et en physique du solide.

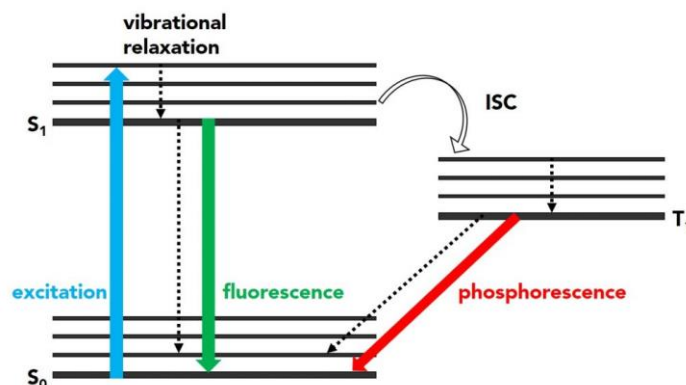


Figure III.9 Schéma du principe de phénomène de la photoluminescence.

III.2.2.2 Appareillage et mesure

Les caractéristiques de photoluminescence, comprenant les spectres d'émission, d'excitation et les mesures de durée de vie, ont été obtenues grâce à un spectrofluorimètre FluoroMax-4 fabriqué par HORIBA Jobin Yvon. Cet appareil est accessible au sein du laboratoire de physique photonique et nanomatériaux multifonctionnels (LPPNM) de l'Université de Biskra, où les analyses ont été effectuées.



Figure III.10 Spectrofluorimètre FluoroMax[®]-4 de la marque HORIBA.

Le spectrofluorimètre FluoroMax[®]-4 fonctionne selon le principe suivant : une lampe à arc au xénon de 150 W sans ozone (1) génère un rayonnement large bande de 240 à 850 nm. Ce rayonnement traverse un monochromateur d'excitation (2) qui sélectionne la longueur d'onde d'excitation désirée. L'échantillon de verre traité est placé sur un support dédié (3). La fluorescence émise par l'échantillon est ensuite collectée et analysée par un monochromateur d'émission (4), puis convertie en signal électrique par un photomultiplicateur R928P (5) sensible de 180 à 850 nm.

Le logiciel FluorEssence gère l'acquisition et le traitement des données. Les fentes des monochromateurs sont ajustables via le logiciel, et des filtres optiques "J1939 Cut-On" sont utilisés pour éliminer les effets de second ordre. Le spectromètre peut balayer jusqu'à 80 nm/s avec une précision de ± 0.5 nm. Les deux monochromateurs utilisent

des réseaux de 1200 traits/mm, optimisés respectivement à 330 nm pour l'excitation et 500 nm pour l'émission [79].

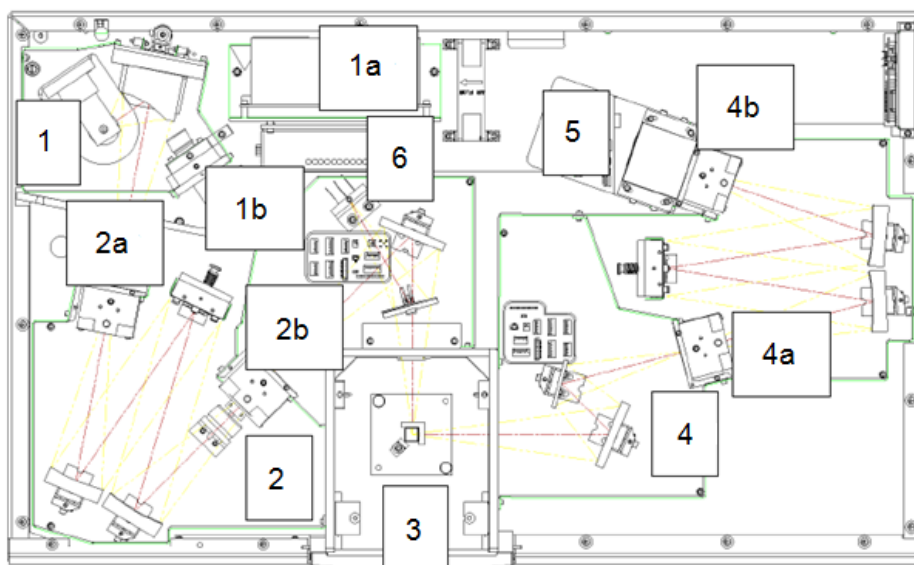


Figure III.11 Principe de fonctionnement du FluoroMax-4. Composants : 1 - Lampe au xénon ; 1a - Alimentation de la lampe ; 1b - Lampe flash au xénon ; 2 - Monochromateur d'excitation ; 2a et 2b - Fentes du monochromateur ; 3 - Chambre d'échantillon ; 4 - Monochromateur d'émission ; 4a et 4b - Fentes du monochromateur ; 5 - Détecteur (photomultiplicateur) ; 6 - Détecteur de référence [79].

Les divers réglages des monochromateurs permettent d'enregistrer les deux catégories de spectres de luminescence et de mesurer également la durée de vie associée.

III.2.2.2.1 Enregistrement du spectre d'émission

Le spectre de luminescence émise quantifie la distribution spectrale des photons émis par rapport aux photons absorbés. Lors de l'acquisition, le spectrofluorimètre maintient une longueur d'onde d'excitation fixe (λ_{ext}) tout en balayant une plage de longueurs d'onde d'émission. L'intensité lumineuse est mesurée pour chaque longueur d'onde d'émission, créant ainsi un profil spectral complet. L'appareil utilisé dans cette étude peut analyser les émissions entre 290 et 850 nm, couvrant une large gamme du spectre visible et proche infrarouge. Toutes les mesures sont réalisées à température ambiante, assurant des conditions expérimentales constantes.

III.2.2.2.2 Enregistrement du spectre d'excitation

En ajustant le spectrofluorimètre de manière inverse, on peut mesurer l'intensité de la luminescence à différentes longueurs d'onde d'excitation tout en maintenant une longueur d'onde d'émission fixe.

III.2.2.2.3 Mesure de la durée de vie

La durée de vie de photoluminescence est un indicateur essentiel des propriétés optiques d'un matériau. Elle représente le temps nécessaire pour qu'un électron excité revienne à son état fondamental, révélant ainsi les mécanismes de désexcitation des niveaux énergétiques. Cette mesure s'effectue en observant la diminution de l'intensité lumineuse émise pour une transition spécifique au fil du temps.

L'analyse de cette décroissance lumineuse fournit des informations précieuses sur la structure électronique du matériau et les interactions moléculaires en son sein. Dans le cas idéal d'une décroissance purement exponentielle, la relation entre l'intensité lumineuse et le temps peut être exprimée mathématiquement.

$$I(t) = I_0 \exp(-t/\tau) \quad (\text{III.1})$$

Où :

- $I(t)$ est l'intensité de la luminescence à l'instant t
- I_0 est l'intensité de la luminescence à l'instant initial ($t = 0$)
- τ représente la durée pendant laquelle le niveau excité persiste

III.2. 3 Spectroscopie des lignes noires (M-lines)

La spectroscopie des M-lignes, également connue sous le nom de lignes noires, est apparue dans les années 70 et a été développée par Tien et Ulrich [80, 81, 82, 83]. Cette technique, qui repose sur l'excitation sélective de modes de propagation, convient parfaitement à l'analyse des guides diélectriques dans le contexte de l'optique guidée

[80, 84]. Elle permet de mettre en évidence les différents modes guidés, facilitant ainsi la détermination des paramètres opto-géométriques du guide d'onde à travers les indices effectifs [85, 86, 87]. De plus, elle offre la possibilité de caractériser les structures à gradient d'indice monotone en reconstruisant leur profil d'indice grâce à la méthode WKB (Wentzel-Kramer-Brillouin) [69, 71, 88]. C'est une méthode expérimentale très répandue pour caractériser les profils d'indices dans les guides d'ondes intégrés. Elle présente l'avantage d'être simple, efficace, précise, non destructive et peut sonder la structure guidante sans préparation spéciale de l'échantillon [89].

III.2.3.1 Principe de mesure

La méthode M-Lines utilise les propriétés de guidage optique de la couche échangée à la surface du verre, qui forme un guide d'onde plan grâce à son indice de réfraction supérieur. Le principe de mesure repose sur l'excitation des modes guidés dans cette couche via un couplage par prisme.

Le dispositif expérimental utilise un laser He-Ne (632 nm) focalisé sur la face d'un prisme à haut indice, contre lequel l'échantillon échangé est pressé [61,83]. Le prisme, monté sur des plateformes de translation et de rotation, permet d'ajuster le point d'impact du laser et l'angle d'incidence. Une vis de serrage contrôle la pression de l'échantillon contre le prisme, modulant ainsi l'épaisseur de la couche d'air entre les deux.

Le faisceau laser subit une réflexion totale à la base du prisme, générant une onde évanescente qui peut se coupler au guide d'onde. À certains angles θ d'incidence spécifiques, un transfert d'énergie se produit de l'onde incidente vers le guide, excitant des modes guidés [80]. Ce couplage se fait par accord de phase entre la composante horizontale du vecteur d'onde dans le prisme et celle d'un mode guidé m .

L'excitation des modes guidés se manifeste par l'apparition de lignes noires (M-Lines ou missing lines) dans le faisceau réfléchi, correspondant aux angles où l'énergie est transférée au guide. Ces lignes noires permettent d'identifier les modes guidés et de déterminer les propriétés opto-géométriques du guide d'onde, notamment son profil d'indice de réfraction. Ce concept est illustré sur la figure III. 12.

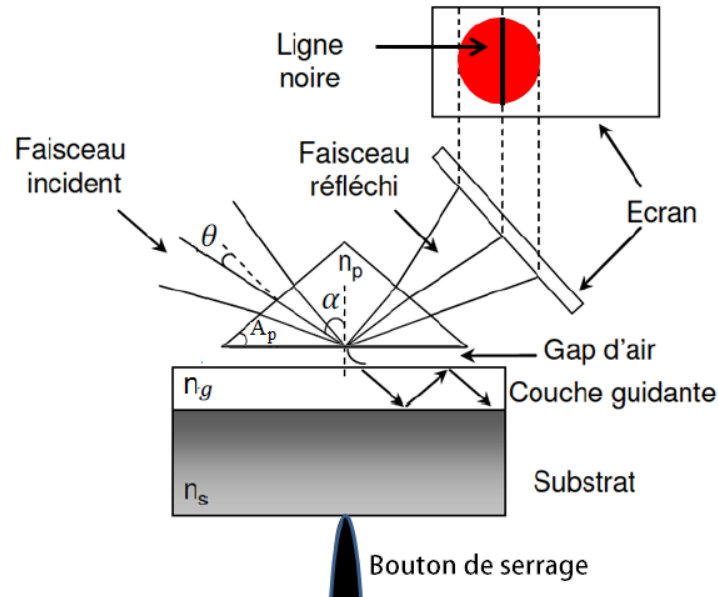


Figure III. 12 Principe de mesure des M-Lines.

La détermination de l'indice effectif du mode est rendue possible par la mesure de l'angle d'incidence associé à une ligne modale, selon la relation suivante :

$$N_{eff} = n_p \sin \alpha = \left[A_p + \arcsin \left(\frac{\sin \theta}{n_p} \right) \right] \quad (\text{III.2})$$

Dans cette expression, N_{eff} désigne l'indice effectif du mode, n_p représente l'indice du prisme et A_p correspond à l'angle du prisme par rapport à la face en contact avec la couche guidante.

III.2.3.2 Appareillage et mesure

Dans le cadre de notre travail, nous avons utilisé un coupleur à prisme Metricon 2010, équipé d'un laser He-Ne émettant à 632,8 nm. Cet appareil sophistiqué intègre un polariseur (lame $\lambda/2$) permettant l'analyse en modes TE et TM, ainsi qu'un prisme de couplage spécifiquement conçu (indices de réfraction $n_p = 2,8639$ en TE et 2,5822 en TM à 632,8 nm, angle $A_p = 44,60^\circ$).

Le dispositif Metricon 2010 se distingue par sa flexibilité, s'adaptant à divers matériaux. Il comprend plusieurs éléments clés : Une source laser, des optiques de focalisation, un prisme de couplage, un système de pression pneumatique et un

détecteur. L'ensemble est installé sur une platine rotative pilotée par ordinateur, assurant une précision et une reproductibilité optimales des mesures.

Comme expliqué dans le paragraphe précédent, le principe de fonctionnement repose sur le maintien de l'échantillon contre le prisme via un piston pneumatique. Cette configuration crée un mince gap d'air générant une onde évanescente à l'interface prisme-échantillon. À un angle d'incidence spécifique (θ), le couplage optique s'établit, permettant la propagation de l'onde dans le guide.

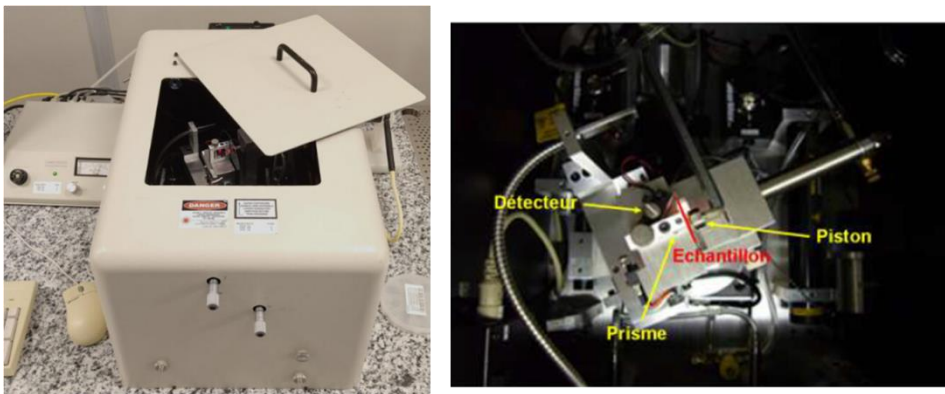


Figure III.13 Plateforme de mesure M-lines de Metricon 2010

L'utilisation de la technique M-Lines requiert une expertise particulière, notamment dans l'identification du point de couplage optimal entre le faisceau laser incident et la surface de l'échantillon. La précision des mesures dépend fortement de la capacité de l'opérateur à déterminer avec exactitude les angles correspondant aux lignes noires (M-Lines). La qualité du couplage et le contraste des lignes observées sont influencés par la rugosité de surface de l'échantillon. Cette caractéristique peut affecter la netteté des résultats et nécessite une attention particulière lors de la préparation et du positionnement de l'échantillon.

Avant chaque acquisition, une procédure rigoureuse est suivie :

1. Calibration de l'angle zéro du dispositif expérimental.
2. Identification de la zone optimale de l'échantillon pour un couplage efficace avec le prisme.

Les positions angulaires des modes guidés permettent de déterminer les indices effectifs. En analysant ces indices pour les différents modes d'ordre m , il est possible

d'en déduire des informations sur la structure du profil d'indice de réfraction du guide d'onde, bien que cela exige des méthodes mathématiques particulières.

La Figure III.14 présente un spectre M-Lines caractéristique d'un échantillon ayant subi un échange ionique pendant 5 minutes à 350°C.

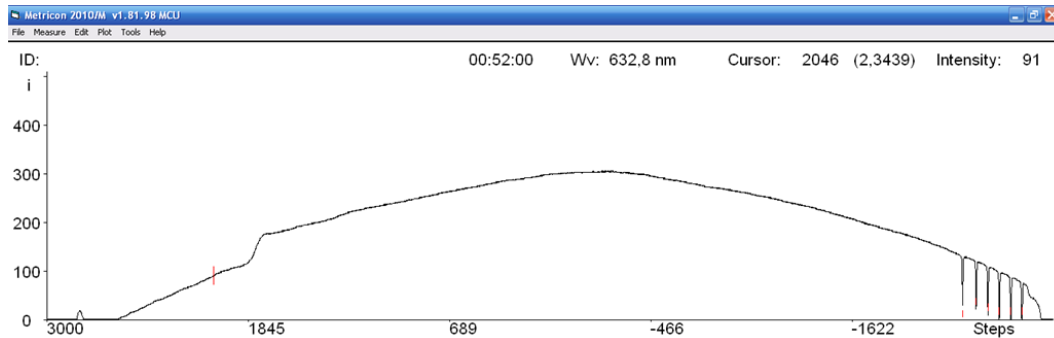


Figure III.14 Spectres de modes guidés TE d'un échantillon ayant subi un échange ionique pendant 5 min à 350 °C

III.2.3.3 Détermination du profil d'indice et de l'épaisseur de la zone échangée

Dans cette étude, nous nous intéressons à la reconstruction du profil d'indice d'un guide d'onde plan présentant un gradient d'indice, en se basant sur les indices effectifs des modes de propagation mesurés expérimentalement. Ce type de caractérisation, couramment rencontré dans les guides d'ondes réalisés par échange ionique, nécessite des approches mathématiques rigoureuses pour déduire le profil d'indice à partir des données expérimentales.

Deux méthodes de calcul principales et complémentaires sont utilisées pour cette détermination :

- **Méthode exacte** : elle consiste à élaborer un programme de calcul permettant de résoudre numériquement l'équation de Schrödinger à l'aide d'un algorithme basé sur la méthode de Runge-Kutta de quatrième ordre [90].
- **Méthode d'approximation WKB inverse** : Elle exploite la similarité mathématique entre l'équation de propagation des modes guidés dans un guide d'onde (équations II.9 et II.10) et l'équation de Schrödinger (II.11). L'approche WKB fournit une solution approximative, particulièrement efficace pour les

guides d'ondes présentant des variations lentes du profil d'indice, facilitant ainsi l'interprétation du profil d'indice.

Un programme Matlab a été élaboré dans le but de tracer le profil d'indice d'un guide d'onde, en se basant sur trois paramètres clés : l'indice de réfraction à la surface du guide (n_0) et les couples de valeurs formés par l'indice effectif (n_{eff}) et la profondeur du mode (x_m) pour chaque mode d'ordre m .

III.2.4 Spectrométrie de transmission UV-Visible

III.2.4.1 Principe

La spectrométrie ultraviolette-visible est une technique analytique couramment utilisée en sciences des matériaux et en chimie. Elle utilise la lumière dans la gamme ultraviolette et visible du spectre électromagnétique pour analyser les propriétés des échantillons. Notamment, Les composants chimiques présents dans un matériau, les propriétés physico-structurales et les propriétés optiques. La spectroscopie UV-visible implique l'utilisation des photons avec des longueurs d'onde situées dans une large gamme spectrale, couvrant l'ultraviolet (200 nm – 400 nm), le visible (400 nm – 750 nm) et le proche infrarouge (750 nm – 1400 nm). La spectrométrie UV-visible repose sur des principes fondamentaux d'interaction entre la lumière et la matière.

Lorsqu'un échantillon est exposé à un rayonnement UV-visible, plusieurs phénomènes peuvent se produire simultanément : absorption, transmission, réflexion et diffusion de la lumière. L'absorption de photons provoque des transitions électroniques caractéristiques de la structure moléculaire ou ionique de l'échantillon. La loi de Beer-Lambert, pierre angulaire de cette technique, établit une relation directe entre l'absorbance, la concentration de l'espèce absorbante et l'épaisseur de l'échantillon. Cette loi permet une analyse quantitative précise et constitue la base de nombreuses applications en chimie analytique et en science des matériaux.

Lorsqu'un photon interagit avec une molécule ou un ion, il peut être absorbé si son énergie correspond exactement à la différence d'énergie entre deux niveaux électroniques. Cette absorption provoque une transition électronique, excitant la

molécule ou l'ion à un état d'énergie supérieur. Ce processus réduit l'intensité de la lumière transmise (I) par rapport à l'intensité incidente (I_0). [91, 92].

La spectrométrie UV-visible présente plusieurs avantages significatifs tels que : technique non destructive et polyvalente, analyse rapide et précise et applicable à divers types d'échantillons (solides, liquides, films minces).

III.2.4.2 Appareillage et mesure

Pour notre étude, nous avons utilisé le spectrophotomètre UV-1800 de Shimadzu, un appareil à double faisceau, disponible au niveau du laboratoire des matériaux non métalliques. Cet instrument sophistiqué, dont le schéma fonctionnel est présenté en Figure III.15, est relié à un ordinateur pour le contrôle des opérations et l'acquisition des données.

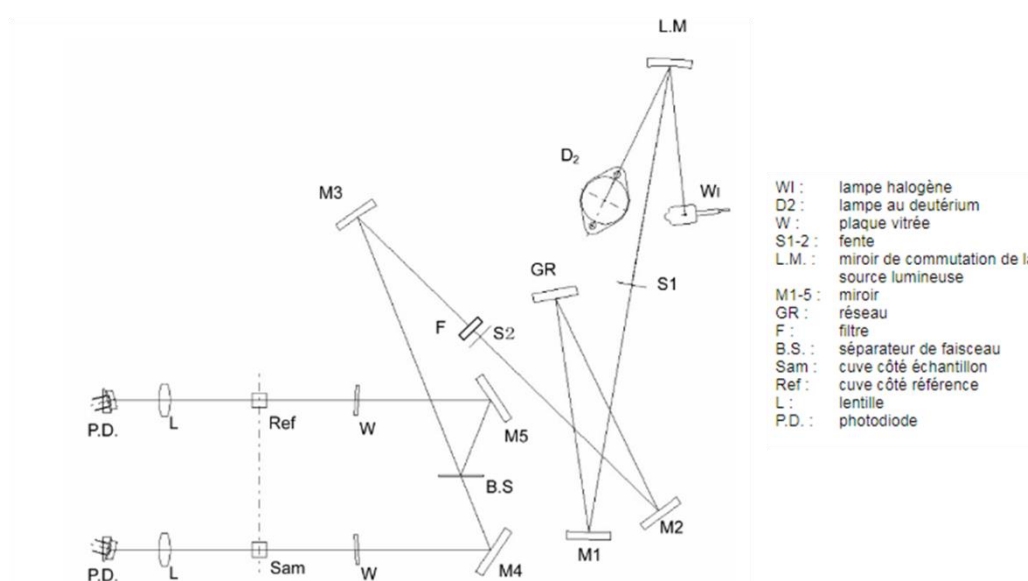


Figure III. 15 Configuration à double faisceau et double détecteur (UV-1800 Shimadzu)

L'UV-VIS 1800 offre une large plage spectrale d'analyse, s'étendant de 200 à 1100 nm, couvrant ainsi les régions ultraviolette, visible et proche infrarouge. Cette capacité étendue nous permet d'obtenir des informations détaillées sur les propriétés optiques des échantillons, essentielles pour comprendre les mécanismes de coloration et la formation de nanoparticules. Nos mesures ont été réalisées dans des conditions ambiantes, avec un protocole rigoureux : tous les spectres optiques ont été enregistrés

en utilisant un échantillon non traité comme référence, sur une plage de longueurs d'onde allant de 200 à 700 nm. Cette approche garantit une analyse comparative précise, mettant en évidence les modifications induites par les traitements appliqués à nos échantillons.



