



**HAL**  
open science

# Etude de vitrocéramiques optiques pour le doublement de fréquence

Hélène Vigouroux

► **To cite this version:**

Hélène Vigouroux. Etude de vitrocéramiques optiques pour le doublement de fréquence. Autre. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2012. Français. NNT : 2012BOR14627 . tel-00806577

**HAL Id: tel-00806577**

**<https://theses.hal.science/tel-00806577>**

Submitted on 2 Apr 2013

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : 4627



# THÈSE

PRÉSENTÉE A

**L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1**

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par **Hélène VIGOUROUX**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : Physico-chimie de la matière condensée

## **Etude de vitrocéramiques optiques pour le doublement de fréquence**

Directeurs de recherche : Mme Evelyne Fargin et M. Bruno Le Garrec

Soutenue le : 26 Novembre 2012

Devant la commission d'examen formée de :

<b>M. SMEKTALA, Frédéric</b>	Professeur –ICB-Université de Bourgogne	Rapporteur
<b>M. CHAMPAGNON, Bernard</b>	Professeur – LPCML- Université de Lyon1	Rapporteur
<b>M.MAGLIONE, Mario</b>	Directeur de Recherche – ICMCB (CNRS)	Président
<b>M. LE GARREC, Bruno</b>	Docteur -Institut Physique de Prague	Examineur
<b>M. RODRIGUEZ, Vincent</b>	Professeur – ISM – Université de Bordeaux 1	Examineur
<b>Mme FARGIN, Evelyne</b>	Professeur-ICMCB-Université de Bordeaux 1	Examineur



## Remerciements

Ces travaux de thèse ont été réalisés à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux (CNRS, UPR 9048). A cet égard, je remercie Messieurs Claude Delmas (ancien directeur de l'Institut) et Mario Maglione (actuel directeur de l'Institut) pour m'avoir accueillie au sein du laboratoire. Je tiens également à remercier le Commissariat à l'Energie Atomique et la Région Aquitaine pour le financement de cette thèse.

J'exprime toute ma reconnaissance envers Messieurs Bernard Champagnon, Professeur au LPCML à l'Université Claude Bernard Lyon 1, et Frédéric Smektala, Professeur à l'Institut Carnot de Bourgogne, pour avoir évalué ce travail. C'est également un honneur que m'a fait Vincent Rodriguez, professeur à l'Université de Bordeaux 1, d'avoir participé à ce jury de thèse. Enfin, je remercie Mario Maglione d'avoir présidé ce dernier.

Je souhaite vivement remercier mes directeurs de thèse Madame Evelyne Fargin et Monsieur Bruno Le Garrec, pour leur confiance et leur disponibilité. Les nombreuses discussions que nous avons eues (et ce dans une ambiance toujours zen !) auront permis de me transmettre leur goût pour les vitrocéramiques et l'optique non linéaire. Je tiens également à remercier les finistériens : messieurs Thierry Cardinal et Marc Dussauze, et les locaux (Vincent Rodriguez et Frédéric Adamietz), pour le temps qu'ils m'ont consacré durant ces trois ans, pour tout ce qu'ils m'ont appris sur les verres et l'optique non linéaire, ainsi que pour leurs précieuses aides sur les expérimentations et les simulations des Franges de Maker !

Je tiens également à remercier les personnes de ces deux laboratoires pour les discussions moins scientifiques que nous avons eues aux pauses cafés, et pour les journées passées ensemble – glaciales à Moscou et estivales, voire « vacancières » à Savannah...

Je remercie aussi toutes les personnes du groupe 3 de l'ICMCB, pour leur bonne humeur et pour le plaisir que j'ai eu à les côtoyer pendant ces trois ans, ainsi que pour leur contribution sur cette thèse, par les échanges et débats que nous avons pu avoir.

De plus, un grand merci également aux personnes du groupe de spectroscopie vibrationnelle de l'ISM avec qui j'ai eu l'occasion de discuter au cours de cette thèse.

Mes remerciements vont également vers tous ceux qui ont contribué à ces travaux de thèse : Sonia Gomez (microscopie électronique), Eric Lebraud et Stanislav Pechev (DRX), Michel Lahaye (microsonde) et Dominique Bernard (Tomographie X). Je voudrais également remercier François Guillen pour son aide et son enthousiasme pour les expérimentations de ma première année de thèse.

Ces travaux ont été enrichis par diverses collaborations, à ce titre je souhaite remercier en premier lieu les personnes du PICS, Dominique Vouagner et Dominique de Ligny, maîtres de conférences au LPCML et Messieurs Vladimir Sigaev et Sergei Lotarev, Professeur et Docteur à l'Université Mendeleev. Je les remercie vivement pour les journées passées ensemble à travailler sur ce sujet, à leur soutien et leur implication durant ces trois ans. Je tiens également à remercier les personnes que j'ai pu rencontrer dans ces laboratoires et en particulier les thésards qui m'ont aidée dans le froid russe !

Merci également au Professeur Stratos Kamitsos et au Dr. Grigoris Mountrichas d'avoir entamé ces travaux, et de m'avoir permis de mieux appréhender ce sujet.

Pour les collaborations auxquelles j'ai pu participer, je voudrais également remercier le Professeur Lionel Canioni et Dr. Bruno Bousquet du Laboratoire d'Ondes et Matières d'Aquitaine, Johann Ravaux et Dr. Renaud Podor, de l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule ; et Dr. Dave Musgrave et Professeur Kathleen Richardson, de l'Université de Clemson.

Merci également aux deux stagiaires que j'ai pu encadrer, qui ont enrichi ces travaux grâce à leurs multiples efforts qu'ils ont fournis pendant leur temps passé au laboratoire.

Un grand merci à tous les stagiaires, doctorants, CDD et post-doctorants que j'ai côtoyés pendant ces trois années. Je remercie particulièrement, Alex, Aurélien, Guillaume, Iona, Jerem, Jessica, Kévin, Lucile, Lionel, Manu, Nico, Seb et Tatiana pour leur bonne humeur, leur humour (même parfois pas drôle !), les « squats » au bureau pour me changer les idées, ainsi que pour leur soutien pendant ces trois années. Je voudrais féliciter en particulier Seb, qui m'a supportée et entendue râler dans le bureau pendant 6 mois intenses de rédaction !

Je finirai en remerciant ma famille et mes amis, pour leur soutien sans faille pendant trois longues années et même plus pour certains, avec une pensée particulière pour ceux qui m'ont en plus soutenue au labo ! Merci enfin à Anthony d'avoir été présent et d'avoir rendu ces trois années heureuses à vivre.



<b>Sommaire</b>
-----------------

## **Introduction générale ..... 1**

## **Chapitre 1 : Optique non linéaire et vitrocéramiques ..... 7**

I.	Introduction .....	9
II.	L'optique non linéaire .....	10
II.1.	Réponse optique linéaire et non linéaire d'un matériau loin d'une résonance ....	10
II.2.	Génération de Second Harmonique et tenseur d'ordre deux .....	13
II.3.	Propagation des ondes lumineuses dans les matériaux .....	14
II.4.	Accord de phase, non accord de phase et quasi-accord de phase .....	17
III.	Génération de Second Harmonique dans les verres .....	21
III.1.	La polarisation thermique .....	21
III.2.	Les vitrocéramiques .....	23
III.2.1.	Verres et transition vitreuse .....	23
III.2.2.	Synthèses des vitrocéramiques .....	24
III.2.3.	Applications des vitrocéramiques .....	24
III.2.4.	Les vitrocéramiques transparentes pour l'optique non linéaire .....	25
IV.	Mécanismes de dévitrification dans les verres .....	27
IV.1.	Mécanismes de cristallisation .....	27
IV.2.	Théorie classique de germination homogène .....	29
IV.2.1.	Barrière thermodynamique de nucléation .....	29
IV.2.2.	Vitesse de germination en régime permanent .....	30
IV.2.3.	Dépendance de la vitesse de nucléation en fonction de la température .....	32

IV.3. Cas de la nucléation hétérogène.....	32
IV.4. Théorie classique de la cinétique de croissance cristalline .....	33
IV.4.1. Cas de systèmes à un composant.....	34
IV.4.2. Cas de systèmes multi composants.....	35
IV.5. Séparation de phase liquide-liquide : dévitrification .....	36
IV.5.1. Diagramme binaire et mécanismes de dévitrification : nucléation/croissance ou décomposition spinodale .....	36
IV.5.2. Phénomène de mûrissement d'Ostwald.....	38
IV.6. Théorie de Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami (KJMA).....	39
IV.6.1. Expressions générales de la fraction cristallisée.....	39
IV.6.2. Extension de la relation de KJMA.....	40
IV.6.3. Cas d'une séparation de phase non isotherme .....	40
IV.6.4. Diagramme TTT .....	41
V. Etat de l'art : les vitrocéramiques pour la Génération de Second Harmonique .....	43
V.1. Cristallisation surfacique des vitrocéramiques et propriétés non linéaires .....	43
V.2. Cristallisation en volume des vitrocéramiques et propriétés non linéaires .....	45
V.3. Orientation de la cristallisation sous champ électrique.....	48
V.4. Cristallisation assistée par laser .....	50
VI. Choix de la matrice vitreuse étudiée et description de la phase cristalline .....	52

## **Chapitre 2 : Etude des propriétés et de la cristallisation d'un verre de niobate..... 65**

I. Introduction .....	67
II. Synthèse de la matrice vitreuse et propriétés physico-chimiques .....	68
II.1. Choix de la composition vitreuse et synthèse .....	68
II.2. Propriétés physico-chimiques .....	70



II.3.	Structure locale au sein du verre .....	73
II.4.	Propriétés optiques linéaires .....	74
III.	Etude de la cristallisation par DSC.....	77
III.1.	Courbes qualitatives de vitesse de nucléation et de croissance .....	78
III.2.	Estimation de la vitesse maximale de nucléation.....	80
III.3.	Etude du mécanisme de cristallisation .....	83
III.3.1.	Etude du Paramètre $\frac{T_p^2}{(\Delta T)_p}$ : détermination d'un mécanisme préférentiel de cristallisation (surface ou volume) .....	83
III.3.2.	Coefficient d'Avrami : détermination de la dimension de croissance en surface et dans le volume (bulk).....	85
III.3.3.	Energies d'activation .....	88
III.3.4.	Vers un mécanisme de croissance .....	92
IV.	Morphologie des systèmes cristallisés dans la gamme 580-700°C .....	93
IV.1.	Détermination de la vitesse de nucléation.....	93
IV.2.	Mesure de la vitesse de croissance.....	95
IV.3.	Notion de sphérolites .....	98
IV.4.	Sphérolites au sein de LNS25 .....	99
V.	Conclusion .....	101

## **Chapitre 3 : Etude in-situ du mécanisme de cristallisation du verre LNS25 ..... 109**

I.	Introduction .....	109
II.	Observation de la cristallisation par MEB environnemental (coll. ICSM).....	110
II.1.	Méthode de mesure .....	110
II.2.	Observations in situ.....	110

II.3. Comparaison de la cristallisation surfacique et volumique .....	112
III. Etude de l'orientation des cristallites par DRX .....	114
III.1. Méthode de mesure .....	115
III.2. Suivi de l'orientation des particules cristallines au sein de la vitrocéramique LNS25 .....	116
III.3. Suivi de la cristallinité à la surface de la vitrocéramique LNS25 .....	117
III.4. Hypothèses sur le mécanisme de cristallisation dans LNS25 .....	118
IV. Etude de la cristallisation volumique par spectroscopie Raman : description des phénomènes et cinétique (coll. LPCML).....	120
IV.1. Spectroscopie Raman du niobate de lithium et attribution des bandes.....	120
IV.2. Spectroscopie Raman du verre $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ et attribution des bandes.....	122
IV.3. Spectres Raman de la vitrocéramique en fonction de la température .....	122
IV.3.1. Méthodes de mesures pour l'étude de la cristallisation volumique.....	122
IV.3.2. Evolution des spectres Raman.....	123
IV.4. Etude et suivi cinétique de la cristallisation volumique (Haute Fréquence).....	125
IV.5. Evolution du spectre Raman Basse Fréquence et cinétique.....	127
IV.6. Etude cinétique quantitative de la cristallisation .....	130
IV.6.1. Courbes cinétiques basses et hautes fréquences aux températures d'isothermes 130	
IV.6.2. Etapes de cristallisation au sein d'une d'isotherme.....	132
IV.6.3. Calcul des $E_a$ .....	133
IV.6.4. Calcul du paramètre d'Avrami .....	134
IV.6.5. Interprétation .....	136
V. Etude de la cristallisation surfacique par spectroscopie Raman (coll. LPCML).....	139
V.1. Etude du spectre Raman de la vitrocéramique cristallisée sous laser UV .....	139
V.2. Etude de la cinétique de la cristallisation surfacique .....	140
V.2.1. Etude en fonction du temps d'isotherme .....	140
V.2.2. Taux de transformation pour toutes les températures.....	141

V.2.3. Différents degrés de cristallinité.....	142
V.3. Etude d'une cristallisation par irradiation laser : vers la photo-structuration ?(coll. LPCML).....	143
VI. Conclusion du chapitre 3 .....	146

## **Chapitre 4 : Elaboration de vitrocéramiques $\text{LiNbO}_3 / \text{SiO}_2$ et étude de leurs propriétés optiques et structurales..... 151**

I. Introduction .....	153
II. Elaboration et Etude d'une vitrocéramique avec propriétés optiques non linéaires ...	154
II.1. Synthèse et imageries des vitrocéramiques.....	154
II.2. Caractérisations structurales : Diffraction des Rayons X .....	157
II.3. Caractérisation d'optique linéaire .....	158
II.4. Mesure de Génération de Second Harmonique : Propriétés optiques non linéaires de cette vitrocéramique (coll. ISM-GSM) .....	160
II.4.1. Technique de mesure de GSH en Franges de Maker.....	160
II.4.2. Résultats.....	163
III. Etude multi-échelle pour comprendre l'origine de la réponse de GSH.....	166
III.1. Introduction.....	166
III.2. Spectroscopie micro-Raman polarisée (coll. ISM-GSM).....	167
III.3. Spectroscopie corrélée : micro-Raman et micro-GSH (coll. ISM-GSM).....	170
III.3.1. Principe et Schéma du montage.....	170
III.3.2. Résultats.....	171
III.4. Imagerie d'une « sphérolite » (coll. ISM-GSM).....	173
III.5. Taille et forme des particules cristallisées de $\text{LiNbO}_3$ au sein des sphérolites (coll. ISM-GSM) .....	174
III.6. Interprétation du signal macroscopique de GSH (coll. ISM-GSM).....	178
III.6.1. Réponse statistique macroscopique de GSH .....	178

III.6.2. Modélisation de la réponse statistique macroscopique de GSH.....	179
IV. Paramètres de cristallisation influant sur les propriétés optiques des vitrocéramiques	181
IV.1. Plan d'expérience et caractérisations .....	181
IV.2. Caractérisations surfaciques (échantillons de la catégorie 1) .....	183
IV.2.1. Diffraction des Rayons X .....	183
IV.2.2. Mesures de Franges de Maker (coll. ISM-GSM) .....	184
IV.3. Caractérisations volumiques : échantillons des catégories 1 et 2 .....	189
IV.3.1. Microscopie optique et caractérisations de DRX .....	189
IV.3.2. Mesures de GSH et pertes optiques linéaires et non linéaires (coll. ISM-GSM)	192
V. Conclusion.....	200

## **Chapitre 5 : Généralisation de la cristallisation sphérolitique : vers la photo-structuration ..... 205**

I. Introduction .....	207
II. Système vitreux LaBGeO <sub>5</sub> et étude de la cristallisation.....	208
II.1. Etude bibliographique .....	208
II.2. Elaboration des verres et étude de la phase cristalline précipitée .....	210
II.2.1. Verre de composition molaire 25La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -25B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -50GeO <sub>2</sub> .....	210
II.2.2. Elaboration de vitrocéramiques à partir du verre 25La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -25B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -50GeO <sub>2</sub>	212
II.3. Analyse cinétique Raman de la cristallisation en volume .....	214
II.3.1. Mesures.....	214
II.3.2. Structure et Spectre Raman LabGeO <sub>5</sub> .....	215
II.3.3. Analyse qualitative (coll. LPCML(Lyon)) .....	217
II.3.4. Etude cinétique (coll. LPCML(Lyon)) .....	218

II.4. Propriétés optiques macroscopiques .....	220
II.4.1. Transmission.....	220
II.4.2. Mesure macroscopique du signal de GSH (coll. ISM –GSM) .....	221
II.5. Analyse $\mu$ -Raman de la vitrocéramique LBG1 (coll. ISM-GSM).....	224
II.6. Analyse couplée $\mu$ -Raman/ $\mu$ -GSH (coll. ISM (Bordeaux)) .....	225
II.7. Structure de LaBGeO <sub>5</sub> et LiNbO <sub>3</sub> .....	227
III. Conclusion .....	229
IV. Perspectives : vers la photo-structuration .....	230
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>235</b>
<b>Annexes.....</b>	<b>243</b>
Annexe 1 : Microanalyse X par sonde Electronique et microscopie à balayage.....	245
Annexe 2 : Spectroscopie de diffusion Raman.....	248
Annexe 3 : Mesure de l'indice de réfraction .....	251



<b>Liste des Figures</b>
--------------------------

Figure 1.1 : Surface des indices pour l'onde fondamentale (traits fins) et l'onde de second harmonique (traits épais) pour un cristal uniaxe négatif. L'angle $\theta$ indique la direction de propagation des ondes pour laquelle l'accord de phase est vérifié, par rapport à l'axe z du cristal .....	18
Figure1.2 : Représentation schématique de l'intensité $I_{2\omega}$ en fonction de la longueur L du matériau pour un accord de phase (AP) et hors accord de phase (HAP)(a), et pour un quasi-accord de phase (b) [3] .....	19
Figure 1.3 : Variation thermique du volume spécifique V lors du passage de l'état liquide à l'état solide. ....	24
Figure 1.4 : Variation de la vitesse de nucléation I et de la vitesse de croissance u en fonction de la température .....	28
Figure 1.5 : Variation de l'énergie libre de formation en fonction de la taille de l'embryon. .	30
Figure1.6 : Nucléation hétérogène .....	33
Figure1.7 : Cinétique de croissance cristalline.....	34
Figure1.8 : Diagramme binaire .....	36
Figure 1.9 : Morphologies des séparations de phases résultantes : a) d'un mécanisme de nucléation croissance et b) d'un mécanisme de décomposition spinodale. La composition $c_1$ est celle du verre d'origine, $c_0$ de la phase obtenue après démixtion, et $c_2$ des cristallites .....	37
Figure1.10 : Courbe temps-température-transformation d'un verre correspondant à une fraction cristallisée de $10^{-6}$ et 0.99 .....	42
Figure 1.11 : La structure ferroélectrique de $\text{LiNbO}_3$ . Les atomes correspondant à la maille rhomboédrique sont colorés en noir et gros foncés.....	53

Figure 2.1 : Courbes de DSC de LNS 35-35-40 à 5, 10, 15 et 20°/min, respectivement reportées à travers les courbes noires, bleues, rouges et vertes. La température de transition vitreuse $T_g$ , celle de début de cristallisation $T_x$ et la température maximale du pic exothermique $T_p$ (Température maximale de cristallisation) sont également reportées sur la Figure 1(a). Celle-ci correspond au verre broyé finement et la figure (b) aux analyses thermiques effectuées avec des morceaux de verres. ....	70
Figure 2.2 : Diffractogramme des rayons X d'un échantillon LNS25 broyé et traité thermiquement à 800°C pendant 5 jours et indexation des pics de $\text{LiNbO}_3$ d'après JCPDS= (00-020-0631). ....	72
Figure 2.3: Spectre Raman du verre LNS25 effectué à température ambiante. Les flèches indiquent les positions des bandes, numérotées de 1 à 5. ....	73
Figure 2.4 : Courbe de transmission de 200 à 1500 nm du verre LNS25 d'épaisseur 1200mm .....	75
Figure 2.5 : Points expérimentaux et simulations obtenues en réflexion pour les mesures d'indice de réfraction à 532nm (bleu) et 935 nm (noir) pour le verre LNS25 .....	75
Figure 2.6 : Courbes qualitatives de nucléation (méthode de Marotta) et de croissance (méthode de Ray) pour le verre LNS25 (a) avec du verre broyé en poudre et (b) avec du verre cassé en gros grains .....	79
Figure 2.7 : diffractogramme de rayons X d'un échantillon LNS25 traité thermiquement à 580°C pendant 2h. ....	81
Figure 2.8 : Image MEB dans le volume d'un verre LNS25 traité à 580°C pendant 2h. Les cristallites sont révélés par opération d'acidage dans une solution de HF 1%. L'épaisseur polie est de 10 $\mu\text{m}$ . ....	82
Figure 2.9 : Schéma représentant l'aire partielle du pic de cristallisation à la température de 735°C.....	86
Figure 2.10 : $\text{Ln}[-(\text{Ln}(1-y))]$ en fonction de $\text{Ln}(q)$ pour la poudre broyée finement .....	87
Figure 2.11 : $\text{Ln}(-(\text{Ln}(1-y)))$ en fonction de $\text{Ln}(q)$ pour des tailles de grains très gros (a) et solides (b). ....	88
Figure 2.12 : représentation de l'énergie d'activation pour des « petits » grains (a, b) et pour des « solides » (c, d). ....	90
(a,c) graphique de $\text{Ln}(q)$ en fonction de $1000/T_g$ (triangles rouges), $1000/T_x$ (carrés bleus) et en fonction de $1000/T_p$ (ronds noirs) ; .....	90



(b, d) graphique de  $Ln\left(\frac{q}{T_g^2}\right)$  en fonction de  $1000/T_g$  (triangles rouges), de  $1000/T_x$  (carrés bleus) et en fonction de  $1000/T_p$  (ronds noir). Les droites en traits pleins représentent les régressions linéaires ..... 90

Figure 2.13 : images réalisées sur la surface des échantillons vitreux nucléés à la température de  $580^\circ\text{C}$  pendant différentes durées : (a) 2h, (b) et (c) 4h, (d) 12h. Notons que le verre est trempé dans une solution de HF 1% afin de révéler les cristallites..... 94

Figure 2.14 : images réalisées en microscopie optique en transmission sur des échantillons vitreux cristallisés à la température de  $630^\circ\text{C}$  pendant différentes durées : (a) 75min, (b) 150 min, (c) 225 min et (d) 300 min ..... 95

Figure 2.15 : représentation de la vitesse de croissance des objets sphériques en fonction de la température..... 96

Figure 2.16 : images réalisées dans le volume d'une vitrocéramique LNS25 traitée 2h30 à  $630^\circ\text{C}$  (a) en microscopie optique (b) en MEB Haute Résolution (HR). Notons que dans le cas du MEB HR, l'échantillon est acidé dans une solution de HF 1%, pour être ensuite observé sur la tranche. .... 97

Figure 2.17 : représentation des catégories 1(a) et 2(b) de sphérolites, et de leur mode de croissance. .... 99

Figure 2.18 : image d'un échantillon de volume de LNS25, ayant subi un traitement thermique (2h à  $595^\circ\text{C}$ ), réalisée par microscopie électronique à balayage. Cet échantillon a été poli sur une épaisseur de  $10\mu\text{m}$  puis trempé dans une solution de HF 1% afin d'en révéler la structure. .... 100

- Figure 3.1 : Images in situ HT-MEBE enregistrées sur la surface du verre LNS25 lors de la montée en température (jusqu'à 750°C) avec une rampe de 10°/min. .... 111
- Figure 3.2: Images MEBE enregistrées ex situ à (a) la surface d'un verre LNS25 après retour à température ambiante d'un traitement thermique effectué avec une rampe de 10°/min jusqu'à la température de  $T=850^{\circ}\text{C}$ , et (b) au cœur d'une vitrocéramique LNS25 qui a subi un traitement thermique à la température de 595°C pendant 135 minutes. .... 113
- Figure 3.3 : image MEBE réalisée à température ambiante sur une coupe d'une vitrocéramique ayant subi un traitement thermique de 135 minutes vers 595°C..... 114
- Figure 3.4: Représentation du mode opératoire utilisé pour les expériences de DRX in-situ. Les débuts d'enregistrement des diffractogrammes sont indiqués par des croix rouges. Pour chaque enregistrement à une température, une durée d'isotherme de 10 minutes est nécessaire. .... 115
- Figure 3.5 : Diffractogrammes des rayons X de la vitrocéramique LSN25 enregistrés in-situ à différentes températures. Les pics de diffraction de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( \* ) correspondent au creuset en alumine. Les indexations pour la phase cristalline  $\text{LiNbO}_3$  sont indiquées sur le diffractogramme par des bâtonnets noirs. Les flèches permettent l'identification des pics de diffraction de la vitrocéramique LNS25..... 116
- Figure 3.6 : Suivi du taux de cristallinité de  $\text{LiNbO}_3$  mesuré (\*) à la surface de la vitrocéramique en fonction de la température. Les droites (1), (2) et (3) marquent les tendances en plusieurs zones de températures (T). .... 117
- Figure 3.7 : Diffractogramme de Rayons-X d'un échantillon traité à 600°C pendant 30 minutes. Les plans de diffraction sont indexés suivant la phase cristalline  $\text{LiNbO}_3$  ..... 119
- Figure 3.8 : Spectre Raman du niobate de lithium à température ambiante. .... 121
- Figure 3.9 : schéma de la focalisation du laser au sein de LNS25 lors de l'étude de la cristallisation volumique. Les spectres Raman sont enregistrés entre 100 et 1200 $\text{cm}^{-1}$ . Selon les températures auxquelles les traitements thermiques isothermes sont effectués, les spectres sont collectés tous les 10, 20s ou une, deux minutes, afin d'assurer un bon rapport signal sur bruit sans pour autant saturer le signal des spectres Raman. .... 123
- Figure 3.10 : Spectre Raman en traitement isotherme à la température de 630°C. Le temps  $t=0$  indique le début de l'expérience ; et celui  $t=450\text{s}$  indique le moment où la température d'isotherme est atteinte..... 124
- Figure 3.11 : Evolution de la position des bandes lors de la montée en température : (a) spectre Raman du verre LNS25 à température ambiante et (b) spectre Raman du verre LNS25 à 630°C. Les flèches représentent les positions des bandes. .... 125
- Figure 3.12 : Exemple de décomposition des bandes Raman sur le spectre HF. Les flèches représentent les positions des bandes numérotées de 1 à 5. .... 126