Figure III. 16 Spectrophotomètre UV-1800 Shimadzu.



Chapitre IV :

Résultats expérimentaux



Chapitre IV : Résultats expérimentaux

IV.1 Introduction

Dans cette section, nous allons exposer de manière détaillée la procédure de l'échange ionique. Les résultats expérimentaux obtenus après l'échange ionique à l'argent ont été minutieusement évalués dans le but de déterminer les paramètres cruciaux régissant ce processus d'échange. Parmi ces paramètres figurent la composition chimique du verre, le temps d'immersion dans le bain d'échange ainsi que la température à laquelle s'effectue l'échange ionique. Ces paramètres jouent un rôle essentiel sur la cinétique de l'échange ionique. Une application notable de cette technique est la fabrication de guides d'ondes optiques. En effet, le remplacement des ions sodium par des ions argent, qui possèdent une grande polarisation, entraîne une augmentation locale de l'indice de réfraction, facilitant ainsi le guidage de la lumière. Ainsi, il est crucial de sélectionner avec soin les paramètres de l'échange ionique afin de produire des guides d'ondes performants. Suite à l'étape d'échange ionique, certains échantillons de verre ont été soumis à un recuit thermique dans le but de provoquer l'agrégation des ions argent au sein du réseau vitreux. Sous l'effet de la température élevée (dans notre cas de 500°C), les ions argent diffusent et se regroupent pour former des agrégats nanométriques. Enfin, une modélisation théorique de la résonance plasmon de surface (RPS) induite par la présence de ces agrégats d'argent dans le verre est proposée par une procédure d'ajustement.

IV.2 Echange ionique à l'argent

Dans le cadre de nos expérimentations, nous avons utilisé des échantillons de verre de silicate sodo-calcique sous forme de lames de microscope de dimensions 50 x 25 x 1 mm³. Ces échantillons ont été immergés dans un bain de sels fondus constitué d'une solution constituée de 9 % de nitrate d'argent (AgNO₃), dissous dans du nitrate de sodium (NaNO₃). Le processus de dopage des verres à l'argent a été réalisé en immergeant ces échantillons dans le bain de sels fondus maintenu à une température de

Chapitre IV : Résultats expérimentaux

350°C, pour des durées variables allant de 5 min à 20 h. Nous avons également réalisé des échanges ioniques à température variable, en fixant la durée d'immersion à 2 h et en faisant varier la température du bain de 320°C à 480°C. Le choix de ces différentes conditions expérimentales, en termes de temps et de température d'échange, avait pour objectif d'étudier leur impact sur la cinétique du processus d'échange ionique dans le verre. Cette démarche nous a permis d'approfondir notre compréhension des mécanismes gouvernant la cinétique d'échange ionique dans ces verres sodo-calciques dopés à l'argent.

IV.3 Cinétique de l'échange ionique dans le verre

Dans ce paragraphe, il est question de la cinétique et des mécanismes régissant le processus d'échange ionique entre les ions argent Ag^+ et la matrice vitreuse. Les ions Ag^+ migrent et se diffusent au sein de la structure désordonnée du verre. Ce déplacement des ions argent est rendu possible grâce à l'établissement d'un gradient de concentration induit par la mise en contact du verre avec un bain de sels fondus riches en argent. Les caractéristiques du traitement thermique telles que la température et la durée, ainsi que la composition chimique du verre, influencent de manière significative la mobilité des ions argent et modulent par conséquent la cinétique de l'échange ionique.

L'étude cinétique de l'échange ionique nécessite l'analyse du profil de concentration des ions migrants en fonction de la distance à partir de la surface du verre. Plusieurs méthodologies ont été développées pour étudier la diffusion des ions au sein des verres silicatés immergés dans un bain de nitrate d'argent (AgNO_3) [93, 94]. La méthode employée dans cette étude consiste à suivre l'évolution de la concentration des éléments chimiques constitutifs du verre en fonction de la position par rapport à la surface, au moyen d'une analyse par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) couplée à un microscope électronique à balayage (MEB). L'analyse EDS réalisée au MEB offre une étude localisée de la stœchiométrie des éléments constitutifs du verre, c'est-à-dire les proportions relatives de chaque élément par rapport à l'oxygène. Cette technique permet de déterminer la concentration des différents composants du verre à chaque point mesuré et de tracer leur profil de concentration en fonction de la distance à la surface du verre. Ces informations précieuses permettent d'évaluer quantitativement la cinétique de l'échange ionique. Cette approche permet ainsi de comprendre les

Chapitre IV : Résultats expérimentaux

mécanismes sous-jacents de l'échange ionique et de déterminer les paramètres clés qui influencent la migration des ions Ag^+ au sein du verre.

La figure IV.1 présente une image MEB d'une coupe transversale d'un échantillon de verre ayant subi un échange ionique. L'image montre une série de 20 points alignés en ligne droite. Ces points fournissent toutes les informations nécessaires à chaque point de mesure pour tracer les profils de concentration, $C(x, t)$, en fonction de la profondeur de l'échange ionique. Les valeurs de concentration sont exprimées en pourcentage molaire (% mol).

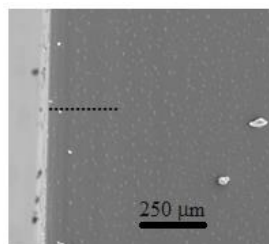


Figure IV.1 Image MEB d'une coupe transversale d'un verre échangé pendant 1 h à $T=350^{\circ}\text{C}$

La Figure IV.2 illustre la variation de la concentration du verre aux emplacements de mesure indiqués sur la Figure IV.1. Lorsque le verre entre en contact avec les sels fondus, un gradient de concentration se forme entre les ions alcalins du verre, tels que les ions Na^+ , et les ions alcalins présents dans la solution, comme les ions Ag^+ . Ce gradient de concentration favorise la migration et la diffusion des ions à travers la matrice vitreuse et le bain de sels fondus.

Le processus d'échange agit spécifiquement sur les ions sodium Na^+ présents dans la matrice vitreuse, conformément à une règle de sélectivité qui gouverne quels ions peuvent effectivement migrer et s'échanger. L'étude approfondie des profils de concentration des différents éléments constitutifs du verre, en fonction de la profondeur par rapport à la surface, permet de vérifier cette sélectivité des ions mobiles impliqués dans l'échange ionique. Nous observons que les concentrations des éléments formateurs du réseau vitreux, tels que la silice (SiO_2), l'alumine (Al_2O_3), l'oxyde de magnésium (MgO) et l'oxyde de calcium (CaO), demeurent constantes et inchangées, quelle que soit la profondeur considérée. Seules les concentrations de l'oxyde de sodium (Na_2O)

Chapitre IV : Résultats expérimentaux

et de l'oxyde d'argent (Ag_2O) varie de manière significative en fonction de la distance par rapport à la surface initiale du verre [95, 47].

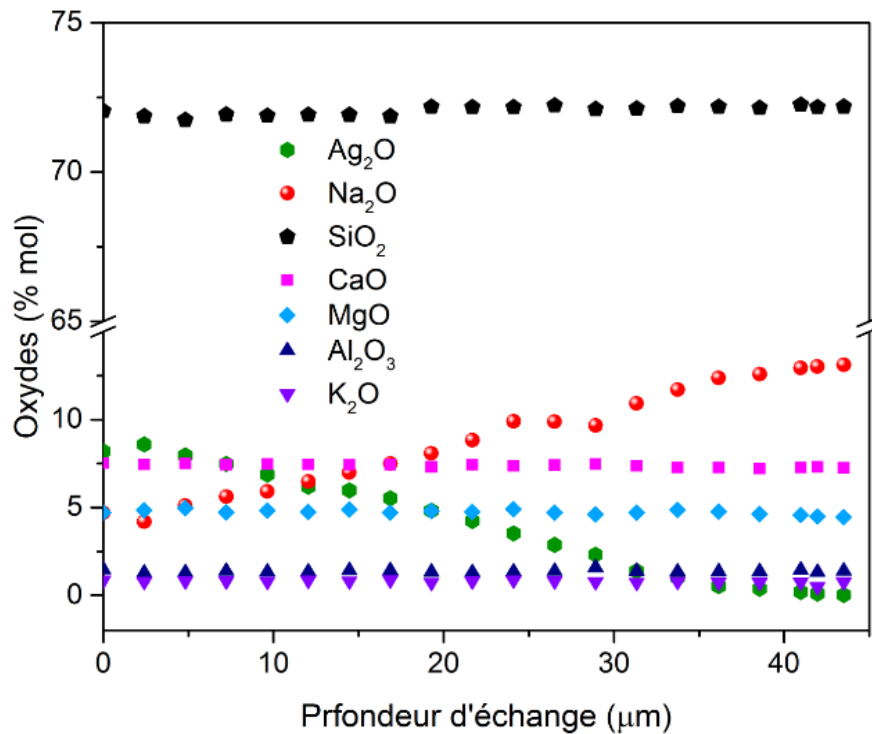


Figure IV.2 Evolution de la concentration des différents oxydes composant le verre.

Cette observation confirme que le phénomène d'échange ionique a lieu de manière sélective uniquement entre les ions Na^+ initialement présents dans le verre et les ions Ag^+ provenant du bain d'échange.

Les profils de concentration d' Ag_2O et de Na_2O , comme montré dans la figure IV.3, concordent bien avec la loi de l'échange ionique purement thermique. Cette loi stipule que l'échange ionique se produit par diffusion des ions à l'état solide, sans influence de champs électriques ou d'autres forces externes. Le profil de concentration d' Ag_2O présente une décroissance continue à mesure que la profondeur d'échange augmente. Cette diminution indique que les ions argent s'infiltrèrent dans le verre depuis le bain de sels fondus, remplaçant les ions sodium présents dans la matrice vitreuse. La disparition complète de l'argent à une profondeur d'environ $43 \mu\text{m}$ dans le verre suggère que les ions argent se sont diffusés dans la matrice vitreuse sur une profondeur maximale d'environ $43 \mu\text{m}$. En revanche, le profil de concentration du Na_2O présente un

Chapitre IV : Résultats expérimentaux

comportement inverse à celui de l'argent. La concentration de sodium est faible, environ 4%, près de la surface du verre, indiquant que l'échange ionique a remplacé une grande partie des ions sodium par des ions argent dans cette zone. La concentration de sodium augmente ensuite progressivement jusqu'à atteindre la valeur initiale dans la zone non échangée du verre. Le processus d'échange ionique est représenté par l'équation suivante [52] :

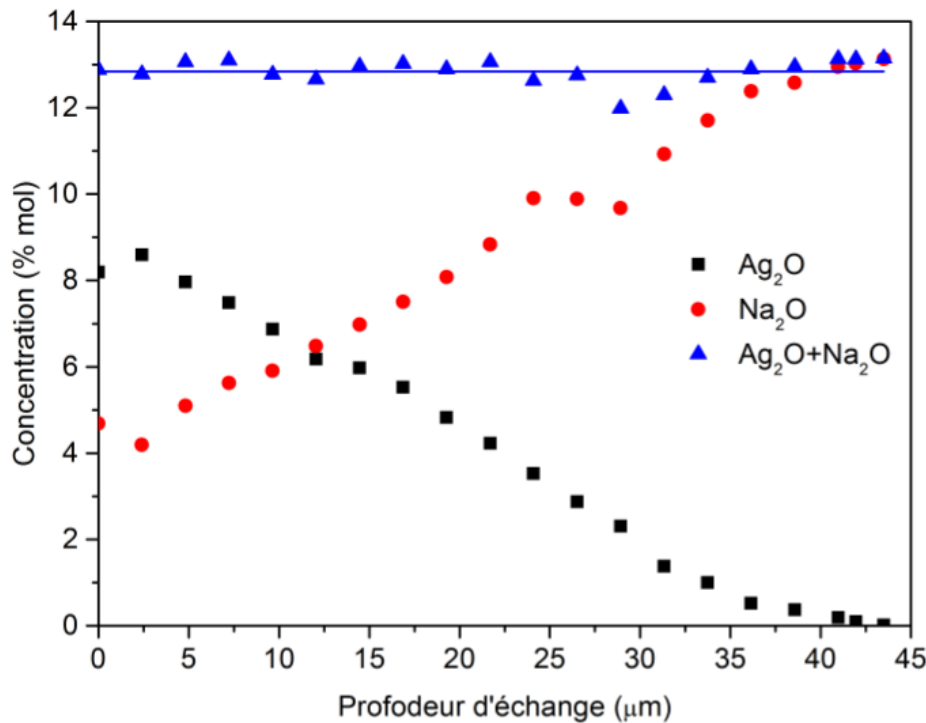
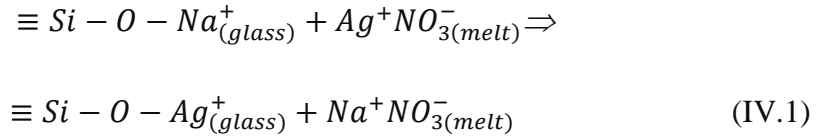


Figure IV.3 Evolution de la concentration d'oxyde d'argent et d'oxyde de sodium pour un échantillon échangé 5 h à T= 350 °C

La concentration totale des deux oxydes ($Ag_2O + Na_2O$) demeure approximativement constante tout au long du processus d'échange ionique, ce qui confirme que chaque ion sodium est remplacé par un ion argent. Cela démontre que l'échange se produit strictement selon un rapport stœchiométrique de 1:1 entre les ions Na^+ et les ions Ag^+ , conformément à l'équation d'équilibre (I.21), et met en évidence le caractère quantitatif et conservateur du processus d'échange ionique [96].

IV. 3.1 Influence du temps d'immersion

IV.3.1.1 Observation visuelle

La durée de l'échange affecte aussi le profil de concentration des ions Ag^+ . Pour illustrer cela, des photographies ont été prises de la surface des échantillons de verre ayant subi l'échange ionique pendant différentes durées, allant de 5 min à 20 h, à une température fixe de 350°C . La surface des verres a subi une transformation remarquable, passant de transparente à jaune pâle, puis de jaune clair à jaune foncé, en fonction du temps d'échange ionique. Cette modification de couleur est illustrée à la figure IV.4.

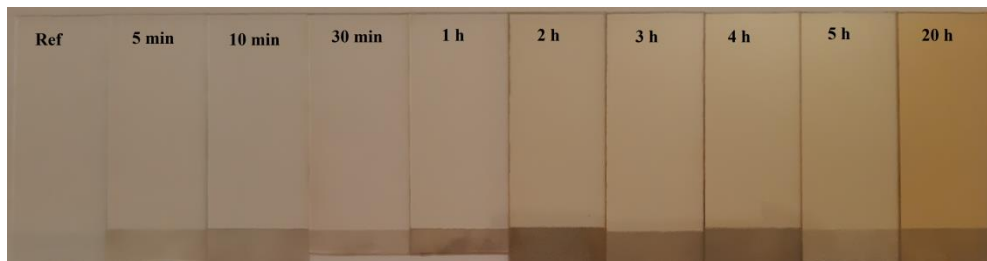


Figure IV.4 : Modification de la coloration des lames de microscope après un échange ionique à l'argent, effectué à 350°C en fonction des diverses durées d'échange.

IV. 3.1.2 Profils de concentration

Les figures IV.5 illustrent la concentration d'argent observée sous différentes durées d'échange. Pour des temps d'échange relativement courts, typiquement entre 5 et 10 minutes, la concentration maximale en argent atteinte à la surface de l'échantillon est d'environ 8,5%. Cependant, l'échange ne s'effectue que sur une faible profondeur, limitée à environ $10\ \mu\text{m}$ depuis la surface du verre. Ainsi, pour ces durées d'immersion brèves, les ions argent (Ag^+) ne se diffusent que sur une distance restreinte à l'intérieur de la matrice vitreuse. Lorsque les temps d'immersion augmentent, nous observons une saturation de la concentration maximale en argent à la surface du verre, qui atteint environ 9%. Cependant, l'augmentation notable concerne la profondeur de pénétration des ions Ag^+ , qui s'accroît significativement avec le temps d'échange. Pour les plus longs temps d'immersion considérés, les ions Ag^+ ont pu se diffuser jusqu'à une profondeur maximale d'environ $83\ \mu\text{m}$ à l'intérieur du verre.

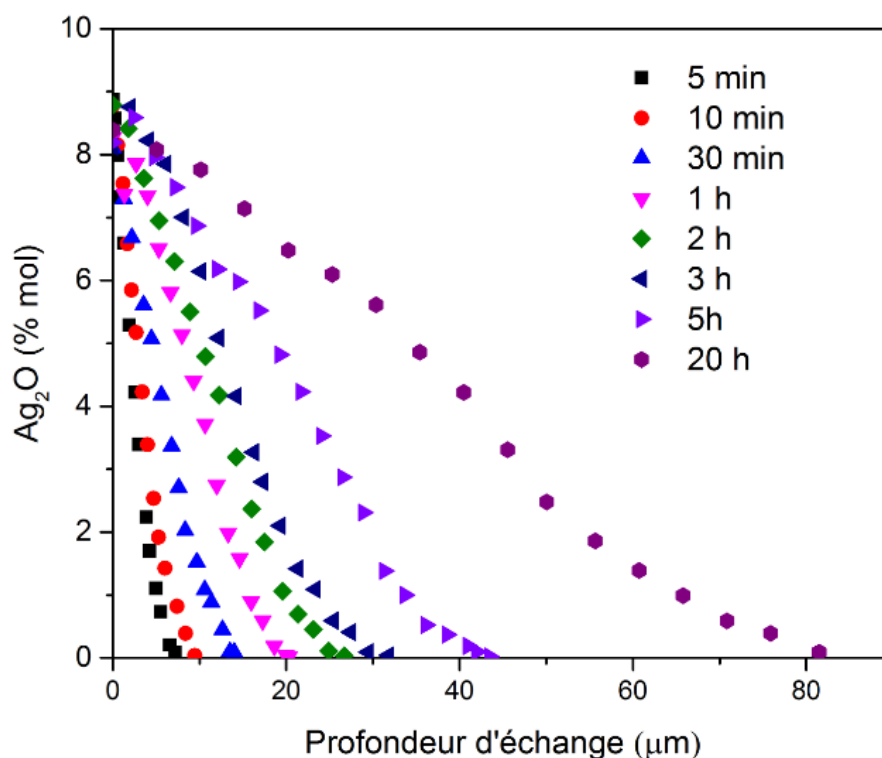


Figure IV.5 Profil de concentration d'Ag₂O en fonction de la profondeur de pénétration de l'échange ionique pour diverses durées à 350 °C

IV. 3. 2 Influence de la température d'échange

IV.3.2.1 Observation visuelle

Contrairement à l'impact de la durée d'échange des ions, une augmentation de la température d'échange des ions, tout en maintenant un temps constant, a entraîné une transition de la couleur du verre, passant du jaune clair au jaune foncé, puis au brun. Cette influence de la température d'échange est très visible à l'œil nu, car le verre s'assombrit à mesure que la température du bain d'échange augmente. La figure IV.6 illustre ce phénomène. L'augmentation simultanée de la durée d'immersion et de la température d'échange a contribué à un assombrissement marqué de la surface du verre.

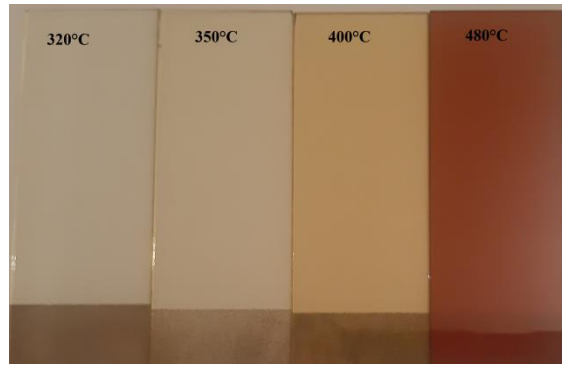


Figure IV.6 : Modification de la coloration des lames de microscope après un échange ionique à l'argent, effectué à $t=2$ h en fonction des diverses température d'échange.

IV. 3.2.2 Profils de concentration

Pour chaque température d'échange étudiée, le profil de concentration en ions Ag^+ a été déterminé expérimentalement (voir la figure IV.7). Les résultats ont montré que lorsque les échantillons sont exposés à des températures d'échange particulièrement élevées, atteignant 480°C dans le bain de sels fondus, la profondeur de pénétration des ions argent au sein de la matrice vitreuse est considérablement accrue, pouvant atteindre jusqu'à $118\ \mu\text{m}$.

Cette observation met en évidence que l'augmentation de la température du bain d'échange ionique, tout comme l'allongement de la durée d'immersion, favorise une diffusion plus profonde des ions Ag^+ à l'intérieur de la structure désordonnée du verre.

En d'autres termes, des températures d'échange plus élevées permettent aux ions argent de se déplacer et de migrer sur des distances plus importantes au cœur du matériau vitreux.