Figure 3.13 : Suivi de l'intensité des bandes Raman de la vitrocéramique LNS25 lors de l'isotherme à 630°C.....	127
Figure 3.14: Spectre Raman BF du verre LNS 25 effectué in situ. Les flèches indiquent les positions des bandes .....	128
Figure 3.15: Spectre Raman BF de la vitrocéramique LNS25 lors du retour à la température ambiante après un isotherme à 630°C pendant plus de 3h. Les flèches représentent les positions des bandes. ....	128
Figure 3.16 : Suivi de l'intensité des sept bandes Raman BF de la vitrocéramique LNS25 lors de l'isotherme à 630°C .....	129
Figure 3.17 : Suivi cinétique de cristallisation par spectroscopie Raman lors d'isothermes effectuées à différentes températures. La figure (a) prend en compte les spectres BF (110-400cm <sup>-1</sup> ) et la figure (b) les HF (450-1100cm <sup>-1</sup> ). ....	130
Figure 3.18 : Image MEB d'une vitrocéramique sur la tranche d'un échantillon traité pendant 9000s à 630°C. Caractérisation d'une ligne de défauts responsable de la précipitation ordonnée de sphérolites. ....	131
Figure 3.19: Taux de transformation en fonction du temps d'isotherme à 630°C. ....	132
Figure 3.20: Dérivées des cinétiques de cristallisation à 630°C (suivi BF). Les carrés représentent les vitesses maximums de transformations tandis que les flèches noires indiquent les positions de début et fin de chaque étape. Les flèches rouges indiquent le temps d'isotherme nécessaire pour atteindre la moitié de la fraction cristallisée maximum pour chaque phase de cristallisation. ....	132
Figure 3.21 : Représentation de l'énergie d'activation lors des phases de cristallisation (2) et (3), calculée pour une fraction cristallisée de 50% pour chacune de ces étapes .....	134
Figure 3.22: Représentation de $\ln(\ln(1-y))$ en fonction de $\ln(t)$ pour les phases (1), (2) et (3) aux températures de 600°C (a, b et c), 630°C (d, e, f), 615°C (g, h) et 655°C (i, j). Les droites en couleur représentent les régressions linéaires dont la pente est égale au paramètre d'Avrami n. Les valeurs de ce paramètre sont écrites à côté des régressions linéaires avec le même code couleur. ....	135
Figure 3.23 : Images HR-MEB réalisés sur la tranche d'échantillons traités (a) pendant 4500s à 630°C ( $\sim \ln(t_{1/2})$ ), et (b) pendant 9500s à 630°C (à la fin de la phase de croissance (3)). (Les échantillons sont acidés pendant 1min 30 dans une solution de HF 0,4% et métallisés Au-Pd avant l'observation).....	137
Figure 3.24 : observation via MEB HR d'une sphérolite composé d'agglomérats cristallins à la fin de l'étape (2) et d'une sphérolite ramifiée à la fin de la phase (3) (b). (Il faut noter que les échantillons sont acidés pendant 1min 30 dans une solution de HF 0,4% et métallisés Au-Pd avant l'observation).....	138

- Figure 3.25 : Spectres Raman obtenus après retour à la température ambiante suivant 1h d'isotherme à la température de 600°C (rouge) sous excitation UV, et après retour à la température ambiante suivant 2h d'isotherme à la température de 630°C sous laser bleu à 473 nm (bleu). ..... 139
- Figure 3.26 : Spectres Raman lors d'un traitement isotherme à 575°C sous excitation UV à 325 nm à différents temps : t=0 s (a), t=420 s (b), t=600 s c et t=1000 s (d). Le temps t=0 (a) indique le début de l'expérience à température ambiante ; et au temps t=420s(b), l'échantillon a atteint la température de 575°C. La figure t=600 (c) affiche les 6 composants du spectre. 141
- Figure 3.27: Taux de transformation en fonction du temps d'isotherme pour diverses températures (a) à 565°C et pour des températures  $> T_g$  et (b) pour des températures  $< T_g$ . 142
- Figure 3.28 : Spectres Raman de fin de cristallisation haute-fréquence (a) à des températures d'isotherme  $< T_g$ , (b) à des températures d'isotherme  $> T_g$ ..... 143
- Figure 3.29: Expérience de la cristallisation sous UV : représentation de l'intensité de la bande 500-750 $\text{cm}^{-1}$ (a) et spectres Raman obtenu dans chaque condition (b,c). Le spectre Raman rouge (b) correspond au spectre Raman au temps t=0 de la cristallisation ; le spectre Raman bleu (c) correspond au temps t = 30 ou 45 min d'irradiation sous laser UV. .... 144

Figure 4.1 : Images réalisées sur la tranche représentant (a) la cristallisation surfacique et (b) la cristallisation volumique de LNS1-V1 .....	155
Figure 4.2 : Images réalisées en microscopie optique en mode transmission des échantillons LNS 0 (a) et LNS1-V1 (b).....	156
Figure 4.3 : Diffractogramme des Rayons X réalisés en surface (noir) en volume (rouge) de LNS0(a) et LNS1(b), et diffractogramme de LiNbO <sub>3</sub> (bleu) (JCPDS 00-020-0631) .....	157
Figure 4.4 : Spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde pour le verre LNS25 (noir-carré), la vitrocéramique LNS0 (vert-point), et les vitrocéramiques LNS1-V1 : bleu-triangle, LNS1-V2: magenta-croix et LNS1-V3 : rouge-cercle .....	159
Figure 4.5 : Variation de la longueur effective L du matériau traversé en fonction de l'angle d'incidence $\theta$ .....	160
Figure 4.6 : Représentation des Franges de Maker en fonction de l'angle d'incidence $\theta$ .....	161
Figure 4.7 : Schéma du montage de GSH .....	162
Figure 4.8 : Enregistrement du signal d'optique non linéaire .....	163
Figure 4.9 : Représentation de l'intensité de second harmonique normalisée en fonction de l'angle d'incidence $\theta$ pour l'échantillon LNS1 en polarisation pp .....	164
Figure 4.10 : Représentation de l'intensité de second harmonique normalisée en fonction de l'angle d'incidence $\theta$ pour les échantillons LNS0(a) et LNS1-V2(b) en polarisations pp et sp .....	164
Figure 4.11 : Images de sphérolites réalisées en microscopie optique à transmission pour LNS0(a) et LNS1 (b).....	166
Figure 4.12 : Spectres Raman effectués en différents endroits de la vitrocéramique LNS0: points 1(rouge), point 2(noir), point 3(bleu) (a), et du cristal LiNbO <sub>3</sub> "b-cut" dans les orientations $b(cc)\bar{b}$ (noir) et $b(aa)\bar{b}$ (bleu) (b).Un filtre Notch est utilisé et coupe les fréquences en-dessous de 230cm <sup>-1</sup> . La configuration $x(y_1y_2)z$ signifie $x$ =direction de la propagation dans le sens de la lumière incidente, $y_1$ =direction de polarisation de la lumière incidente, $y_2$ =orientation de l'analyseur, et $z$ =direction de propagation de la lumière diffusée (en accord avec la notation de Porto [35]) .....	168
Figure 4.13 : Schéma du montage expérimental $\mu$ Raman- $\mu$ GSH (tout droit réservé GSM-ISM) .....	170
Figure 4.14 : Etude de la distribution de cristallites au sein d'une sphérolite de la vitrocéramique LNS0: cartographies Raman (et cartographies Micro-GSH) aux différents angles de polarisation (0, 30, 60, 90°) a, b, c, d, (et e,f,g,h). L'unité des cartographies selon les axes X et Y est le micron. ....	172

- Figure 4.15 : Cartographie 3D de GSH réalisée avec une résolution de  $5\mu\text{m}$ . L'intensité de GSH est en unité arbitraire ..... 174
- Figure 4.16: S.A.H.L.S (a) schéma expérimental, (b) S.A.H.L.S représentation graphique (carré) et la meilleure correspondance obtenue par la simulation effectuée avec l'approximation de Guinier (Eq. 4.1) (ligne pointillée). ..... 175
- Figure 4.17 : Cartographie de GSH. Les axes X et Y sont en  $\mu\text{m}$ . L'intensité du signal de GSH est en unité arbitraire. .... 176
- Figure 4.18 : Images MEB HR en mode électrons secondaires enregistrées à la surface d'une vitrocéramique avant l'étape de croissance (2h de nucléation à  $565^\circ\text{C}$ ). (Notons que pour la réalisation de ces clichés, les échantillons sont trempés au préalable dans une solution de HF 1% pendant 2 minutes, puis métallisés Au-Pd pendant 30s)..... 177
- Figure 4.19 :  $\psi_p$  (carré noir) and  $\psi_s$  (cercle rouge) de l'échantillon LNS1 (après avoir abrasé par polissage  $100\mu\text{m}$ (a) , ou  $450\mu\text{m}$  de part et d'autre de l'échantillon (b)). Les états de polarisations pp et sp sont donnés aux positions suivantes ( $45, 135^\circ$ ) et ( $0, 90, 180^\circ$ ) respectivement..... 179
- Figure 4.20 : Génération du signal de GSH dans les sphérolites de  $30\mu\text{m}$  de diamètre. .... 180
- Figure 4.22 : Représentation d'une vitrocéramique avec deux couches optiquement non linéaires (couches de couleur rouge) (a) et Franges de Maker pour LNS3 : scan selon l'angle  $\theta$ , expérimental (croix) et calculé (ligne pointillée) en (b) polarisation p-p et (c) polarisation s-p, et (d) scan expérimentaux en polarisation en fonction de l'angle  $\psi$  :  $\psi_p$  (carré noir) et  $\psi_s$  (cercle rouge). (e) correspond à la vitrocéramique avec une seule couche non linéaire (couche de couleur rouge). (f), (g) et (h) correspondent aux mêmes scans que (b), (c), (d) mais après abrasion d'une couche cristalline de surface par polissage. .... 185
- Figure 4.23 : Images et Cartographies effectuées sur la tranche de LNS 3 par (a)MEB Haute Résolution, spectroscopie  $\mu\text{Raman}$ (b) et  $\mu\text{GSH}$  (c). Les flèches représentent les directions de polarisation ( $\perp$  à la surface) ..... 186
- Figure 4.24 : Cartographie  $\mu\text{Raman}$  réalisée sur la tranche de LNS3.La flèche représente la direction de polarisation des champs incident et d'analyse ( $\parallel$  à la surface) ..... 187
- Figure 4.25: Taille des sphérolites, (a) mesuré à partir des images réalisées en microscopie optique à transmission, (b) en fonction de la température de croissance (échantillons LNS1, LNS2, LNS3, LNS4, LNS5) et (c) en fonction de la durée de croissance (échantillons LNS1, LNS6, LNS7, LNS8, LNS9). Sur (b) et (c) les pourcentages de transmission optique correspondants mesurés à  $1550\text{ nm}$  sont aussi représentés (longueur d'onde des mesures d'optiques non linéaires). .... 189
- Figure 4.27 : Dépendance de l'épaisseur sur le signal polarisé et dépolarisé de GSH (ligne solide) ainsi que sur les pourcentages de perte de transmission due à la diffusion (ligne

pointillée) (vitrocéramiques LNS1, LNS18, LNS19 et LNS20). Etoiles noires : signal de GSH polarisé, carrés pleins rouges : pertes de transmission à 1550 nm, carrés vides verts : signal dépolarisé de GSH (équivalent aux pertes par diffusion à 775 nm)..... 193

Figure 4.28 : microscopie de GSH en fonction de la pénétration du faisceau dans l'échantillon (LNS0). La cartographie Z=0 représente la surface. Les valeurs positives de Z correspondent à une profondeur de pénétration dans la vitrocéramique. .... 194

Figure 4.29 : Représentation des mesures d'optiques linéaires (transmission à 1550 nm) et non linéaires (signal de GSH polarisé et non polarisé) en fonction de l'épaisseur de couche abrasée (égale à la somme des épaisseurs abrasées des deux côtés de l'échantillon). Etoiles noires : signal de GSH polarisé, carrés pleins rouges : pertes de transmission à 1550 nm, carrés vides verts : signal dépolarisé de GSH (équivalent aux pertes par diffusion à 775 nm) ..... 195

Figure 4.30: Dépendance de la durée de nucléation sur le signal polarisé et dépolarisé de GSH (ligne solide) ainsi que sur les pourcentages de perte de transmission due à la diffusion (ligne pointillée) (vitrocéramiques LNS1, LNS14, LNS15, LNS16, LNS17). Etoiles noires : signal de GSH polarisé, carrés pleins rouges : pertes de transmission à 1550 nm, carrés vides verts : signal dépolarisé de GSH (équivalent aux pertes par diffusion à 775 nm) ..... 197

Figure 4.31 : Dépendance de la taille des sphérolites sur le signal polarisé et dépolarisé de GSH (ligne solide) ainsi que sur les pourcentages de perte de transmission due à la diffusion (ligne pointillée) (vitrocéramiques LNS1, LNS2, LNS3, LNS4, LNS5, LNS6, LNS7, LNS8, LNS9). Etoiles noires : signal de GSH polarisé, carrés pleins rouges : pertes de transmission à 1550 nm, carrés vides verts : signal dépolarisé de GSH ..... 198

Figure 5.1 : Courbes de DSC de réalisées sous air, avec du verre broyé très finement (a) et des morceaux de verres solides (b).....	211
Figure 5.2 : spectre de transmission du verre LBG25La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -25B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -50GeO <sub>2</sub> .....	212
Figure 5.3 : Diffractogramme des Rayons X du verre cristallisé pendant cinq jours à 850°C (a), et la position des pics de la phase cristalline LaBGeO <sub>5</sub> (b). Les traits rouges indiquent la correspondance des pics de Bragg du verre cristallisé avec cette phase cristalline. ....	213
Figure 5.4 : Imagerie de microscopie optique en mode transmission de LBG 1. ....	214
Figure 5.5 : Structure (a) et Spectre Raman du cristal LaBGeO <sub>5</sub> de type stillwellite (b).....	216
Figure 5.6: Spectres Raman du verre LBG1 effectués in-situ. Le temps t=0s indique le début de l'isotherme, à partir duquel l'échantillon a atteint la température de 785°C.....	217
Figure 5.7 : Suivi cinétique, par spectroscopie Raman de la cristallisation de la vitrocéramique LBG1 lors d'isothermes effectuées à différentes températures .....	219
Figure 5.8 : Mesure de la transmission effectuée sur le verre LBG et les vitrocéramiques LBG1-V1, LBG1-V2, LBG1-V3 .....	221
Figure 5.9 : Mesures d'optique non linéaire macroscopique effectuées sur la vitrocéramique LBG1 en surface (LBG1-V1) (a) et (b) et en volume (LBG1-V2) (c) et (d). ....	222
Figure 5.10 : (a) Spectres Raman effectués en-dehors (noir) et à l'intérieur de la sphérolite (rouge), et (b) schéma de la polarisation du faisceau incident et transmis.....	224
Figure 5.11 : Etude de la distribution de cristallites au sein d'une sphérolite de la vitrocéramique LBG1: cartographies Raman réalisées à différents angles de polarisation (0 et 90°) (a, et cartographies Micro-SHG aux mêmes angles de polarisation (c et d). Les cartographies sont à l'échelle du micron selon les axes X et Y.....	226
Figure 5.12 : Structure du niobate de lithium(a) et du borogermanate de lanthane(b) .....	227







# Introduction générale



## Introduction générale

Le laser est aujourd'hui largement utilisé dans de nombreuses applications de la vie courante : il permet la lecture des codes barres, l'enregistrement de données numériques, et est également très utilisé dans certains domaines médicaux comme la dermatologie, l'ophtalmologie...

Les lasers de puissance, comme le laser Mega Joule constituent des projets scientifiques ambitieux et essentiels par leurs objectifs de simulation des essais nucléaires. Ce type de nouvelles technologies permettrait de développer des applications militaires (tests de fiabilité des armes nucléaires) mais aussi des applications civiles (production d'énergie, recherche médicale). L'un des enjeux majeurs est l'obtention d'électricité par fusion et sans émission de gaz à effet de serre. Produire de l'énergie par ce type de procédé reste un défi très ambitieux, et de nombreux efforts restent encore à fournir.

En particulier, le développement de tels lasers nécessite de contrôler et d'adapter l'énergie des faisceaux. Compte-tenu de la taille de ces faisceaux, de nombreuses optiques de grandes dimensions sont placées sur leur trajet, notamment des miroirs, des verres dopés amplificateurs et des cristaux convertisseurs de fréquences. La principale difficulté technique à surmonter, en plus de l'élaboration de pièces de grandes dimensions, réside dans la résistance à la très haute densité d'énergie reçue par ces pièces optiques.

A l'heure actuelle, les cristaux de KDP (dihydrogénophosphate de potassium) et KTP (cristal de titanyl phosphate de potassium) permettent au faisceau laser, au cours de son trajet dans le dispositif optique, de moduler sa fréquence en la convertissant de l'Infra Rouge au rayonnement Visible puis au rayonnement Ultra-violet ; cette dernière longueur d'onde permettant l'obtention d'un dépôt d'énergie plus efficace sur la cible de deutérium. Ces cristaux possèdent une bonne résistance au faisceau laser incident, mais ont une très mauvaise tenue mécanique et restent de fabrication coûteuse. En effet, pour permettre la conversion de fréquence, et en particulier le doublement de fréquence, ces cristaux doivent être taillés et orientés selon un angle particulier. Le faisceau de fréquence doublée peut alors être généré via des propriétés optiques non linéaires d'ordre deux de ces cristaux non-centro-symétriques.

De nouveaux matériaux sont donc recherchés et étudiés pour répondre au besoin des lasers de puissance. En particulier, les matériaux vitreux étant d'élaboration aisée et moins

coûteuse, ce type de matériau est étudié depuis des années. En particulier, les techniques de polarisation thermique, et de précipitations de nano-cristallites (avec des particules non-centro-symétriques) au sein de la matrice vitreuse, sont largement étudiées car présentent toutes deux la possibilité d'induire des propriétés d'optiques non linéaires dans ces verres, nécessaires au doublement de fréquence.

Ces thématiques de recherches sont très étudiées depuis de nombreuses années au sein du groupe matériaux pour l'optique à l'Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux. Une collaboration CEA-CESTA (Centre d'Etudes Scientifiques et Techniques d'Aquitaine) / Région Aquitaine / CNRS (à travers l'ICMCB) / Université de Bordeaux 1 (par l'Institut des Sciences Moléculaires) a été instaurée de manière à répondre ensemble aux besoins matériaux des futurs lasers de puissance. Ce travail de thèse s'est effectué dans cet environnement pluridisciplinaire, se situant à l'interface entre les sciences des matériaux, l'optique et la physico-chimie du solide.

Notre étude s'inscrit en effet dans ce contexte de recherche de nouveaux matériaux vitreux susceptibles de présenter des propriétés optiques non linéaires d'ordre deux pour les lasers. En plus de la génération de fréquence doublée, le cahier de charges émis par le CEA impose que cette propriété puisse être présente dans le volume du verre. Par ailleurs, les matériaux doivent être transparents, avoir la possibilité d'être élaborés en grandes dimensions, et présenter une intégration aisée dans les dispositifs laser. La démarche adoptée a alors été de précipiter des micro ou nano-cristallites au sein de la matrice vitreuse considérée (élaboration de vitrocéramiques), et d'étudier les propriétés de doublement de fréquence ainsi générées aux échelles macroscopique et microscopique.

Ce manuscrit se divise en cinq parties distinctes :

La première partie de ce mémoire introduira des notions nécessaires à la compréhension des phénomènes d'optique non linéaire, et présentera des généralités sur les verres et la cristallisation dans ces matériaux. Ce chapitre consistera également en un état de l'art sur les vitrocéramiques à propriétés de doublement de fréquence et exposera les choix concernant la matrice vitreuse principale retenue pour cette étude.

La seconde partie traitera des propriétés physico-chimiques des verres ainsi que d'une étude de la cristallisation dans cette matrice vitreuse, principalement effectuée par analyse thermique et microscopie électronique.

Une troisième partie sera dédiée à l'étude *in-situ* du mécanisme de cristallisation par Diffraction des Rayons-X, Microscopie Electronique à Balayage et Spectroscopie Raman. Cette étude permettra d'étudier séparément les effets de la cristallisation surfacique et volumique, et de mener une réflexion sur la cinétique et le mécanisme de cristallisation.

Dans une quatrième partie, nous décrirons alors les propriétés de doublement de fréquence mesurées sur les vitrocéramiques élaborées. Nous proposerons de plus un mécanisme à l'origine de ces nouvelles propriétés de doublement de fréquence obtenues et étudierons l'ensemble des paramètres régissant ces propriétés.

Dans le dernier chapitre de ce manuscrit, nous étudierons la possibilité d'appliquer cette découverte et ce mécanisme de doublement de fréquence à une autre matrice vitreuse. Nous envisagerons les perspectives de ces travaux et leurs applications dans les dispositifs lasers.





## **Chapitre 1 :**

# **Optique non linéaire et vitrocéramiques**



# Chapitre 1 : optique non linéaire et vitrocéramiques

## I. Introduction

Nous allons rappeler les principes de l'optique non linéaire et en particulier s'intéresser à la Génération de Second Harmonique (GSH), qui permet d'induire les propriétés de doublement de fréquence. Puis nous ferons le lien direct avec les matériaux vitreux et présenterons les différentes techniques pour induire du signal de GSH dans les verres. Nous nous intéresserons alors à une technique particulière permettant d'induire ces mêmes propriétés dans le volume du verre. Il s'agit d'élaborer des vitrocéramiques transparentes, c'est-à-dire des matériaux vitreux dans lesquels une précipitation contrôlée de particules cristallines est effectuée. Pour atteindre cet objectif, la phase cristalline sera non-centrosymétrique et possèdera des propriétés de doublage de fréquence. En vue d'obtenir un matériau transparent, nous tâcherons de plus de contrôler la taille des cristallites qui précipitent au sein de la matrice vitreuse. Ensuite, la théorie de la croissance cristalline sera abordée et nous montrerons les difficultés principales pour le contrôle des propriétés d'optique non linéaire d'ordre deux dans une vitrocéramique transparente. Enfin, un état de l'art sera développé sur les résultats concernant les vitrocéramiques avec propriétés de GSH. Nous détaillerons alors les raisons de la matrice vitreuse choisie ainsi que la structure de la phase cristalline qui y précipite.

## II. L'optique non linéaire

Depuis l'avènement des lasers au début des années 60 [1], nous disposons de sources de lumière de forte intensité (un laser d'un watt a une intensité  $10^5$  fois plus grande que celle du soleil) et ces sources ont permis de mettre en évidence de nombreux processus non linéaires. Cette première partie introduit les lois de l'optique non linéaire d'une façon générale et en particulier le phénomène de Génération de Second Harmonique.

### II.1. Réponse optique linéaire et non linéaire d'un matériau loin d'une résonance

La propagation de la lumière ou des ondes électromagnétiques (OEM) est décrite par les équations de Maxwell qui relient entre eux les champs électrique et magnétique. Dans l'étude de l'interaction d'une OEM avec un matériau, nous considérons uniquement la réponse du matériau soumis au champ électrique, l'action du champ magnétique étant négligeable voire nulle dans les matériaux optiques.

Quand le champ électromagnétique associé à l'onde se propage à travers un milieu matériel, il crée alors des interactions avec les atomes du milieu, et en particulier avec les électrons de valence faiblement liés aux atomes.

Lorsque l'onde électromagnétique est de faible intensité, les électrons se déplacent par rapport à leur position d'équilibre et conduisent donc à l'apparition d'un moment dipolaire microscopique induit  $\vec{\mu}^{(1)}$ , qui entre en oscillation forcée à la même fréquence que le champ local appliqué. Le moment dipolaire induit est proportionnel au champ électrique local  $\vec{F}(\omega)$

$$\vec{\mu}^{(1)} = \alpha \vec{F}(\omega) \quad (1.1)$$

Avec  $\alpha$  la polarisabilité moléculaire de premier ordre.

Le moment dipolaire résultant d'une molécule, noté  $\vec{p}$ , est alors la somme du moment dipolaire permanent  $\vec{\mu}^{(0)}$  et du moment dipolaire induit

$$\vec{p} = \vec{\mu}^{(0)} + \vec{\mu}^{(1)} \quad (1.2)$$

La polarisation induite à l'échelle macroscopique, correspondant à la somme de tous les moments dipolaires microscopiques induits, est donc proportionnelle au champ électrique, et est donnée par la relation suivante :

$$\begin{aligned}
 \vec{P}^{induite} &= \sum \vec{\mu}_i & (1.3) \\
 &= \sum \alpha_i \vec{F}(\omega) \\
 &= \sum \alpha_i f_\omega \vec{E} \\
 &= \chi^{(1)} \vec{E}(\omega)
 \end{aligned}$$

$\vec{\mu}_i$  moment dipolaire microscopique induit,

$\chi^{(1)}$  la susceptibilité diélectrique linéaire d'ordre 1,

$f_\omega$  le facteur de correction de champ local supposé identique en tout point du matériau.

Le champ local  $\vec{F}(\omega)$  n'est équivalent au champ électrique de l'onde lumineuse  $\vec{E}(\omega)$  que si aucune interaction entre les différents dipôles microscopiques ne se produit, ce qui est rarement le cas. L'approximation de Lorentz-Lorentz [2, 3] est généralement utilisée pour rendre compte de ces interactions :

$$\vec{F}(\omega) = f_\omega \vec{E}(\omega) \text{ avec } f_\omega = \frac{\varepsilon(\omega) + 2}{3} \quad (1.4)$$

$\varepsilon(\omega)$  la permittivité diélectrique à la pulsation  $\omega$ .

Il est important de noter que – toujours dans l'hypothèse d'une faible intensité du champ électrique - la polarisation macroscopique résultante du milieu  $\vec{P}$  est aussi la somme de la polarisation permanente  $\vec{P}^{(0)}$  et de la polarisation induite  $\vec{P}^{induite}$ .

Cependant, si le champ électrique de l'onde est beaucoup plus intense, et en particulier, si son intensité avoisine l'ordre de grandeur du champ électrique assurant la cohésion des électrons au noyau des atomes (supérieur à  $10^6$  V.m<sup>-1</sup>), le mouvement de vibration des électrons autour de leur position d'équilibre devient anharmonique. Ce phénomène est à l'origine de la non linéarité optique.

Au niveau microscopique, le moment dipolaire résultant est alors développé en série en fonction du champ électrique local :

$$\vec{p} = \vec{\mu}^{(0)} + \vec{\mu}^{(1)} + \vec{\mu}^{(n)} \quad (1.5)$$

$$\vec{p} = \vec{\mu}_0 + \varepsilon_0 \alpha \cdot \vec{F}(\omega) + \varepsilon_0 \left[ \frac{1}{2} \beta \cdot \vec{F}(\omega) \vec{F}(\omega) + \frac{1}{6} \gamma \cdot \vec{F}(\omega) \vec{F}(\omega) \vec{F}(\omega) + \dots \right]$$

$\vec{\mu}^{(0)}$  le moment dipolaire permanent de la molécule,

$\vec{\mu}^{(1)}$  le moment dipolaire linéaire induit,

$\vec{\mu}^{(nl)}$  le moment dipolaire non linéaire induit,

$\vec{F}(\omega)$  le champ local,

$\alpha$  la polarisabilité moléculaire de premier ordre,

$\beta$  et  $\gamma$  les hyperpolarisabilités d'ordre deux et trois respectivement [4].

La polarisation macroscopique résultante  $\vec{P}$ , est déduite de la somme des polarisations permanentes et de toutes les polarisations induites localement. Elle peut être donc développée en fonction des puissances croissantes du champ électrique  $\vec{E}$  : [3]

$$\vec{P} = \varepsilon_0 (\chi^{(1)} \vec{E}(\omega) + \chi^{(2)} \vec{E}(\omega) \vec{E}(\omega) + \chi^{(3)} \vec{E}(\omega) \vec{E}(\omega) \vec{E}(\omega) + \dots) \quad (1.6)$$

$$\vec{P} = (\vec{P}^\ell + \vec{P}^{nl})$$

$$\text{Avec } \vec{P}^{nl} = f \sum \vec{\mu}_i^{nl}$$

$\vec{P}^\ell$  : Polarisation linéaire,

$\vec{P}^{nl}$  : Polarisation non linéaire,

$\chi^{(n)}$  : Susceptibilités diélectriques d'ordre  $n$  éventuellement complexes (tenseur de rang  $n+1$ ).

La susceptibilité d'ordre deux,  $\chi^{(2)}$  et celle d'ordre trois  $\chi^{(3)}$  décrivent respectivement la non linéarité quadratique et cubique.

Cette équation est obtenue dans l'hypothèse où les longueurs d'ondes impliquées sont loin de toute résonance, se situant donc loin d'une bande intrinsèque du matériau. Par ce phénomène d'optique non linéaire, le milieu peut alors réémettre des ondes de manière cohérente et de façon quasi-instantanée à des fréquences multiples de la fréquence incidente  $\omega/2\pi$ . Pour la suite de ce chapitre et du manuscrit, nous nous intéresserons uniquement aux propriétés d'optique non linéaire d'ordre deux et en particulier au phénomène de doublement de fréquence.

## II.2. Génération de Second Harmonique et tenseur d'ordre deux

Lorsqu'une OEM d'intensité suffisamment élevée ( $>10^6 \text{V.m}^{-1}$ ), de pulsation incidente  $\omega$ , se combine avec elle-même, une polarisation de pulsation  $2\omega$  peut être induite dans le matériau. Ce phénomène est appelé Génération de Second Harmonique. La polarisabilité non linéaire peut s'écrire sous la forme :

$$\vec{P}^{nl}(-2\omega; \omega, \omega) = \varepsilon_0 \chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) \vec{E}(\omega) \vec{E}(\omega) \quad (1.7)$$

$$P_i^{nl}(-2\omega; \omega, \omega) = \varepsilon_0 \sum K \chi_{ijk}^{(2)} E_j(\omega) E_k(\omega)$$

$\chi^{(2)}$  est le tenseur de susceptibilité diélectrique d'ordre 2 dont les composantes sont notées  $\chi_{ijk}^{(2)}$  selon les axes  $x$ ,  $y$  et  $z$  d'un repère cartésien.  $P_i(2\omega)$  est une composante de la polarisation selon l'axe  $i$ ;  $E_j$  et  $E_k$  sont les composants du champ électrique selon les directions associées  $j$  et  $k$ .

$K$  est le facteur numérique qui traduit en particulier le nombre de permutations différentes de l'ensemble des fréquences combinées. L'expression du facteur  $k$  est la suivante : [3]

$$K(-\omega_\sigma, \omega_1, \dots, \omega_n) = 2^{l+m+n} p \quad (1.8)$$

$p$  est le nombre de permutation des fréquences distinctes de  $(\omega_1, \dots, \omega_n)$

$n$  : ordre de la non linéarité

$m$  : nombre de fréquence égale à zéro dans l'ensemble  $(\omega_1, \dots, \omega_n)$  et  $l=1$  si  $\omega_\sigma \neq 0$ , sinon  $l=0$  ;

Donc dans le cas de la Génération de Second Harmonique, le facteur  $K$  vaut  $\frac{1}{2}$ .

Dans un espace à trois dimensions, la susceptibilité d'ordre deux est un tenseur d'ordre deux de rang trois constitué de 27 composantes  $\chi_{ijk}^{(2)}$ . Pour le cas particulier de la Génération de Second Harmonique, les champs électriques excitants étant indiscernables, la relation suivante est obtenue :

$$\chi_{ijk}^{(2)} = \chi_{ikj}^{(2)} \quad (1.9)$$

De plus si  $\omega$  et  $2\omega$  se situent dans le domaine de fréquence loin de toute résonance, Kleinman [5] a montré que :

$$\chi_{ijk}^{(2)} = \chi_{kji}^{(2)}, \text{ pour toute permutation} \quad (1.10)$$

Compte-tenu de l'égalité (1.9), certains auteurs utilisent la notation contractée  $\chi_{ji}$ . Dans ce cas,  $j=1$  selon  $x$ ,  $2$  selon  $y$  et  $3$  selon  $z$  ;  $l$  est équivalent à :  $xx = 1$   $yy = 2$   $zz = 3$   $yz = zy = 4$   $xz = zx = 5$   $xy = yx = 6$  :

Certains auteurs adoptent, par analogie avec les coefficients piézoélectriques, la relation suivante : [6]

$$d_{jl} = \frac{1}{2} \chi_{jl} \quad (1.11)$$

Selon cette notation, les composants de la polarisation à  $2\omega$  suivant les trois axes d'un repère cartésien (x,y,z) s'expriment alors sous la forme :

$$\begin{pmatrix} P_x(2\omega) \\ P_y(2\omega) \\ P_z(2\omega) \end{pmatrix} = \varepsilon_0 \begin{bmatrix} d_{11} & \textcircled{d_{12}} & d_{13} & \textcircled{d_{14}} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & \textcircled{d_{24}} & \textcircled{d_{25}} & \textcircled{d_{26}} \\ d_{31} & \textcircled{d_{32}} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & \textcircled{d_{36}} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x^2(\omega) \\ E_y^2(\omega) \\ E_z^2(\omega) \\ 2E_y(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_z(\omega) \\ 2E_x(\omega)E_y(\omega) \end{bmatrix} \quad (1.12)$$

○ Coefficients égaux entre eux

Lorsque la symétrie de Kleinman peut s'appliquer (égalité (1.10)), le nombre de termes indépendants  $d_{jl}$  se réduit alors à 10. De plus, suivant la symétrie du milieu considéré, certaines composantes du tenseur peuvent s'annuler. Dans le cas particulier des matériaux centro-symétriques, tous les termes de susceptibilité d'ordre deux sont nuls. En effet, pour un système centro-symétrique, le champ électrique et la polarisation changeant de signe sous l'action d'un centre d'inversion, la seule solution pour conserver le principe de Neuman (les propriétés physiques doivent rester inchangées par une opération de symétrie du système considéré) est de considérer  $\chi^{(2)}=0$ .

Les unités des composants du tenseur d'ordre deux s'expriment dans le système d'unités internationales (SI) en m/V. Dans la littérature, un autre système d'unités, « cgs » (centimètre, gramme, seconde) ou « esu » (electro static units) est parfois rencontré. La conversion entre ces deux systèmes d'unités s'effectue par la relation suivante : [7]

$$1\text{m/V} = \frac{3}{4} \times \pi \times 10^3 \text{esu} \sim 2,36 \times 10^3 \text{esu} \quad (1.13)$$

### II.3. Propagation des ondes lumineuses dans les matériaux

Pour décrire la propagation des ondes lumineuses dans un milieu non linéaire, l'onde incidente de pulsation  $\omega$ , ainsi que l'onde harmonique de pulsation  $2\omega$  sont considérées



planes et monochromatiques. De plus, les variations temporelles des champs électriques de ces deux ondes sont négligées. Les expressions correspondantes sont :

$$\vec{E}(\omega) = \vec{e} \cdot \hat{E}_\omega \cdot e^{i\vec{k} \cdot \vec{z}} \quad \text{et} \quad \vec{E}(2\omega) = \vec{e}_2 \cdot \hat{E}_{2\omega} \cdot e^{i\vec{k}_2 \cdot \vec{z}} \quad (1.14)$$

$\vec{e}$ ,  $\vec{e}_2$  : vecteurs unitaires  $\vec{k}$ ,  $\vec{k}_2$  : vecteurs d'ondes, avec  $k = n_\omega \cdot \omega / c$  et  $k_2 = 2\omega \cdot n_{2\omega} / c$

Et  $\hat{E}_\omega$  et  $\hat{E}_{2\omega}$  les fonctions d'enveloppes des champs électriques correspondants.

Selon les équations de Maxwell, l'équation de propagation d'une onde lumineuse plane s'écrit : [3]

$$\nabla \cdot \nabla \cdot \vec{E}(\omega) = \frac{\omega^2}{c^2} \vec{E}(\omega) + \omega^2 \mu_0 \vec{P}(\omega) \quad (1.15)$$

Comme la polarisation d'un milieu non linéaire s'écrit (1.7) :

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E}(\omega) + \vec{P}^{nl}$$

$$\text{Alors : } \nabla \cdot \nabla \cdot \vec{E}(\omega) = \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon^{(1)}(\omega) \cdot \vec{E}(\omega) + \omega^2 \mu_0 \vec{P}^{nl}(\omega) \quad \text{avec } \varepsilon^{(1)}(\omega) = I + \chi^{(1)} \quad (1.16)$$

Nous supposons que les ondes, considérées comme planes et monochromatiques, se propagent de manière colinéaire dans une direction notée z ce qui nous permet de décrire  $\hat{E}(\omega)$  comme une fonction de z uniquement. Cette simplification nous permet de remplacer

$\nabla \cdot \nabla \cdot \vec{E}(\omega)$  par  $-\frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial z^2}$ . De plus, si les variations de l'amplitude des enveloppes  $\hat{E}(\omega)$  des

champs électriques, sont suffisamment faibles sur la distance parcourue, alors la dérivée seconde de  $\hat{E}(\omega)$  par rapport à z peut être négligée dans l'expression de  $-\frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial z^2}$ .

L'équation de propagation se simplifie donc et devient : [3]

$$\frac{\partial \hat{E}_\omega}{\partial z} = \frac{i\omega^2 \mu_0}{2k} \vec{P}_\omega^{nl} e^{(-i\vec{k} \cdot \vec{z})} \quad \text{pour la pulsation } \omega \quad (1.17)$$

De même :

$$\frac{\partial \hat{E}_{2\omega}}{\partial z} = \frac{i(2\omega)^2 \mu_0}{2k_2} \vec{P}_{2\omega}^{nl} e^{(-i\vec{k}_2 \cdot \vec{z})} \quad \text{pour la pulsation } 2\omega$$

Comme la fraction de l'intensité du faisceau excitateur transférée à son harmonique est

supposée faible, nous pouvons considérer que  $\hat{E}(\omega) \approx \text{constante}$ , et donc :  $\frac{\partial \hat{E}_\omega}{\partial z} \approx 0$  [3]. Par

conséquent, il ne sera pas tenu compte de la polarisation quadratique générée à la pulsation  $\omega$ , générée par combinaison  $2\omega - \omega$ .

A la pulsation  $2\omega$ , nous rappelons :

$$\vec{P}^{nl}(2\omega) = \vec{P}^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) \cdot \hat{E}_\omega^2 \cdot e^{i(2kz)} \quad (1.18)$$

La dérivée de l'amplitude du champ électrique oscillant à la fréquence  $2\omega$  s'écrit alors : [3]

$$\frac{\partial \hat{E}_{2\omega}}{\partial z} = \frac{i(2\omega)}{2n_{2\omega}c} \times \frac{1}{2} \chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) \cdot \hat{E}_\omega^2 \cdot e^{i(2k-k_2)z}$$

Avec  $\varepsilon_0 \mu_0 c^2 = 1$

Et  $k_2 = (2\omega) \cdot n_{2\omega} / c$

L'intensité de l'onde de second harmonique après une distance L s'obtient par intégration de l'équation ci-dessus, en appliquant les conditions suivantes  $\hat{E}_\omega(z) = \hat{E}_\omega(0)$  et  $\hat{E}_{2\omega}(0) = 0$ , car l'intensité du faisceau fondamental reste constante suivant z : [3]

$$I_{2\omega}(L) = \frac{(2\omega)^2}{8\varepsilon_0 c^3} \frac{|\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)|^2}{n_\omega^2 \cdot n_{2\omega}} \cdot I_\omega^2 \cdot L^2 \cdot \text{sinc}^2((2k - k_2) \cdot L / 2) \quad (1.19)$$

$\text{sinc}(x) = \frac{\sin(x)}{x}$  et

$$I_\omega = \frac{1}{2} \varepsilon_0 c n_\omega |\hat{E}_\omega|^2, \quad I_{2\omega} = \frac{1}{2} \varepsilon_0 c n_{2\omega} |\hat{E}_{2\omega}|^2$$

D'après cette équation, l'intensité de seconde harmonique est modulée par la différence des modules des deux vecteurs d'ondes,  $2\vec{k}$  et  $\vec{k}_2$  supposés ici colinéaires:

$$\Delta k = 2k - k_2 = 2\omega(n_\omega - n_{2\omega}) / c. \quad (1.20)$$

Ce paramètre  $\Delta k$  détermine alors les conditions d'accord de phase.

#### II.4. Accord de phase, non accord de phase et quasi-accord de phase

Dans le milieu non linéaire, l'onde incidente induit une oscillation cohérente des dipôles de ce milieu. Cela entraîne une polarisation macroscopique oscillant à  $2\omega$ . Comme la polarisation ne se propage pas dans l'espace, nous parlerons alors d'« onde de polarisation » ou onde forcée. Cette onde forcée, de fréquence  $2\omega$ , de vecteur d'onde  $= 2\vec{k}$ , suit l'onde  $\omega$  car elle est créée ponctuellement au passage de celle-ci. L'onde de vecteur  $\vec{k}_2$  correspond à l'onde libre de seconde harmonique de fréquence  $2\omega$ , qui se propage à la vitesse  $: c/n_{2\omega}$  différente de l'onde forcée (i.e  $c/n_\omega$ ). Les deux ondes, libre et forcée, de pulsations égales à  $2\omega$  vont donc interférer en tout point  $z$  du trajet de l'onde libre.

La condition *d'accord de phase* est réalisée lorsque les deux ondes libre et forcée seront synchronisées en phase afin d'optimiser le transfert d'énergie vers l'onde de second harmonique. Cette condition est donc possible si  $\Delta k = 2k - k_2 = 2\omega(n_\omega - n_{2\omega})/c = 0$ , et donc si  $n_\omega = n_{2\omega}$  et en supposant également que les vecteurs  $\vec{k}$  et  $\vec{k}_2$  soient colinéaires.

Ces conditions sont réalisables pour des cristaux biréfringents, dont les indices de réfraction dépendent des directions de propagation et de polarisation du rayon lumineux. Par exemple, dans un cristal biréfringent uniaxe négatif (présentant donc un axe unique de symétrie) deux indices de réfraction existent : l'indice ordinaire  $n_o$  et l'indice extraordinaire  $n_e$ . La condition d'accord de phase est alors réalisable pour des ondes incidente  $\omega$  et harmonique  $2\omega$  se propageant dans la même direction, si le champ oscillant à la pulsation  $\omega$  a une propagation ordinaire alors que le champ oscillant à  $2\omega$  a une propagation extraordinaire de telle façon que  $n_o(\omega) = n_e(2\omega)$ . La solution à ce problème peut être visualisée sur la figure suivante :

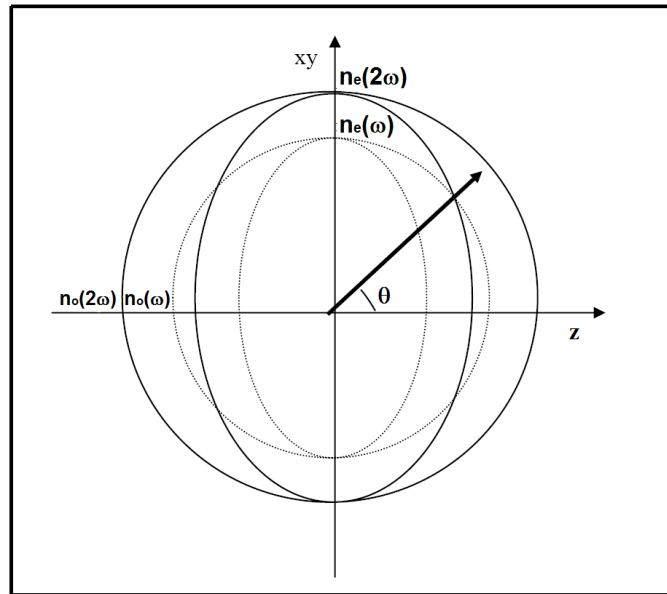


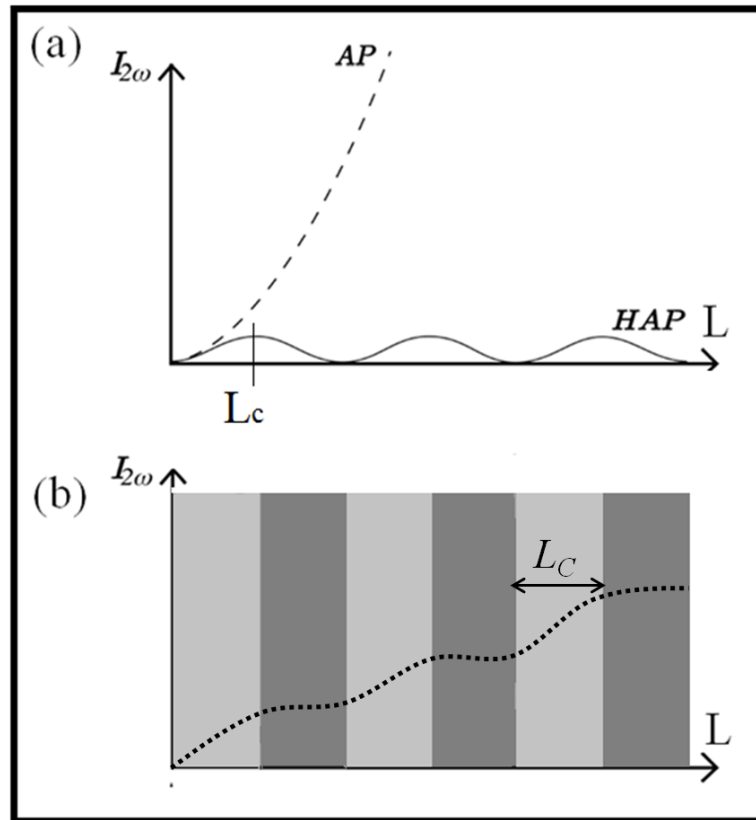
Figure 1.1 : Surface des indices pour l'onde fondamentale (traits fins) et l'onde de second harmonique (traits épais) pour un cristal uniaxe négatif. L'angle  $\theta$  indique la direction de propagation des ondes pour laquelle l'accord de phase est vérifié, par rapport à l'axe z du cristal

Cependant, dans les milieux dispersifs, transparents sur toute la plage d'énergie  $\omega \rightarrow 2\omega$ , comme les matériaux vitreux, les indices de réfraction sont différents (en général :  $n_\omega < n_{2\omega}$ ), et l'accord de phase n'est pas vérifié ( $\Delta k \neq 0$ ). Du fait des interférences, l'amplitude  $I_{2\omega}$  oscille lors de sa propagation (1.19).

La longueur de cohérence peut alors être définie comme  $L_c = \left| \frac{\pi}{\Delta k} \right|$ . Elle correspond à

l'accumulation d'un déphasage de  $\pi$  entre la polarisation non linéaire et l'onde harmonique libre. L'intensité de l'harmonique  $I_{2\omega}$  est donc construite sur une longueur de cohérence  $L_c$  puis détruite sur la longueur  $L_c$  suivante et ainsi de suite (Figure 1.2(a)). Ainsi, en faisant varier  $L$ , la longueur du trajet optique, les franges d'interférence sont observables (si  $L \gg L_c$ ).

Pour contourner le problème de désaccord de phase et d'interférences destructives, une solution a été trouvée par Armstrong et al. [8]. Celle-ci consiste en une alternance de zones linéaires et non linéaires imposées d'épaisseur égale à la longueur de cohérence, permettant de réaliser un *quasi accord de phase (QAP)* et de tenir compte uniquement des interférences constructives (Figure 1.2(b)).



*Figure 1.2 : Représentation schématique de l'intensité  $I_{2\omega}$  en fonction de la longueur  $L$  du matériau pour un accord de phase (AP) et hors accord de phase (HAP)(a), et pour un quasi-accord de phase (b) [3]*

Les familles de matériaux les plus couramment utilisés pour ce procédé et pour le phénomène de Génération de Second Harmonique en général sont des cristaux inorganiques, et en particulier les familles  $\text{LiNbO}_3$ ,  $\text{LiTaO}_3$ , le dihydrogénophosphate de potassium KDP et le KTP ( $\text{KTiOPO}_4$ ). Le tableau 1.1 compare les performances de certains matériaux anisotropes utilisés pour des applications en optique intégrée :

*Tableau 1.1 : Comparaison des performances des différents matériaux doubleurs de fréquence [9-11]*

Matériau	Symétrie	d (pm/V)	Domaine de transmission (nm)	Seuil de dommage optique (GW/cm <sup>2</sup> )
Quartz (SiO <sub>2</sub> )	32	d <sub>11</sub> = 0,34	200-1500	1,2
LiNbO <sub>3</sub>	3m	d <sub>31</sub> = 5,95 d <sub>33</sub> = 34,40 d <sub>22</sub> = 2,76	350-4500	0,1
KDP (KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> )	42m	d <sub>36</sub> = 0,39	200-1500	1 ?
KTP (KTiOPO <sub>4</sub> )	mm2	d <sub>33</sub> = 13,70 d <sub>32</sub> = 5,0 d <sub>36</sub> = 0,53	350-4500	0,65
KNbO <sub>3</sub>	mm2	d <sub>31</sub> = 15,80 d <sub>32</sub> = 18,3	400-4500	12
β-BBO(β-BaB <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	3m	d <sub>22</sub> = 2,2 d <sub>31</sub> = 0,16	190-2600	10

Les problèmes de ces matériaux pour des applications en optique non linéaire d'ordre deux et en particulier pour la Génération de Second Harmonique résident dans leurs difficultés et leur coût de mises en œuvre et notamment pour l'élaboration de pièces optiques de grandes dimensions (sauf pour le cas du KDP où sa croissance cristalline est maîtrisée en grandes dimensions). C'est pourquoi les matériaux vitreux, peu coûteux à leur fabrication et transformation sont de plus en plus étudiés. La partie suivante détaillera les moyens utilisés pour induire des propriétés optiques non linéaires d'ordre deux dans les matériaux vitreux. En termes d'efficacité de Génération de Second Harmonique, nous ferons alors le lien avec ces mêmes propriétés obtenues pour des cristaux inorganiques.