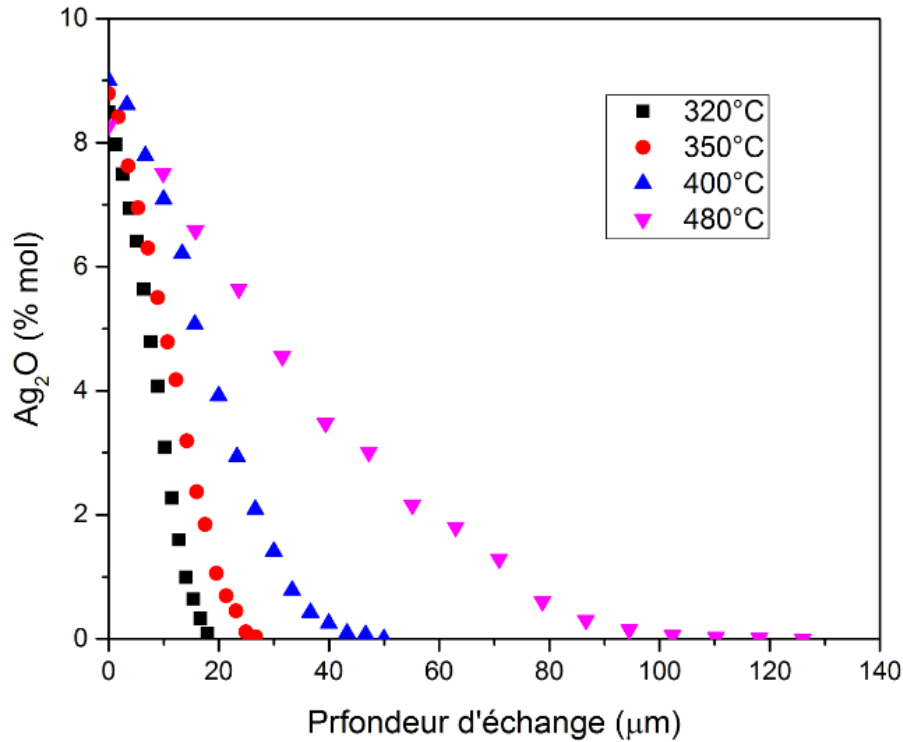


Figure IV.7 Profil de concentration d'Ag₂O en fonction de la profondeur de pénétration de l'échange ionique pour diverses température à t=2 h

IV. 3. 3 Modélisation des coefficients de diffusion

Ce paragraphe poursuit l'analyse de la cinétique du processus d'échange ionique, en se focalisant sur l'étude des paramètres liés à la diffusion des ions au sein de la matrice vitreuse. L'analyse portera notamment sur la détermination des coefficients de diffusion et des profondeurs de pénétration atteintes par les ions dans les verres, pour les différentes conditions thermo-temporelles d'échange appliquées. Le procédé expérimental utilisé, où les verres sont immergés dans des bains de sels fondus, ces derniers sont considérés comme un réservoir infini fournissant l'espèce diffusante, en l'occurrence les ions argent Ag⁺. Comme exposé précédemment dans le chapitre dédié à l'état de l'art sur l'échange ionique, la diffusion des ions au cœur de la structure du verre suit les lois de la diffusion établies par Fick. Ainsi, l'immersion du verre dans le bain de sels fondus peut être décrite mathématiquement par les équations de diffusion dérivées de ces lois (I.24).

Les profils de concentration en ions argent obtenus expérimentalement par analyse MEB fournissent des informations cruciales sur la cinétique d'échange ionique. Ces

Chapitre IV : Résultats expérimentaux

données permettent de déterminer l'évolution du coefficient de diffusion D en fonction des conditions opératoires. Dans la configuration spécifique de notre étude, où l'échange ionique se produit lors du contact direct entre le bain et le substrat vitreux, le traitement mathématique fait appel à la fonction d'erreur complémentaire du chapitre I (I.25), en introduisant les conditions aux limites appropriées pour une source d'ions constante [50, 23]. Ces conditions sont les suivantes :

$$C(x, t) = C_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad \text{IV.2}$$

avec

$$\operatorname{erfc}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_z^{\infty} e^{-v^2} dv \quad \text{IV.3}$$

Et les condition aux limites :

$$C(x = 0, t) = C_0, C(x, t = 0) = 0 \text{ et } \lim_{x \rightarrow \infty} \frac{\partial C}{\partial x} = 0 \quad \text{IV.4}$$

Pour ajuster mathématiquement les courbes expérimentales représentant les profils de concentration d'oxyde d'argent en fonction de la profondeur dans le verre, pour différents temps d'échange, le logiciel d'analyse de données "Origin" peut être utilisé. Ce dernier permet d'appliquer directement la fonction d'erreur complémentaire à l'équation décrivant l'évolution de la concentration $C(x, t)$ en un point x à l'instant t . Cette modélisation permet ainsi d'extraire les valeurs C_0 et D qui caractérisent le profil de concentration en argent dans le verre échangé.

La forme des profils de diffusion des ions dans le verre peut évoluer en fonction de la durée du processus d'échange ionique. Plus précisément, il est souligné que pour des temps d'échange relativement courts, ne dépassant pas environ 10 minutes [97], les profils de concentration obtenus expérimentalement présentent une allure caractéristique correspondant à celle attendue théoriquement pour un échantillon immergé dans une source infinie d'ions, également appelée source constante. Dans ce cas, les ions ne diffusent pas en profondeur et leur distribution spatiale suit donc un profil caractéristique dit "de source constante".

Chapitre IV : Résultats expérimentaux

La figure IV.8 présente un exemple concret de l'ajustement mathématique effectué entre les données expérimentales des profils de concentration pour un échantillon de verre ayant subi un échange ionique de 5 min à une température de 350°C et le modèle théorique basé sur les équations (IV.2) dans le cas d'une source constante d'ions. Les résultats mettent en évidence une concordance remarquable entre les points expérimentaux et le profil théorique modélisé. Cette adéquation est clairement visible sur la figure et se traduit par les paramètres statistiques χ^2 (proche de 0) et R^2 (proche de 1). De tels résultats attestent de la validité du modèle basé sur les équations (IV.2) pour décrire les profils de diffusion obtenus expérimentalement. Deux paramètres cruciaux peuvent être directement déterminés : la concentration initiale C_0 à la surface du verre et le coefficient de diffusion D régissant la cinétique de pénétration des ions argent dans la matrice vitreuse.

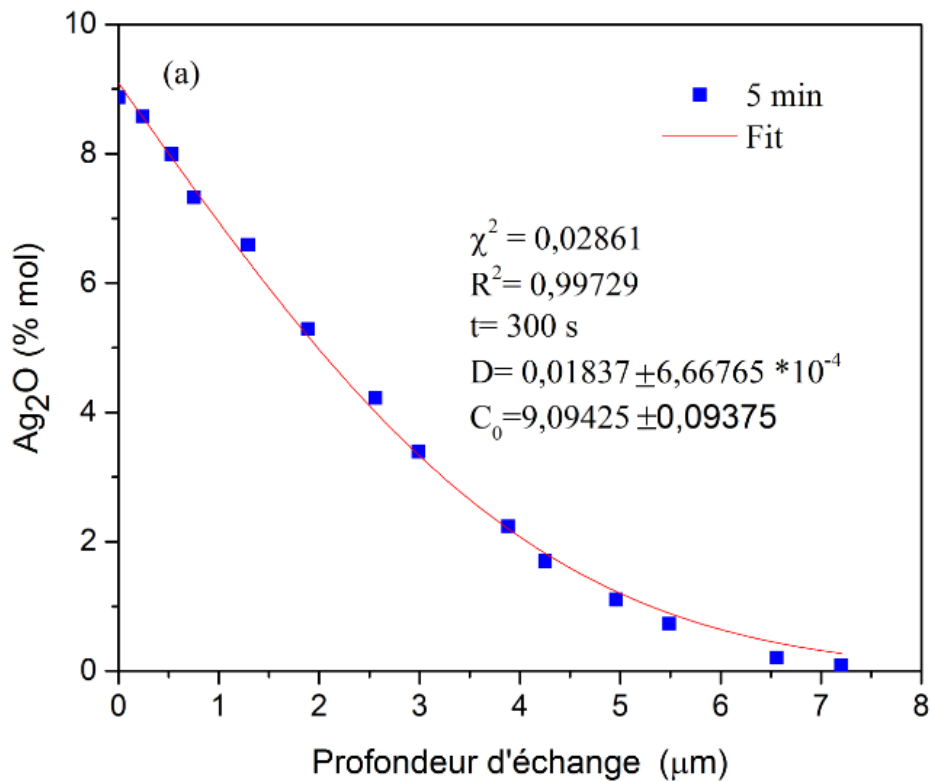


Figure IV.8 Profils de concentration expérimentaux et ajustés en fonction de la profondeur d'échange ionique pour $t = 5 \text{ min}$ à $T = 350^\circ\text{C}$

Avec l'augmentation des temps d'échange (voir figure IV.9), la concentration en surface se stabilise, indiquant que le verre devient saturé en argent. Cette saturation se manifeste par une courbure des profils de concentration expérimentaux. Dans ces

Chapitre IV : Résultats expérimentaux

conditions, l'équation précédemment utilisée (IV.2) n'est plus adaptée pour modéliser correctement les données. Afin de tenir compte de cette saturation, il est nécessaire d'adopter une nouvelle approche en utilisant une loi de film mince (équation IV.5) [97].

$$C(x, t) = \frac{C_0}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (\text{IV.5})$$

Avec

$$C(x, t = 0) = C_0 \delta(x), \text{ (Une fonction Dirac)} \quad (\text{IV.6})$$

Ce changement de modèle est guidé par une condition aux limites différente, considérant cette fois l'existence d'un milieu saturé à la surface du verre, qui impose une concentration initiale C_0 d'oxyde d'argent incorporé. Cette couche de surface saturée en argent agit alors comme une source plane instantanée [23], contrôlant la diffusion ultérieure des ions vers l'intérieur du verre, au lieu du bain qui joue le rôle de réservoir infini pour les temps courts.

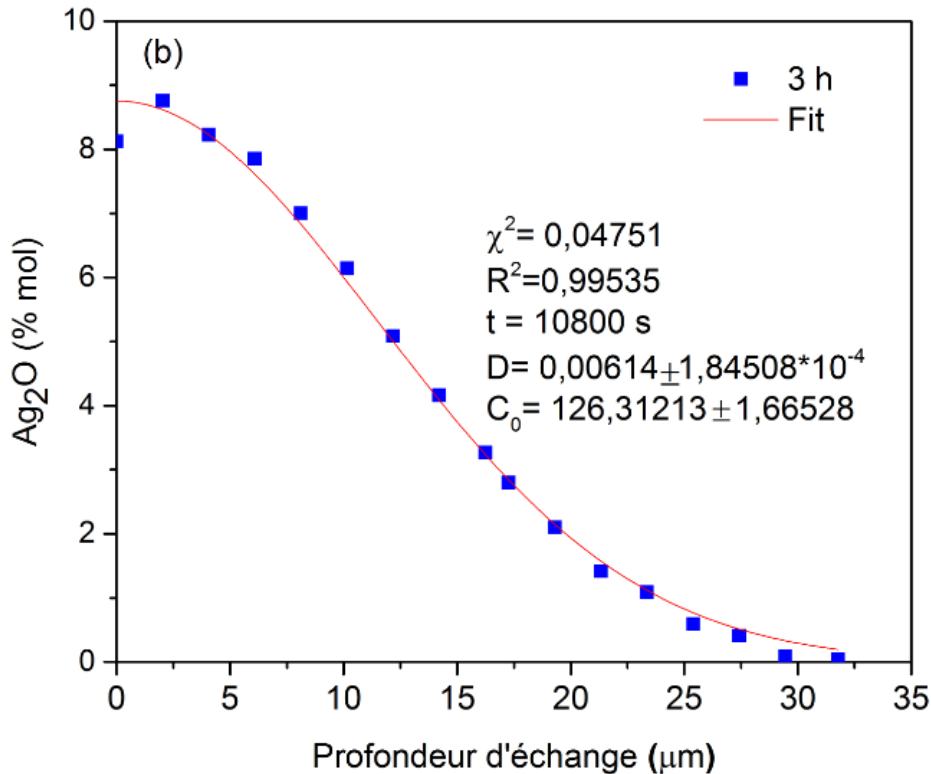


Figure IV.9 Profils de concentration expérimentaux et ajustés en fonction de la profondeur d'échange ionique pour $t = 3 \text{ h}$ à $T = 350^\circ\text{C}$

IV. 3. 3.1 Influence du temps sur les coefficients de diffusion

La figure IV.10 présente l'évolution du coefficient de diffusion D de l'argent dans le verre en fonction du temps d'immersion à une température de 350°C . Les coefficients de diffusion varient dans une plage de $6 \cdot 10^{-3} < D < 1.8 \cdot 10^{-2} \mu\text{m}^2/\text{s}$, au cours du processus d'échange ionique. Nous observons une diminution rapide du coefficient de diffusion au cours des 60 premières minutes d'échange. Cette phase est suivie par une légère stabilisation et une augmentation modérée vers la fin de la période d'immersion. Cette stabilisation du coefficient de diffusion se produit lorsque la surface du verre devient rapidement saturée en argent. En d'autres termes, une fois que la couche superficielle du verre est saturée d'ions argent, le processus de diffusion ralentit et atteint un état d'équilibre. Il est mentionné que les valeurs du coefficient de diffusion obtenues sont du même ordre de grandeur que celles rapportées dans une étude précédente de Veron et al. [97], ce qui valide les résultats obtenus.

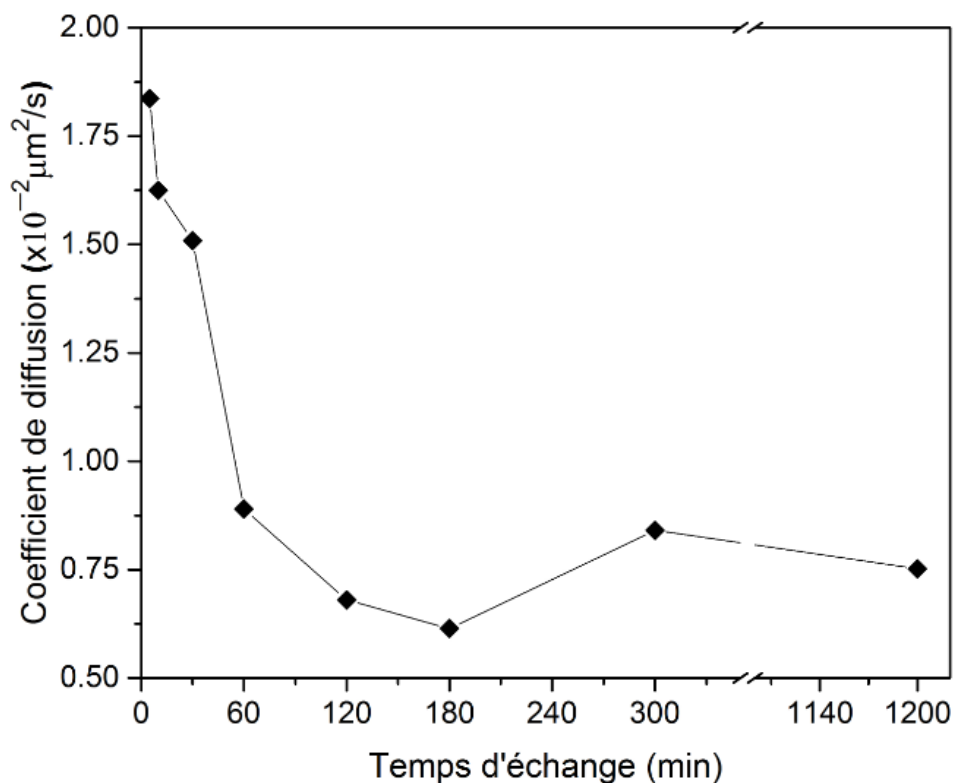


Figure IV.10 Évolution du coefficient de diffusion de l'argent pour différents temps d'échange

IV. 3. 3.2 Influence de la température sur les coefficients de diffusion

Selon la loi de Doremus (équation. I.16), qui est de type Arrhenius [48], le coefficient de diffusion D de l'argent dans le verre sodo-calcique est déterminé par plusieurs paramètres. Ce coefficient dépend directement de la température du bain T exprimée en Kelvin (K), qui influence la mobilité des ions d'argent. De plus, l'énergie d'activation E_a (en J/mol ou eV) joue un rôle crucial, car elle représente la barrière énergétique que les ions doivent surmonter pour diffuser à travers le verre. Le facteur pré-exponentiel D_0 (en m^2/s) est une constante indépendante de la température et dépendant des propriétés du verre sodo-calcique et de l'espèce diffusante Ag^+ . Enfin, la constante des gaz parfaits ($R= 8,314 J/mol. K$) est une constante universelle utilisée pour relier ces variables dans l'équation d'Arrhenius.

La figure IV.11 présente l'évolution des coefficients de diffusion de l'argent dans le verre en fonction de la température d'échange ionique, pendant une durée de 2 h. Les valeurs des coefficients de diffusion augmentent de manière exponentielle lorsque la température d'échange augmente sur une large plage, allant de $3 \cdot 10^{-3}$ à $8.5 \cdot 10^{-2} \mu m^2/s$, en fonction des différentes températures étudiées. Cette dépendance marquée des coefficients de diffusion à la température confirme que la diffusion des ions argent dans le verre est un processus activé thermiquement. En d'autres termes, une augmentation de la température facilite et accélère considérablement la diffusion des ions argent dans le matériau vitreux. Cette relation entre les coefficients de diffusion et la température est en accord avec l'équation (I.16), qui décrit la dépendance théorique du coefficient de diffusion à la température selon un modèle mathématique.

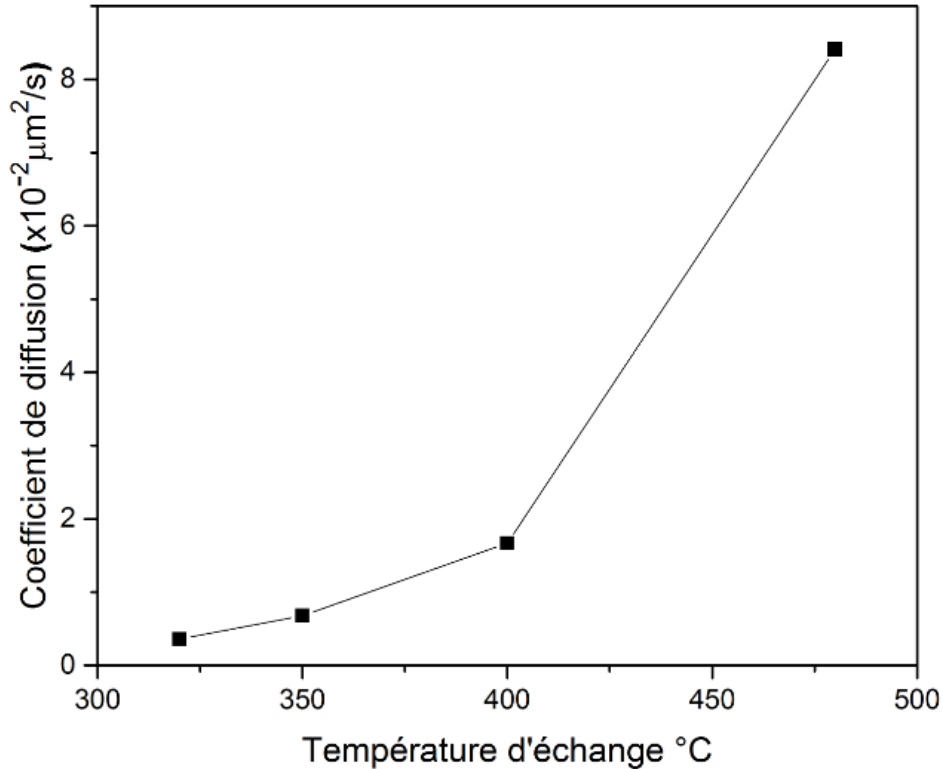


Figure IV.11 Évolution du coefficient de diffusion de l'argent pour différents températures d'échange

La figure IV.12 présente un tracé de $\ln(D)$ en fonction de l'inverse de la température ($1/T$) pour le processus de diffusion de l'argent dans le verre étudié. En effectuant un ajustement linéaire des points expérimentaux sur cette courbe, il est possible de déterminer deux paramètres importants caractérisant le processus de diffusion : l'énergie d'activation (E_a) et le facteur pré-exponentiel (D_0). L'énergie d'activation E_a est déterminée à partir de la pente de la droite d'ajustement, avec une valeur estimée à $0,766 \pm 0,034$ eV. Le facteur pré-exponentiel D_0 est obtenu à partir de l'ordonnée à l'origine de cette droite, et sa valeur est estimée à $1.004 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2/\text{s}$. Cette valeur relativement élevée de D_0 suggère que le verre étudié possède une structure de réseau plutôt ouverte [98]. En effet, un facteur pré-exponentiel élevé indique une mobilité élevée des ions argent dans le verre. Cela signifie que la structure du verre étudié facilite la diffusion des ions argent, permettant une migration relativement aisée de ces ions dans le réseau vitreux. Cette caractéristique structurale du verre est favorable au processus d'échange ionique avec l'argent.

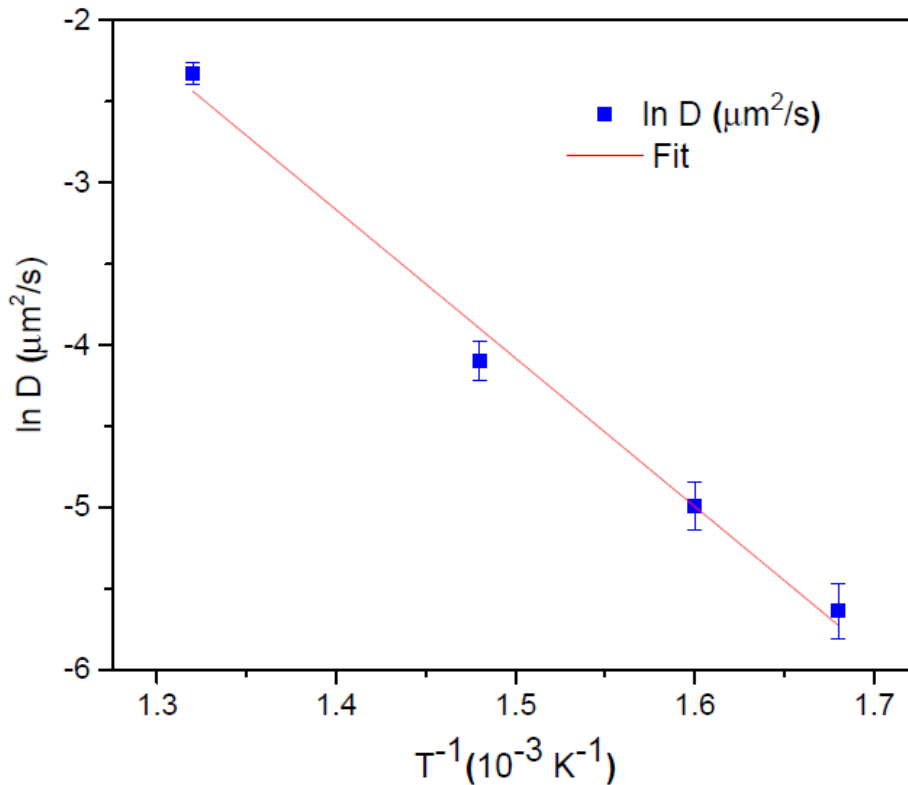


Figure IV.12 Tracé d'Arrhenius de $\ln D$ en fonction de l'inverse de la température $1/T$, et la ligne continue est une courbe d'ajustement

IV.4 Photoluminescence

Nous avons réalisé des mesures de photoluminescence sur différents échantillons de verre sodo-calcique ayant subi un échange ionique avec des ions argent dans diverses conditions thermo-temporelles. Les mesures ont été effectuées avec une longueur d'onde d'excitation (λ_{exc}) de 350 nm, ce qui correspond à une énergie d'excitation de 2,21 eV. Cette longueur d'onde a été choisie car elle permet d'exciter efficacement les ions argent présents dans les verres sodo-calciques échangés.