### III. Génération de Second Harmonique dans les verres

Le verre est un solide amorphe possédant une température de transition vitreuse notée  $T_g$ . Une de ses caractéristiques est donc de ne pas posséder d'ordre à longue distance. Comme expliqué au paragraphe II-2, le caractère structural centro-symétrique des matériaux vitreux ne permet pas à priori d'utiliser ces matériaux en tant que doubleur de fréquence ou pour toute propriété d'optique non linéaire d'ordre deux. Cependant, il existe différentes techniques permettant de briser la centro-symétrie. Dans cette partie, deux techniques principales seront abordées :

- la polarisation thermique, encore appelée « poling ». Nous expliquerons cette technique ainsi que le mécanisme à l'origine de la Génération de Second Harmonique, et donnerons un bref aperçu des développements réalisés dans ce domaine au cours des dernières années.
- L'élaboration de vitrocéramiques qui consiste à précipiter des cristaux non centro-symétriques à l'intérieur de la matrice vitreuse.

#### III.1. La polarisation thermique

Une des techniques permettant de briser la centro-symétrie du verre est la polarisation thermique. Cette technique consiste à appliquer un champ électrique aux deux extrémités d'un échantillon à température élevée. Le système est ensuite refroidi à température ambiante sous champ, de manière à figer la configuration adoptée, puis le champ est éliminé. L'obtention d'un signal de Génération de Second Harmonique dans un verre polarisé thermiquement a été découverte par Myers [12] en 1991. L'origine du second harmonique dans des matériaux vitreux soumis à la polarisation thermique reste encore très débattue car deux mécanismes ont été proposés : le mécanisme de migration de charges et le mécanisme de réorientation de dipôles.

Le mécanisme de migration de charge se base sur l'hypothèse suivante : le poling induit une migration d'ions mobiles vers la cathode (des cations légers tel que  $\text{Na}^+$ ) afin d'écranter le champ électrique appliqué pendant ce traitement. Cela entraîne la formation d'une zone de déplétion chargée négativement du côté de l'anode. Cette zone serait à l'origine d'un champ  $E_{dc}$  de l'ordre de  $10^7 \text{V/cm}$ , créé sur une région étroite (quelques  $\mu\text{m}$ ) en dessous de la surface anodique et orienté perpendiculairement à celle-ci selon l'axe  $z$  [12, 13].

L'isotropie du verre est brisée grâce au fort champ électrostatique  $E_{dc}$  enterré, et une susceptibilité d'ordre deux- appelée effective- et notée  $\chi^{(2)}_{eff}$  s'établit via à un couplage entre la susceptibilité de troisième ordre  $\chi^{(3)}$  et le champ électrostatique interne  $E_{dc}$ .

$$\chi^{(2)}_{zzz} = 3\chi^{(3)}_{zzz} \times E_{dc} \quad (1.21)$$

Depuis la première proposition de mécanisme de migration de charges [12], des extensions ont été proposées [14, 15, 13] . Les valeurs de  $\chi^{(2)}$  obtenues sont de l'ordre du pm/V.

Le deuxième mécanisme, proposé par Mükherjee [16], est toutefois moins cité dans la littérature. Il se base sur l'hypothèse de la réorientation directionnelle et d'une statistique de Boltzmann d'entités hyper-polarisables polaires, sous l'effet du champ  $E_{loc}$ . En notant le moment dipolaire  $\mu$  et l' hyper-polarisabilité  $\beta$ , nous obtenons [16, 17] :

$$\chi^{(2)}(2\omega) \propto \frac{N\beta^* \mu E_{loc}}{\varepsilon_0 5kT}$$

Avec  $\beta^* = f^3 \beta$  (1.22)

( $N$  correspond à la densité volumique de dipôles,  $k$  est la constante de Boltzmann).

De plus, les deux phénomènes peuvent exister simultanément mais dans tous les cas,  $\chi^{(2)}$  est proportionnel au champ électrique  $E_{dc}$  ou  $E_{loc}$  ( $E_{loc}=f.E_{dc}$ ).

$$\chi^{(2)}_{zzz} = \chi^{(3)}_{zzz} \times E_{dc} + \frac{f^4 N\beta\mu E_{dc}}{\varepsilon_0 5kT} \quad (1.23)$$

A la suite de Myers [12], de nombreux chercheurs ont poursuivi ces recherches sur la silice vitreuse [18], ou se sont intéressés à l'effet des conditions de polarisation thermique sur la valeur de susceptibilité non linéaire d'ordre deux dans des verres silicatés. Ainsi, l'influence de la tension, de la température [19-21], de l'atmosphère [22] ou l'introduction de défauts structurelles ou d'ajout de groupes OH [23] sur l'efficacité de la Génération de Second Harmonique et le mécanisme de poling ont été étudiés dans les verres silicates.

Dans les travaux sur le poling thermique, l'épaisseur de la couche créée avec les propriétés non linéaires d'ordre deux est au maximum de 40 $\mu$ m [24-27]. Très peu de publications existent où des propriétés non linéaires d'ordre deux créées par la polarisation thermique concerne tout le volume du verre. Nous pouvons citer cependant les travaux de Quiquempois et al. (en 2000) sur le poling de la silice Suprasil. Une susceptibilité non linéaire d'ordre deux a été mesurée sur 163  $\mu$ m d'épaisseur [28]. Les travaux de Xu et al. sur les



verres de composition  $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$  ont montré la possibilité d'établir une non linéarité d'ordre deux sur au moins 250-300  $\mu\text{m}$  d'épaisseur probablement due à une déficience en ions  $\text{Pb}^{2+}$ . Il est à noter que la non linéarité dans le volume (ou dans la masse) est environ cent fois plus faible que celle mesurée en surface [29-31]. Califano et al. ont montré une biréfringence créée dans le volume des échantillons vitreux  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$  (LBG) soumis au poling thermique, ce qui présume d'une activité GSH en volume [32].

Hormis les travaux de Xu et al, la reproductibilité des résultats concernant les verres Suprasil ou les verres LBG n'a – à ce jour – pas été montrée. Ainsi, il y a très peu de résultats reliant polarisation thermique et propriétés non linéaires en volume. Nous avons donc décidé d'étudier une autre technique afin d'induire la Génération de Second Harmonique dans le volume (ou bulk) du matériau vitreux : l'élaboration de vitrocéramiques.

### ***III.2. Les vitrocéramiques***

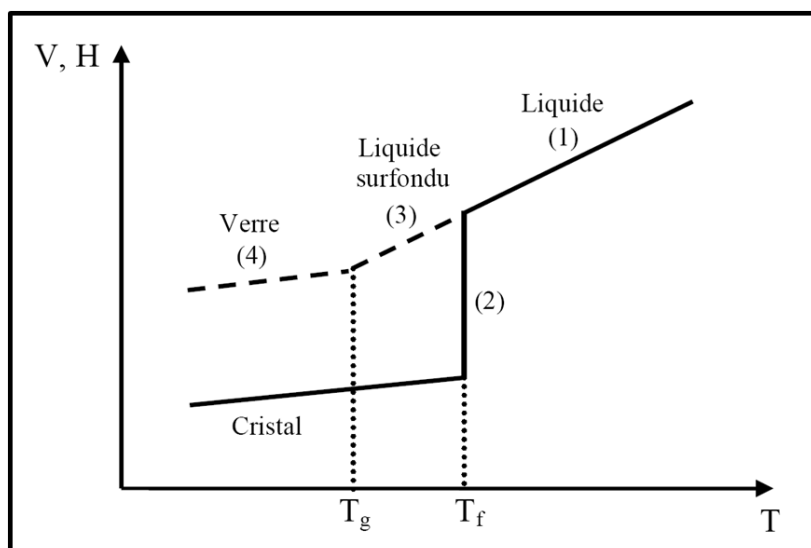
Afin de comprendre l'élaboration de vitrocéramiques, il est important d'expliquer tout d'abord la formation d'un matériau vitreux.

#### ***III.2.1. Verres et transition vitreuse***

La technique la plus courante pour former un matériau vitreux est le « figeage » du désordre structural d'une phase liquide par trempe. La méthode consiste à mélanger des matériaux de base, généralement cristallins, et à porter ce contenu à très forte température de manière à obtenir la fusion des réactifs. Le liquide obtenu est brutalement refroidi pour former un verre : c'est la technique de la trempe, la cristallisation est ainsi évitée. Lors du refroidissement, le liquide passe par un état de liquide surfondu avant de former un verre. La température correspondant au passage entre le liquide surfondu et le verre est dite température de transition vitreuse et est notée  $T_g$  [33].

L'élaboration d'un verre peut être mieux illustrée en suivant l'évolution d'une variable thermodynamique, comme le volume spécifique, en fonction de la température (Figure 1.3) [33]. Dans le liquide refroidi lentement, ce volume diminue de manière linéaire jusqu'à la température de fusion  $T_f$ , (zone (1)) (dû à une contraction linéaire du liquide en refroidissement) puis chute de manière abrupte à cette même température dû au phénomène de cristallisation (zone (2)). Dans le cas où la température est abaissée brutalement, le volume du mélange continue de décroître avec le même coefficient de dilatation du liquide jusqu'à la  $T_g$  (zone (3)). A partir de ce point, la viscosité devient si élevée que l'état d'équilibre interne

du liquide est rompu (zone (4)). Le liquide est alors figé sous forme d'un solide amorphe. Ce phénomène est indépendant de la composition et il se produit pour une même valeur de viscosité, à savoir  $10^{13}$  poises.



*Figure 1.3 : Variation thermique du volume spécifique  $V$  lors du passage de l'état liquide à l'état solide.*

En technologie verrière, la cristallisation est donc soigneusement évitée et l'étude de la vitrification se ramène donc à celle de la non-cristallisation. Cependant, il existe une classe de matériaux vitreux recristallisés de façon contrôlée thermiquement : les vitrocéramiques.

### III.2.2. Synthèses des vitrocéramiques

Cette dévitrification peut se produire lors de l'étape de refroidissement du verre ou lors d'un traitement thermique postérieur effectué à l'élaboration du verre homogène, de manière à effectuer une cristallisation mieux contrôlée. Le verre peut être partiellement ou totalement dévitrifié, soit par traitement thermique, mais aussi par irradiation laser ou par l'utilisation conjointe d'un laser UV et d'un traitement thermique. Le traitement thermique sera la technique étudiée dans cette étude.

### III.2.3. Applications des vitrocéramiques

Selon la composition du verre, les conditions de chauffage, et la nature des phases cristallines, une très grande gamme de matériaux peut être formée. Les propriétés finales de ces matériaux dépendront très fortement de la phase cristalline qui précipite. Cela confère au matériau créé un vaste domaine d'applications possibles.

Les vitrocéramiques augmentent en générale la résistance mécanique du matériau vitreux d'origine en pouvant stopper le front de fissure [34]. Ainsi des vitrocéramiques biocompatibles sont utilisées pour des prothèses dentaires ou de reconstruction osseuse du fait de leurs bonnes résistances mécaniques et de leur porosité nulle [35].

Les vitrocéramiques possèdent un coefficient de dilatation plus faible que celui des verres, ce qui leur confère des bonnes propriétés thermomécaniques et explique leur utilisation dans les plaques de cuisson, plats et fours...

Certaines vitrocéramiques ont également de bonnes propriétés optiques. Les conditions de dévitrification des verres peuvent conduire à la formation de vitrocéramiques opaques, translucides ou transparentes [36].

#### III.2.4. Les vitrocéramiques transparentes pour l'optique non linéaire

C'est en 1975 qu'apparaissent les premières vitrocéramiques pour l'optique mais les tailles des cristallites étant de l'ordre d'une dizaine de micromètres, les recherches pour les propriétés optiques ne sont pas poursuivies [37]. En 1991, Komatsu et al. montrent pour la première fois la possibilité d'incorporer des cristaux non-centro-symétriques à l'intérieur d'une matrice vitreuse, et ouvrent la voie à de nombreuses applications pour l'optique non linéaire [38]. Les propriétés optiques non linéaires d'ordre deux, comme la Génération de Second Harmonique, étant alors induites par la présence des cristaux non linéaires, elles restent intrinsèques au matériau. De plus, lorsque la cristallinité est contrôlée, les vitrocéramiques élaborées gardent de bonnes qualités de transparence. Seulement, en pratique, cette transparence est très difficile à contrôler compte tenu de nombreux effets à l'origine des pertes par diffusion.

En effet, la lumière est diffusée par tous les cristallites ou défauts dans un matériau, quel que soit leur taille. Quand il s'agit de diffusion par des petites particules (avec un diamètre  $(\phi < \lambda/10)$ ), il s'agit de diffusion de type Rayleigh, tandis que si les particules sont plus grosses  $(\phi > \lambda)$ , le type de diffusion est dit de Mie. Dans tous les cas, les particules diffusent la lumière selon la loi suivante [39, 40]:

$$I \propto I_0 = \frac{r^6}{\lambda^4} \left| \frac{M^2 - 1}{M^2 + 2} \right|^2 \quad (1.24)$$

$I$  L'intensité du faisceau lumineux diffusé

$I_0$  L'intensité du faisceau lumineux incident

$r$  Le rayon des cristallites

$\lambda$  La longueur d'onde

$M$  Le rapport entre l'indice de réfraction de la matrice et celui de la particule diffusante.

La transparence d'un matériau contenant des particules est donc régie par deux critères :

- $\frac{r^6}{\lambda^4} \ll 1$  : la taille des particules doit être largement inférieure à la longueur d'onde.

La diffusion se réduit alors à la diffusion de type Rayleigh d'intensité faible.

- $M \approx 1$  : la différence d'indice entre les particules cristallines et la matrice doit être la plus faible possible.

Les vitrocéramiques élaborées doivent satisfaire à un de ces deux critères pour être transparentes [39]. Cependant, pour viser une phase cristalline ferroélectrique et générer la propriété optique non linéaire, les particules doivent également posséder une taille suffisante (de l'ordre de 100nm) [41]. Nous nous apercevons dès lors de l'importance de contrôler la taille des cristallites, appelés nano-cristallites de diamètre égaux à quelques dizaines de nanomètres. La mise au point d'une vitrocéramique comprend donc essentiellement l'étude détaillée des conditions de dévitrification, permettant entre autre de fixer les températures adéquates pour obtenir la phase cristalline recherchée, le nombre et la taille de cristaux contrôlés. La recherche des conditions de cristallisation fait appel à des études cinétiques, qui seront abordées dans la partie suivante.

## IV. Mécanismes de dévitrification dans les verres

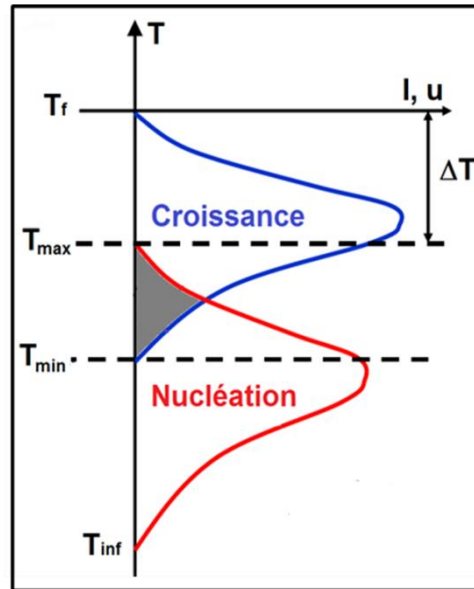
Dans cette partie nous allons étudier les théories cinétiques de séparation et transformation de phases menant à la dévitrification d'un verre. Le mécanisme de dévitrification le plus connu dans les vitrocéramiques, et qui sera principalement développé dans cette partie, est la séparation de phase par processus de nucléation et croissance. La théorie thermodynamique et cinétique de ce processus sera essentiellement basée sur la théorie classique de nucléation (TCN ou CNT pour le terme anglo-saxon) [33]. Les processus de démixtion, utilisés généralement dans le cas de transformations liquide-liquide, seront également abordés pour aborder la notion entre autre de décomposition spinodale, second processus possible de dévitrification. Enfin la théorie KJMA sera elle aussi abordée pour discuter des processus expérimentaux de mesure de vitesse de cristallisation dans les verres.

### IV.1. Mécanismes de cristallisation

La cristallisation d'une phase homogène débute et s'étend à partir de centres discrets présents dans le volume du verre. Deux étapes sont distinguées : la nucléation et la croissance.

Dans l'étape de nucléation ou germination, des amas ou embryons (de l'ordre de quelques atomes) vont se former du fait de l'agitation thermique permise par une hausse de la température. Nous verrons qu'il est nécessaire que ces amas atteignent une certaine taille critique avant de pouvoir former un germe ou nucleus, point de départ pour le développement de régions ordonnées comme les cristaux [33]. La nucléation qui se produit de manière aléatoire dans le matériau amorphe est dite *homogène*, car répartie statistiquement de façon uniforme dans tout le volume. La condition nécessaire est que le verre doit être chimiquement, structuralement et énergétiquement identique en tout point de son volume. En pratique, le verre parfaitement homogène est très difficilement réalisable, dû notamment à la présence d'impuretés et à la technique de coulée qui induit des fluctuations de densité. Dans certains cas, l'énergie nécessaire à la fabrication d'un germe peut se trouver abaissée, et la nucléation commence principalement à partir de ces défauts. La nucléation est alors dite *hétérogène*. Ensuite l'amas devenu nucleus ou germe va pouvoir croître par addition des atomes de la phase environnante, jusqu'à l'obtention d'une particule cristalline. C'est la *croissance*.

La vitesse de nucléation, c'est-à-dire le nombre  $I$  de germes produits par unité de volume et par unité de temps ainsi que la vitesse de croissance, vitesse  $u$  avec laquelle les particules vont croître, peuvent être toutes deux représentées en fonction de la température de la manière suivante :



*Figure 1.4 : Variation de la vitesse de nucléation  $I$  et de la vitesse de croissance  $u$  en fonction de la température*

Au dessus de la température de fusion  $T_f$ , le liquide, alors supposé former un verre, est dans une phase stable. Lorsque la température du liquide est inférieure à  $T_f$ , le liquide est entré dans une phase métastable appelée la surfusion et la croissance peut dès lors se produire entre  $T_f$  et  $T_{min}$ . Cependant l'apparition de germes nécessaire à la croissance se fait elle entre  $T_{inf}$  et  $T_{max}$ .

Autrement dit, la zone  $T_{min}$ - $T_{max}$  est une zone critique où nucléation et croissance peuvent se produire simultanément. Suivant l'enchevêtrement de ces courbes, et les vitesses respectives de nucléation et croissance dans cette zone de recouvrement, les tailles et nombres de cristaux formés, autrement dit les processus de cristallisation, peuvent varier très largement. Par exemple, si  $I$  est élevée et  $u$  faible, alors une vitrocéramique contenant des grains très fins pourra être obtenue alors que l'inverse produira un matériau avec un faible nombre de cristaux de grosses tailles répartis dans la matrice vitreuse.

En général, pour déterminer ces vitesses, il est commun de mesurer la taille ou le nombre des particules en fonction de la durée du traitement thermique. Dans le cas de la nucléation les embryons sont trop petits pour être observés directement et ils sont donc révélés par un

traitement thermique en deux étapes : un traitement de nucléation à une température d'étude pendant des temps variables, suivi par un traitement fixé à une durée et à une température de croissance. De plus, il est également judicieux de calculer les énergies d'activation pour les deux cinétiques de nucléation et de croissance pour comprendre par quels processus ils sont régis.

## **IV.2. Théorie classique de germination homogène**

### **IV.2.1. Barrière thermodynamique de nucléation**

Lorsque le liquide se situe dans une gamme de températures où les mobilités atomiques peuvent se produire, les réarrangements d'atomes sont continus et dus à l'agitation thermique. Lorsque la phase est stable thermodynamiquement, ces mouvements sont vite dissipés. Mais lorsque la phase est métastable, alors ces fluctuations- qu'elles soient de taille, de forme ou de composition, peuvent devenir permanentes, car elles possèdent potentiellement la faculté d'induire une phase plus stable. Dans la théorie classique de nucléation, il est supposé que les embryons qui se forment ont une structure, une composition et des propriétés qui sont les mêmes à l'échelle locale que celles de la future phase.

Pour un degré de surfusion  $\Delta T = T_f - T$ , le liquide refroidi est dans une phase métastable par rapport au cristal. Ainsi, pendant cette étape de nucléation, un germe stable, considéré sphérique et de rayon  $r$ , va pouvoir se former s'il atteint une certaine taille. En effet, la variation d'énergie libre  $\Delta G$  du germe est soumise à deux contributions opposées [42]:

- Un abaissement de l'énergie libre dû à la formation du cristal plus stable, et donc à une structure plus ordonnée. Ce terme s'exprime alors par la relation :  $\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_{crist}$  où

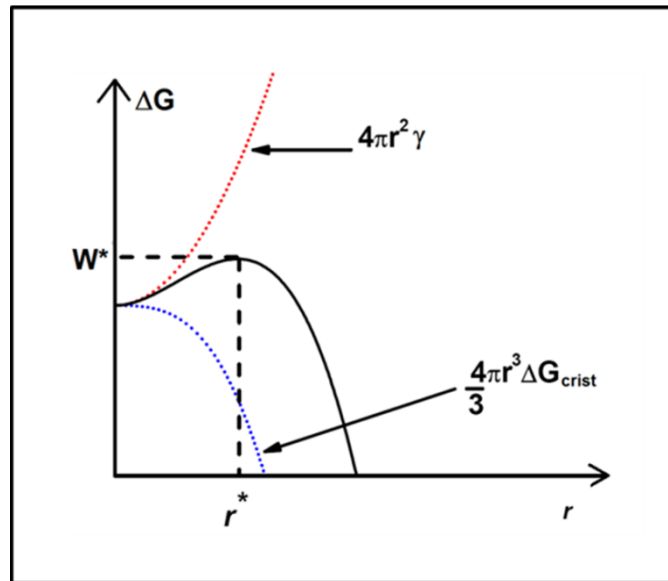
$\Delta G_{crist}$  est la différence d'énergie libre entre le cristal et le liquide, et est négative.

- Une augmentation de l'énergie libre de surface due à la présence d'une interface entre les deux phases du système :  $4\pi r^2 \gamma$  où  $\gamma$ , l'énergie de surface par unité d'aire est positive.

L'énergie libre nécessaire à la formation d'un germe s'exprime donc par la relation :

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta G_{crist} + 4\pi r^2 \gamma. \quad (1.25)$$

Son évolution en fonction de la taille du germe est représentée sur la figure suivante :



*Figure 1.5 : Variation de l'énergie libre de formation en fonction de la taille de l'embryon.*

Pour des petits germes, la contribution de surface prédomine tandis que pour des valeurs croissantes de  $r$ , la contribution volumique devient rapidement majoritaire et permet d'abaisser l'énergie nécessaire à la formation du germe. L'extremum correspond à la taille critique  $r^*$  du germe. Toute augmentation au delà de cette taille critique s'accompagne d'une diminution de l'énergie libre de formation. Ainsi  $r^*$  correspond à la taille de l'embryon à partir de laquelle il est susceptible de devenir germe.

Par annulation de la dérivée première de l'équation de  $\Delta G$ , les valeurs de rayon critique et du seuil d'énergie libre à franchir,  $W^*$  peuvent être obtenues :

$$r^* = \frac{-2\gamma}{\Delta G_{\text{crist}}} \quad (1.26)$$

$$W^* = \frac{16\pi}{3} \frac{\gamma^3}{\Delta G_{\text{crist}}^2}$$

La dépense d'énergie minimale pour former un germe stable  $W^*$  est appelé barrière thermodynamique de nucléation [43].

#### IV.2.2. Vitesse de germination en régime permanent

Pour évaluer la vitesse de nucléation homogène, deux aspects de la nucléation sont à considérer. En effet, la barrière thermodynamique à franchir pour que l'embryon puisse



former un germe stable est à prendre en considération, pour la prise en compte énergétique du potentiel du matériau à générer des germes. La vitesse avec laquelle le germe se forme par incorporation progressive des atomes du milieu, va nous renseigner sur le facteur cinétique de cette génération de germes lors du processus de nucléation.

Dans le cas d'un mélange idéal, nous pouvons considérer la relation suivante entre le nombre d'embryon  $N_r$  de rayon  $r^*$  par unité de volume et le nombre total d'entités moléculaires  $N$  par unité de volume :

$$N_r = N \cdot \exp\left(-\frac{W^*}{kT}\right).$$

La formation d'un embryon en un germe de taille critique  $r^*$  résulte d'un apport d'atomes par mécanisme diffusionnel. La vitesse de formation de ces germes est alors donnée par le produit du nombre de germes de taille critique  $N_r$  par la vitesse d'agglomération des entités moléculaires sur le germe. L'apport des atomes sur le germe est conditionné par la traversée de l'interface germe-matrice considérée comme une couche de diffusion. Ainsi, la vitesse  $I$  de formation de germes de taille critique est donnée par :

$$I = K \exp\left(-\frac{\Delta G_d}{kT}\right) \times N \exp\left(-\frac{W^*}{kT}\right) \quad (1.27)$$

Où  $\Delta G_d$  est l'énergie d'activation nécessaire à la traversée de l'interface verre-cristal et représente la barrière cinétique de réaction.

$K$  est une constante, déterminée notamment par la théorie de Turnbull et Fischer [44].

Dans le cas de transformations non reconstructives, c'est-à-dire qui cristallisent sans changement de composition (par exemple les systèmes à un seul composant moléculaire),  $\Delta G_d$  peut être exprimé en fonction du coefficient de diffusion  $D$  du liquide surfondu. Celui-ci relié au coefficient de viscosité  $\eta$  par la relation de Stokes-Einstein :

$$D = \frac{kT}{3\pi a_0 \eta} \quad (1.28)$$

$a_0$  est le diamètre de l'espèce diffusante (du même ordre de grandeur que l'épaisseur de la couche de diffusion).

Dans les systèmes à plusieurs composants qui donnent lieu à des transformations reconstructives lors de la cristallisation, c'est la diffusion de l'espèce la moins mobile qui limite la vitesse et  $\Delta G_d$  doit être alors assimilée à l'énergie d'activation de cette espèce.

#### IV.2.3. Dépendance de la vitesse de nucléation en fonction de la température

Pour évaluer l'influence des températures, il est courant d'introduire les notions de

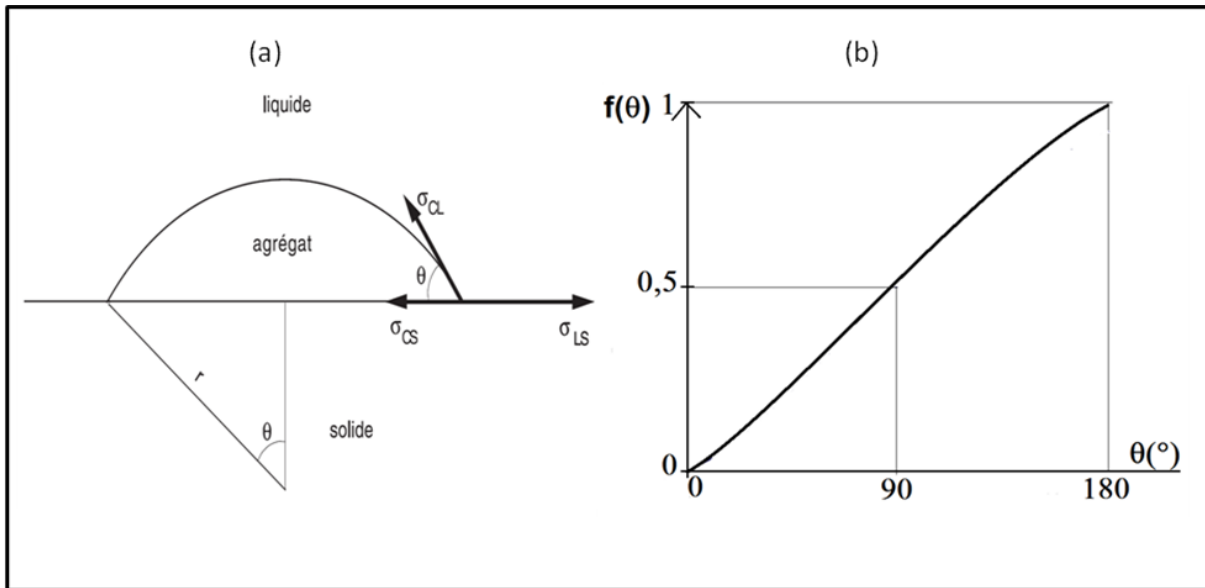
$$\text{température réduite } T_r = \frac{T}{T_f} \text{ et surfusion réduite } \Delta T_r = \frac{\Delta T}{T_r} = 1 - T_r. \quad (1.29)$$

Ces expressions sont valables en faisant l'approximation que les enthalpies du solide et du liquide surfondu varient linéairement au voisinage de la température de fusion  $T_f$ .

Aux faibles degrés de surfusion ( $\Delta T_r \approx 0$ ), la barrière d'activation est élevée et va jouer un rôle prépondérant et la vitesse de nucléation est très faible. Ensuite la vitesse de nucléation  $I$  augmente brusquement et devient maximale lorsque  $W^*$  et  $\Delta G_d$  sont du même ordre de grandeur, ce qui est souvent le cas lorsque la température est proche de  $T_g$ . Puis, lorsque le degré de surfusion augmente encore, la probabilité de former un germe augmente ( $W^*$  diminue) mais la viscosité augmente alors très fortement et la diffusion des espèces est donc ralentie ;  $\Delta G_d$  augmente ce qui diminue la vitesse de nucléation  $I$  (figure 1.4).

### **IV.3. Cas de la nucléation hétérogène**

Dans le calcul de la vitesse de nucléation, nous avons supposé ce phénomène comme homogène, c'est à dire identique en tout point de l'échantillon. Or, ce processus est en réalité presque impossible à réaliser. La plupart des transformations de phase se font en effet sur des inhomogénéités présentes dans le verre (sites privilégiés), et se produisent donc à l'interface entre la phase vitreuse et un substrat solide.



*Figure 1.6 : Nucléation hétérogène*

La barrière thermodynamique d'un processus de nucléation hétérogène est inférieure ou égale à celle d'un processus homogène et dépend de la manière dont la surface des impuretés est mouillée par le solide qui précipite en fonction du liquide. En effet, comme montré sur la figure 1.6 (b) d'après l'angle de mouillage  $\theta$ , différents cas sont observés :

- si  $\theta = \pi$ , la mouillabilité est nulle et  $W_{\text{hétér.}}^* = W^*$ . La nucléation se produit comme un processus de nucléation homogène.
- si  $\theta = \frac{\pi}{2}$ , il y a processus de nucléation hétérogène et la barrière thermodynamique à franchir pour former un germe stable est donc plus faible.
- $\theta = 0$ , la mouillabilité est parfaite et  $W_{\text{hétér.}}^* = 0$ . La barrière d'énergie thermodynamique est alors nulle et le processus est entièrement contrôlé par la barrière cinétique de diffusion.

#### **IV.4. Théorie classique de la cinétique de croissance cristalline**

Les germes formés que ce soit par nucléation homogène ou hétérogène, vont pouvoir croître avec une vitesse dépendant de deux paramètres : la vitesse avec laquelle les atomes requis vont pouvoir diffuser vers la surface du cristal et la manière dont ils vont pouvoir traverser l'interface. Ainsi la croissance peut être contrôlée soit par l'interface soit par la diffusion.

IV.4.1. Cas de systèmes à un composant

Dans le cas de systèmes à un composant, la croissance se produit par un réarrangement à courte distance des atomes et la cristallisation est alors contrôlée par l'interface. L'interface cristal-liquide peut être représentée par un double puits de potentiel décalé de la distance de saut  $a_0$ . (Figure 1.7)

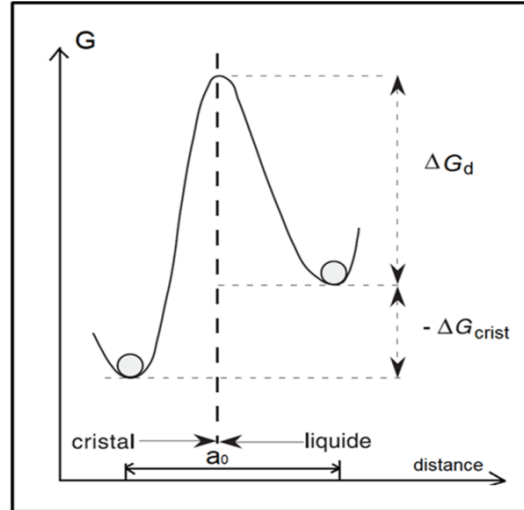


Figure 1.7 : Cinétique de croissance cristalline

Lors de la croissance, les atomes doivent quitter le liquide et donc briser des liaisons avec leurs voisins. La barrière d'énergie correspondante à franchir est donc  $\Delta G_d$ . De plus, nous devons également considérer que des atomes quittent aussi le solide pour rejoindre le liquide. Cette barrière d'énergie est plus difficile à franchir (car correspond à  $|\Delta G_{crist}| + \Delta G_d$ ), lorsque les atomes vont à l'inverse, du solide vers le liquide. La vitesse de croissance nette  $u$  sera proportionnelle à la différence entre les fréquences de transition  $U_{ls}$  liquide  $\rightarrow$  solide et  $U_{sl}$  solide  $\rightarrow$  liquide :

$$U_{ls} = U \exp\left(-\frac{\Delta G_d}{kT}\right) \quad (1.30)$$

$$U_{sl} = U \exp\left(-\frac{\Delta G_d + |\Delta G_{crist}|}{kT}\right) \quad (1.31)$$

Avec  $U$  la fréquence de passage d'une phase à l'autre.

En introduisant la fraction  $f$  des sites sur la surface disponible pour la croissance,  $f$  étant compris entre 0 et 1, la vitesse de croissance cristalline, résultant de la superposition de ces deux mouvements peut s'écrire:

$$u = fa_0(v_{ls} - v_{sl}) \quad (1.32)$$

$$u = fa_0v \exp\left(-\frac{\Delta G_d}{kT}\right) \times \left[1 - \exp\left(-\frac{\Delta G_{crist}}{kT}\right)\right] \quad (1.33)$$

Sur la figure 1.4, nous pouvons voir l'allure de la vitesse de croissance en fonction de  $T$ . Lorsque  $T = T_f$ , alors la vitesse de croissance est nulle, tandis que pour de faibles surfusions ( $\Delta T = T - T_f$ ), la vitesse de croissance varie linéairement avec la température. Lorsque la surfusion augmente, la vitesse de croissance croît alors jusqu'à un maximum car le processus de croissance est dans ce cas gouverné par la diffusion. Ainsi, à des températures inférieures, la diffusion devient particulièrement difficile et décroît jusqu'à 0. Cependant, cette vitesse correspond à des degrés de surfusion bien inférieurs à ceux observés pour la nucléation, comme montré sur la figure 1.4. La valeur de  $\Delta G_d$  pour les deux processus n'est d'ailleurs pas nécessairement la même. Cependant, d'après Turnbull et Cohen [45] nous pouvons considérer (au moins pour des substances simples) que l'énergie d'activation  $\Delta G_d$  est également voisine de celle de l'écoulement visqueux. Ainsi, en considérant la constante d'autodiffusion  $D$ , liée à la viscosité  $\eta$  par la formule de Stokes-Einstein, la relation suivante s'obtient alors :

$$u = f \frac{RT}{3\pi a_0^2 \eta N} \times \left[1 - \exp\left(\frac{\Delta G_{crist}}{kT}\right)\right] \quad (1.34)$$

#### IV.4.2. Cas de systèmes multi composants

Pour les systèmes multi-composants, comme le cas de transformations reconstructives, la croissance est limitée plutôt par la diffusion des atomes dans le liquide que par les barrières énergétiques à l'interface [46]. En effet, aux premiers instants, la croissance cristalline est gouvernée par la réaction à l'interface. Mais rapidement, l'appauvrissement de l'environnement proche du cristal en éléments formateurs fait que le processus de diffusion atomique à longue distance devient le mécanisme qui limite la formation.

Dans le cas de sphères, ce processus se traduit par des rayons de cristallites qui augmentent avec la racine carrée du temps. Mais la dépendance de la dimension des cristaux en fonction de  $t^{1/2}$  n'est pas une condition suffisante pour montrer que la croissance est gouvernée par la diffusion [46]. En effet, bien souvent, dans le cas de croissances préférentielles selon une direction, les cristaux formés ne sont pas sphériques et leurs dimensions sont proportionnelles au temps de traitement thermique.

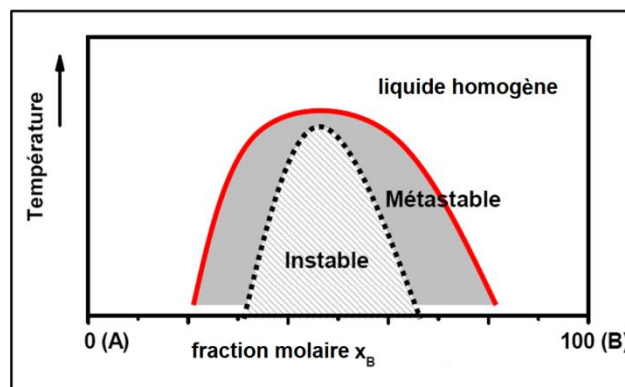
Bien que cette classe de matériaux de vitrocéramiques soit très développée au niveau industriel, les données cinétiques existant sur ce sujet demeurent très pauvres et la théorie classique devient difficilement applicable. Ainsi, pour étudier ce système de croissance à multi composants, nous devons faire une analogie avec la séparation de phase liquide-liquide et les cinétiques de démixtion correspondantes [47].

#### **IV.5. Séparation de phase liquide-liquide : dévitrification**

Un autre phénomène de dévitrification peut également se produire dans les verres. Il s'agit de la décomposition spinodale, provenant au préalable d'une séparation liquide-liquide.

##### **IV.5.1. Diagramme binaire et mécanismes de dévitrification : nucléation/croissance ou décomposition spinodale**

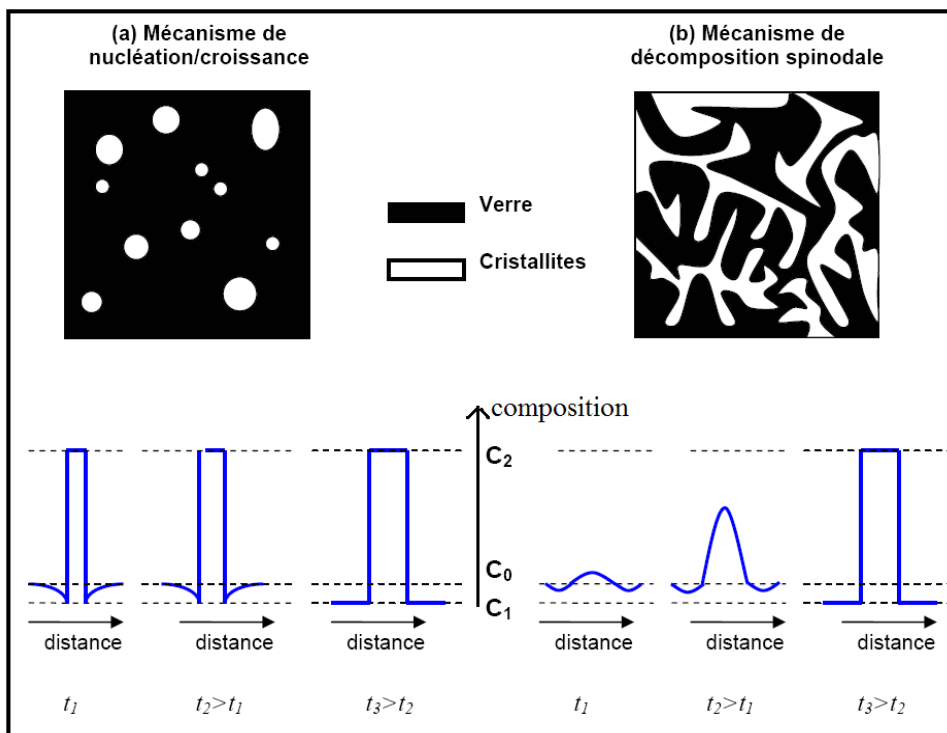
Considérons un diagramme de phase liquide-liquide d'un système binaire A-B (Figure 1.8). Lorsqu'il est porté à haute température, ce système forme un liquide homogène. Lorsque la température diminue, les composés A et B ne sont plus miscibles, le système est alors formé de deux phases distinctes.



*Figure 1.8 : Diagramme binaire*

Si le système se trouve dans la zone métastable, c'est-à-dire entre la courbe de coexistence (ligne rouge) et la spinode (ligne pointillée) la séparation de phases se fera par mécanisme de nucléation/croissance. Par contre, si le système entre dans une zone instable délimitée par la spinode, deux phases distinctes apparaîtront par décomposition spinodale [48].

La dévitrification des verres peut également se faire par décomposition spinodale [40, 49]. Pour minimiser son énergie, le verre modifie sa composition au fur et à mesure, jusqu'à se séparer en deux phases distinctes (Figure 1.9). Puis, après la séparation de phase, il y a cristallisation spontanée de l'une des deux phases. La partie cristallisée a généralement une forme dendritique et les cristallites sont interconnectées [47]. Les deux processus de séparation de phase, que ce soit liquide-liquide ou liquide-solide conduisent à des matériaux de morphologies différentes, ce qui est illustré sur la figure suivante :



*Figure 1.9 : Morphologies des séparations de phases résultantes : a) d'un mécanisme de nucléation croissance et b) d'un mécanisme de décomposition spinodale. La composition  $c_1$  est celle du verre d'origine,  $c_0$  de la phase obtenue après démixtion, et  $c_2$  des cristallites*

Dans le cas du mécanisme par nucléation et croissance, il y a une distribution aléatoire des particules, qui tendent à être sphériques, tandis que le processus de décomposition

spinodale génère des phases non sphériques à forte connectivité. Haller a cependant montré que des structures semblables pouvaient être obtenues par mécanisme de nucléation [50]. Ainsi, il est impossible au vue de la morphologie des séparations de phases de trancher ; seule une étude cinétique complète permet de déterminer le processus de décomposition [51].

#### IV.5.2. Phénomène de mûrissement d'Ostwald

Dans le cas d'une solution sursaturée qui a subi une séparation de phase(s), que ce soit par mécanisme de nucléation/croissance ou par décomposition spinodale, une deuxième étape peut avoir lieu au sein du matériau vitreux au cours de laquelle il se produit un réarrangement de la géométrie des phases. Cette étape s'appelle l'étape de coalescence ou de murissement d'Ostwald, au cours duquel le système tend à réduire son énergie interfaciale. Son existence dépend de plusieurs paramètres : comme entre autres la durée du traitement, la nature des phases cristallines en présence et leurs concentrations. Pour une concentration à l'équilibre dans une matrice donnée, la solubilité des petites particules cristallisées est plus élevée que celle des grandes. Ainsi elles tendront à se dissoudre pour faire croître les particules les plus grosses. Nous pouvons alors définir un rayon critique en dessous duquel les particules se dissolvent, et au-dessus duquel les particules croissent. Ce processus nécessite la diffusion du soluté des régions voisines des petites particules vers les régions entourant les grandes ; ce qui entraîne le grandissement des amas précipités.

Dans le cas d'un processus classique de nucléation/croissance, les lois suivantes sont généralement utilisées :

- (i) le rayon critique de la population, croît avec le temps suivant la loi des cubes :

$$r^3 - r_0^3 = K(t - t_0) \quad (1.35)$$

où  $r_0$  est le rayon critique au temps  $t_0$ , et  $K$  une constante

- (ii) le nombre de particules évolue suivant la loi :

$$\frac{1}{N} - \frac{1}{N_0} = K'(t - t_0) \quad (1.36)$$

Où  $N$  et  $N_0$  sont les nombres de particules aux instants  $t$  et  $t_0$  et  $K'$  une constante.

Cependant, ces lois ne sont pas valables pour les structures interconnectées résultant la plupart du temps de séparation de phase par décomposition spinodale. Le murissement d'Ostwald ne peut pas être ainsi toujours mis en évidence.



#### IV.6. Théorie de Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami (KJMA)

Même si les cinétiques de nucléation/croissance ou de décomposition spinodale ont été très largement discutées, notamment par l'apport de la TCN (théorie classique de nucléation), il n'en reste pas moins que leur développement est très limité. La difficulté d'application de la cinétique à un verre à plusieurs composants en limite la portée pratique. C'est pourquoi d'autres théories se sont développées et sont plus fortement utilisées, comme la théorie KJMA.

##### IV.6.1. Expressions générales de la fraction cristallisée

Une approche globale visant à décrire les mécanismes de transformation fut développée par deux équipes, celle d'Avrami, et celle de Kolmogorov. Cette théorie, basée sur les travaux de transformations de phases solide-solide initiés par Göler-Sachs ([52]) et Johnson-Mehl [53, 54] a été renommée depuis la théorie de Kolmogorov, Johnson-Mehl et Avrami ou KJMA [55-58]. Elle traduit la cinétique globale de transformation au cours du temps au sein d'un matériau solide. Cette méthode permet de mesurer, au cours de la réaction, la fraction volumique transformée à partir de connaissances apportées par la théorie classique de nucléation.

En effet, il est possible d'exprimer la fraction volumique transformée,  $y$ , en fonction du taux de formation de particules par unité de volume et de temps, c'est-à-dire le taux de nucléation  $I(\tau)$  et le volume des particules apparues au cours de la transformation (c'est-à-dire l'intégrale de la croissance  $u(t')$  :

$$y(t) = 1 - \exp \left[ -g \int_0^t I(\tau) \left( \int_0^{t-\tau} u(t') dt' \right)^m d\tau \right] \quad (1.37)$$

Où  $g$  est un facteur géométrique qui dépend de la forme de la phase précipitée, ( $g=4\pi/3$  pour une sphère) et  $m$  est un nombre qui dépend du mécanisme de croissance et de la dimension du cristal.

Cette équation fait intervenir les deux approches de séparation de phase : celle de la théorie classique de la nucléation/croissance et celle de la transformation de phase qui est décrite par une géométrie et dont nous allons suivre la cinétique. Toutefois, son application est limitée à des transformations isothermes, pour lesquelles le temps est l'unique variable, car elle fait intervenir les taux de nucléation et de croissance.

Tableau 1.2 : Valeurs de l'exposant d'Avrami pour différentes conditions de cristallisation[59]

Géométrie de la phase précipitée cristalline	Nucléation de bulk avec I = constante (nb de nuclei augmentant avec la rampe)		Nucléation de bulk avec N (nb de germes) = constante		Nucléation surfacique	
	Croissance constante	Croissance diffusionnelle	Croissance constante	Croissance diffusionnelle	Croissance constante	Croissance diffusionnelle
	3D (sphérule)	m=3, n= 4	m=1,5, n= 2,5	m=3, n= 3	m=1,5, n= 1,5	m=0,5, n= 1
2D (disque)	m=2, n= 3	m=1, n= 2	m=2, n= 2	m=1, n= 1	m=0,5, n= 1	m=0,5, n= 0,5
1D (aiguille)	m=1, n= 2	m=0,5, n= 1,5	m=1, n= 1	m=0,5, n= 0,5	m=0,5, n= 1	m=0,5, n= 0,5

#### IV.6.2. Extension de la relation de KJMA

La validité du modèle KJMA repose entre autre sur les hypothèses (i) d'une nucléation aléatoire et (ii) d'amas sphériques formés pendant la nucléation/croissance. Or en réalité, la cristallisation de surface est un phénomène courant et peut même être le point de départ à la dévitrification d'un verre. Une extension du modèle de KJMA à la cristallisation surfacique a été développée par plusieurs auteurs [60]. Zanotto décrit quant à lui le modèle de KJMA pour évaluer la fraction volumique transformée d'un verre cristallisant sous forme de bâtonnets [61].

#### IV.6.3. Cas d'une séparation de phase non isotherme

Pour appliquer l'équation d'Avrami à un comportement non isotherme, nous supposons que les mécanismes de nucléation et de croissance sont indépendants de la durée de traitement thermique. L'équation se simplifie et nous obtenons une équation généralisée de la transformation sous la forme :

$$y(t) = 1 - \exp[- g I u^m t^n] \tag{1.38}$$

Avec  $n$  le paramètre d'Avrami et  $m$  la dimension de croissance (1D, 2D ou 3D)

Plus généralement l'équation de KJMA va s'écrire sous la forme :

$$y(t) = 1 - \exp(-k t^n) \tag{1.39}$$

Avec  $k$  le taux de réaction et  $n$  l'exposant d'Avrami.

Le taux de réaction est assimilé à un coefficient variant de façon arrhénienne avec la température :

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1.40)$$

où  $E_a$  représente l'énergie d'activation de la transformation globale.

Nous devons par contre tenir compte de l'approximation faite sur ce comportement arrhénien :  $I$  et  $u$  étant deux fonctions comprises dans le taux de réaction  $k$ , elles sont donc supposées varier également suivant une loi d'Arrhenius, ce qui n'est pas toujours le cas [62].