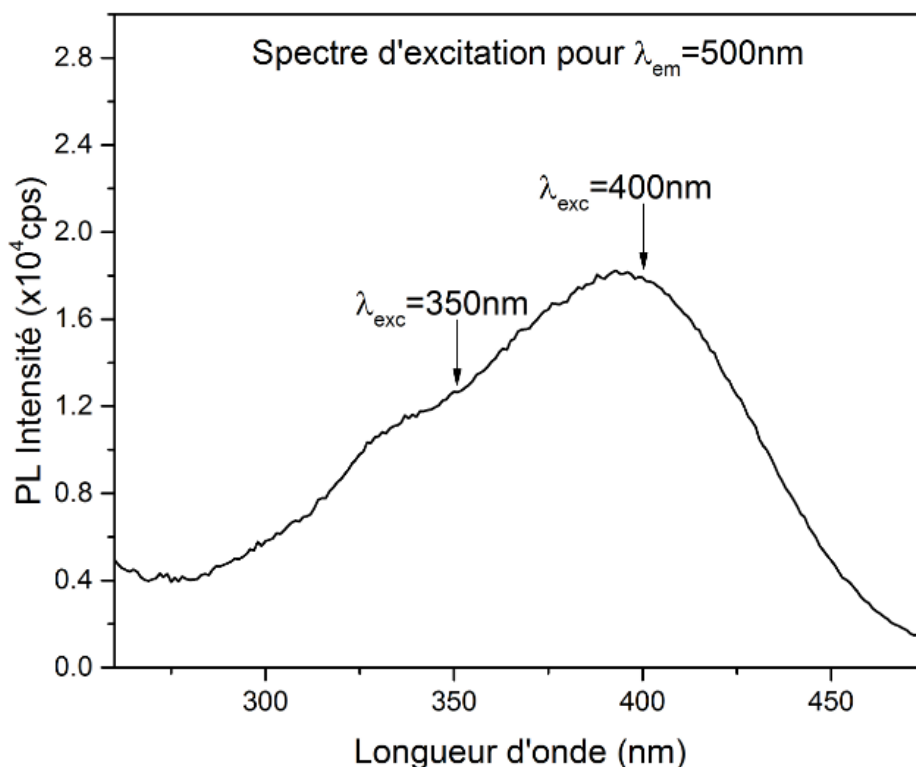


Figure IV.13 Spectre d'excitation du verre échangé pour voir l'émission à 500 nm

L'objectif principal de ces mesures était d'identifier et de caractériser les différentes espèces d'argent formées dans les verres lors du processus d'échange ionique, en fonction des conditions expérimentales (température et temps). En effet, lors de l'échange ionique, les ions argent peuvent s'intégrer dans la matrice vitreuse sous différentes formes ou "espèces", comme des ions isolés, des agrégats ou des nanoparticules. Ces différentes espèces d'argent possèdent des propriétés optiques distinctes.

IV.4.1 Influence du temps sur les spectres d'émission de photoluminescence

Les spectres d'émission de photoluminescence du verre sodocalcique échangé par des ions argent pour différentes durées d'immersion sont représentés dans la figure IV.14. Sous une excitation à 350 nm, le verre sodocalcique non dopé montre un spectre quasiment plat, indiquant une absence de luminescence significative.

En revanche, La majorité des échantillons échangés, préparés avec des durées d'immersion variées, présentent une augmentation progressive et notable de l'intensité d'une bande d'émission centrée sur $\lambda_{emi} = 550$ nm (dans le vert-jaune). Cette intensité

lumineuse augmente de manière continue à mesure que la durée d'immersion passe de 5 min à 5 h. Ce phénomène est attribué à l'accroissement du nombre et de la taille des espèces d'argent (ions, agrégats, nanoparticules) incorporées dans le verre au cours du processus d'échange d'ions.

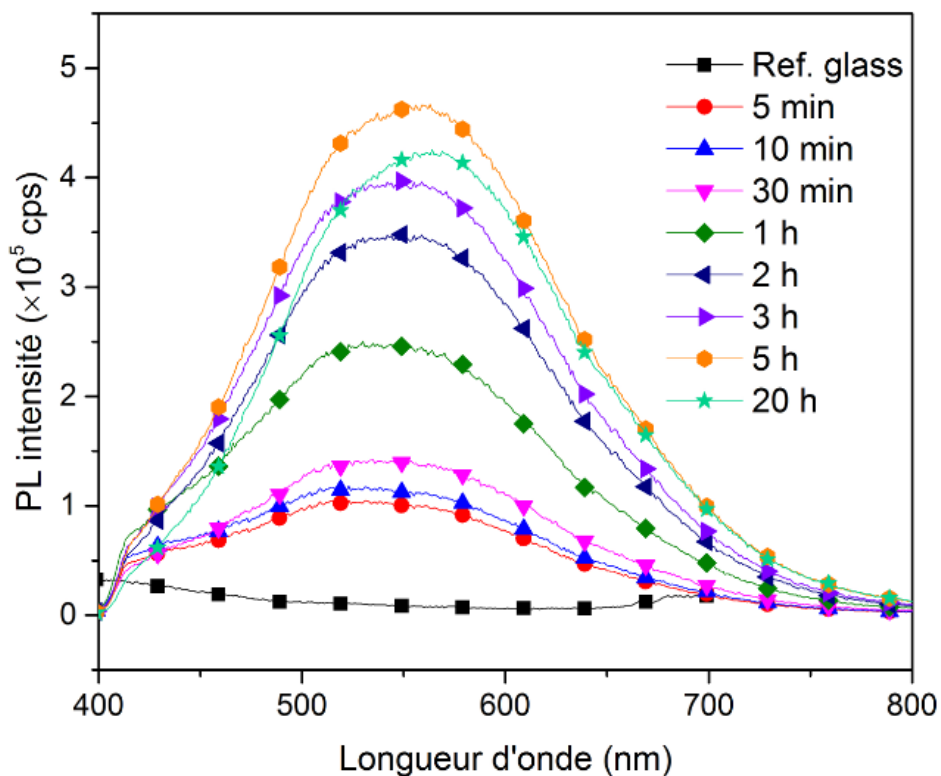


Figure IV.14 Spectres de photoluminescence obtenus en excitant les verres échangés par des ions argent à 350 nm pour diverses durées.

Après une durée d'immersion de 20 h, l'intensité de la photoluminescence diminue, accompagnée d'un décalage vers le rouge du pic d'émission à 570 nm (dans le jaune-orange). Cette transition vers des longueurs d'onde plus longues est révélatrice de la présence d'ions Ag^+ isolés et de leurs complexes associés dans le verre, indiquant des modifications dans la structure électronique et l'environnement des espèces luminescentes.

Le processus d'échange d'ions provoque une réorganisation du réseau de verre, favorisant la formation de complexes argentés plus grands et plus nombreux qui influencent la photoluminescence. Ce changement de longueur d'onde et d'intensité

fournit des informations précieuses sur la dynamique et la nature des interactions entre les ions argent et le réseau de verre sodo-calcique.

IV.4.2 Influence de la température sur les spectres d'émission de photoluminescence

Dans le cas des verres échangés par des ions argent obtenus à différentes températures, comme illustré dans la figure IV.15, l'intensité du pic de photoluminescence augmente progressivement avec l'élévation de la température d'échange, allant de 320 à 400°C. Cette augmentation est due à la formation accrue de centres luminescents résultant de l'incorporation des ions Ag^+ dans la matrice du verre. À ces températures, les ions argent se répartissent dans la structure vitreuse et forment des agrégats nanométriques, ce qui favorise l'émission lumineuse.

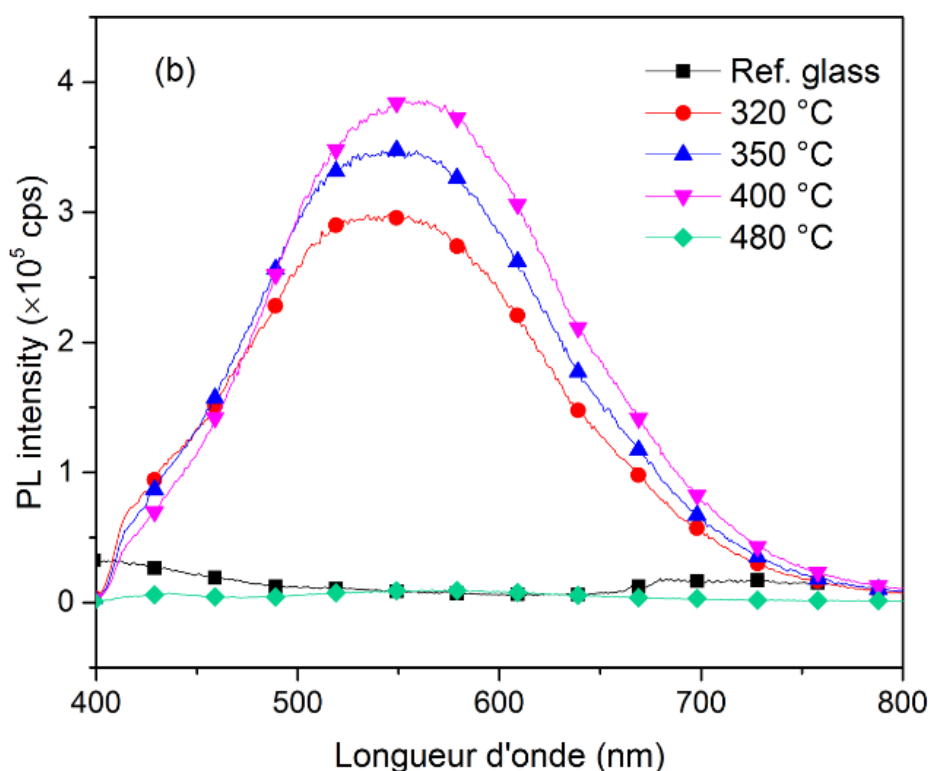


Figure IV.15 Spectres de photoluminescence obtenus en excitant les verres échangés par des ions argent à 350 nm pour diverses températures.

Cependant, pour un échange réalisé à une température encore plus haute de 480°C, aucune luminescence n'est observée. Cette disparition complète du signal de photoluminescence et la diminution de l'intensité peuvent être attribuées à la réduction

Chapitre IV : Résultats expérimentaux

des ions Ag^+ en atomes d'argent métallique (Ag^0) [99.100]. À des températures d'échange aussi élevées, les ions argent subissent un processus de réduction, ce qui conduit à la formation de particules d'argent métallique non luminescentes. Ces particules, en raison de leur taille et de leur état métallique, ne contribuent pas à la photoluminescence, contrairement aux ions Ag^+ et aux petits agrégats luminescents.

IV. 4. 3 Identification d'espèces luminescentes dans les verres échangés

L'analyse approfondie des spectres d'émission de photoluminescence peut être réalisée en utilisant un modèle d'ajustement par la somme de plusieurs fonctions gaussiennes, comme illustré dans la Figure IV.16 [101, 102]. Ce type de déconvolution spectrale permet d'identifier la nature des différentes espèces d'argent luminescentes présentes dans les échantillons échangés. Dans le cas présent, un bon ajustement des données expérimentales est obtenu en utilisant la somme de trois composantes gaussiennes pour ajuster chaque spectre d'émission.

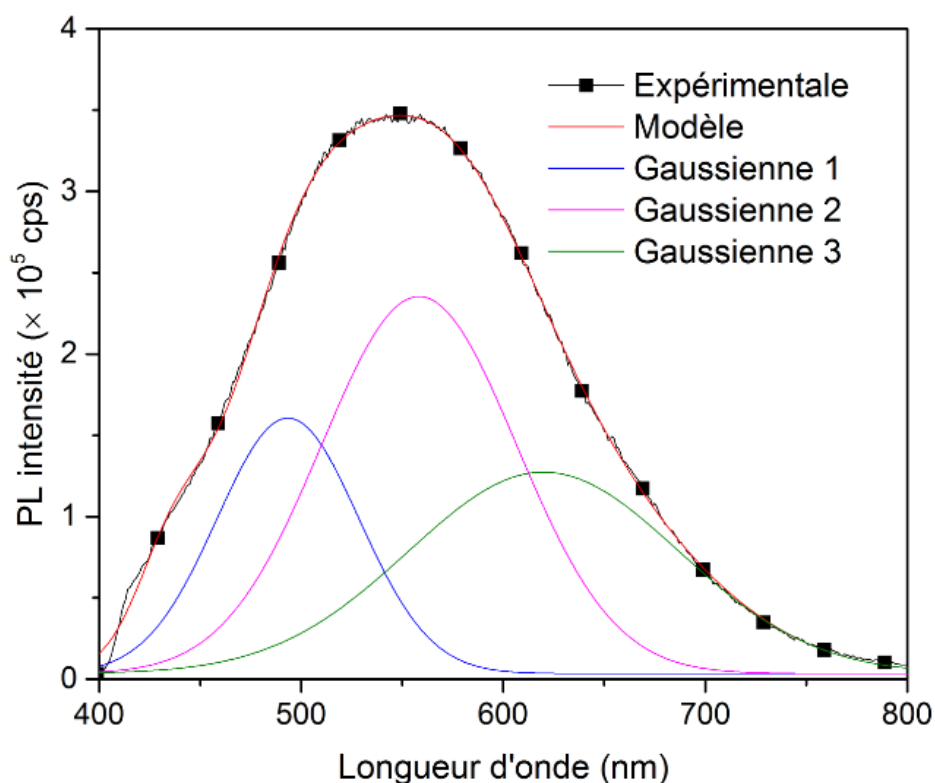
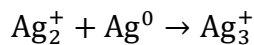
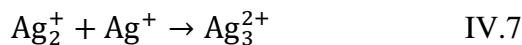
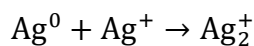


Figure IV. 16 Courbes d'ajustement (somme de trois gaussiennes) utilisées pour identifier les espèces luminescentes dans le verre échangé, avec des pics à 500, 560 et 620 nm, respectivement.

Chapitre IV : Résultats expérimentaux

Cet ajustement révèle trois composantes centrées autour de longueurs d'onde d'environ 500 nm, 560 nm et 620 nm. Chacune de ces composantes gaussiennes est associée à une espèce d'argent particulière, possédant ses propres transitions électroniques et donc sa signature spectrale caractéristique.

La composante à 500 nm est attribuée aux ions Ag^+ isolés ou aux très petits agrégats contenant quelques atomes d'argent, présents au sein de la matrice vitreuse. La composante à 560 nm correspond à des espèces mixtes d'argent contenant à la fois des ions Ag^+ et des atomes d'argent métallique Ag^0 , telles que les agrégats Ag_2^+ , Ag_3^+ , etc. Enfin, la composante à 620 nm est également liée à des espèces mixtes argent ionique/métallique, de type petits clusters Ag_3^{2+} , ou autres agrégats de taille légèrement supérieure [103, 104, 105, 54]. Les différents types de centres impliqués dans le processus d'émission dans les verres échangés par des ions Ag^+ peuvent être représentés par des équations chimiques simples montrant la formation de ces centres.



Cette déconvolution spectrale s'avère donc essentielle pour identifier et quantifier les différents centres luminescents formés lors de l'échange ionique et de mieux comprendre l'impact des conditions d'échange d'ions (temps et température) sur la photoluminescence.

IV.4.4 Influence du temps et de la température sur les durées de vie

Les figures 17(a) et 17(b) présentent les courbes de déclin (décroissance) de fluorescence de différents verres sodocalciques échangés avec des ions argent, dans diverses conditions de durée et de température d'échange ionique. Ces courbes ont été obtenues en excitant les échantillons à $\lambda_{\text{ext}}=350$ nm. L'excitation à cette longueur d'onde permet d'observer la dynamique de déclin de la fluorescence, qui fournit des informations précieuses sur les mécanismes de relaxation des états excités et la nature des centres luminescents [106, 107].

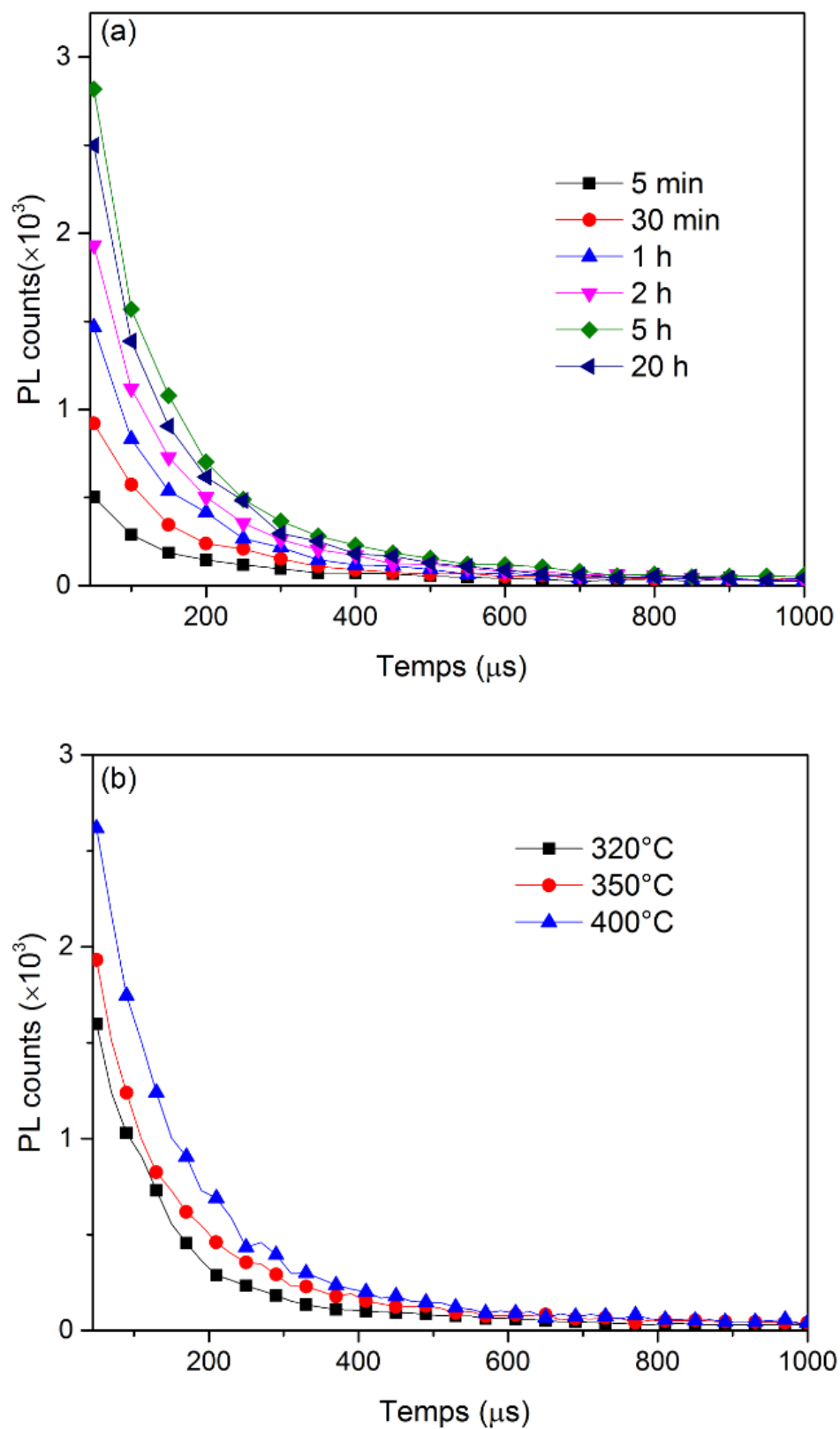


Figure IV.17 Déclin de la fluorescence des verres échangés lors de l'excitation à 350 nm pour (a) différents temps d'échange et (b) différentes températures d'échange

Chapitre IV : Résultats expérimentaux

En étudiant les courbes de déclin de fluorescence, il est possible de déduire la durée de vie des états excités et d'identifier les différents processus de désexcitation qui se produisent dans le matériau. Cela permet de mieux comprendre l'impact des conditions d'échange d'ions, telles que le temps et la température, sur les propriétés photoluminescentes du verre.

Les courbes de décroissance de fluorescence des échantillons échangés par des ions argent montrent un ajustement par une fonction bi-exponentielle, révélant des composantes à la fois rapides et lentes dans tous les échantillons examinés (voir la figure IV.18). La composante rapide, notée " τ_f ", varie de 37,39 à 68,03 μs . Cette composante rapide correspond à la désexcitation des états excités vers l'état fondamental par des processus radiatifs (émission de photon) et non radiatifs rapides intrinsèques aux centres luminescents [102]. En revanche, la composante lente, notée " τ_s ", varie de 144,35 à 228,01 μs . Elle représente des processus de désexcitation plus lents, souvent associés à des transferts d'énergie entre centres luminescents ou des recombinaisons radiatives retardées impliquant des pièges à porteurs [103].

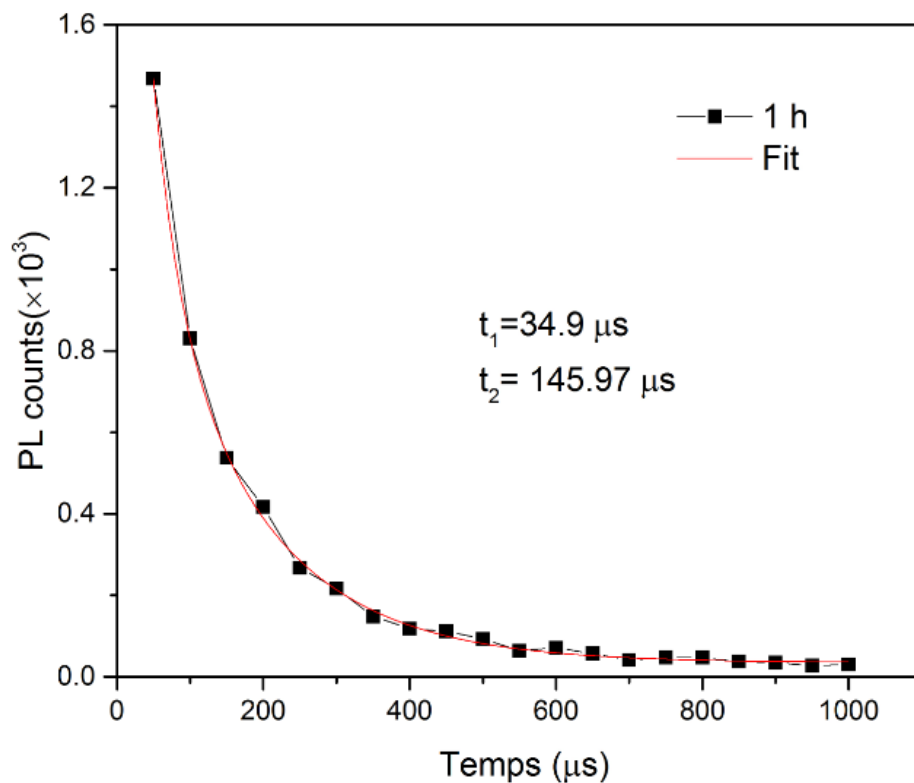


Figure IV.18 Double ajustement exponentiel d'une courbe de déclin de la fluorescence d'un échantillon échangé pendant 1 h à T=350°C

Chapitre IV : Résultats expérimentaux

Pour l'échantillon échangé à la température de 480°C, l'émission à 550 nm lorsqu'il est excité à 350 nm est trop faible pour être enregistrée. Cela suggère que, à cette température élevée, les ions Ag^+ sont majoritairement réduits en atomes d'argent métallique Ag^0 , qui ne contribuent pas efficacement à la photoluminescence. La réduction des ions Ag^+ en Ag^0 diminue le nombre de centres luminescents actifs, entraînant une émission trop faible pour être détectée.

La composante rapide de décroissance est généralement associée à des centres luminescents simples tels que des paires d'ions Ag^+ isolés ou de très petits agrégats d'argent. Ces centres ont des durées de vie plus courtes en raison de transitions rapides entre les états excités et les états fondamentaux [108]. En revanche, la composante lente est souvent attribuée à des structures plus complexes, des agrégats plus grandstaille ou des centres L. Ces derniers correspondent à des sites spécifiques dans la matrice vitreuse capables de piéger les porteurs de charge photogénérés et de contribuer ainsi à une émission retardée et prolongée. [109, 110].

Ainsi, la présence d'une composante rapide et d'une composante lente reflète l'hétérogénéité de la distribution en taille et en environnement local des différentes espèces d'argent luminescentes formées lors de l'échange ionique.

IV. 5 Absorption optique UV-VIS

L'incorporation d'ions argent Ag^+ dans les matrices vitreuses par la technique d'échange ionique, dont les paramètres clés sont la température et le temps d'échange, offre un moyen efficace de moduler leurs propriétés optiques dans le domaine UV-visible. Les conditions expérimentales de température et de durée de l'échange ionique gouvernent la concentration et la distribution en profondeur des ions argent incorporés, influençant ainsi leurs propriétés optiques résultantes.

L'étude des propriétés d'absorption optique dans la gamme UV-visible se fait principalement par spectrométrie UV/Visible, une technique analytique non destructive. Cette méthode repose sur la mesure de la transmission de la lumière à travers l'échantillon pour différentes longueurs d'onde, permettant d'obtenir des spectres d'absorbance. L'analyse des spectres d'absorption UV-Vis des verres échangés aux ions

Ag^+ apporte des informations précieuses sur la nature des différentes espèces d'argent formées au sein de la matrice vitreuse.

IV.5.1 Influence du temps d'échange sur l'absorption optique

Figure IV.19 présente les spectres d'absorption dans la gamme UV-visible (300-800 nm) des verres sodo-calciques ayant subi un échange ionique avec des ions argent à 350°C pour différentes durées d'immersion, allant de 5 min à 20 h. Ces spectres d'absorption fournissent des informations précieuses sur les transitions électroniques des espèces d'argent présentes dans les échantillons. Les courbes révèlent une augmentation significative de l'absorption du verre dans la gamme visible par rapport au verre de référence non dopé. Ce décalage est attribué à la transition électronique des ions Ag^+ de leur état fondamental $4d^{10}$ vers certains niveaux excités de la configuration électronique $4d^9 5s^1$ [111, 112].

Cette absorption accrue peut être expliquée par l'augmentation de la concentration en ions argent dans le verre au fil du temps. Cela conduit à une opacité partielle du verre à la lumière visible (voir la figure IV.4). Les ions argent, lorsqu'ils sont incorporés dans la matrice du verre, modifient les propriétés optiques du matériau, en absorbant certaines longueurs d'onde spécifiques de la lumière visible. En l'occurrence, l'absorption du bleu laisse passer davantage de lumière jaune, donnant ainsi au verre une teinte jaune apparente.

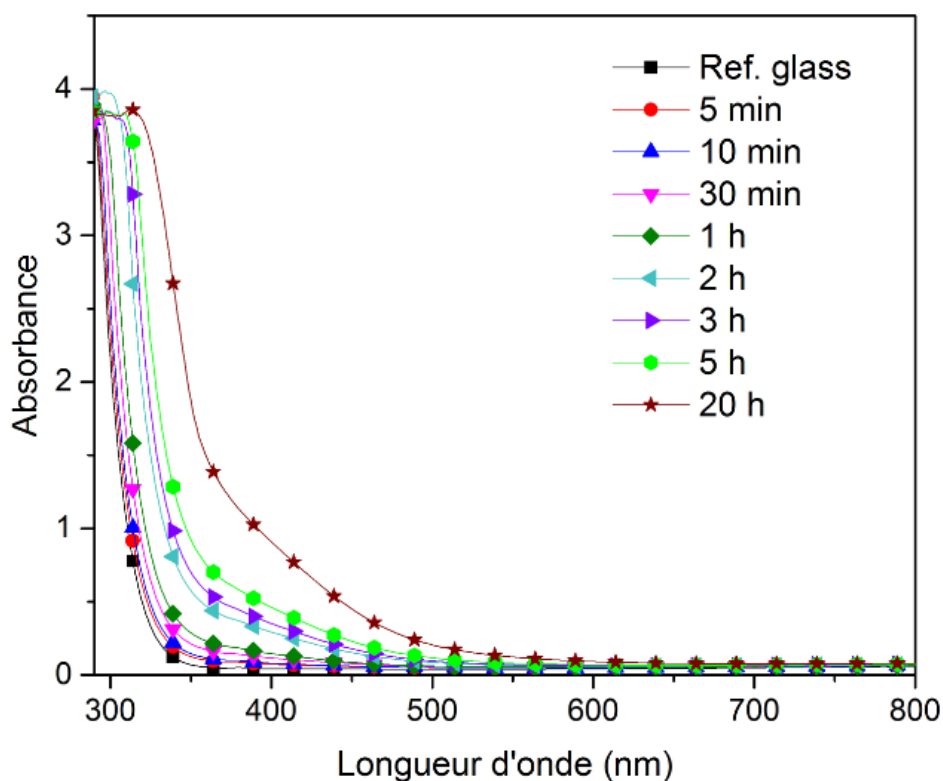


Figure IV.19 Influence du temps d'échange ionique sur les spectres d'absorption optique des à T= 350°C

Pendant, malgré la présence d'ions Ag^+ , aucune bande d'absorption caractéristique de la résonance plasmonique de surface (SPR) des nanoparticules d'argent métallique Ag^0 n'est observée. Cela suggère que la fraction volumique de ces nanoparticules d'argent est extrêmement faible dans ces échantillons, et que la taille des éventuels clusters ou agrégats formés n'est pas suffisante pour induire une résonance plasmonique de surface détectable par spectroscopie d'absorption. Ce résultat est cohérent avec les observations réalisées par spectroscopie de photoluminescence (voir la figure IV.14), qui ont mis en évidence la présence prédominante d'ions Ag^+ isolés et de leurs complexes associés, tels que les dimères (Ag_2^+) ou trimères (Ag_3^+), dans ces verres échangés.

Ainsi, l'analyse des spectres d'absorption UV-visible, combinée aux résultats de photoluminescence, permet de caractériser la nature des espèces d'argent formées lors de l'échange ionique. Elle confirme la présence majoritaire d'ions Ag^+ et d'espèces de basse nucléarité, plutôt que de nanoparticules d'argent métallique de taille suffisante pour générer une résonance plasmonique.

IV.5.2 Influence de la température d'échange sur l'absorption optique

La figure IV.20 illustre les spectres d'absorption optique dans l'UV-visible de verres ayant subi un échange ionique avec des ions argent Ag^+ à différentes températures, allant de 320°C à 480°C , pour une durée fixe de 2 h. L'effet de la température d'échange ionique sur les propriétés d'absorption optique est nettement visible dans cette figure. Pour les processus d'échange ionique réalisés à des températures de 320°C , 350°C et 400°C pendant 2 h, aucun pic d'absorption significatif n'est observé sur les spectres correspondants. Cette absence de bande d'absorption est attribuée à l'absence de nanoparticules d'argent métallique Ag^0 formées au sein de la matrice vitreuse dans ces conditions. En revanche, lorsque la température d'échange ionique atteint 480°C , un pic d'absorption intense apparaît sur le spectre à environ 427 nm . Ce pic caractéristique est assigné à la résonance plasmonique de surface (SPR) des nanoparticules d'argent métallique [44]. La résonance plasmonique de surface (SPR) est une propriété optique caractéristique des nanoparticules métalliques, résultant de l'oscillation collective des électrons de conduction à la surface des nanoparticules en réponse à l'excitation par la lumière.

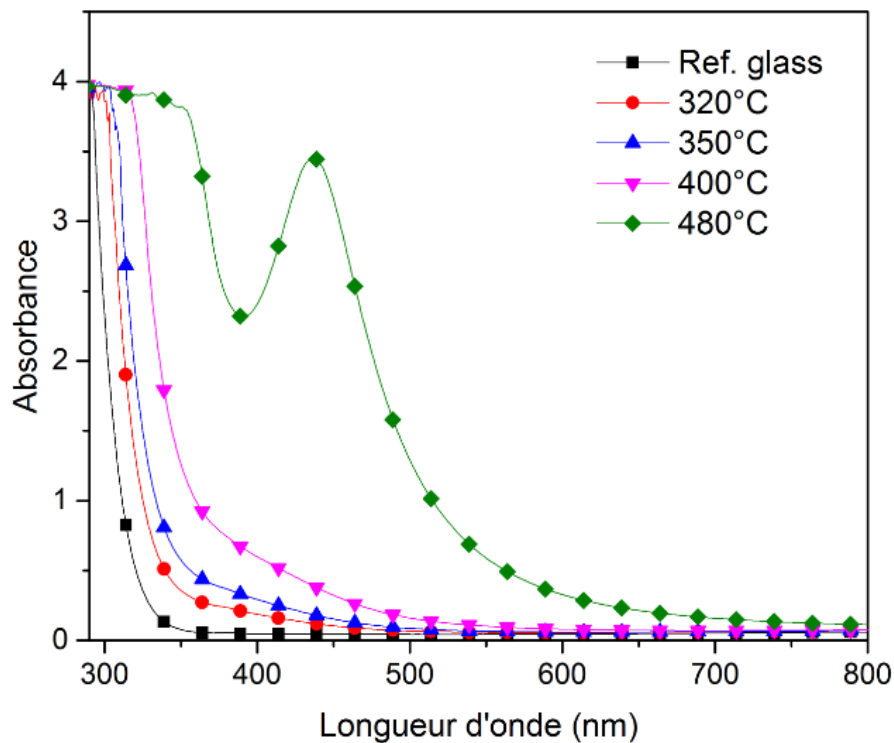
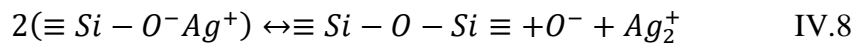


Figure IV.20 Influence de la température d'échange ionique sur les spectres d'absorption optique des à $t = 2\text{ h}$

Chapitre IV : Résultats expérimentaux

La formation de ces nanoparticules d'Ag⁰ à haute température est probablement due à la rupture des liaisons Ag-O initialement présentes, entraînant la formation de liaisons Si-O et Ag-Ag. Une telle transformation se produit lorsque les températures dépassent un seuil critique de 410°C [2, 113, 114]. Le mécanisme global de formation des atomes d'argent métallique Ag⁰ et leur évolution subséquente en nanoparticules d'argent peut être expliqué par une réaction de polymérisation [115, 116], où les ions Ag⁺ se réduisent en atomes d'argent Ag⁰ qui se regroupent ensuite pour former des nanoparticules.



La réaction de polymérisation décrit la succession d'étapes menant à la nucléation et à la croissance des nanoparticules d'argent à partir des ions Ag⁺ initialement incorporés dans la matrice vitreuse. Cette transformation est cruciale car elle modifie significativement les propriétés optiques des verres échangés par des ions argent, notamment en introduisant des caractéristiques d'absorption spécifiques dans le spectre UV-Vis, telles que le pic SPR observé. Cette observation est en accord avec les résultats d'émission de photoluminescence illustrés dans la figure IV. 15.

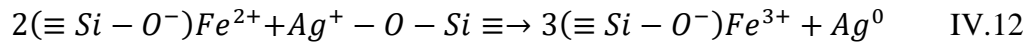
Les verres silicatés contiennent généralement de faibles quantités d'impuretés, notamment des oxydes de fer tels que Fe₂O₃. Dans notre étude, le verre contient 0,05 % mole de Fe₂O₃. Bien que présentes en très faibles concentrations, ces impuretés peuvent jouer un rôle important dans les processus d'oxydo-réduction intervenant lors de l'incorporation d'ions argent Ag⁺ dans la matrice vitreuse. En effet, le fer sous forme d'ions Fe²⁺ peut agir comme un agent réducteur puissant, favorisant la réduction des ions Ag⁺ en atomes d'argent métallique Ag⁰. Cette réaction d'oxydo-réduction implique l'oxydation des ions Fe²⁺ en ions Fe³⁺, selon la demi-réaction suivante [117] :



Les électrons libérés par cette oxydation du fer permettent alors la réduction concomitante des ions Ag⁺ en atomes Ag⁰, selon la demi-réaction :



La réaction redox globale peut donc s'écrire [118,119] :



Cette réaction illustre le rôle des impuretés de fer comme agents réducteurs favorisant la précipitation des atomes d'argent métallique Ag^0 , qui peuvent ensuite s'agréger pour former des nanoparticules d'argent au sein de la matrice vitreuse.

Il est important de noter que cette réduction supplémentaire des ions Ag^+ par les impuretés de fer intervient en parallèle des autres mécanismes de réduction thermiquement activés, tels que la rupture des liaisons Ag-O à haute température. La présence d'impuretés réductrices peut donc faciliter et accélérer la formation d'espèces d'argent métallique, influençant ainsi les propriétés optiques des verres dopés avec des ions Ag^+ .

IV.6 Variation de l'indice de réfraction lors de l'échange ionique

L'étude de la variation de l'indice de réfraction induite par l'échange ionique Ag^+/Na^+ dans les guides d'ondes plans en verre sodo-calcique fait appel à une approche combinant la technique M-line et la méthode WKB inverse. Cette combinaison offre un cadre méthodologique rigoureux pour analyser ces variations. Pour la mise en œuvre de la technique M-line, un coupleur à prisme de la marque Metricon 2010 est fréquemment utilisé. Le faisceau laser monochromatique issu de la source est couplé au guide d'onde plan par l'intermédiaire d'un prisme en appui optique sur la surface du guide. À la sortie du guide, une image de la lumière guidée à 632,8 nm est observée qui consiste en une série de taches lumineuses parallèles correspondant aux différents modes guidés excités à cette longueur d'onde spécifique. La position transversale de chaque tache lumineuse sur la M-line est directement reliée à la constante de propagation effective du mode guidé associé. En mesurant avec précision ces positions transversales, il est possible d'extraire les constantes de propagation effectives des modes guidés.

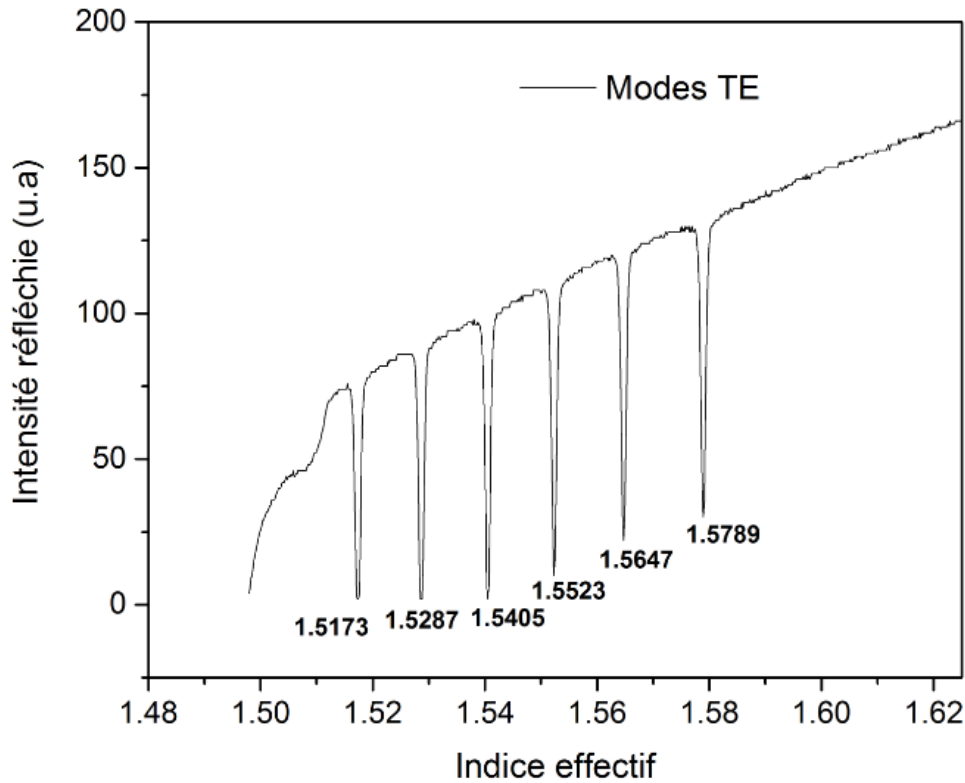


Figure IV.21 Spectre M-line réalisé sur un échantillon échangé 5 min à $T=350^{\circ}\text{C}$

Ces constantes sont ensuite exploitées par la méthode WKB (Wentzel-Kramers-Brillouin) inverse, qui permet de reconstruire de manière analytique le profil d'indice de réfraction à partir de la résolution de l'équation de propagation (II.11). Bien que reposant sur certaines approximations, cette approche fournit une estimation précise du profil d'indice reflétant la distribution en profondeur des ions argent incorporés lors du processus d'échange ionique dans le guide d'onde plan en verre sodo-calcique.

IV.6.1 Influence du temps et de la température d'échange sur la variation d'indice

La figure IV.22 présente les profils d'indice de réfraction reconstruits par la méthode WKB inverse à partir des indices effectifs des modes TE obtenus par la technique M-line pour des verres sodo-calciques ayant subi un échange ionique Ag^+/Na^+ avec différentes conditions expérimentales. L'ajustement des points expérimentaux est réalisé à l'aide d'une fonction gaussienne [112, 120]. La technique de mesure présente une incertitude de 0,003 sur les valeurs des indices obtenus.

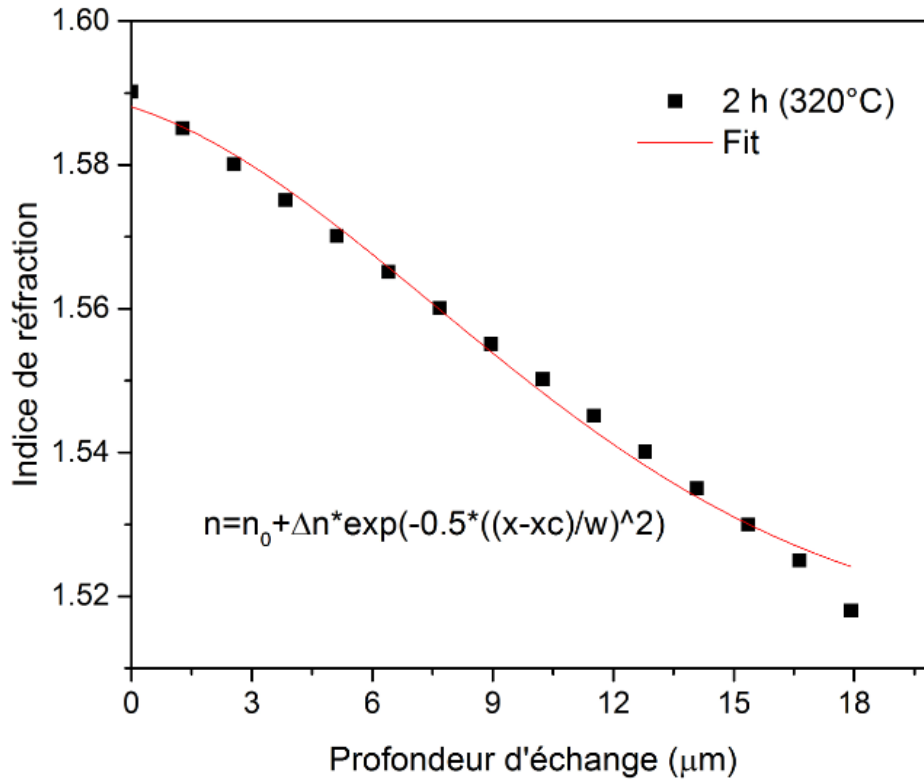


Figure IV.22 Profil d'indice de réfraction expérimental pour un échantillon échangé 2 h à $T=320^{\circ}\text{C}$ et l'ajustement du profil par la fonction de Gauss (avec les paramètres $n_0=1.5902$, $\Delta n=0.0706$ et $x_c= 17.9202 \mu\text{m}$)

Pour un échantillon échangé à 350°C pendant 5 min, 30 min et 2 h, on observe que la durée de l'échange ionique a un impact significatif sur le profil d'indice. Plus la durée d'échange est longue, plus la variation d'indice de réfraction maximale est élevée à la surface du guide, traduisant une plus forte incorporation d'ions argent. De même, pour un échange de 2 h, une augmentation de la température de 320°C à 400°C entraîne une hausse de l'indice de surface, reflétant une incorporation accrue des ions argent à plus haute température.