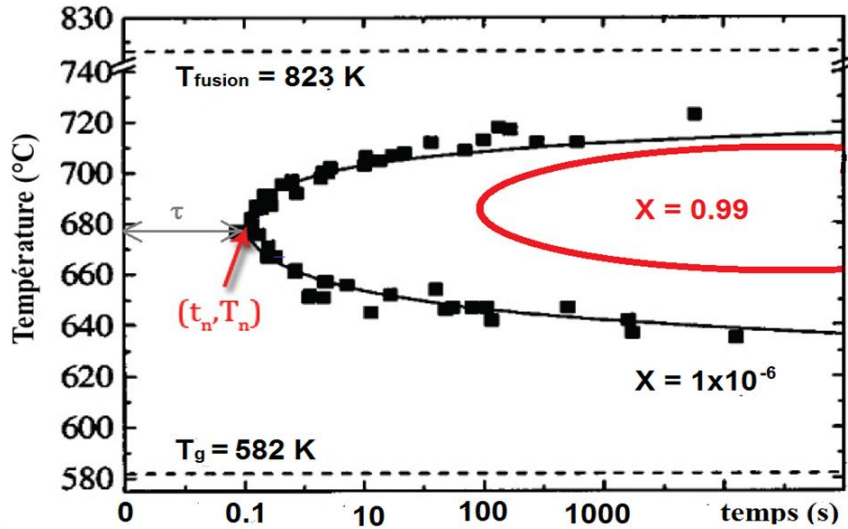
L'exposant d'Avrami  $n$  intègre la dépendance temporelle au cours de la nucléation et le type de croissance (1D, 2D ou 3D):

- $n = m + 1$  lorsque la nucléation est constante
- $n = m$  lorsque le nombre de germes est constant

Cette équation de KJMA ne permet pas de décrire de façon généralisée la transformation en régime isotherme car elle ne prend pas en compte la cristallisation de surface, ou des tailles de grains non sphériques ou encore des variations temporelles de la nucléation/croissance. Cependant, elle est, dans cette forme ou même en forme isotherme (paragraphe 3-6-1), très utile à l'établissement et l'étude des transformations de phase(s).

#### IV.6.4. Diagramme TTT

Pour mieux décrire les transformations de phase(s), la construction des diagrammes TTT : Temps-Température-Transformation est généralement utilisée. Il s'agit de calculer le temps nécessaire pour cristalliser une fraction volumique donnée  $y$  à une température  $T$ . Sous l'hypothèse d'une nucléation homogène donnant lieu à des particules sphériques, la théorie de KJMA et en particulier l'équation (1.38) sont généralement employées ; les valeurs de  $n$  et  $m$  étant alors déterminées à l'aide du tableau 1.2. Par détermination des vitesses de nucléation et de croissance calculées respectivement à partir des équations (1.27), (1.28) et (1.34), nous pouvons par exemple dessiner les courbes TTT pour une fraction volumique de  $y = 1.10^{-6}$ , correspondant alors aux premiers instants de la cristallisation. De plus, si nous traçons également ces courbes pour une fraction cristallisée de 99%, nous obtenons le TTT pour une cristallisation supposée quasi-totale (figure 1.10). Les points représentant la vitesse de cristallisation maximale, c'est-à-dire se produisant le plus rapidement possible à une fraction donnée est appelé le « nez » de la courbe de coordonnées  $(T_n, t_n)$ .



*Figure 1.10 : Courbe temps-température-transformation d'un verre correspondant à une fraction cristallisée de  $10^{-6}$  et 0.99*

Les courbes TTT nous permettent d'évaluer la vitesse de refroidissement critique  $R_c$ , vitesse de trempe minimum à partir de laquelle la cristallisation débute au sein de la matrice vitreuse (lors d'une trempe du liquide à  $T=T_f$  au minimum). Elle est donnée par la pente de la tangente qui passe par le point de fusion pour  $t = 0$  [33]

$$R_c = \left( \frac{T_f - T_n}{t_n} \right), \text{ pour une fraction volumique } y = 10^{-6} \quad (1.41)$$

où  $T_f$  est la température de fusion et  $T_n$  et  $t_n$  les coordonnées du "nez" de la courbe TTT. Sur la figure 1.10, le début de la cristallisation est obtenu pour une vitesse de  $6,8^\circ\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ . Ce diagramme est souvent construit de manière expérimentale. Les vitesses sont mesurées à une température donnée par le rapport de la taille des cristaux sur le temps de réaction.

Il est donc possible d'estimer les vitesses de nucléation et de croissance. Une vitrocéramique contenant le nombre volumique et la taille de cristallites désirés peut alors être théoriquement élaborée. En vue des objectifs définis préalablement qui visent l'élaboration d'une vitrocéramique transparente avec des propriétés de GSH en volume, il paraît judicieux de choisir des matrices vitreuses adaptées, c'est-à-dire :

- (i) présentant une cristallisation homogène en volume
- (ii) pouvant précipiter des cristaux d'une phase unique non-centro-symétrique

C'est pourquoi la partie suivante est consacrée à l'état de l'art des vitrocéramiques pour la Génération de Second Harmonique de volume.

## V. Etat de l'art : les vitrocéramiques pour la Génération de Second Harmonique

Nous avons choisi de nous intéresser uniquement aux vitrocéramiques de type oxyde, présentant des propriétés non linéaires d'ordre deux ou étant susceptibles d'en générer, comme les matrices vitreuses donnant lieu à la précipitation de cristaux ferroélectriques [41]. Ces vitrocéramiques seront classées par types de cristallisation afin de mieux cerner les compositions adéquates en vue des objectifs fixés.

### V.1. Cristallisation surfacique des vitrocéramiques et propriétés non linéaires

La cristallisation de surface est toujours observée dans les verres lorsqu'ils sont soumis à un traitement thermique approprié, soit seule, soit de façon simultanée à une cristallisation volumique. Dans les deux cas, une orientation préférentielle des cristallites de la couche cristallisée de surface est observée. Dans ce cas, la couche cristallisée est souvent qualifiée de texturée. Il est à noter que les paragraphes suivant ne présentent pas une liste exhaustive des vitrocéramiques élaborées au cours des années passées, mais seulement les plus étudiées en vue des propriétés optiques non linéaires.

Les premières vitrocéramiques transparentes avec des propriétés d'optique non linéaire d'ordre deux ont vu le jour grâce à Kao et al. Les vitrocéramiques furent élaborées à partir de la matrice vitreuse  $\text{BaO-B}_2\text{O}_3$  afin de précipiter des cristallites de  $\beta$ -BBO. La cristallisation était principalement surfacique et l'efficacité de GSH était très faible en raison du faible nombre de particules non-centro-symétriques précipitées [63]. Afin de remédier à ces problèmes, des chercheurs se sont intéressés à la matrice vitreuse  $\text{BaO-TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  pour précipiter  $\beta$ -BBO, utilisant l'oxyde de titane comme agent nucléant de surface. Ainsi, Ding et al. ont reporté l'élaboration de vitrocéramiques transparentes avec une couche cristalline de  $\beta$ -BBO formée sous la surface dans la matrice vitreuse  $40\text{BaO-15TiO}_2\text{-45B}_2\text{O}_3$ . Ils ont également noté que l'efficacité du signal de GSH était améliorée par une augmentation de l'épaisseur de la couche cristallisée, due à un traitement dans un bain à ultra-sons. Le signal maximum mesuré était de  $\chi^{(2)}=1$  pm/V et fut attribué à une orientation préférentielle des cristaux de BBO [64]. Depuis, d'autres équipes ont également étudié la précipitation de  $\beta$ -BBO dans plusieurs matrices vitreuses, comme par exemple  $\text{BaO-TiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$  [65-67],  $\text{BaO-}$

$B_2O_3$  [68],  $BaO-TeO_2-B_2O_3$  [69], ou encore  $BaO-SiO_2-B_2O_3$  [70]. Chaque vitrocéramique élaborée présente à chaque fois une cristallisation surfacique prépondérante mais pour une intensité de signal de GSH plus faible que celle mesurée par Ding et al. [64]. Notons qu'une cristallisation en volume de la phase cristalline  $\beta$ -BBO est rendue possible par ajout d'agent nucléant comme  $BaF_2$  [71].

Il est important de noter que le système  $BaO-TiO_2-B_2O_3$  peut également conduire à la précipitation de  $BaTiO_3$ . La cristallisation et les propriétés optiques non linéaires de  $BaTiO_3$  dans un système vitreux ont été étudiées [72-74]. En particulier, Narazaki et al. ont obtenu une valeur de susceptibilité non linéaire d'ordre deux de  $\chi^{(2)}=3,65$  pm/V pour une couche cristallisée en surface de  $3,64\mu m$  [73].

Le baryum a particulièrement été étudié en substitution du strontium dans la phase de type fresnoite ( $Sr_2TiSi_2O_8$ ). En effet, Takahashi, Komatsu et al. ont examiné la non linéarité des phases  $Ba(Sr)_2TiGe(Si)_2O_8$  précipitées dans une matrice vitreuse de composition très proche [75-79]. Par exemple, pour le système vitreux  $30BaO-15TiO_2-55GeO_2$ , ils ont noté une cristallisation surfacique de la phase  $Ba_2TiGe_2O_8$  avec une épaisseur de couche de  $9\mu m$ . La plus grande valeur de susceptibilité non linéaire reportée a ainsi été obtenue :  $\chi^{(2)}=22$  pm/V.

De nombreux essais ont été réalisés avec la précipitation du niobate de lithium qui possède une valeur de  $\chi^{(2)}$  très forte (i.e  $d_{33} = 34,40$  pm/V [11]), mais les mesures montrent que cette phase cristalline précipitée en surface ou dans le volume (bulk) dans une matrice vitreuse, perd de son efficacité de second harmonique par rapport au cristal pur. En effet, citons par exemple les travaux de Ding et al (en 1999) concernant la matrice vitreuse  $xK_2O-(35-x)Li_2O-30Nb_2O_5-35SiO_2$ . Ils obtiennent une cristallisation surfacique texturée de  $LiNbO_3$  sur une épaisseur de  $1,30\mu m$ , l'axe  $c$  des cristallites étant orienté perpendiculairement à la surface. La valeur de susceptibilité mesurée est :  $\chi^{(2)} = 12,8$  pm/V (soit  $d_{33} = 6,40$  pm/V), environ 5 fois inférieure à celle du cristal [80]. Notons que dans cette composition, la cristallisation de volume n'a pas été étudiée mais n'est pas à exclure, la composition du cristal étant très proche de celle de la matrice vitreuse [81, 82].

Le système vitreux  $25La_2O_3-25B_2O_3-50GeO_2$ , de même composition stœchiométrique que celui du cristal  $LaBGeO_5$  a également été étudié [83- 87]. Cependant, la cristallisation de surface est difficile à obtenir indépendamment d'une cristallisation en volume [83, 84].

Takahashi et al. ont mesuré un large profil de franges de Maker à la surface d'une vitrocéramique de composition 25 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, -25 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50 GeO<sub>2</sub> *a priori* uniquement cristallisée en surface. Ils attribuent ce signal de GSH à une couche cristallisée en surface de 60µm d'épaisseur, et composée de cristaux de LaBGeO<sub>5</sub> de 25 à 30µm de diamètre, dont le diffractogramme de la mesure de diffraction des rayons X (DRX) donne le pic de diffraction (102). Le signal maximal à la surface de l'échantillon, est estimé cent fois plus faible que celui obtenu avec le quartz (soit  $\chi^{(2)} = 0,6 \times 10^{-2} \text{ pm/V}$ ). Comme le signal n'est plus détecté au-delà d'une profondeur de 20µm, son origine provient certainement de la couche cristallisée en surface [87]. D'autres vitrocéramiques ont par la suite été élaborées et les signaux de GSH mesurés. Des franges de Maker fines ont été obtenues, confirmant une cristallisation surfacique à l'origine de ce signal [86].

## **V.2. Cristallisation en volume des vitrocéramiques et propriétés non linéaires**

Les vitrocéramiques s'obtenant par cristallisation en volume sont les plus étudiées car plus prometteuses vis-à-vis des applications.

La précipitation du niobate de lithium a été étudiée dans une matrice silicate [88-94], mais également dans des matrices borate [95], phosphate [96], tellurite [38] ou encore germanate [97]. Graça et al. se sont également intéressés aux propriétés de ces vitrocéramiques synthétisées par voie sol-gel [98, 99]. Il est important de noter que dans le cas des systèmes LiNbO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, avec un taux  $x$  en SiO<sub>2</sub> compris entre  $30 < x < 40\%$ , [89] et de LiNbO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [88], ces auteurs supposent que la cristallisation se produit conséquemment à une séparation de phase donnant lieu à des gouttelettes de 50 à 300 nm d'une phase enrichie en niobate de lithium, dispersées dans une phase plus riche en silice. Cette composition semble donc être un choix judicieux pour l'obtention de particules dispersées de façon homogène dans le volume (bulk), mais il faut toutefois noter que la cristallisation étudiée par Hu et al. [93, 94] découle d'un mécanisme classique de nucléation/croissance. En effet, Hu et al. ont montré que les cristallisations de surface et de volume (bulk) se produisent dans un verre de composition 30Li<sub>2</sub>O-30Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-35SiO<sub>2</sub>-5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [94]. Le modèle de croissance envisagé est la coalescence des nucléi [93]. Pour un système de composition 50LiNbO<sub>3</sub>-50SiO<sub>2</sub> des conditions différentes de traitement thermique du verre peuvent conduire à une croissance dendritique [100]. De manière expérimentale, Sigaev et al.

ont également observé une cristallisation à la fois surfacique et volumique. La couche cristalline formée en surface mesure environ  $20\mu\text{m}$  d'épaisseur, avec l'axe  $c$  des cristallites orienté perpendiculairement à la surface. Dans le volume, les cristallites formés sont de tailles inférieures à  $10\text{ nm}$ , sont répartis de manière aléatoire et sont capables de générer un signal de GSH. Ce signal n'est cependant pas évalué de façon quantitative compte-tenu de la difficulté de mesurer une valeur de susceptibilité non linéaire dans le volume [91]. L'enregistrement de franges de Maker permet toutefois de renseigner sur le mécanisme de cristallisation. Par exemple, le système  $30\text{Li}_2\text{O}-30\text{Nb}_2\text{O}_5-40\text{GeO}_2-10\text{Al}_2\text{O}_3$  soumis à une température de  $664^\circ\text{C}$  pendant 15 minutes montre des franges, caractéristiques d'une cristallisation surfacique et orientée de part et d'autre de l'échantillon. Les signaux GSH des deux couches interfèrent pour donner ces franges [101]. Cependant, après un traitement thermique supplémentaire à plus forte température, les franges disparaissent et nous observons une perte de transparence consécutive à un taux de cristallinité plus élevé dans le volume, où des tailles de particules de la dizaine de nanomètre ont été mesurées [97]. Cependant, des franges sont toujours observées si la taille des cristallites en volume est trop faible pour générer de la GSH ou si le taux de cristallisation de volume est faible par rapport à la cristallisation surfacique. Ainsi suivant les conditions de traitement thermique, il semble que de nombreuses formes de cristallisation peuvent être envisagées pour le niobate de lithium.

De nombreuses autres phases cristallines, à bases de niobates ont également été étudiées et montrent une forte tendance à la précipitation dans tout le volume. Par exemple, la cristallisation de  $\text{KNbO}_3$  a été étudiée dans une matrice tellure [102], et silicate [103-109]. Dans la matrice tellurite, les mesures des franges de Maker à la surface et dans le volume indiquent manifestement une très forte cristallisation de surface. Par contre, la cristallisation de  $\text{KNbO}_3$  dans la matrice silicate est de type volumique, des particules de l'ordre du  $5$  à  $20\text{ nm}$  ayant été précipitées dans le bulk [103, 104, 106]. Cependant, la cristallisation de cette phase n'est pas unique et nous observons simultanément l'apparition des phases cristallines  $\text{KNbSi}_2\text{O}_7$  et  $\text{K}_3\text{Nb}_3\text{OSi}_2\text{O}_7$  [105, 107]. Le mécanisme met en œuvre une séparation de phase suivie d'un processus de cristallisation [106, 108]. Sigaev et al. ont mesuré une efficacité de GSH qui augmente dans un premier temps en fonction de la température du traitement thermique jusqu'à  $T_g$ , puis diminue consécutivement à une augmentation de l'opacité [104]. D'autre part, très récemment Wang et al. ont montré que des nano-clusters de cette phase  $\text{KNbO}_3$  étaient également actifs en optique non linéaire en élaborant ces matériaux par



synthèse hydrothermale [110]. L'influence de l'ajout de sodium sur la cristallisation a également été étudiée dans des matrices vitreuses à base de silice ou de germanium. Aronne et al. ont montré que dans le système vitreux de composition  $(23-x)K_2O-xNa_2O-27Nb_2O_5-50SiO_2$ , avec  $x$  compris entre 10 et 15%, il se produit suite à un premier processus de nucléation en volume, la cristallisation d'une phase de la famille tungstène-bronze inconnue active en GSH. Dans la matrice germanate, différentes phases sont cristallisées mais seule la phase  $(Na, K)NbO_3$  précipitée en surface (avec une épaisseur de couche texturée de 5  $\mu m$ ) est active en optique non linéaire [111]. Hormis la détermination des phases actives en GSH, quasiment aucune mesure de valeurs de  $\chi^{(2)}$  n'a été effectuée dans ces vitrocéramiques.

Il en est de même pour la nano-précipitation de la phase cristalline  $KTiOPO_4$  qui a été observée dans le volume de plusieurs matrices vitreuses : de type phosphate ( $56KTP-44P_2O_5$ ) [112], de type Silicate ( $90KTP, 10SiO_2$  [112] et  $xKTP(1-x)SiO_2$  [113] ou encore une matrice vitreuse mixte silice-bore de composition  $80KTP-20(SiO_2-K_2O-B_2O_3)$  [114] mais aucune quantification du  $\chi^{(2)}$  n'a été effectuée. Cependant, il est montré que l'efficacité de GSH augmente avec le taux de cristallisation en  $KTiOPO_4$ , et donc avec le temps et la température de traitement thermique [113]. De plus, Sigaev et al. suggèrent que la Génération de Second Harmonique dans ces vitrocéramiques dépend de la similitude de la structure à court ordre (0.1-0.5 nm) et à moyen ordre (0.5-1 nm) avec le motif structural de la phase cristalline à propriété optique non linéaire ( $KTiOPO_4$ ) [115].

Des mesures quantitatives de GSH ont été effectuées pour le système vitreux  $25 La_2O_3, -25 B_2O_3-50 GeO_2$  dans lequel précipite en volume la phase cristalline non linéaire de même composition ( $LaBGeO_5$ ). Takahashi et al. ont en effet mesuré le signal de GSH à la surface d'échantillon et ont obtenu un profil large de franges de Maker qu'ils attribuent cette fois à une cristallisation volumique de particules cristallines de  $LaBGeO_5$  de 30  $\mu m$ . Ils estiment ce signal mille fois plus faible que le quartz, soit à environ  $\chi^{(2)} \approx 0,6 \times 10^{-3} pm/V$ . Notons que la cristallisation surfacique se produit également dans cet échantillon à travers une couche de 30  $\mu m$  d'épaisseur [86]. Par ailleurs, et plus récemment, ces mêmes auteurs ont obtenu un signal de GSH (non quantifié cette fois), mesuré à la surface d'une vitrocéramique au sein de laquelle des amas cristallins de 100 à 200  $\mu m$  précipitent en volume. Ces amas cristallins possèdent une forme de fleur et sont induits par un traitement thermique réalisé en deux étapes (nucléation/croissance). Dans le cas où des amas cristallins de même taille

précipitent au sein du volume de la même vitrocéramique mais sans cette forme de fleur, le signal de GSH est alors 20 fois plus faible. Une cristallisation surfacique texturée, est également mentionnée par ces auteurs [84].

D'autres auteurs [83] ont étudié ces verres de même composition et ont obtenu des cristallites répartis uniformément dans le volume de l'échantillon suite à un traitement en deux étapes. Suivant les températures appliquées, la taille des cristallites varie de 200 nm à 50  $\mu\text{m}$ , la croissance menant à des amas cristallins appelés sphérolites, qui peuvent être de même nature que ceux en forme de fleur observés précédemment. Sigaev et al. ont étudié le mécanisme de cristallisation dans cette même composition vitreuse. Ils montrent, que quelque soit le traitement thermique, des cristallites de  $\text{LaBGeO}_5$  en forme d'aiguille sont obtenus. Ces cristaux, orientés avec leur axe  $c$  perpendiculairement à la surface, se propagent à partir de celle-ci sur plusieurs centaines de microns à l'intérieur du volume. Ensuite, la cristallisation se poursuit en volume avec une précipitation localisée au sein de sphérolites, encore appelées fleurs ellipsoïdales [116].

Pour élaborer des vitrocéramiques avec une précipitation de cristallites non centrosymétriques en volume, de nombreuses autres phases cristallines ont été étudiées. Certains auteurs ont par ailleurs examiné des compositions plus exotiques comme les phases cristallines  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  et  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  par exemple, dispersées respectivement dans des verres de composition molaire  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7-x\text{Bi}_2\text{WO}_6$  (avec  $x$  variant de 0 à 35) et  $2x\text{Bi}_2\text{O}_3-3x\text{TiO}_2-(100-5x)\text{Sr}_4\text{BO}_7$ . Ces deux phases cristallines sont optiquement non linéaires et leur intensité de GSH augmente avec le nombre de ces cristallites [117, 118].

### **V.3. Orientation de la cristallisation sous champ électrique**

Certains auteurs ont reporté une amélioration du signal de GSH lorsque la vitrocéramique est ensuite soumise à une polarisation thermique. Nous donnerons dans ce paragraphe quelques exemples, et nous ciblerons les matrices vitreuses déjà étudiées par un traitement thermique usuel. Narazaki et al ont tout d'abord étudié l'effet de la polarisation thermique sur la cristallisation de surface de  $\text{BaTiO}_3$  et les propriétés optiques non linéaires de  $\text{BaTiO}_3$  dans le verre de composition  $15\text{BaO}-15\text{TiO}_2-70\text{TeO}_2$ . Un champ de 0,3 à 1kV a été directement appliqué sur le verre à une température autour de 400°C (au-dessus de la transition vitreuse). Cela a pour effet (i) d'augmenter la fraction cristallisée de  $\text{BaTiO}_3$  à la surface et (ii) d'en stabiliser la phase tétragonale. Cela résulte en une augmentation d'un

facteur de 10 du signal de GSH par rapport à l'échantillon cristallisé en surface à la même température sans application du champ. Il faut cependant noter qu'aucun effet en volume n'a été observé [73].

Ensuite, Tamagawa et al. ont reporté l'étude d'une polarisation thermique sur un verre nano-cristallisé (taille des particules de l'ordre de 40 nm) de composition  $15\text{K}_2\text{O}-15\text{Nb}_2\text{O}_5-68\text{TeO}_2-2\text{MoO}_3$ , montrant à l'origine un signal de GSH. Ils montrent que suivant les conditions de poling, (i.e 2kV à 210°C pendant 40 minutes) le signal de GSH mesuré sur la vitrocéramique polarisée est amélioré d'un facteur 6 à 20, par rapport à la vitrocéramique non polarisée [119].

Malakho et al. ont étudié un verre de composition  $0.7\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7-0.3\text{Nb}_2\text{O}_5$ , dans lequel des cristallites de  $\text{NaNbO}_3$  précipitent au sein du volume avec une taille de 30 nm, mais aucun signal de GSH n'est détecté dans la vitrocéramique, les cristaux étant de taille insuffisante [41]. Ensuite, lorsque l'échantillon est soumis au poling, un signal de GSH est mesuré, et celui-ci augmente de 0,2 à 1,9 pm/V suivant la durée du traitement thermique et le taux de cristallisation de la phase de  $\text{NaNbO}_3$  [120].

Toyohara et al. ont également reporté une augmentation du signal de GSH dans des verres nano-structurés de composition  $40\text{BaO}-20\text{TiO}_2-40\text{SiO}_2$ , soumis à une polarisation thermique. Dans cette vitrocéramique constituée de nano-cristaux de 100-200 nm de diamètre de la phase  $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ , des franges de Maker très fines ont été mesurées et sont attribuées à une forte orientation des axes de polarisation des nano-cristaux formés à la surface, suggérant ainsi une différence entre les cristallisations de surface et de volume (bulk) dans ce système, pourtant supposé être régie par une nucléation homogène. Un traitement de poling subséquent à l'obtention de la vitrocéramique augmente le signal de GSH, ce qui signifie que le poling est une méthode efficace pour renforcer le caractère anisotrope dans ce verre [79].

Enfin Graca et al. ont comparé un verre  $33\text{Li}_2\text{O}-33\text{Nb}_2\text{O}_5-34\text{SiO}_2$  soumis à différents traitements thermoélectriques (effectués à la température de 575°C pendant 4h, avec des tensions de 100, 250 et 500kV/m). Ils ont noté que le champ appliqué favorisait la cristallisation de  $\text{LiNbO}_3$  au sein de la matrice vitreuse. Cependant, aucune caractérisation optique non linéaire n'a été effectuée donc il n'est pas possible de relier directement le traitement sous champ à une augmentation de l'efficacité de GSH [121].

#### V.4. Cristallisation assistée par laser

Une autre technique permettant d'orienter et de contrôler localement la cristallisation en volume est l'irradiation laser. Différentes techniques se sont développées au cours de ces dix dernières années. Nous nous concentrerons sur les matrices vitreuses et phases cristallines précédemment étudiées.