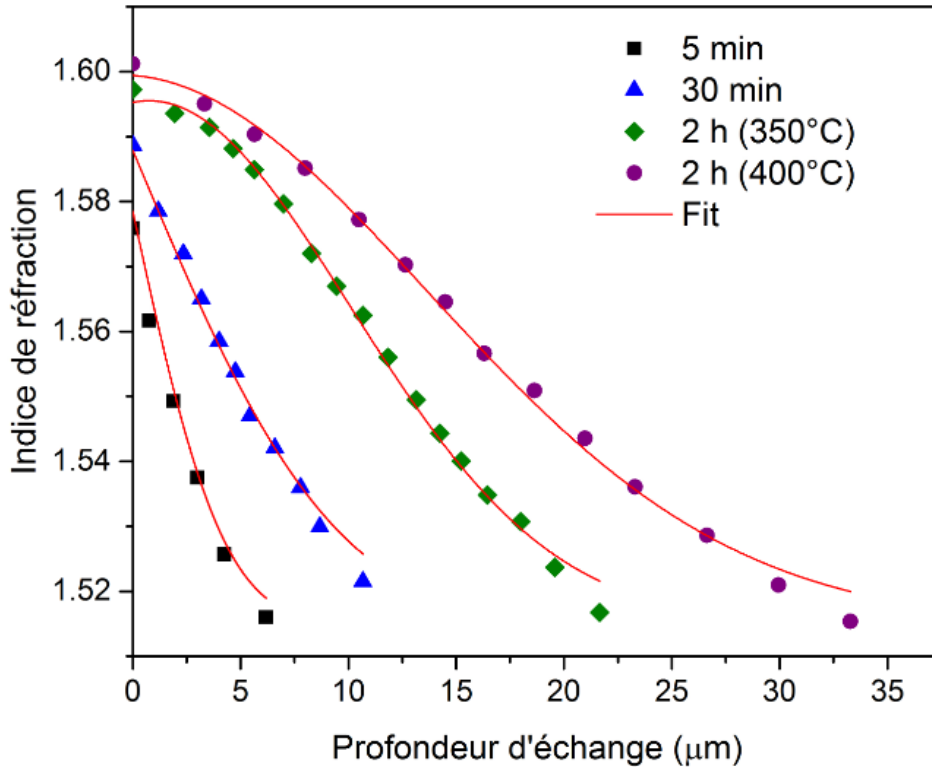


Figure IV. 23 Profils d'indice de réfraction avant recuit pour la polarisation en mode TE à diverses durées et températures d'échange

Ces profils d'indice de réfraction atteignent une valeur maximale à la surface du guide d'ondes, puis diminuent progressivement vers l'intérieur du verre sodocalcique. Cette allure révèle la distribution en profondeur des ions argent incorporés lors du processus d'échange ionique Ag^+/Na^+ . L'amplitude de la variation d'indice de réfraction maximale, située à la surface, ainsi que la profondeur de pénétration du profil dans le verre, dépendent des conditions expérimentales d'échange [121,122], à savoir la température et la durée. Une augmentation de ces paramètres entraîne une incorporation plus importante des ions argent [111], se traduisant par une modulation d'indice plus prononcée.

La variation de l'indice de réfraction lors de l'échange ionique peut être analysée en examinant le nombre de modes obtenus par couplage prismatique ainsi que la variation maximale de l'indice, comme détaillé dans le tableau 1. L'augmentation du nombre de modes guidés et de la variation d'indice de réfraction suggère une modification plus importante de l'indice de réfraction et une diffusion des ions plus efficace. Le profil

Chapitre IV : Résultats expérimentaux

d'indice de réfraction montre une distribution plus large de l'indice de réfraction, indiquant une pénétration plus profonde des ions.

T°C	t (min)	Modes	Δn
320	120	15	0.0708
350	5	6	0.0634
	30	11	0.0729
	120	17	0.0805
400	120	14	0.0845

Tableau IV. 1 Nombres de modes et la variation d'indice maximale déterminés à une longueur d'onde de 632.8 nm

Pour les échantillons soumis à un échange ionique à des températures élevées de 480°C, aucun mode n'a été observé [123]. L'absence de modes couplés observés indique que l'indice de réfraction est fortement modifié, empêchant le couplage des modes guidés. Ce comportement s'explique par une modification importante de la structure du verre à cette température élevée. La réduction des ions Ag^+ en atomes Ag^0 neutres, comme discuté précédemment, peut conduire à des pertes optiques élevées par absorption dues aux nanoparticules d'argent et aux éventuelles impuretés, expliquant l'impossibilité d'observer des modes guidés par la technique M-line. L'échange ionique à des températures aussi élevées perturbe trop la structure du verre pour maintenir les conditions nécessaires à la formation de guides d'ondes efficaces.

La corrélation entre la concentration relative des ions diffusés et la variation correspondante de l'indice de réfraction suit un modèle linéaire, à condition que la variation de l'indice de réfraction respecte le critère $\Delta n < 0,075$ requis pour les applications de guides d'ondes [124]. Ce critère garantit que les variations de l'indice de réfraction restent suffisamment faibles pour maintenir une propagation de la lumière efficace et stable. Les échantillons échangés pendant 5 min et 30 min à $T=350^\circ C$ ainsi que l'échantillon échangé pendant 2 h à $T=320^\circ C$, respectaient le critère $\Delta n < 0,075$, indiquant leur aptitude pour des applications en tant que guides d'ondes [123]. En respectant ce critère, les variations locales de l'indice de réfraction sont suffisamment faibles pour éviter des pertes optiques significatives, permettant ainsi au verre d'assurer une bonne confinement et propagation de la lumière.

Chapitre IV : Résultats expérimentaux

Ces résultats soulignent l'importance de contrôler précisément les conditions d'échange ionique, notamment la température et la durée d'émersion, pour obtenir les propriétés optiques souhaitées des verres dopés à l'argent, en particulier pour les applications en guides d'ondes.

IV. 7 Influence du recuit sur la croissance de nanoparticules

Le recuit thermique des verres échangés par Ag^+ constitue une méthode intéressante pour modifier les propriétés optiques du matériau par la formation contrôlée de nanoparticules métalliques. Après l'incorporation initiale des ions Ag^+ dans la matrice vitreuse par échange ionique, un traitement thermique approprié peut déclencher leur agrégation en nanoparticules, révélant ainsi une coloration caractéristique du verre. Cette étude se concentre sur l'influence cruciale du temps et de la température d'échange sur les processus de nucléation et de croissance des nanoparticules d'argent lors d'un recuit à température fixe, proche de la transition vitreuse. La température de recuit, soigneusement choisie près de la transition vitreuse, joue un rôle clé en permettant une mobilité ionique suffisante pour l'agrégation tout en préservant l'intégrité structurelle du verre. Un aspect particulièrement intéressant de cette recherche est l'exploration de l'impact des impuretés, notamment le fer, sur la formation des nanoparticules d'argent. La présence de fer dans la matrice vitreuse peut influencer significativement les processus de nucléation et de croissance, agissant potentiellement comme sites de nucléation préférentiels ou modifiant les cinétiques de croissance. Cette considération des impuretés ajoute une dimension importante à la compréhension globale du phénomène. L'objectif ultime de cette étude est d'établir des corrélations précises entre les conditions d'échange ionique, les paramètres de recuit, et les caractéristiques finales des nanoparticules d'argent formées.

IV.7.1 Effet de la durée et de la température d'échange à température de recuit constante

IV.7.1.1 Observation visuelle

Le protocole de recuit appliqué consistait à chauffer les échantillons à une température de 500°C pendant une durée de 1 h à l'air. Ce traitement thermique a induit

Chapitre IV : Résultats expérimentaux

des modifications notables dans l'apparence des verres, avec l'émergence de colorations distinctes directement liées aux conditions initiales d'échange ionique.

Après le recuit, une gamme de couleurs allant du jaune foncé au brun et brun foncé a été observée à la surface des verres, comme illustré dans les figures IV.24 et IV.25. Cette variation chromatique s'explique par la croissance continue des nanoparticules d'argent et du changement de leur SPR au sein de la matrice vitreuse.



Figure IV.24 Évolution de la coloration du verre échangé avec l'augmentation du temps d'échange à $T=350^{\circ}\text{C}$ après un recuit de 1 h à $T=500^{\circ}\text{C}$

De petites nanoparticules d'argent absorbent généralement la lumière dans la partie bleue à violette du spectre visible, ce qui conduit à une couleur perçue comme jaune à jaune foncé. À mesure que la taille des nanoparticules augmente, l'absorption de la lumière se déplace vers des longueurs d'onde plus longues (rouge), ce qui contribue à des couleurs perçues allant du brun au brun foncé. La taille, la forme et la distribution de ces nanoparticules, influencées par les conditions d'échange ionique et de recuit, déterminent les longueurs d'onde de la lumière absorbée et, par conséquent, la couleur perçue du verre.

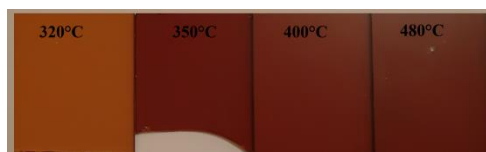


Figure IV.25 Évolution de la coloration du verre échangé avec l'augmentation de la température d'échange à $t=2$ h après un recuit de 1 h à $T=500^{\circ}\text{C}$.

IV.7.1.2 Spectre d'absorption plasmonique des nanoparticules d'argent

Le contrôle précis de la géométrie et de la distribution des nanoparticules constitue un aspect fondamental pour une technique de croissance efficace. Lors du processus de recuit, les nanoparticules subissent des changements significatifs en termes de taille et de concentration. Ce changement a été étudié de manière approfondie à l'aide de

Chapitre IV : Résultats expérimentaux

diverses techniques analytiques, parmi lesquelles la spectroscopie d'absorption UV-Visible [96, 125, 126]. En analysant les variations des spectres d'absorption, on peut déduire des informations précieuses sur plusieurs aspects : la taille moyenne des nanoparticules, qui peut être déterminée par la position du pic de résonance plasmonique de surface (SPR) ; la concentration des nanoparticules, qui est corrélée à l'intensité du pic SPR ; et la distribution de taille des nanoparticules, qui est suggérée par la largeur et la forme du pic SPR.

Les figures IV.26 et IV.27 illustrent comment le temps d'échange ionique et la température influencent sur la formation et la croissance des nanoparticules d'argent après un traitement thermique d'une 1 h à 500 °C dans l'air. La présence du pic de résonance plasmonique de surface (SPR) dans tous les échantillons, comme le montrent les figures IV.26 et IV.27, révèle des informations cruciales sur le comportement des ions Ag dans la matrice vitreuse et leur évolution lors du traitement thermique.

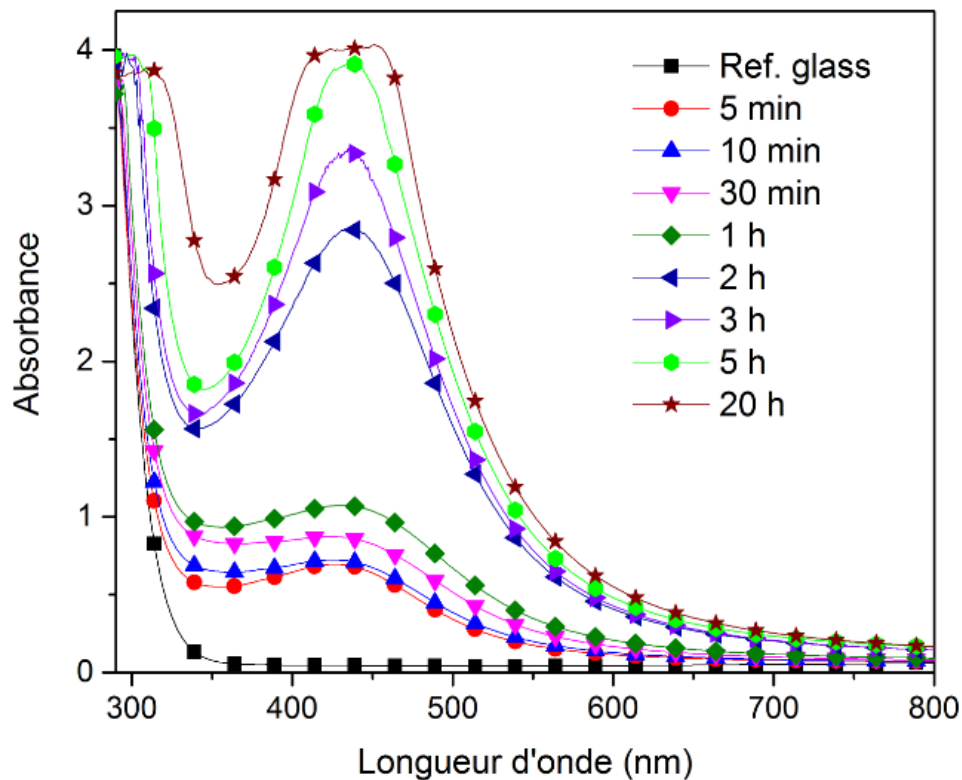


Figure IV.26 Spectres d'absorption des échantillons échangés après un recuit de 1 h à 500°C pour différentes durées d'échange à 350°C

Chapitre IV : Résultats expérimentaux

Initialement, les ions Ag^+ diffusés lors de l'échange ionique sont dispersés de manière relativement homogène dans le verre. Le recuit thermique déclenche ensuite un processus complexe de transformation de ces ions en nanoparticules métalliques. Par ailleurs, l'intensité et l'affinement du pic SPR s'accroissent au cours du recuit, suggérant une augmentation de la densité des nanoparticules et une distribution de taille plus uniforme parmi ces particules [110]. De plus, le décalage vers le rouge du pic SPR observé pour des temps d'échange ionique plus longs et des températures plus élevées révèle une augmentation de la fraction volumique et de la taille des nanoparticules d'argent dans le verre [125]. Ce décalage indique que les nanoparticules deviennent plus grandes et plus nombreuses, modifiant ainsi les propriétés optiques du matériau en raison de l'interaction accrue avec la lumière visible.

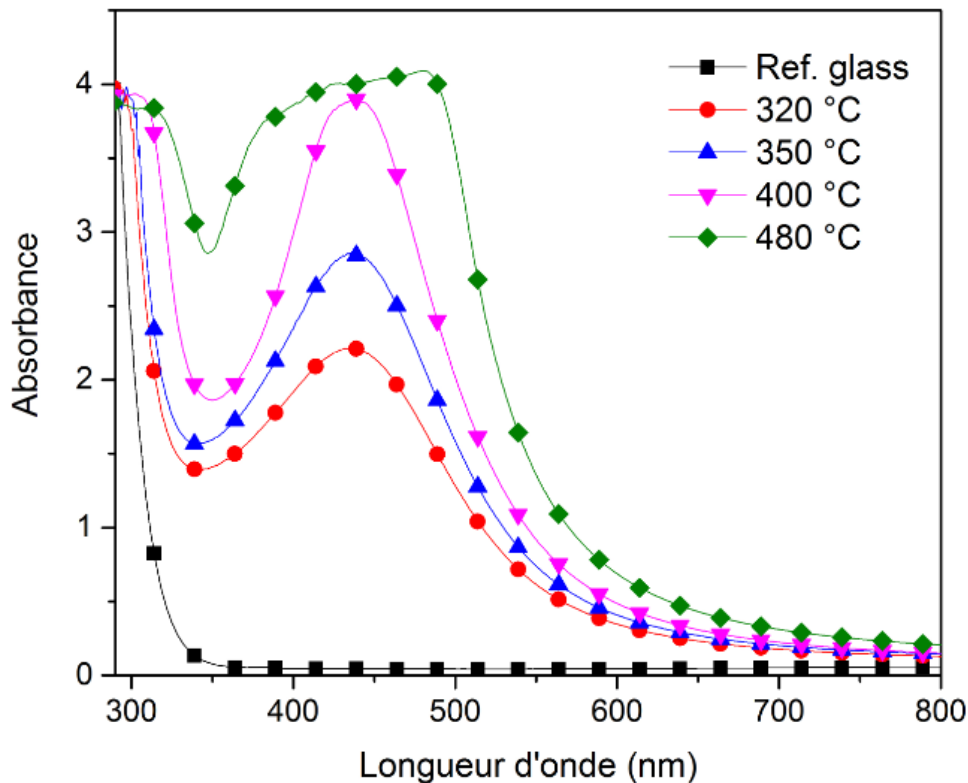


Figure IV.27 Spectres d'absorption des échantillons échangés après un recuit de 1 h à 500°C pour différentes températures pendant 2 h

Pour les verres ayant subi un échange ionique de 20 h ou à une température élevée de 480°C, on observe une bande d'absorption plasmonique caractéristiquement élargie. Cet élargissement est le résultat de plusieurs facteurs interconnectés liés à la formation et à l'évolution des nanoparticules d'argent dans la matrice vitreuse. Parmi ces facteurs,

Chapitre IV : Résultats expérimentaux

la présence d'une grande quantité de nanoparticules d'argent contribue significativement à cet élargissement. Cette abondance de nanoparticules se traduit par une absorption plus large dans le spectre UV-Visible [127]. De plus, la taille des nanoparticules joue un rôle crucial, car des nanoparticules de différentes tailles absorbent la lumière à différentes longueurs d'onde, contribuant ainsi à l'élargissement de la bande. Une distribution de tailles de nanoparticules plus large augmente également cette dispersion spectrale. Enfin, les particules peuvent être suffisamment proches pour interagir entre elles. Ces interactions peuvent modifier les propriétés optiques collectives, conduisant à un élargissement de la bande d'absorption plasmonique [128].

Le recuit est caractérisé par la conversion des ions Ag^+ en atomes d'argent neutres (Ag^0), qui se déroule principalement selon deux mécanismes distincts mais complémentaires. Le premier mécanisme est une réaction de polymérisation, comme mentionné précédemment dans les équations (IV.8) et (IV.9), où les ions Ag^+ interagissent entre eux et avec la matrice vitreuse pour former des clusters d'argent de plus en plus grands. Parallèlement, une réaction d'oxydoréduction, représentée par l'équation (IV.12) évoquée précédemment, contribue également à la formation d'atomes Ag^0 . Ces réactions sont facilitées par la rupture des liaisons Ag-O sous l'effet de la température de recuit libère les ions argent, permettant la formation de nouvelles liaisons Si-O dans la matrice vitreuse et Ag-Ag entre les atomes d'argent. Cette transformation conduit à la prédominance des atomes Ag^0 et à la formation de nanoparticules métalliques. Les paramètres du recuit (température, durée, atmosphère) et les conditions initiales de l'échange ionique influencent fortement la cinétique de ces réactions, déterminant ainsi les caractéristiques finales des nanoparticules d'argent et les propriétés optiques du matériau nanocomposite.

IV.7.1.3 Estimation de la taille moyenne de nanoparticules d'argent

L'estimation de la taille moyenne des particules d'argent dans la gamme des nanomètres peut être dérivée des courbes d'absorption par résonance plasmonique de surface (SPR) en utilisant une formule spécifique. Cette formule clé (équation IV.13) [129, 130] utilisée pour cette estimation relie directement la taille des nanoparticules à deux paramètres essentiels extraits de la courbe d'absorption : la largeur à mi-hauteur $\Delta\lambda$ (FWHM) du pic d'absorption et la position du pic λ_p où se produit la résonance

Chapitre IV : Résultats expérimentaux

plasmonique de surface. Cette formule intègre également la vitesse de Fermi des électrons dans l'argent massif (V_f), une constante spécifique au matériau, égale à $1,39 \cdot 10^8$ cm/s pour l'argent.

$$R = \frac{V_f \lambda_p^2}{2\pi c \Delta\lambda} \quad \text{IV.13}$$

L'équation (IV.13) reste valide tant que la taille des nanoparticules d'argent est significativement inférieure au libre parcours moyen des électrons dans l'argent massif, qui est d'environ 27 nm à température ambiante [131].

Les courbes expérimentales sont ajustées à une fonction lorentzienne, ce qui permet de déterminer la position du pic SPR (λ_p) et la FWHM. Cet ajustement, illustré dans la figure IV.28, assure un bon accord avec les profils d'absorption.

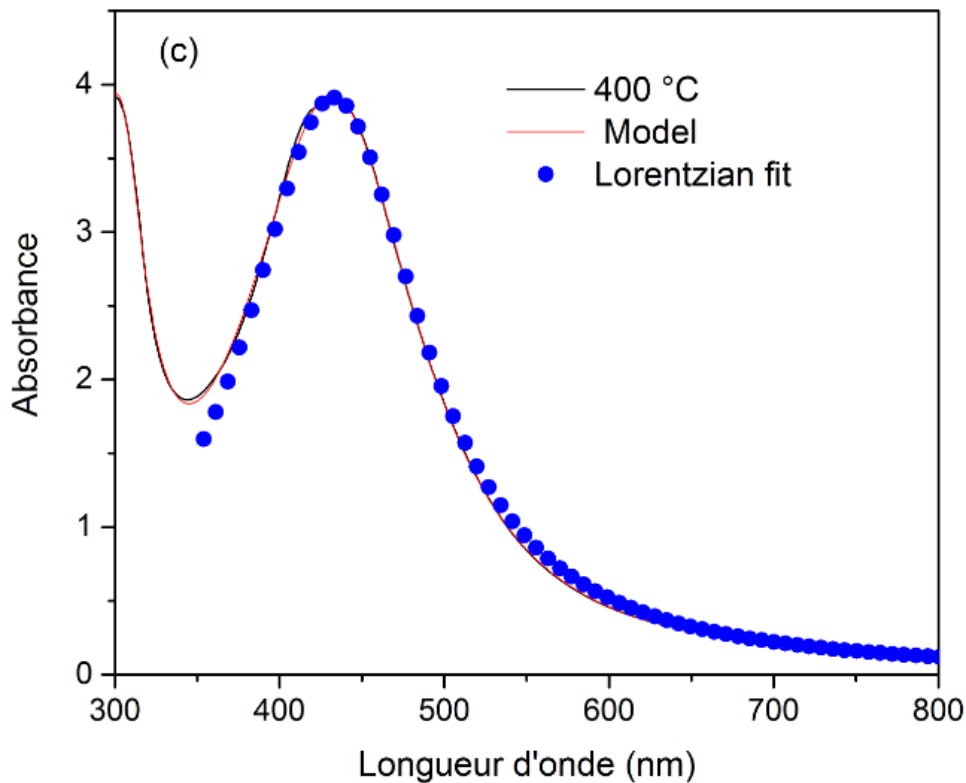


Figure IV.28 Exemple d'ajustement (fit) d'un spectre d'absorption d'un échantillon échangé pendant 2 h à 400°C, suivi d'un recuit de 1 h à 500°C.

Les figures IV.29 et IV.30 fournissent des données sur la position du pic SPR et l'aire (densité optique) en fonction du temps d'échange et de la température. Les

échantillons étudiés ont été soumis à un processus de recuit d'une heure à 500°C. La position du pic SPR montre un décalage vers le rouge, variant de 426 à 437,5 nm, ce qui indique une augmentation de la taille des nanoparticules d'argent. Cette observation est soutenue par l'augmentation concomitante de l'aire (densité optique), ce qui suggère une population de particules stable et en croissance dans les échantillons étudiés.

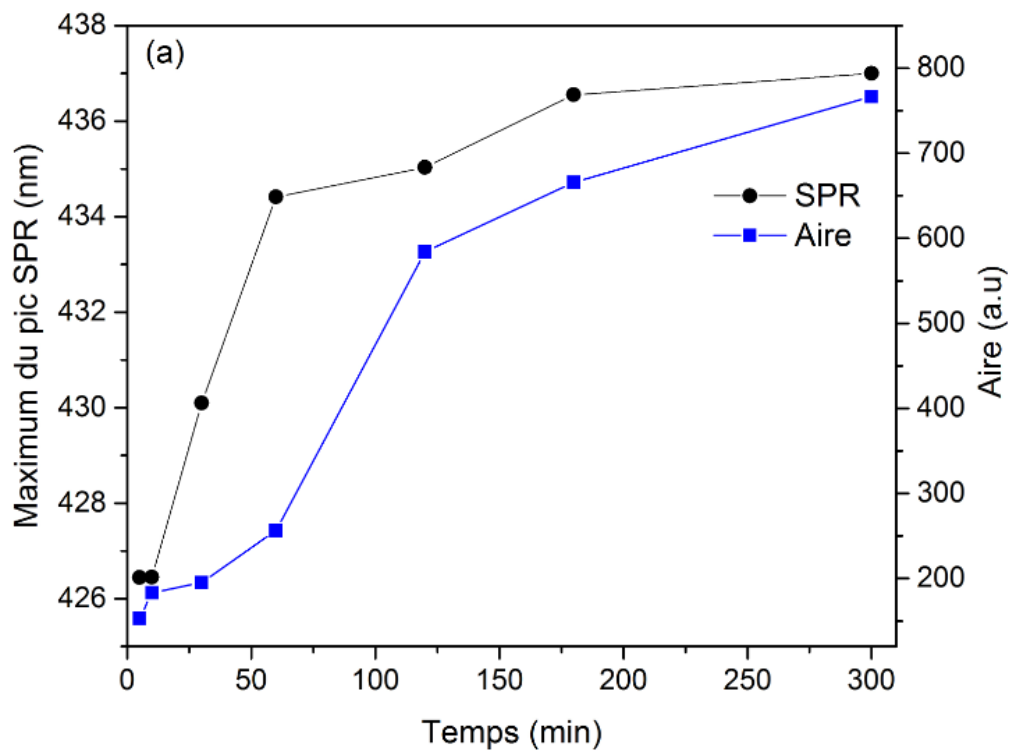


Figure IV.29 Variation de la position du pic et de l'aire selon la loi lorentzienne pour différents temps d'échange. Ces échantillons subissent un recuit de 1 h à 500°C.

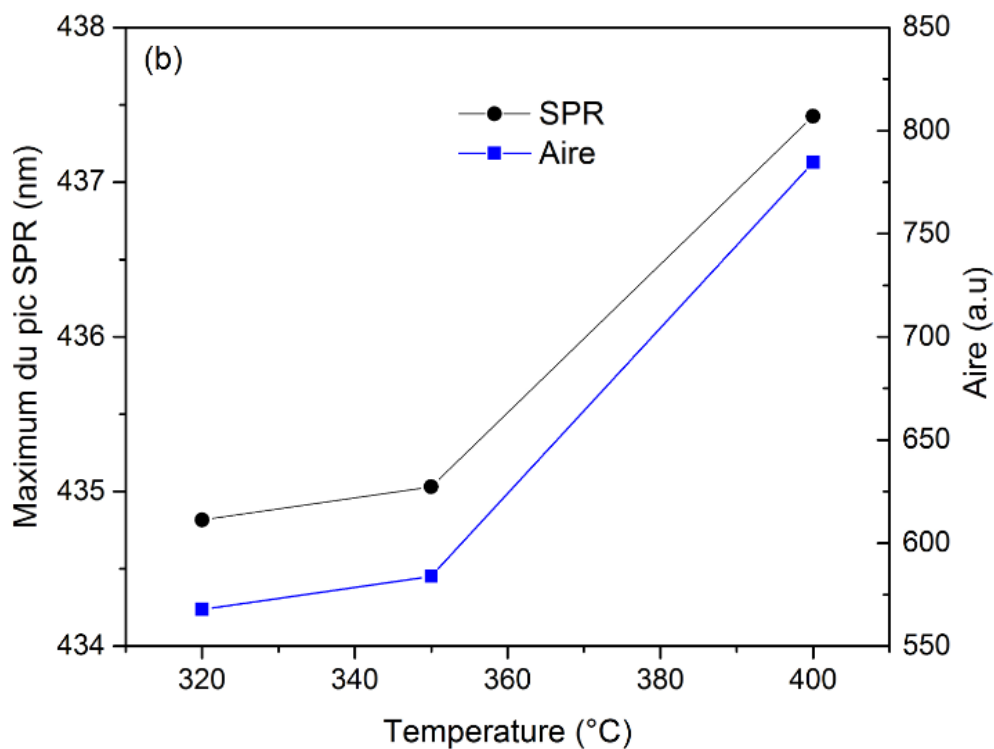


Figure IV.30 Variation de la position du pic et de l'aire selon la loi lorentzienne pour différentes températures d'échange. Ces échantillons subissent un recuit de 1 h à 500°C.

Les figures IV.31 et IV.32 mettent en évidence une relation inverse significative entre la taille des nanoparticules d'argent et la largeur à mi-hauteur (FWHM) de leur pic d'absorption plasmonique dans les verres échangés puis recuites.

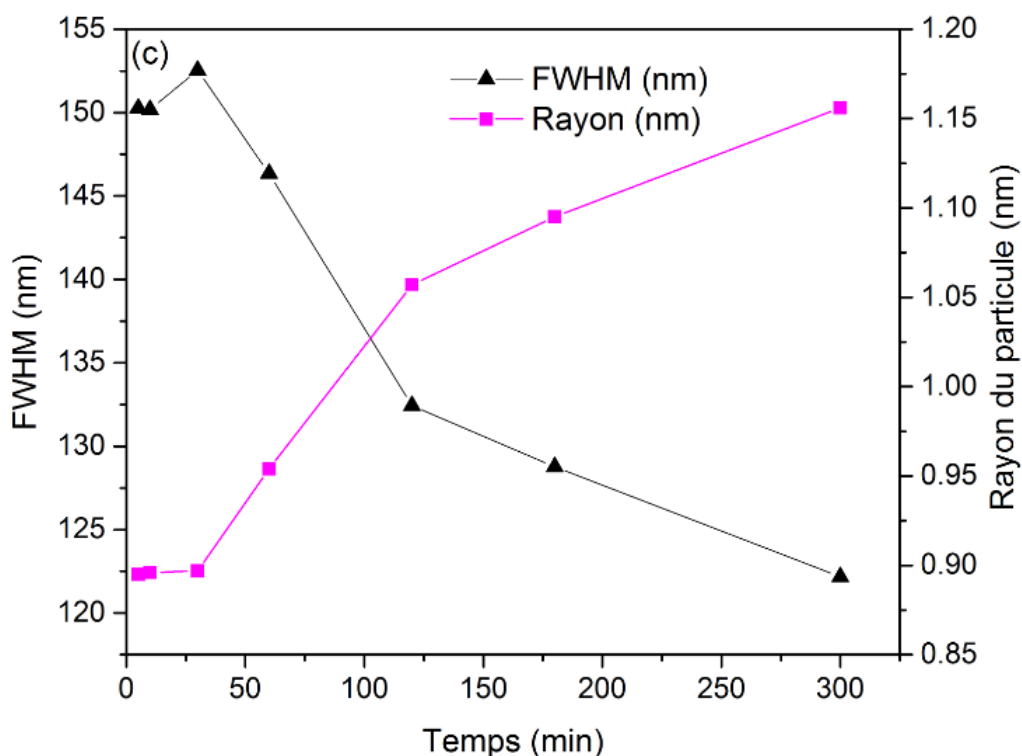


Figure IV.31 Variation de la FWHM et du rayon des particules selon la loi lorentzienne pour différents temps d'échange. Ces échantillons subissent un recuit de 1 h à 500°C.

Cette corrélation est particulièrement prononcée pour les agrégats de rayon inférieur à 10 nm, où l'effet du libre parcours moyen des électrons devient prépondérant [132]. À mesure que la taille des particules augmente, la FWHM diminue, reflétant une transition vers un comportement optique plus proche de celui du métal massif. Ce phénomène s'explique par la réduction des collisions des électrons avec la surface des particules lorsque leur taille s'accroît. Cette relation fournit un outil précieux pour estimer la taille des nanoparticules et suivre leur évolution pendant les processus de traitement thermique.

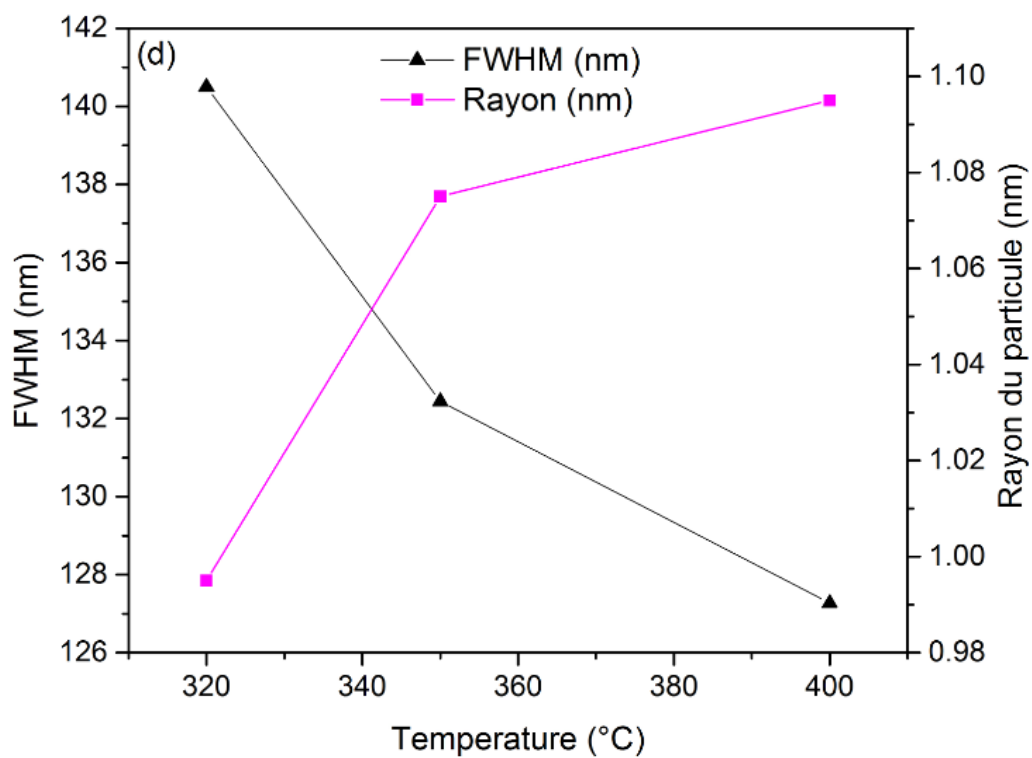


Figure IV.32 Variation de la FWHM et du rayon des particules selon la loi lorentzienne pour différentes températures d'échange. Ces échantillons subissent un recuit de 1 h à 500°C.



Conclusion générale



Conclusion générale

Cette étude a examiné en profondeur les effets du temps et de la température d'échange ionique sur les propriétés optiques des verres silico-sodo-calciques traités par échange ionique d'argent. En utilisant des techniques telles que le microscope électronique à balayage (MEB), l'UV/Visible, la photoluminescence (PL) et la technique M-lines combinée à la méthode WKB inverse nous avons pu caractériser de manière détaillée l'influence de l'échange ionique Ag^+/Na^+ sur la matrice de verre silicaté sodo-calcique dans des conditions temporelles et thermiques variées, allant de 5 min à 20 h et de 320°C à 480°C.

La caractérisation approfondie du processus d'échange ionique a révélé que l'échange Ag^+/Na^+ suit la loi de Fick, avec des coefficients de diffusion variant de 10^{-3} à $10^{-2} \mu\text{m}^2/\text{s}^{-1}$. Nous avons quantifié l'influence critique de la température et du temps d'immersion sur ce processus, fournissant des données essentielles pour le contrôle précis de la diffusion des ions argent. L'analyse thermique des coefficients de diffusion a permis de déterminer l'énergie d'activation nécessaire à la substitution ionique, apportant des informations précieuses sur la cinétique du processus.

L'étude de l'évolution des espèces d'argent et des propriétés optiques associées a mis en évidence de larges bandes de luminescence centrées à 560 nm, attribuées aux paires Ag_2^+ , Ag_3^+ , Ag_3^{2+} . Nous avons observé une diminution de l'intensité de photoluminescence avec l'augmentation du temps d'échange, corrélée à la présence d'ions Ag^+ et de leurs complexes. La transition des ions Ag^+ en atomes Ag^0 à des températures d'échange élevées a été mise en évidence, expliquant la disparition de la photoluminescence et l'apparition de la résonance plasmonique de surface (SPR).

La relation complexe entre les conditions d'échange ionique et les propriétés optiques des verres traités à l'argent a été élucidée. L'évolution chromatique observée, allant du jaune au brun, a été directement liée à l'augmentation de la concentration en argent, au temps d'exposition et température.

Un résultat particulièrement notable a été l'apparition d'un pic de résonance plasmonique de surface lors d'échanges à haute température 480°C, témoignant de la

formation de nanoparticules d'argent. Ce phénomène s'est expliqué par la rupture des liaisons Ag-O et la réorganisation atomique qui s'en est suivie.

Un résultat majeur de cette thèse est l'identification des conditions optimales pour la formation de guides d'ondes efficaces. Les échantillons échangés pendant de courtes durées à des températures modérées (5-30 min à 350°C, 2 h à 320°C) se sont révélés particulièrement adaptés à ces applications, démontrant le potentiel significatif de ces matériaux pour les systèmes de guides d'ondes optiques.

La formation contrôlée de nanoparticules d'argent dans la matrice vitreuse a été réalisée par un processus de recuit thermique post-échange. Nous avons établi une corrélation claire entre les conditions d'échange et de recuit et les caractéristiques des nanoparticules formées, notamment leur taille (variant de 1,8 à 2,4 nm) et leurs propriétés optiques, caractérisées par le pic de résonance plasmonique de surface (SPR).

La relation entre la structure et les propriétés des verres échangés a été clarifiée. La variation de la coloration des verres recuits, allant du jaune foncé au brun foncé, a été attribuée à la croissance continue des nanoparticules d'argent. Le décalage vers le rouge du pic SPR avec l'augmentation du temps et de la température d'échange a été interprété comme un signe de l'augmentation de la fraction volumique et de la taille des nanoparticules d'argent dans le verre.

Ces résultats constituent une base solide pour la compréhension et le contrôle des processus d'échange ionique et de formation de nanoparticules dans les verres silico-sodo-calciques. Ils offrent des perspectives prometteuses pour le développement de nouveaux matériaux nanocomposites à propriétés optiques contrôlées pour les applications photonique et plasmonique.

Bibliographie

- [1] Shelby .J .E, Introduction to Glass Science and Technology, 2nd The Royal Society of Chemistry Cambridge UK, 2005.
- [2] Simo. A, Polte. J, Pfänder. N, Vainio. U, Emmerling. F, Rademann. K, Formation mechanism of silver nanoparticles stabilized in glassy matrices. Journal of American Chemical Society. 134, pp.18824–18833 2012
- [3] A.K. Varshneya, Chemical strengthening of glass: lessons learned and yet to be learned, Int. J. Appl. Glas. Sci. 1 pp.131–142, 2010
- [4] A. Opilski, R. Rogozinski, K. Gut, M. Blahut, Z. Opilski, Present state and perspectives involving application of ion exchange in glass, Opto-Elec. Rev. 8 (2), pp.117–127, 2000
- [5] Karlsson, S.: Modification of float glass surfaces by ion exchange, Doctoral dissertation, School of School of Engineering, Linnaeus University 2012.
- [6] E. Verné, M. Miola, C. Vitale Brovarone, M. Cannas, S. Gatti, G. Fucale, et al., Surface silver-doping of biocompatible glass to induce antibacterial properties. Part I: massive glass, J. Mater. Sci. Mater. Med. 20, pp.733–740, 2009
- [7] S. Karlsson, B. Jonson, L. Wondraczek, Copper, silver, rubidium and caesium ion exchange in soda-lime-silica float glass by direct deposition and in line melting of salt pastes, Glass Technol. Eur. J. Glass Sci. Technol. Part A 53, pp.1–7, 2012
- [8] J. P. Blondeau, O. Véron, Graded index waveguide elaboration by silver–sodium or silver–lithium ionic exchange for various glass compositions, J. Opt. Mater. 34, pp.278–286, 2011.
- [9] Catan F, De Sousa Meneses D, Blondeau JP, Allam L, Structural changes of Ag^+ – Na^+ ion exchanged soda-lime glasses investigated by scanning electron microscopy and infrared reflectivity, J NonCryst Solids 354, pp.1026–1031, 2008
- [10] Cattaruzza, E.; Mardegan, M.; Pregnolato, T.; Ungaretti, G.; Aquilanti, G.; Quaranta, A.; Battaglin, G.; Trave, E. Ion-exchanged doping of solar cell coverglass for sunlight down-shifting. Sol. Energy Mater. Sol. Cells, 130, pp. 272–280, 2014
- [11] Cattaruzza, E.; Caselli, V.M.; Mardegan, M.; Gonella, F.; Bottaro, G.; Quaranta, A.; Valotto, G.; Enrichi, F. Ag^+ - Na^+ ion-exchanged silicate glasses for solar cells covering: Down-shifting properties. Ceram. Int., 41, pp.7221–7226, 2015.

- [12] D. Guldiren, İ. Erdem, S. Aydin, Influence of silver and potassium ion exchange on physical and mechanical properties of soda lime glass, *J. Non-Cryst. Solids* 441, pp.1–9, 2016.
- [13] Braunger, M. L., Escanhoela, C. A., & Ziemath, E. C. Electrical conductivity of Ag–Na ion exchanged soda-lime glass. *Solid State Ionics*, 265, pp.55–60, 2014.
- [14] Puche-Roig, A.; Martín, V.P.; Murcia- Mascarós, S.; Ibáñez Puchades, R. Float glass colouring by ion exchange. *J. Cult. Herit.* 9, pp.e129–e133, 2008.
- [15] O. Véron, J.-P. Blondeau, D. De Sousa Meneses, C. Andreazza Vignolle, Characterization of silver or copper nanoparticles embedded in soda-lime glass after a staining process, *Surface & Coatings Technol.* 227 (2013) 48-57.
- [16] Mendes, E., Piletti, R., Barichello, T., Oliveira, C. M., Kniess, C. T., Angioletto, E., Fiori, M. A. The influence of particle size and AgNO₃ concentration in the ionic exchange process on the fungicidal action of antimicrobial glass. *Materials Science and Engineering: C*, 32(6), pp.1518–1523, 2012.
- [17] Delgado-Beleño, Y., Martínez-Núñez, C. E., Flores-López, N. S., Meza-Villezcás, A., Ramírez-Rodríguez, L. P., Britto Hurtado, R., ... Cortez-Valadez, M. Characterization of Silver Nanoparticles Encapsulated Using an Ion-Exchange-Mediated Method and Their Application as Antimicrobial Agents. *Journal of Electronic Materials*, 50(10), pp.5632–5638, 2021.
- [18] S.E Miller, *The Bell System Technik Journal*, 48 (7), pp.-2069, 1969
- [19] T. Izawa and H. Nakagome. “Optical waveguide formed by electrically induced migration of ions in glass plates”. *Applied Physics Letters*, 21(12), pp.584–586, 1972.
- [20] Schulze, G. Versuche uber die Diffusion von Silber in Glas. *Annalen der Physik*, Vol. 345, pp. 335-367, 1913.
- [21] J. Barton et C. Guillement, *Le verre. Science et technologie*, EDP Sciences, pp.440, 2005.
- [22] H. Scholze, *Le verre. Nature, structure et propriétés*, 2ème Ed., Institut du verre, Paris, pp.364, 1980.
- [23] J. Zarzycki. *Les Verres et l’Etat Vitreux*, Masson, Paris, 1982. ISBN : 2225690367
- [24] W.H. Zachariasen, *J. Am. Chem. Soc.*, The atomic arrangement in glass, 54 (10), pp. 3841–3851, 1932.