Tout d'abord, la première technique a été reportée par Sato, Honma et al. Cela concerne la cristallisation par rayonnement laser dans des verres dopés terres rares, au samarium essentiellement. La cristallisation est induite grâce à l'absorption du rayonnement laser correspondant à une transition  $f-f$  du samarium. L'irradiation par laser continu Nd :YAG (1064nm) ou fibre optique continue Yb:YVO<sub>4</sub> (1080 nm) est utilisée car elle correspond à la longueur d'onde de cette transition. Ensuite, il se produit une relaxation de l'état excité par des processus non radiatifs, qui entraîne alors un échauffement local dans la matrice vitreuse suffisant pour induire la cristallisation en ce point [122]. La validité de cette méthode a été vérifiée pour de nombreuses compositions vitreuses. Ainsi, différentes phases cristallines telles que:  $\beta$ -BBO [105, 123, 124], LaBGeO<sub>5</sub> [125, 126] LiNbO<sub>3</sub> [127] ont été précipitées dans des matrices vitreuses par irradiation laser. Notons également que la GSH a été observée qualitativement, c'est-à-dire de manière visuelle dans certains cas [127].

Une méthode similaire est développée par la même équipe en dopant cette fois-ci le verre avec des métaux. Cette technique fut expliquée en détails par Honma et al. en 2006 et nommée « Transition Metal Atom Heat », ou encore appelée TMAH. Elle consiste en l'absorption du rayonnement laser lors d'une transition  $d-d$  du métal, puis une relaxation dans le réseau vitreux par des processus non radiatifs, créant alors un échauffement local suffisant pour induire la cristallisation [128]. Pour cette technique, les verres sont souvent dopés au cuivre et les lasers utilisés sont également des lasers continus (exemple : Nd :YAG -1064 nm ou fibre optique Yb:YVO<sub>4</sub> - 1080 nm). Cette technique a été surtout utilisée pour des compositions vitreuses à bases de niobates. Ainsi, LiNbO<sub>3</sub> a été précipité par cette technique au sein de matrices borosilicate [127], tellurite [129] et silicate [130]. De plus (K,Na)NbO<sub>3</sub> fut également cristallisé par irradiation laser à partir d'une matrice vitreuse de composition  $(30-x)K_2O-xNa_2O-25Nb_2O_5-45SiO_2$  dopée à l'oxyde de cuivre. Le coefficient d'absorption est mesuré à  $\alpha = 5.0 \text{ cm}^{-1}$  [131]. Dans le cas du niobate de lithium, il a été observé une croissance des cristaux avec leur axe  $c$  le long de la direction du balayage laser, et une répartition radiale autour du point de focalisation lorsque seul des points sont inscrits [130].

Avec le développement des sources optiques de forte puissance, des lasers de type femto-secondes ont pu être utilisés pour induire la cristallisation dans certains matériaux vitreux, sans dopage préalable de la matrice. Avec ces lasers, nous pouvons cristalliser de manière contrôlée à l'échelle locale et dans le volume de l'échantillon, contrairement à l'irradiation par un laser continu où l'absorption un photon permet d'induire la cristallisation seulement en surface. En effet, l'accumulation de chaleur avec ce type de laser suffit à induire la cristallisation à l'échelle locale, soit à l'endroit où est focalisé le faisceau laser. Dans certains cas pourtant, un traitement de recuit subséquent à la cristallisation laser est effectué. La cristallisation par laser femto-seconde a été largement étudiée et a montré son potentiel pour de nombreuses phases cristallines précipitant alors au sein de diverses matrices. Citons par exemple le  $\beta$ -borate de barium [132, 133], le titanate de barium [134],  $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$  et autres matrices de types fresnoite comme  $\text{SrTiSi}_2\text{O}_8$  [134- 137], le niobate de lithium [134] ou encore la phase cristalline  $\text{LaBGeO}_5$  [126]. Notons tout de même que pour des matrices vitreuses particulières, comme par exemple  $\text{BaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ , au même titre qu'un traitement thermique usuel, l'irradiation laser peut induire plusieurs phases cristallines [134]. Si ces matrices sont dopées, la cristallisation par irradiation laser peut être retardée. En effet, Zhu et al. ont montré que dans le cas de  $\text{BaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$  dopé Europium, l'irradiation produit un signal de GSH attribué à la formation de particules non-centro-symétriques de  $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ . Ce signal de GSH est observé plus tard (en terme de durée) que lors de l'irradiation dans la matrice vitreuse non dopée ; ce qui signifie qu'un retard à la cristallisation se produit. Il est attribué à la luminescence de l'Europium qui s'effectue avant la formation de cristaux optiquement non linéaires [136].

La cristallisation par irradiation d'un laser  $\text{CO}_2$  a également été réussie. Nous pouvons citer par exemple le niobate de lithium cristallisé au sein d'une matrice lithium-niobium-silice [138], ou le  $\beta$ -borate de barium cristallisé dans un verre de composition  $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  [139]. Dans ce dernier cas, un signal de GSH, provenant de la cristallisation du  $\beta$ -BBO a été obtenu.

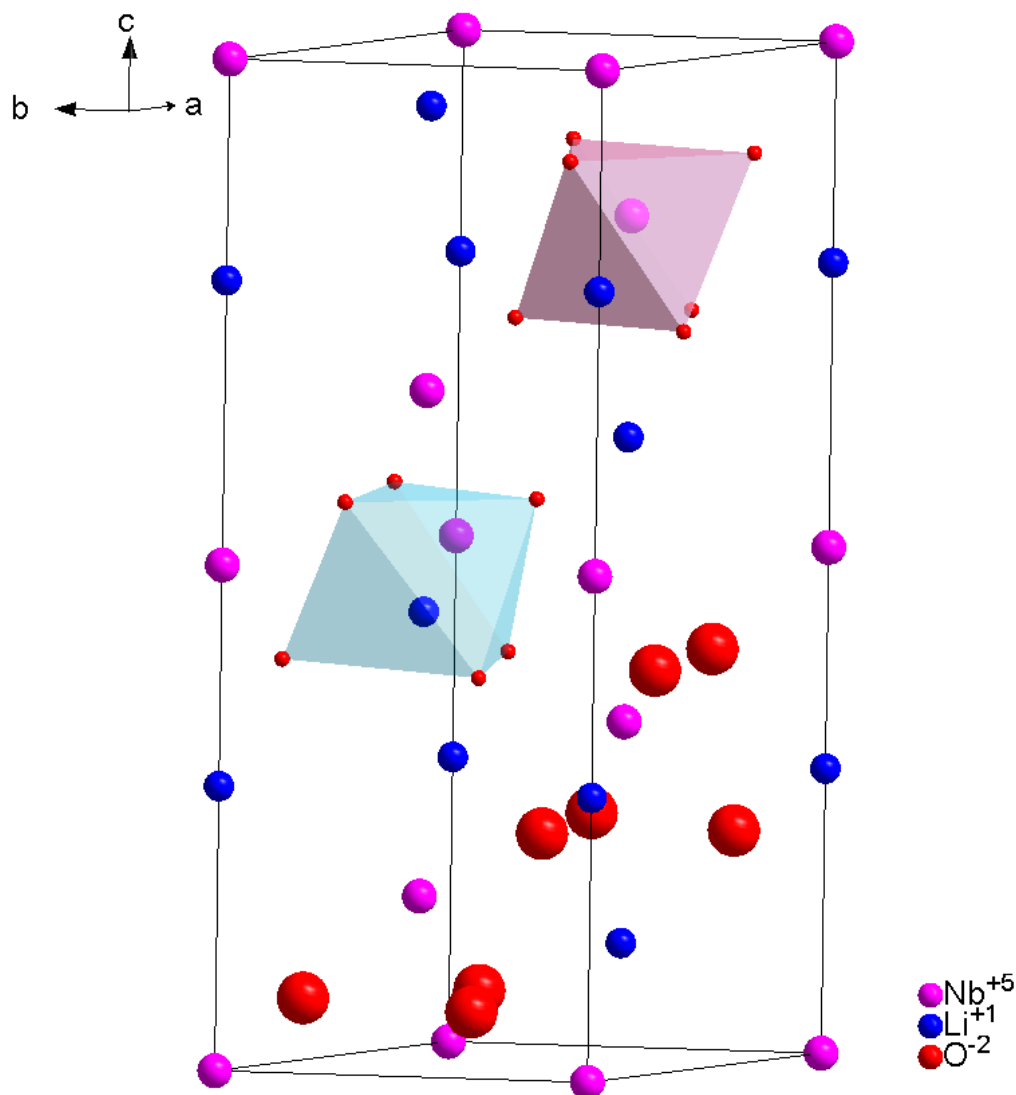
Sigaev et al. ont reporté dans le cas d'une matrice vitreuse  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-GeO}_5$ , une cristallisation locale induite par laser à vapeur de cuivre. Ce laser génère deux émissions dans le visible vers 500-600 nm (i.e 510, et 578,2). Afin que cette matrice vitreuse puisse absorber le rayonnement laser à cette longueur d'onde, le verre a été dopé par de l'oxyde de chrome. Il en résulte la cristallisation de  $\text{LaBGeO}_5$  qui se produit certainement suite à un mécanisme de nucléation homogène [140]. Cette technique reprend donc les principes évoqués par Honma et al. et Chayapiwut et al. et n'est donc pas considérée comme innovante.

## **VI. Choix de la matrice vitreuse étudiée et description de la phase cristalline**

Certaines matrices vitreuses ont fait l'objet de nombreuses études car elles présentent la particularité d'induire la cristallisation d'une phase unique quelle que soit la technique utilisée.

En considérant les objectifs de cette thèse, il est important de se focaliser sur des vitrocéramiques qui peuvent générer des phases cristallines uniques, non centro-symétriques. Cette cristallisation doit pouvoir s'effectuer en volume pour avoir des propriétés ONL en volume, soit lors d'un traitement thermique classique, et/ou sous irradiation laser. Afin de s'assurer de la non linéarité initiée dans le matériau, il est primordial de vouloir en premier lieu précipiter une phase cristalline qui possède un fort  $\chi^{(2)}$ . De plus, il est nécessaire dans le cas de cette première étude de thèse sur une vitrocéramique pour les lasers de puissance, de mettre au point un procédé facilement explicable et interprétable. Il est donc nécessaire de choisir une phase cristalline dont les propriétés structurelles et optiques non linéaires soient très connues et étudiées.

Le niobate de lithium est un cristal ferroélectrique de type perovskite (distordue) et de groupe d'espace R3C. La structure du niobate de lithium est formée par un empilement de plan d'oxygènes consécutifs distribués le long de l'axe polaire trigonal  $C_3$  (figure 1.11).



*Figure 1.11 : La structure ferroélectrique de  $\text{LiNbO}_3$ . Les atomes correspondant à la maille rhomboédrique sont colorés en noir et gros foncés.*

Deux triangles d'oxygènes pris entre deux plans forment un octaèdre distordu au sein duquel se loge un ion niobium  $\text{Nb}^{5+}$ . Le long de cet axe polaire, les prochains octaèdres d'oxygènes correspondent à des sites inoccupés (lacune structurale) et ceux d'après sont distribués autour d'un atome de lithium, formant là encore, un octaèdre distordu, avec un déplacement de l'atome de lithium le long de l'axe  $c$ . Ainsi, la position des atomes de Nb et de Li décentrée par rapport au plan des octaèdres d'oxygène sont à l'origine d'une polarisation spontanée et permanente le long de cet axe. Dans ce cas, la séquence des sites d'occupation devient ainsi :  $\text{Nb}\square\text{LiNb}\square\text{LiNb}\square\text{Li}$ , où  $\square$  représente la lacune cationique.

A la température de Curie ( $T_c \sim 1200^\circ\text{C}$ ), le niobate de lithium effectue une transition de phase ferroélectrique – paraélectrique. Dans cette nouvelle phase, les atomes de Nb et Li sont situés dans des positions d'équilibre au centre des octaèdres d'oxygènes. La polarisation spontanée disparaît alors.

Cette phase cristalline est donc caractérisée par un coefficient non linéaire très prépondérant par rapport aux autres termes du tenseur, selon la direction de l'axe  $c$  ( $d_{33}$ ). De plus, ce cristal peut être représenté simplement comme un dipôle, ce qui rend plus facile les interprétations. En considérant son fort caractère non linéaire et dipolaire, le niobate de lithium peut alors servir de modèle en ce qui concerne les propriétés optiques non linéaires.

L'objectif étant de pouvoir le précipiter de manière contrôlée dans une matrice vitreuse, rappelons maintenant les principaux résultats, déjà publiés sur les propriétés optiques non linéaires du niobate de lithium dans les vitrocéramiques (tableau 1.3).

Ainsi, le niobate de lithium présente tous les avantages car cette phase cristalline peut être induite en surface ou en volume dans des matrices vitreuses, que ce soit par traitement thermique approprié ou sous irradiation laser qui présente de plus l'avantage de contrôler localement la cristallisation.

Pour faciliter l'obtention de vitrocéramiques transparentes avec propriétés ONL, il serait judicieux d'étudier la précipitation de cette phase dans des matrices possédant un indice de réfraction élevé, proche de celui de  $\text{LiNbO}_3$  (i.e 2,23 [11]), comme les matrices germanates ou tellures. Cependant, pour cette première étude, pour une question de coût et de mise en œuvre, la silice est la matrice vitreuse retenue.



Tableau 1.3 : Récapitulatif des mesures de SGH du niobate de lithium dans des verres

Nature de la Matrice	Traitement	Type de cristallisation	GSH (quartz $d_{11} = 0.34\text{pm/V}$ )	Ref
10K <sub>2</sub> O-25Li <sub>2</sub> O-30Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -35SiO <sub>2</sub>	<b>Thermique :</b> 620°C, 3h	<i>Surfacique</i> (1,33µm d'épaisseur) orientée , avec l'axe c ⊥ à la surface	$d_{33}=6.40\text{ pm/V}$ $d_{31}=2.14\text{pm/V}$	[80]
40Li <sub>2</sub> O - 32Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -28SiO <sub>2</sub>	<b>Thermique :</b> Entre 570°C 10h, 591°C 5h	<i>Surfacique</i> orientée avec l'axe c ⊥ à la surface (a priori) Vitrocéramique transparente	0,1 celui de LiNbO <sub>3</sub>	[130]
30Li <sub>2</sub> O - 25Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -45SiO <sub>2</sub>	<b>Thermique :</b> 600- 650°C, 1h	<i>Surfacique</i> orientée (~20 µm d'épaisseur) avec l'axe c ⊥ à la surface + <i>Volumique</i> nano-cristallites (environ 4 nm)	En surface : 0 à 30 fois le quartz, en volume optiquement non linéaire	[91]
Li <sub>2</sub> O-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -GeO <sub>2</sub> et Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>Thermique :</b> 660-710°C 15 min	<i>Surfacique</i> orientée avec l'axe c ⊥ à la surface + <i>Volumique</i> (taille des cristaux de 20 à 40 nm) Vitrocéramique transparente	0 à 2 fois celui du quartz (mesures effectuées en surface)	[97]
25Li <sub>2</sub> O-25Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -50TeO <sub>2</sub> -1CuO	<b>Laser continu</b> :Nd :YAG laser (1064 nm), P=0,59W, S=6µm/s	<i>Irradiation sur la surface</i> du verre, possible orientation : l'axe c ⊥ à la surface	optiquement non linéaire (lignes et points de GSH imagées)	[129]
0.5CuO-40Li <sub>2</sub> O-32Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -28SiO <sub>2</sub>	<b>Laser continu</b> : Fibre laser Yb (1080 nm), P=1,3 W, vitesse S=7µm/s	<i>Irradiation sur la surface</i> du verre, l'axe c ⊥ à la surface	optiquement non linéaire (lignes de GSH imagées)	[127]
32,5Li <sub>2</sub> O-27,5Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -40.0SiO <sub>2</sub>	<b>Laser femto :</b> Ti:sapphire laser (800 nm) , 200 kHz, 120fs, 600 mW)	<i>Irradiation à ~500µm en-dessous de la surface</i> particules de 20µm de φ ; mécanisme de migration radiale des éléments, du cœur (point de focalisation) vers l'extérieur	Optiquement non linéaire (Enregistrement de lumière bleu correspondant à la GSH)	[138]

- [1] Franken, P. A., Hill, A. E., Peters, C. W., Weinreich, G. Generation of optical harmonics. *Physical Review Letter* **7**, 118–119 (1961).
- [2] Lorentz, H. *The theory of electrons and its applications to the phenomena of light and radiant heat* (1916), leipzig b.g. teubner ed.
- [3] Butcher, P., Cotter, D. *The elements of non linear optics* (1990), cambridge university press ed.
- [4] Adair, R., Chase, L. L., Payne, S. A. Nonlinear refractive index of optical crystals. *Physical Review B* **39**, 3337–3350 (1989).
- [5] Kleinman, D. A. Nonlinear dielectric polarization in optical media. *Physical Review* **126**, 1977–1979 (1962).
- [6] Guenther, R. *Modern Optics* (1990), john wiley and sons, new york ed.
- [7] Kittel, C. *Introduction to Solid State Physics* (1996), john wiley and sons, new york ed.
- [8] Armstrong, J. A., Bloembergen, N., Ducuing, J., Pershan, P. S. Interactions between light waves in a nonlinear dielectric. *Physical Review* **127**, 1918–1939 (1962).
- [9] Nie, W. Optical nonlinearity: phenomena, applications, and materials. *Advanced Materials* **5**, 520–545 (1993).
- [10] Chemla, D. S., Zyss, J. *Nonlinear Optical Properties of Organic Molecules and Crystals* (1986), academic, new york ed.
- [11] D.G., D., G.G., G., D.N., N. *Handbook of Nonlinear Optical Crystals, Springer Series in Optical Sciences*, vol. 64. 54-79 (1990), springer-verlag ed.
- [12] Myers, R. A., Mukherjee, N., Brueck, S. R. J. Large second-order nonlinearity in poled fused silica. *Optical letter* **16**, 1732–1734 (1991).
- [13] Kazansky, P., P. & Russel. Thermally poled glass: frozen-in electric field or oriented dipoles? *Optics Communications* **110**, 611–614 (1994).
- [14] Alley, S. . M. R. A., T. G.; Brueck. Space charge dynamics in thermally poled fused silica journal of non-crystalline solids. *Journal of Non-Crystalline Solids* **242**, 165–176 (1998).
- [15] Quiquempois, Y., Godbout, N., Lacroix, S. Model of charge migration during thermal poling in silica glasses: Evidence of a voltage threshold for the onset of a second-order nonlinearity. *Physical Review A* **65**, 043816– (2002).
- [16] Mukherjee, N., Myers, R. A., Brueck, S. R. J. Dynamics of second-harmonic generation in fused silica. *J. Opt. Soc. Am. B* **11**, 665–668 (1994).
- [17] Le Calvez, A., Freysz, E., Ducasse, A. Experimental study of the origin of the second-order nonlinearities induced in thermally poled fused silica. *Optical Letter* **22**, 1547–1549 (1997).
- [18] Margulis, W., Laurell, F., Leschel, B. Imaging the nonlinear grating in frequency-doubling fibres. *Nature* **378**, 699–701 (1995).
- [19] Qiu, M., Egawa, S., Horimoto, K., Mizunami, T. The thickness evolution of the second-order nonlinear layer in thermally poled fused silica. *Optics Communications* **189**, 161–166 (2001).
- [20] Quiquempois, Y., Kudlinski, A., Martinelli, G. Zero-potential condition in thermally poled silica samples: evidence of a negative electric field outside the depletion layer. *J. Opt. Soc. Am. B* **22**, 598–604 (2005).
- [21] Kazansky, P. G., Dong, L., Russell, P. S. J. High second-order nonlinearities in poled silicate fibers. *Optical Letter* **19**, 701–703 (1994).
- [22] Takebe, H., Kazansky, P. G., Russell, P. S. J., Morinaga, K. Effect of poling conditions on second-harmonic generation in fused silica. *Optical Letter* **21**, 468–470 (1996).
- [23] Nasu, H., Okamoto, H., Kurachi, K., Matsuoka, J., Kamiyaitions, K., et al. Second-harmonic generation from electrically poled sio<sub>2</sub> glasses: effects of oh concentration, defects, and poling conditions. *J. Opt. Soc. Am. B* **12**, 644–649 (1995).

- [24] Tanaka, K., Narazaki, A., Hirao, K. Large optical second-order nonlinearity of poled WO<sub>3</sub>-TeO<sub>2</sub> glass. *Optical Letter* **25**, 251–253 (2000).
- [25] Narazaki, A., Tanaka, K., Hirao, K. Surface structure and second-order nonlinear optical properties of thermally poled WO<sub>3</sub>-TeO<sub>2</sub> glasses doped with Na<sup>+</sup>. *J. Opt. Soc. Am. B* **19**, 54–62 (2002).
- [26] Guignard, M., Nazabal, V., Troles, J., Smektala, F., Zeghlache, H., et al. Second-harmonic generation of thermally poled chalcogenide glass. *Optics Express* **13**, 789–795 (2005).
- [27] Dussauze, M., Fargin, E., Lahaye, M., Rodriguez, V., Adamietz, F. Large second-harmonic generation of thermally poled sodium borophosphate glasses. *Optics Express* **13**, 4064–4069 (2005).
- [28] Quiquempois, Y., Martinelli, G., Duthérage, P., Bernage, P., Niay, P., et al. Localisation of the induced second-order non-linearity within infrasil and suprasil thermally poled glasses. *Optics Communications* **176**, 479–487 (2000).
- [29] Xu, Z., Liu, L., Fei, Y., Yang, P., Hou, Z., et al. Nonuniform bulk second-order optical nonlinearity in PbO/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass. *Applied Physic Letters* **77**, 70–72 (2000).
- [30] Xi, Y., Xu, Z., Hou, Z., Liu, L., Xu, L., et al. Second-order optical nonlinearity in bulk pbo b2o3 glass. *Optics Communications* **2100**, 367–373 (2002).
- [31] Ye, X., Liu, L., Xu, L., Wang, W., Affatigato, M., et al. Second-order nonlinearities of lead borate glasses poled with different electrodes. *Journal of Non-Crystalline Solids* **354**, 1250–1255 (2008).
- [32] Califano, V., Champagnon, B., Vouagner, D., Fanelli, E., Pernice, P., et al. Dc poled lanthanum boron germanate glasses: Raman study of the poling mechanism. *Physical Chemistry of Glasses* **46**, 194–196 (2005).
- [33] Zarzycki, J. *Les Verres et l'Etat Vitreux* (1982), masson ed.
- [34] Bernardo, E., Scarinci, G., Hreglich, S. Development and mechanical characterization of al2o3 platelet-reinforced glass matrix composites obtained from glasses coming from dismantled cathode ray tubes. *Journal of the European Ceramic Society* **25**, 1541–1550 (2005).
- [35] Heelland, W., Rheinberger, V., Apel, E., van't Hoen, C. Principles and phenomena of bioengineering with glass-ceramics for dental restoration. *Journal of the European Ceramic Society* **27**, 1521–1526 (2007).
- [36] Hendy, S. Light scattering in transparent glass ceramics. *Applied Physic Letters* **81**, 1171–1173 (2002).
- [37] Auzel, F., Pecile, D., Morin, D. Rare earth doped vitroceraamics: New, efficient, blue and green emitting materials for infrared up-conversion. *J Electrochem Soc* **122**, 101–107 (1975).
- [38] Komatsu, T., Tawarayama, H., Mohri, H., Matusita, K. Properties and crystallization behaviors of TeO<sub>2</sub>—LiNbO<sub>3</sub> glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **135**, 105–113 (1991).
- [39] Beall, G. H., Duke, D. A. Transparent glass-ceramics. *Journal of Materials Science* **4**, 340–352 (1969).
- [40] Mortier, M., Monteville, A., Patriarche, G. Devitrification of fluorozirconate glasses: from nucleation to spinodal decomposition. *Journal of Non-Crystalline Solids* **284**, 85–90 (2001).
- [41] Jain, H. Transparent ferroelectric glass-ceramics. *Ferroelectrics* **306**, 111–127 (2004).
- [42] Gutzow, I., Schmelzer, J. *The vitreous State* (1995), springer-berlin ed.
- [43] Paul, A. *Chemistry of Glasses* (1990), chapman and hall - new york ed.
- [44] Turnbull, D., Fischer, J. Rate of nucleation in condensed systems. *Journal of Chemical Physics* **17**, 71–73 (1949).
- [45] Turnbull, D., Cohen, M. Concerning reconstructive transformation and formation of glass. *Journal of Chemical Physic* **29**, 1049–1054 (1958).