- [25] E. Laurent, K. Benech, P. Berger, J. P. Gluck, S. Haguenaer, P. Kern, P. Malbert et I. Schanen, Integrated optics for astronomical interferometry.V. Extension to the K band, *Astronomy and Astrophysics*, 390, 1171-1176, 2002.
- [26] F. Rehouma, Etude de l'échange d'ions à l'argent dans un verre aluminoborosilicate, Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Grenoble, Septembre 1994.
- [27] P. Y. Huang, S. Kurasch, A. Srivastava, V. Skakalova, J. Kotakoski, A. V. Krasheninnikov, R. Hovden, Q. Mao, J. C. Meyer, J. Smet, D. A. Muller, U. Kaiser, Direct imaging of a two-dimensional silica glass on graphene, *Nano Lett.*, 12 (2), pp. 1081-1086, 2012.
- [28] B. E. Warren, Summary of work on atomic arrangement in glass , *J. Amer. Ceram. Soc.*, 24, pp. 256-261, 1941.
- [29] J. Scheibert, C. Guerra, F. Célarié, D. Dalmas and D. Bonamy, *Phys. Rev. Lett.*, PRL 104, 045501, 2010.
- [30] E. Appel, J. Deubener, A. Bernard, M. Höland, R. Muller, H. Kappert, V. Rheinberger, W. Höland, *J. Of the Mech. Beh. Of Bio. Mat. I*, pp. 313-325, 2008.
- [31] J. Phalippou, *Techniques de l'ingénieur*, AF 3 601
- [32] M.-H. Chopinet, D. Lizarazu and C. Rocanière, L'importance des phénomènes d'oxydo-réduction dans le verre, *Comptes Rendus Chimie*, 5 (12): pp.939-949, 2002.
- [33] J. A. Duffy, Redox equilibria in glass, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 196 (0): pp.45-50, 1996.
- [34] F. D. Dardel, Échange d'ions - Principes de base, *Techniques de l'Ingénieur*, 1998.
- [35] F. Catan, Elaboration et caractérisation de nanoparticules métalliques par voie physico-chimique. Application à la couleur, thèse de doctorat, Université d'Orléans, 2007.
- [36] F. Gonella, Stress-induced optical effects in Ag⁺-Na⁺ ion-exchanged glass waveguides, *Optics Express*, 17 (23): pp.1667, 1992.
- [37] J. Johansson, G. Djanta and J.-L. Coutaz, Optical waveguides fabricated by ion exchange in high-index commercial glasses , *Applied Optics*, 31 (15): pp.2796, 1992.
- [38] G. Jose, G. Sorbello, S. Taccheo, G. Della Valle, E. Cianci, V. Foglietti and P. Laporta, Ag⁺-Na⁺ ion exchange from dilute melt: guidelines for planar waveguide

- fabrication on a commercial phosphate glass, *Optical Materials*, 23 (3–4): pp.559-567, 2003.
- [39] A. Quaranta, E. Cattaruzza and F. Gonella, Modelling the ion exchange process in glass: Phenomenological approaches and perspectives, *Materials Science and Engineering: B*, 149 (2): p.133-139, 2008.
- [40] J.-E. Broquin. Ion exchanged integrated devices. In *Symposium on Integrated Optics*, International Society for Optics and Photonics, pp. 105-117, 2001.
- [41] F. Rehouma, and K. E. Aiadi, Glasses for ion-exchange technology, *International Journal of Communications*, Issue 4, Vol. 1, 2008.
- [42] A. Brandenburg. Stress in ion-exchanged glass waveguides. *Journal of Light-wave Technology*, 4(10), pp.1580–1593, 1986.
- [43] J. Albert et G. L. Yip, Stress-induced index change in K^+ - Na^+ ion exchange in glass, *Electron. Lett.*, Vol. 23, No. 14, pp. 737-738, 1987.
- [44] D. Bucci, J. Grelin, E. Ghibaud, J. E. Broquin, Experimental validation of a simple model of ion-exchanged periodically segmented waveguides, *Electronics Letters* vol. 42 issue 16, 3 aout 2006.
- [45] A. Tervonen, B. R. West, and S. Honkanen. Ion-exchanged glass waveguide technology: a review. *Optical Engineering*, 50(7), pp. 071107, 2011.
- [46] R. V. Ramaswamy et R. Srivastava, Ion-exchanged glass waveguides: a review, *IEEE J. Light Techn.*, vol. 6, No. 6, pp. 984-1001, 1988.
- [47] C. Annequin, Etude et modélisation de l'échange ionique Ag^+/Na^+ dans des verres à base d'oxydes, Thèse Université J. Fourier (Grenoble 1), 1996.
- [48] Doremus, R. H. (1964). Exchange and diffusion of ions in glass. *J. Phys. Chem.* 68, pp.2212-2218, 1964. doi:10.1021/j100790a031.
- [49] Najafi. S, *Introduction to Glass Integrated, Optics* (Artech House), 1992
- [50] D.K. Tagantsev, *J. of Non-Cryst. Sol.* 243, pp.185-191, 1999.
- [51] O. Veron, Etude des mécanismes de coloration de verres obtenue par échange ionique Ag^+/Na^+ et précipitation de nanoagrégats métalliques, Thèse de doctorat, Université d'Orléans, Orléans, 2010.
- [52] M. H. Shaaban, K. R. Mahmoud, T. Sharshar and A. A. Ahmed, Positron annihilation lifetime study of Ag-ion exchanged and heat treated soda lime glass, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, 258 (2): pp.352-356, 2007.

- [53] P. Gangopadhyay, P. Magudapathy, R. Kesavamoorthy, B. K. Panigrahi, K. G. M. Nair and P. V. Satyam, Growth of silver nanoclusters embedded in soda glass matrix, *Chemical Physics Letters*, 388 (4–6): pp.416-421, 2004.
- [54] Ranjana S. Varma, D.C. Kothari et R. Tewari, Nano-composite soda lime silicate glass prepared using silver ion exchange, *JNCS* 355, pp.1246-1251, 2009
- [55] J. Qiu and al *Appl. Phys. Lett.* 81, pp.3040, 2002
- [56] A. A. Kaminski, *Laser Crystal: Their Physics and Properties*, Springer Series in Optical Sciences, Springer-Verlag, Berlin, Vol. 14, 1981.
- [57] G. Lifante, *Integrated photonics: Fundamentals*, Universidad Autonoma de Madrid, Wiley, 2003.
- [58] R.G. Hunsperger, "Integrated Optics: Theory and Technology", 5th Ed. Springer- Verlag, New York, pp. 31-42, 2002.
- [59] I. Niort, Contribution à la réalisation de micro-résonateurs sur fibre optique de silice par faisceau d'électrons piloté en vue d'une application au multiplexage en longueur d'onde, Thèse de doctorat, Université de Limoges, Novembre 2003.
- [60] M. Szachowicz, Réalisation et études spectroscopiques de guides d'ondes monocristallins $Y_3Al_5O_{12}$ et $YAlO_3$ dopés terres rares pour la conversion de fréquence, Thèse de doctorat, Université de Lyon 1, Juin 2006.
- [61] P. K. Tien, Light waves in thin films and integrated optics, *Appl. Opt.*, Vol. 10, pp. 2395- 2413, 1971.
- [62] D. Marcuse, *Theory of dielectric optical waveguides*, Academic press inc. Harcourt Brace Jovanovich, publishers, 1991.
- [63] B. E. A. Saleh, M. C. Teich, *Fundamentals of Photonics*, Wiley Series in Pure and Applied Optics, J.W. Goodman Editor 1991.
- [64] L. Labadie, *Optique intégrée dans l'infrarouge thermique : application à l'interférométrie en franges noires pour la recherche de planètes telluriques*, Thèse de doctorat, Université de Grenoble 1, Novembre 2005.
- [65] D. Marcuse, TE modes of graded-index slab waveguides, *J. of Quantum electronics*, Vol. QE-9, N° 10, October 1973.
- [66] K. S. Chiang, Simplified Universal dispersion curves for graded-index planar wave guides based on the WKB method, *J. of Light wave Technology*, Vol. 13, N° 2, February 1995.

- [67] A. K. Ghatak, E. Khular, and K. Thyagarajan, Modes in optical waveguides formed by silver-sodium ion exchange, *J. of Quantum electronics*, Vol. QE-14, N° 6, June 1978.
- [68] H. Kogelnik, *Theory of dielectric waveguides in integrated optics*, T.Tamir, ED. Springer-Verlag, New York, 1979.
- [69] J. White, P. Heidrich, Optical waveguide refractive index profiles determined from measurement of mode indices: a simple analysis, *Appl .Opt.* 15, pp.151–155, 1976.
- [70] L. Landau et L. Leifchitz, *Physique théorique, Tome 3 Mécanique Quantique*, Editions Mir Moscou, 1982.
- [71] K. S. Chiang, Construction of refractive-index profiles of planar dielectric waveguides from the distribution of effective indexes, *J. Lightwave Technol*, vol LT-3 pp. 385-391, 1985.
- [72] P. Tien, S. Riva-Sanseverino, R. Martin, Optical waveguide modes in single crystalline LiNbO₃-LiTaO₃ solid solutions films, *Appl. Phys. Lett.* 24 (10), pp.503–506, 1974.
- [73] A. Guez, *Etude et réalisation d'une diapositive en optique intégrée multimode*, Thèse 3ème cycle INP Grenoble (France), 1978.
- [74] C. Le Gressus, *Microscopie électronique à balayage*, Techniques de l'Ingénieur 1995.
- [75] M. J. Goringe, *Scanning electron microscopy: principles and applications*, 2nd ed., Oxford University Press, 2006.
- [76] G. C. Righini and M. Ferrari, Photoluminescence of rare-earth-doped glasses, *Rivista Del Nuovo Cimento*, Vol. 28, N. 12, pp 1-53, 2006.
- [77] Aissa Harhira, *Photoluminescence polaron dans le niobate de lithium: Approche expérimentale et modélisation*, Université Paul Verlaine- Metz, 2007.
- [78] Sef Ardjella Hocine, *Thèse doctorat, Université 20 Aout 1955- Skikda*, 2015.
- [79] http://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Downloads/UserArea/Fluorescence/Manuals/FluoroMax4_4P_Manual_USB.pdf
- [80] P. K. Tien, R. Ulrich, and R. J. Martin. Modes propagating light waves in thin deposited semiconductor films. *Applied Physics Letters*, 14, pp.291–294, 1969.
- [81] P. K. Tien and R. Ulrich. Theory of prism-film coupler and thin-film light guides. *Journal of Optical Society of America*, 60(10), pp.1325–1337, 1970.

- [82] R. Ulrich. Theory of the prism-film coupler by plane-wave analysis. *Journal of Optical Society of America*, 60(10), pp.1337–1350, 1970.
- [83] R. Ulrich and R. Torge. Measurement of thin film parameters with a prism coupler. *Applied Optics*, 12(12), pp.2901–2908, 1973.
- [84] R. Petit and M. Cadilhac. Théorie électromagnétique du coupleur à prisme. *Journal Of Optics (Paris)*, 8(1), pp.41–49, 1977.
- [85] M. Matyás, J. Bok, and T. Sikora. Determination of refractive indices and thicknesses of double-film composite waveguides. *Physica Status Solidi (a)*, 126, pp.533–543, 1991.
- [86] A. C. Adams, D. P. Schinke, and C. D. Capiro. An evaluation of the prism coupler for measuring the thickness and refractive index of dielectric films on silicon substrates. *Journal of The Electrochemical Society*, 126(9), 1979.
- [87] R. T. Kersten. The prism-film coupler as a precision instrument Part I. Accuracy and capabilities of prism couplers as instruments. *Optica acta*, 22 :503–513, 1975.
- [88] P. Mathey and P. Jullien. Numerical analysis of a WKB inverse method in view of index profile reconstruction in diffused waveguides. *Optics Communications*, 122, pp.127–134, 1996.
- [89] Y. Lambert, Étude de Films Nanocomposites LiIO_3 / Laponite pour l'Optique Guidée et l'Optique Non Linéaire, Thèse de Doctorat, Université de savoie, 2008.
- [90] R. V. Ramaswamy, R. K. Lagu, Numerical field solution for an arbitrary asymmetrical graded-index planar waveguide, *IEEE J of lightwave technol*, Vol LT-1, pp 408-406, 1983.
- [91] J. H. Van Der Maas et Heyden, Second édition, 1972.
- [92] R. M. Silverstein, G. C. Basler, T. C. Morill, De Boeck, 1991.
- [93] F. Gonella, E. Cattaruzza, A. Quaranta, S. Ali, N. Argiolas, C. Sada, Diffusion behavior of transition metals in field-assisted ion-exchanged glasses, *Solid State Ionics* 177, 3151-3155, 2006.
- [94] T. Fett, J.P. Guin, J.P et S.M. Wiederhorn, Estimation of ion exchange layers for soda-lime-silicate glass from curvature measurements, *Journal of Materials Science*, Vol. 41, pp. 5006-5010, 2006.
- [95] Catan F, De Sousa Meneses D, Blondeau JP, Allam L, Structural changes of Ag^+ – Na^+ ion exchanged soda-limeglasses investigated by scanning electron microscopy and infrared reflectivity, *J NonCryst Solids* 354:1026–1031, 2008.

- [96] O. Veron, J. Blondeau, D. De Sousa Meneses and C. Vignolle, Structural Changes of $\text{Ag}^+\text{-Na}^+$ Annealed Ion-Exchanged Silicate Glasses Scanning Electron Microscopy, Far-Infrared Reflectivity, UV-Visible Absorption, and TEM Investigation, *Plasmonics*, 6 (1): p.137-148, 2011.
- [97] O. Véron, J.P. Blondeau, N. Abdelkrim and E. Ntsoenzok, Luminescence Study of Silver Nanoparticles Obtained by Annealed Ionic Exchange Silicate Glasses 2010 *Plasmonics*, 5, pp. 213–219, 2010.
- [98] L.C. Barbosa, N. Aranha, O.L Alves et R. Srivastava, $\text{Ag}^+\text{-Na}^+$ exchanged waveguides from molten salts in a chemically durable phosphate glass, *Electronics Letters*, 32 (20), pp. 1919-1920, 1996.
- [99] Zhang, A. Y., Suetsugu, T., & Kadono, K, Incorporation of silver into soda-lime silicate glass by a classical staining process. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353(1), pp.44–50, 2007.
- [100] García, M. ., Llopis, J., Villegas, M. ., & Paje, S, Influence of annealing on optical properties of cerium doped soda-lime–silicate glasses. *Journal of Alloys and Compounds*, .323-324, pp.367–371, 2001
- [101] S.E. Paje, M.A. Garcia, M.A. Villegas, J. Llopis, Cerium doped soda-lime-silicate glasses: Effects of silver ion-exchange on optical properties *Opt. Mat.* 17, pp.459-469, 2001.
- [102] A. Podlipensky, V. Grebenev, G. Seifert, H. Graener, *J. of Lum.* 109, pp. 135-142, 2004.
- [103] Paje, S. Optical spectroscopy of silver ion-exchanged As-doped glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 318(3), pp.239–247, 2003.
- [104] Borsella, E., Battaglin, G., Garcia, M. A., Gonella, F., Mazzoldi, P., Polloni, R., et Quaranta, A. Structural incorporation of silver in soda-lime glass by the ion-exchange process: a photoluminescence spectroscopy study. *Applied Physics A*, 71(2), pp.125–132, 2000.
- [105] Cattaruzza, E., Mardegan, M., Trave, E., Battaglin, G., Calvelli, P., Enrichi, F., et Gonella, F. Modifications in silver-doped silicate glasses induced by ns laser beams. *Applied Surface Science*, 257(12), pp.5434–5438, 2011.
- [106] A. Rahman, M. Giarola, E. Cattaruzza, F. Gonella, M. Mardegan, E. Trave, A. Quaranta, G. Mariotto, Raman Microspectroscopy Investigation of Ag Ion-Exchanged Glass Layers, *J. Nanosci. Nanotechnol* Vol.12, pp.8573–8579, 2012.

- [107] Trave, E., Gonella, F., Calvelli, P., Cattaruzza, E., Canton, P., Cristofori, D., ... Pellegrini, G. Laser beam irradiation of silver doped silicate glasses. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 268(19), pp. 3177–3182, 2010
- [108] Paje S E, Llopis J, Villegas M A, Fernández Navarro J M, Photoluminescence of a silver-doped glass, *Appl. Phys. A*63, pp.431–434, 1996.
- [109] Eichelbaum, M., Rademann, K., Hoell, A., Tatchev, D. M., Weigel, W., Stöber, R., & Pacchioni, G. Photoluminescence of atomic gold and silver particles in soda-lime silicate glasses. *Nanotechnology*, 19(13), 135701, 2008.
- [110] Zhao, J., Lin, J., Zhang, W., Zhang, S., Zhao, G., & Cai, W. An optical investigation of silver nanoclusters composite soda-lime glass formed by electric field assisted diffusion. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, 32(2), pp.338–344, 2017.
- [111] Yang, X. (2015). Influences of preparation conditions on the formation and depth dispersion of Ag nanoparticles in soda–lime silicate glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 430, 87–93.
- [112] Paje, S. E., Llopis, J., Villegas, M. A., García, M. A., & Fernández Navarro, J. M. Thermal effects on optical properties of silver ruby glass. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 67(4), 429–433, 1998.
- [113] Chiu, Y.; Rambabu, U.; Hsu, M.-H.; Shieh, H.-P. D.; Chen, C.- Y.; Lin, H.-H. *J. Appl. Phys.* , 94 (3), pp.1996–2001, 2003
- [114] Kipke, A.; Hofmeister, H. *Mater. Chem. Phys*, 111, pp. 254– 259 and references therein, 2008.
- [115] Wackerow, S., Seifert, G., & Abdolvand, A. Homogenous silver-doped nanocomposite glass. *Optical Materials Express*, 1(7), pp.1224, 2011.
- [116] Qiu, J., Shirai, M., Nakaya, T., Si, J., Jiang, X., Zhu, C., & Hirao, K. Space-selective precipitation of metal nanoparticles inside glasses. *Applied Physics Letters*, 81(16), 3040–3042, 2002.
- [117] A. Berger, “Concentration and size depth profile of colloidal silver particles in glass surface produced by sodium-silver ion-exchange,” *J. Non-Cryst. Solids* 151(1-2), pp.88–94 1992.
- [118] Dubiel, M., Haug, J., Kruth, H., Hofmeister, H., & Schicke, K.-D. Ag/Na ion exchange in soda-lime glasses and the formation of small Ag nanoparticles. *Materials Science and Engineering: B*, 149(2), 146–151, 2008.

- [119] Mohr, C., Dubiel, M., & Hofmeister, H. Formation of silver particles and periodic precipitate layers in silicate glass induced by thermally assisted hydrogen permeation. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 13(3), 525–536, 2000.
- [120] J. Linares, X. Prieto et C.Montero, A novel refractive index profile for optical characterization of nonlinear diffusion processes and planar waveguides in glass, *Opt. Materials*. 3, pp. 229-236, 1994.
- [121] G. Stewart, C.A. Milar, P.J. R Laybourn, C.D. W. Wilkinson et R.M De La Rue, Planar optical waveguides formed by silver-ion migration in glass, *IEEE j. Quantum Electron*, QE-13, pp. 192-200, 1977.
- [122] R.K Cooper et M. abou elleil, Index variation from field-assisted ion exchange, *Appl. Opt*, 19, pp. 1087-1091, 1980.
- [123] Varma RS, Kothari D C, Mallik A K, Bhatnagar A, Kanjilal D, Santra S, Thomas R G, RTewari, Neogy S, Dey GK, Optical properties of ion exchanged and swift heavy ion beam treated silicate glasses *Adv. Mater. Lett.*6 425-431, 2015.
- [124] Kapoustine, V. V., Sannikov, D. G., &Kazakevitch, A. V. Influence of annealing on the diffusion characteristics and optical losses of multimode Ag⁺-glass waveguides. *Optics Communications*, 205(1-3), 87–94, 2002.
- [125] P. Gangopadhyay, P. Magudapathy, R. Kesavamoorthy, B. K. Panigrahi, K. G. M. Nair and P. V. Satyam, Growth of silver nanoclusters embedded in soda glass matrix, *Chemical Physics Letters*, 388 (4–6): p.416-421, 2004.
- [126] J. Zhang, W. Dong, J. Sheng, J. Zheng, J. Li, L. Qiao and L. Jiang, Silver nanoclusters formation in ion-exchanged glasses by thermal annealing, UV-laser and X-ray irradiation, *Journal of Crystal Growth*, 310 (1): p.234-239, 2008.
- [127] ÖzdemirYanık, M. C., Sarıgüzel, M., Öztürk, Y., &Günay, E. An investigation of nanometal-glass hybrid nanocomposites produced by ion exchange and annealing process. *Journal of the Australian Ceramic Society*, 53(1), 193–206, 2017.
- [128] Yang, X., Li, W., Li, Z., Wei, Y., & Huang, W. Depth profiles of Ag nanoparticles in silicate glass. *Applied Physics A*, 90(3), 465–467, 2007.
- [129] Gangopadhyay, P., Kesavamoorthy, R., Nair, K. G. M., &Dhandapani, R. Raman scattering studies on silver nanoclusters in a silica matrix formed by ion-beam mixing. *Journal of Applied Physics*, 88(9), 4975–4979, 2000.
- [130] SHENG, J., LI, J., & YU, J. The development of silver nanoclusters in ion-exchanged soda-lime silicate glasses. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32(13), 2598–2601, 2007.

- [131] Karthikeyan, B. Fluorescent glass embedded silver nanoclusters: An optical study. *Journal of Applied Physics*, 103(11), 114313, 2008.
- [132] Manikandan, D., Mohan, S., & Nair, K. G. Optical absorption of copper nanocluster composite soda-lime glass synthesized by binary ion-exchange and ion irradiation. *Materials Letters*, 58(6), 907–910, 2004.

Intitulé : Etude de Composants Optiques à Gradient d'Indice Obtenu par Echange Ionique

Doctorante : **Osmani Ismahen**

Encadreur : **Pr : N. Demagh**

Co-encadreur : **Pr : M. Hamidouche**

Résumé :

Cette étude vise principalement à explorer les caractéristiques spécifiques issues de l'échange ionique à l'argent dans le verre silicaté, en se concentrant sur l'optimisation des propriétés optiques. Notre travail se structure autour de deux axes principaux : la réalisation de guides d'onde planaires par échange ionique à l'argent et l'analyse détaillée de leurs propriétés. Nous nous efforçons particulièrement d'établir des liens entre les paramètres du processus d'échange et les caractéristiques des guides d'onde obtenus.

Pour réaliser ces objectifs, nous avons mené une série d'expériences méthodiques, examinant l'impact de divers facteurs du processus d'échange ionique, notamment la concentration du bain de sel, la durée de l'échange et la température du traitement. Notre étude se focalise sur plusieurs aspects essentiels : la dynamique de diffusion des ions argent, les processus de réduction des ions Ag^+ et la formation ultérieure des atomes d'argent réduits, les changements de couleur induits dans le verre, ainsi que les modifications des propriétés optiques, incluant les variations de l'indice de réfraction, l'émergence de phénomènes de résonance plasmonique de surface (SPR) et les propriétés de luminescence.

Pour mener à bien cette étude, nous avons utilisé diverses techniques de caractérisation, notamment la microscopie électronique à balayage (MEB), l'analyse par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS), la photoluminescence, la spectroscopie UV-Visible et la méthode M-line.

Mots clés : échange ionique, recuit thermique, diffusion, verre silicaté, spectroscopie optique, résonance plasmonique de surface (SPR).

Title: Study of Optical Components with Graded Index Obtained by Ion Exchange

PhD Student: **Osmani Ismahen**

Thesis director: **Pr: N. Demagh**

Thesis co-director: **Pr: M. Hamidouche**

Abstract :

This study primarily aims to explore the specific characteristics resulting from silver ion exchange in silicate glass, focusing on the optimization of optical properties. Our work is structured around two main axes: the production of planar waveguides by silver ion exchange and the detailed analysis of their properties. We particularly strive to establish links between the exchange process parameters and the characteristics of the obtained waveguides.

To achieve these objectives, we conducted a series of methodical experiments, examining the impact of various factors in the ion exchange process, including the salt bath concentration, the exchange duration, and the treatment temperature. Our study focuses on several essential aspects: the diffusion dynamics of silver ions, the reduction processes of Ag^+ ions and the subsequent formation of reduced silver atoms, color changes induced in the glass, as well as modifications of optical properties, including variations in refractive index, the emergence of surface plasmon resonance (SPR) phenomena, and luminescence properties.

To carry out this study, we used various characterization techniques, notably scanning electron microscopy (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), photoluminescence, UV-Visible spectroscopy, and the M-line method.

Keywords: ion exchange, heat annealing, diffusion, silicate glass, optical spectroscopy, surface plasmon resonance (SPR)