- [46] Uhlmann, D. *Crystal growth in glass-forming systems : a ten-year perspective*. Nucleation and crystallization in glasses, Simmons J.H., Uhlmann D.R., Beall G.H. (1982), simmonsj.h., uhlmann d.r., beall g.h., american ceramic society, columbus, ohio ed.
- [47] Uhlmann, D., Kolbeck, A. Phase separation and the revolution in concepts of glass structure. *Physical Chemistry of Glasses* **17**, 176–158 (1976).
- [48] Cahn, J., Charle, R. The initial stages of phase. separation in glasses. *Physical Chemistry of Glasses* **6**, 181–191 (1965).
- [49] Mortier, M., Monteville, A., Patriarche, G., Maze, G., Auzel, F. New progresses in transparent rare-earth doped glass-ceramics. *Optical Materials* **16**, 255–267 (2001).
- [50] Haller, W. Rearrangement kinetics of the liquid—liquid immiscible microphases in alkali borosilicate melts. *Journal of Chemical Physics* **42**, 686–693 (1965).
- [51] Zarzycki, J. Phase-separated systems. *Discuss. Faraday Soc.* **50**, 122–134 (1970).
- [52] Goller, F. V., Sachs, G. Zur kinetik von kristallisationsvorgangen. *Zeitschrift fur Physik A Hadrons and Nuclei* **77**, 281–286 (1932).
- [53] Johnson, W., Mehl, R. Reaction kinetics in processes of nucleation and growth. *Transactions. American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers* **135**, 416–442 (1939).
- [54] Mehl, R. "The Physics of Hardenability," (1938), symposium on hardenability, american society of metals, detroit ed.
- [55] Kolmogorov, A. *Izv. Akad. Nauk SSSR. Mat.* **13**, 355–364 (1937).
- [56] Avrami, M. Kinetics of phase change. i general theory. *Journal of Chemical Physics* **7**, 1103–1112 (1939).
- [57] Avrami, M. Kinetics of phase change. ii transformation-time relations for random distribution of nuclei. *Journal of Chemical Physics* **8**, 212–224 (1940).
- [58] Avrami, M. "kinetics of phase change. iii. granulation, phase change, and microstructure". *Journal of Chemical Physics* **9**, 17–7184 (1941).
- [59] Loiseau, P., Caurant, D., Majerus, O., Baffier, N. Crystallization study of (TiO<sub>2</sub>,ZrO<sub>2</sub>)-rich SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO glasses part ii surface and internal crystallization processes investigated by differential thermal analysis (dta). *Journal of Materials Science* **38**, 853–864 (2003).
- [60] Weinberg, M., Kapral, R. phase transformation kinetics in finite inhomogeneously nucleated systems. *Journal of Chemical Physics* **91**, 7146–7152 (1989).
- [61] Zanotto, E. The applicability of the general theory of phase transformations to glass crystallization. *Thermochimica Acta* **280-281**, 73 – 82 (1996).
- [62] Weinberg, M. On the analysis of non-isothermal thermoanalytic crystallization experiments. *Journal of Non-Crystalline Solids* **127**, 151–158 (1991).
- [63] Kao, Y.-H., Hu, Y., Zheng, H., Mackenzie, J., Perry, K., et al. Second harmonic generation in transparent barium borate glass-ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids* **167**, 247 – 254 (1994).
- [64] Ding, Y., Osaka, A., Miura, Y. Enhanced surface crystallization of Î<sup>2</sup>-barium borate on glass due to ultrasonic treatment. *Journal of the American Ceramic Society* **77**, 749–752 (1994).
- [65] Pernice, E. S. A. A., P. Structure and nonisothermal crystallisation of glasses in the BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> system. *Physics and Chemistry of Glasses* **39**, 222–227 (1998). Cited By (since 1996) 20.
- [66] Feitosa, C., Mastelaro, V., Zanatta, A., Hernandez, A., Zanotto, E. Crystallization, texture and second-harmonic generation in TiO<sub>2</sub>-BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses. *Optical Materials* **28**, 935–943 (2006).
- [67] Gu, S., Yu, Q., Tao, H., Zhang, J., Han, X., et al. Second harmonic generation of the 4TiO<sub>2</sub>·46BaO·50B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> transparent crystallized glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **356**, 2295–2298 (2010).

- [68] Martínez, A., Lebullenger, R., Feitosa, C., Hernandez, A. Semi-transparent barium borate surface crystallization for second harmonic generation. *Journal of Non-Crystalline Solids* **351**, 1372 – 1376 (2005).
- [69] Murugan, G. S., Suzuki, T., Ohishi, Y., Takahashi, Y., Benino, Y., et al. Second-harmonic generation in transparent surface crystallized glasses in the BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TeO<sub>2</sub> system. *Applied Physics Letters* **85**, 3405–3407 (2004).
- [70] Aronne, A., Esposito, S., Pernice, P. Structure and nonisothermal crystallisation of glasses in the BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system. *Physics and Chemistry of Glasses* **39**, 4–8 (1998).
- [71] Abdel-Hameed, S., Ghoniem, N., Saad, E., Margha, F. Effect of fluoride ions on the preparation of transparent glass ceramics based on crystallization of barium borates. *Ceramics International* **31**, 499 – 505 (2005).
- [72] Narazaki, A., Soga, N. Second harmonic generation in BaTO<sub>3</sub> film crystallized on tellurite glass surface. *Journal of Materials Science Letters* **17**, 1063–1065 (1998). 10.1023/A:1006663512177.
- [73] Narazaki, A., Tanaka, K., Hirao, K. Optical second-order nonlinearity of transparent glass-ceramics containing BaTiO<sub>3</sub> precipitated via surface crystallization. *Journal of Materials Research* **14**, 3640–3646 (1999).
- [74] Komatsu, T., Tawarayama, H., K. Matusita, K. *Journal of Ceramic Society of Japan* **101**, 48–52 (1993).
- [75] Komatsu, T., Takahashi, Y., Benino, Y., Fujiwara, T. Fabrication and optical second order nonlinearity of transparent Ba<sub>2</sub>TiGe<sub>2</sub>O<sub>8</sub> crystallized glasses. *Nonlinear Optics: Materials, Fundamentals and Applications*, WE19 (Optical Society of America, 2002).
- [76] Takahashi, Y., Benino, Y., Fujiwara, T., Komatsu, T. Optical second order nonlinearity of transparent Ba<sub>2</sub>TiGe<sub>2</sub>O<sub>8</sub> crystallized glasses. *Applied Physics Letters* **81**, 223–225 (2002).
- [77] Takahashi, Y., Benino, Y., Fujiwara, T., Komatsu, T. Formation mechanism of ferroelastic Ba<sub>2</sub>TiGe<sub>2</sub>O<sub>8</sub> and second order optical non-linearity in transparent crystallized glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **316**, 320 – 330 (2003).
- [78] Takahashi, Y., Benino, Y., Fujiwara, T., Komatsu, T. Large second-order optical nonlinearities of fersnoite-type crystals in transparent surface-crystallized glasses. *Journal of Applied Physics* **95**, 3503–3508 (2004).
- [79] Toyohara, N., Benino, Y., Fujiwara, T., Tanaka, S., Uematsu, K., et al. Enhancement and depression in second-order optical nonlinearity of Ba<sub>2</sub>TiGe<sub>2</sub>O<sub>8</sub> in crystallized glass prepared in a high magnetic field. *Journal of Applied Physics* **99**, 043515 (2006).
- [80] Ding, Y., Miura, Y., Nakaoka, S., Nanba, T. Oriented surface crystallization of lithium niobate on glass and second harmonic generation. *Journal of Non-Crystalline Solids* **259**, 132–138 (1999).
- [81] Cabral, A., Fokin, V., Zanotto, E., Chinaglia, C. Nanocrystallization of fersnoite glass. i. nucleation and growth kinetics. *Journal of Non-Crystalline Solids* **330**, 174 – 186 (2003).
- [82] Cabral, A., Fokin, V., Zanotto, E. Nanocrystallization of fersnoite glass. ii. analysis of homogeneous nucleation kinetics. *Journal of Non-Crystalline Solids* **343**, 85 – 90 (2004).
- [83] Gupta, P., Jain, H., Williams, D., Kanert, O., Kuechler, R. Structural evolution of LaBGeO<sub>5</sub> transparent ferroelectric nano-composites. *Journal of Non-Crystalline Solids* **349**, 291–298 (2004).
- [84] Takahashi, Y., Kitamura, K., Benino, Y., Fujiwara, T., Komatsu, T. LaBGeO<sub>5</sub> single crystals in glass and second-harmonic generation. *Materials Science and Engineering B* **120**, 155–160 (2005).
- [85] Sigaev, V. N., Lopatina, E. V., Sarkisov, P. D., Marotta, A., Pernice, P. Non-isothermal crystallization of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2GeO<sub>2</sub> glasses. *Thermochimica Acta* **286**, 25–31 (1996).
- [86] Takahashi, Y., Benino, Y., Fujiwara, T., Komatsu, T. Second harmonic generation in transparent surface crystallized glasses with stillwellite-type LaBGeO<sub>5</sub>. *Journal of Applied Physics* **89**, 5282–5287 (2001).

- [87] Takahashi, Y., Benino, Y., Dimitrov, V., Komatsu, T. Transparent surface crystallized glasses with optical non-linear labgeo5 crystals. *Journal of Non-Crystalline Solids* **260**, 155–159 (1999).
- [88] Todorovic, M., Radonjic, L. Lithium-niobate ferroelectric material obtained by glass crystallization. *Ceramics International* **23**, 55–60 (1997).
- [89] Prapitpongwanich, P., Pengpat, K., Rüssel, C. Phase separation and crystallization in linbo3/sio2 glasses. *Materials Chemistry and Physics* **113**, 913–918 (2009).
- [90] Prapitpongwanich, P., Harizanova, R., Pengpat, K., Rüssel, C. Nanocrystallization of ferroelectric lithium niobate in LiNbO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glasses. *Materials Letters* **63**, 1027 – 1029 (2009).
- [91] Sigaev, V., Golubev, N., Stefanovich, S., Komatsu, T., Benino, Y., et al. Second-order optical non-linearity initiated in Li<sub>2</sub>O-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> and Li<sub>2</sub>-ZnO- Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>- SiO<sub>2</sub> glasses by formation of polar and centrosymmetric nanostructures. *Journal of Non-Crystalline Solids* **354**, 873–881 (2008).
- [92] Graça, M. P. F., Valente, M. A., Ferreira da Silva, M. G. Electrical properties of lithium niobium silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **325**, 267–274 (2003).
- [93] Hu, Y., Huang, C. L. Crystal growth kinetics of linbo3 crystals in Li<sub>2</sub>O-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass. *Materials Research Bulletin* **35**, 1999–2008 (2000).
- [94] Hu, Y., Huang, C. L. Crystallization kinetics of the LiNbO<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glass. *Journal of Non-Crystalline Solids* **278**, 170–177 (2000).
- [95] Syam Prasad, N., Varma, K. Evolution of ferroelectric linbo3 phase in a reactive glass matrix (libo2-nb2o5). *Journal of Non-Crystalline Solids* **351**, 1455–1465 (2005).
- [96] Graça, M., Valente, M., Ferreira Da Silva, M. The electric behavior of a lithium-niobate-phosphate glass and glass-ceramics. *Journal of Materials Science* **41**, 1137–1144 (2006).
- [97] Golubev, N., Sigaev, V., Stefanovich, S., Honma, T., Komatsu., T. Nanosized structural transformation and nonlinear optical properties of lithium niobium germanate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **354**, 1909 – 1914 (2008).
- [98] Graça, M., Ferreira da Silva, M., Valente, M. Dielectric and structural studies of a SiO<sub>2</sub>-Li<sub>2</sub>O-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glass and glass-ceramic prepared by the sol-gel method. *Journal of Non-Crystalline Solids* **351**, 2951–2957 (2005).
- [99] Graça, M., Valente, M., Peres, M., Cruz, A., Soares, M., et al. Influence of the sol-gel growth parameters on the optical and structural properties on LiNbO<sub>3</sub> samples. *Materials Science and Engineering: C* **27**, 1065–1068 (2007).
- [100] Zeng, H., Tanaka, K., Hirao, K., Soga, N. Crystallization and glass formation in 50Li<sub>2</sub>O-50Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and 25 Li<sub>2</sub>O ·25 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·50SiO<sub>2</sub>. *Journal of Non-Crystalline Solids* **209**, 112–121 (1997).
- [101] Verbiest, T., Clays, K., Rodriguez, V. *Second-Order Nonlinear Optical Characterizations Techniques- An introduction* (2009), crc press, taylor and francis group ed.
- [102] Sakai, R., Benino, Y., Komatsu, T. Enhanced second harmonic generation at surface in transparent nanocrystalline teo2-based glass ceramics. *Applied Physics Letters* **77**, 2118–2120 (2000).
- [103] Chaliha, R. S., Annapurna, K., Tarafder, A., Tiwari, V., Gupta, P., et al. Structure, dielectric and optical properties of transparent Nd<sup>3+</sup>: KNbO<sub>3</sub> nanocrystalline glass-ceramics. *Optical Materials* **32**, 1202 – 1209 (2010).
- [104] Sigaev, V., Stefanovich, S., Champagnon, B., Gregora, I., Pernice, P., et al. Amorphous nanostructuring in potassium niobium silicate glasses by sans and shg: a new mechanism for second-order optical non-linearity of glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **306**, 238 – 248 (2002).
- [105] Tanaka, H., Honma, T., Benino, Y., Fujiwara, T., Komatsu, T. Yag laser-induced beta-bab2o4 crystalline dot formation in Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **64**, 1179 – 1184 (2003).

- [106] Aronne, A., Sigaev, V. N., Pernice, P., Fanelli, E., Usmanova, L. Z. Non-isothermal crystallization and nanostructuring in potassium niobium silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **337**, 121 – 129 (2004).
- [107] Aronne, A., Sigaev, V. N., Champagnon, B., Fanelli, E., Califano, V., et al. The origin of nanostructuring in potassium niobosilicate glasses by raman and FTIR spectroscopy. *Journal of Non-Crystalline Solids* **351**, 3610 – 3618 (2005).
- [108] Pernice, P., Aronne, A., Sigaev, V., Kupriyanova, M. Crystallization of the  $K_2O \cdot Nb_2O_5 \cdot 2SiO_2$  glass: evidences for existence of bulk nanocrystalline structure. *Journal of Non-Crystalline Solids* **275**, 216 – 224 (2000).
- [109] Aronne, A., Fanelli, E., Pernice, P., Peli, S., Giannetti, C., et al. Crystallization and second harmonic generation in potassium-sodium niobosilicate glasses. *Journal of Solid State Chemistry* **182**, 2796 – 2800 (2009).
- [110] Wang, Y., Chen, Z., Ye, Z., Huang, J. Synthesis and second harmonic generation response of  $knbo_3$  nanoneedles. *Journal of Crystal Growth* **341**, 42 – 45 (2012).
- [111] Narita, K., Takahashi, Y., Benino, Y., Fujiwara, T., Komatsu, T. Unique crystallization and formation of nonlinear optical (Na,K)NbO<sub>3</sub> phases in (Na,K)NbGeO<sub>5</sub> glasses. *Optical Materials* **25**, 393 – 400 (2004).
- [112] Sigaev, V., Pernice, P., Aronne, A., Akimova, O., Stefanovich, S., et al. KTiOPO<sub>4</sub> precipitation from potassium titanium phosphate glasses, producing second harmonic generation. *Journal of Non-Crystalline Solids* **292**, 59 – 69 (2001).
- [113] Li, D., Lin, Y., Zhang, L., Yao, X. Second harmonic generation in transparent KTiOPO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> nanocomposite glasses prepared by the sol-gel method. *Journal of Non-Crystalline Solids* **261**, 273 – 276 (2000).
- [114] Sigaev, V. N., Sarkisov, P. D., Pernice, P., Aronne, A., Datsenko, A. M., et al. Surface and bulk stillwellite textures in glasses of the La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GeO<sub>2</sub> system. *Journal of the European Ceramic Society* **24**, 1063–1067 (2004).
- [115] Sigaev, V., Pernice, P., Aronne, A., Fanelli, E., Lotarev, S., et al. Influence of alumina addition on crystallization and texturing behavior of LabGeO<sub>5</sub> glass. *Journal of Non-Crystalline Solids* **352**, 2123–2128 (2006).
- [116] Sigaev, V., Lopatina, E., Sarkisov, P., Stefanovich, S. Y., Molev, V. Grain-oriented surface crystallization of lanthanum borosilicate and lanthanum borogermanate glasses. *Materials Science and Engineering: B* **48**, 254 – 260 (1997).
- [117] Murugan, G. S., Varma, K. Dielectric, linear and non-linear optical properties of lithium borate-bismuth tungstate glasses and glass-ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids* **279**, 1 – 13 (2001).
- [118] Shankar, M., Varma, K. Crystallization, dielectric and optical studies on strontium tetraborate glasses containing bismuth titanate. *Materials Research Bulletin* **33**, 1769 – 1782 (1998).
- [119] Tamagawa, N., Benino, Y., Fujiwara, T., Komatsu, T. Thermal poling of transparent TeO<sub>2</sub>-based nanocrystallized glasses and enhanced second harmonic generation. *Optics Communications* **217**, 387 – 394 (2003).
- [120] Malakho, A., Fargin, E., Lahaye, M., Lazoryak, B., Morozov, V., et al. Enhancement of second harmonic generation signal in thermally poled glass ceramic with NaNbO<sub>3</sub> nanocrystals. *Journal of Applied Physics* **100**, 063103 (2006).
- [121] Graça, M., Ferreira da Silva, M., Valente, M. Structural and electrical characteristics of LiNbO<sub>3</sub> embedded in a 34 SiO<sub>2</sub> glass matrix. *Journal of the European Ceramic Society* **28**, 1197–1203 (2008).

- [122] Sato, R., Benino, Y., Fujiwara, T., Komatsu, T. Yag laser-induced crystalline dot patterning in samarium tellurite glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **289**, 228 – 232 (2001).
- [123] Honma, T., Benino, Y., Fujiwara, T., Sato, R., Komatsu, T. Spatially selected crystallization in glass by yag laser irradiation. *Journal of Non-Crystalline Solids* **345-346**, 127 – 131 (2004).
- [124] Suzuki, F., Ogawa, K., Honma, T., Komatsu, T. Laser patterning and preferential orientation of two-dimensional planar beta-BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> crystals on the glass surface. *Journal of Solid State Chemistry* **185**, 130 – 135 (2012).
- [125] Gupta, P., Jain, H., Williams, D., Toulouse, J., Veltchev, I. Creation of tailored features by laser heating of Nd<sub>0.2</sub>La<sub>0.8</sub>BGeO<sub>5</sub> glass. *Optical Materials* **29**, 355–359 (2006).
- [126] Stone, A., Sakakura, M., Shimotsuma, Y., Stone, G., Gupta, P., et al. Formation of ferroelectric single-crystal architectures in LabGeO<sub>5</sub> glass by femtosecond vs. continuous-wave lasers. *Journal of Non-Crystalline Solids* **356**, 3059 – 3065 (2010).
- [127] Honma, T., Koshiba, K., Benino, Y., Komatsu, T. Writing of crystal lines and its optical properties of rare-earth ion (Er<sup>3+</sup> and Sm<sup>3+</sup>) doped lithium niobate crystal on glass surface formed by laser irradiation. *Optical Materials* **31**, 315 – 319 (2008).
- [128] Honma, T., Benino, Y., Fujiwara, T., Komatsu, T. Transition metal atom heat processing for writing of crystal lines in glass. *Applied Physics Letters* **88**, 231105 (2006).
- [129] Sugita, H., Honma, T., Benino, Y., Komatsu, T. Formation of LiNbO<sub>3</sub> crystals at the surface of TeO<sub>2</sub>-based glass by yag laser-induced crystallization. *Solid State Communications* **143**, 280 – 284 (2007).
- [130] Komatsu, T., Koshiba, K., Honma, T. Preferential growth orientation of laser-patterned LiNbO<sub>3</sub> crystals in lithium niobium silicate glass. *Journal of Solid State Chemistry* **184**, 411 – 418 (2011).
- [131] Kioka, K., Honma, T., Komatsu, T. Fabrication of (K, Na)NbO<sub>3</sub> glass-ceramics and crystal line patterning on glass surface. *Optical Materials* **33**, 1203 – 1209 (2011).
- [132] Miura, K., Qiu, J., Mitsuyu, T., Hirao, K. Space-selective growth of frequency-conversion crystals in glasses with ultrashort infrared laser pulses. *Opt. Lett.* **25**, 408–410 (2000).
- [133] Guo, X., Yu, B., Chen, B., Dai, Y., Li, R., et al. Distribution of the microcrystallites generated in borate glass irradiated by femtosecond laser pulses. *Materials Letters* **61**, 2338 – 2342 (2007).
- [134] Yonesaki, Y., Miura, K., Araki, R., Fujita, K., Hirao, K. Space-selective precipitation of non-linear optical crystals inside silicate glasses using near-infrared femtosecond laser. *Journal of Non-Crystalline Solids* **351**, 885–892 (2005).
- [135] Dai, Y., Zhu, B., Qiu, J., Ma, H., Lu, B., et al. Space-selective precipitation of functional crystals in glass by using a high repetition rate femtosecond laser. *Chemical Physics Letters* **443**, 253 – 257 (2007).
- [136] Zhu, B., Dai, Y., Ma, H., Zhang, S., Lin, G., et al. Femtosecond laser induced space-selective precipitation of nonlinear optical crystals in rare-earth-doped glasses. *Opt. Express* **15**, 6069–6074 (2007).
- [137] Dai, Y., Ma, H., Lu, B., Yu, B., Zhu, B., et al. Femtosecond laser-induced oriented precipitation of Ba<sub>2</sub>TiGe<sub>2</sub>O<sub>8</sub> crystals in glass. *Opt. Express* **16**, 3912–3917 (2008).
- [138] Ferreira, N., Costa, F., Nogueira, R., Graca, M. Lithium niobate bulk crystallization promoted by CO<sub>2</sub> laser radiation. *Applied Surface Science* – (2011).
- [139] Avansi, W., Mastelaro, V., Andreetta, M. Surface modification and crystallization of the BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glassy system using co2 laser irradiation. *Journal of Non-Crystalline Solids* **354**, 279 – 283 (2008).



[140] Sigaev, V., Alieva, E., Lotarev, S., Lepekhn, N., Priseko, Y., et al. Local crystallization of glasses in the  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$  system under laser irradiation. *Glass Physics and Chemistry* **35**, 13–20 (2009).



## **Chapitre 2 :**

**Etude des propriétés et de la cristallisation d'un verre de niobate**



## **Chapitre 2 : Etude des propriétés et de la cristallisation d'un verre de niobate**

### **I. Introduction**

L'élaboration d'une vitrocéramique pour le doublage de fréquence requiert une étude préalable complète du verre et de la cristallisation au sein de celui-ci, afin de contrôler la taille et le nombre de cristallites. Ainsi, une étude des propriétés physico-chimiques du verre est menée en premier lieu. Ensuite, l'étude de la cristallisation d'un verre mixte de niobate, lithium et silice est entreprise à travers diverses études qualitatives et quantitatives que nous confronterons.

Avant toute étude quantitative, les vitro-céramistes utilisent de manière générale des courbes de vitesses de nucléation et de croissance déterminées de manière qualitative. Dans le but de construire ces courbes, une analyse non-isotherme, basée sur des analyses par la calorimétrie différentielle à balayage, est alors effectuée.

Dans le chapitre précédent, nous avons montré que les cinétiques de transformation de la théorie KJMA étaient les plus adaptées pour décrire les cinétiques de transformation de phase telle la cristallisation. Ainsi, nous nous sommes basés en premier lieu sur cette théorie pour étudier quantitativement le mécanisme de croissance. Grâce à la calorimétrie différentielle à balayage, nous déterminerons en particulier la dimension de croissance ainsi que les énergies d'activation que requiert ce processus.

Par ailleurs, dans le but de mesurer précisément les vitesses de nucléation et croissance, nous avons imagé certaines vitrocéramiques du système vitreux lithium-niobium-silice par microscopie optique et électronique. Ces clichés mettent en évidence une complexité du mécanisme de cristallisation. Ces problèmes, amenant de nouvelles difficultés pour l'objectif de doublement de fréquence à partir de vitrocéramiques transparentes, seront alors discutés et approfondis.

## II. Synthèse de la matrice vitreuse et propriétés physico-chimiques

### II.1. Choix de la composition vitreuse et synthèse

Dans le chapitre précédent, nous avons expliqué le choix d'une matrice vitreuse Lithium-Niobium-Silice, et de la phase cristalline que nous voulons précipiter (i.e  $\text{LiNbO}_3$ ). D'après Todorovic et al. [88], Le système  $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$  (LNS) possède une grande zone de composition pour laquelle un verre peut se former. Cependant, ces mêmes auteurs, montrent également qu'il est nécessaire de choisir un système vitreux avec un ratio atomique Nb/Si > 1 (appelé aussi ratio de Layton), et qu'une concentration de  $[\text{Li}_2\text{O}] > 25\%$  est nécessaire pour faciliter l'élaboration de verres transparents [88]. Nous avons alors réalisé différents essais de synthèses de verre LNS, en suivant ces consignes. Ils sont préparés en utilisant les produits suivants :  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SiO}_2$ , par la technique de fusion des réactifs en poudre suivie d'une trempe à température ambiante. Le mélange de ces trois réactifs est en effet porté à la fusion, dans un creuset en platine, sous air, à la température de 1450 °C pendant 30 minutes. Le mélange fondu est alors trempé de manière très rapide. Les résultats des principaux essais de synthèse sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau 2.1 : résultats des différents essais de synthèses

Composition	résultats
30 $\text{Li}_2\text{O}$ - 25 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ - 45 $\text{SiO}_2$	Matériau totalement opaque
32 $\text{Li}_2\text{O}$ - 33 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ - 36 $\text{SiO}_2$	Cristallisation partielle
40 $\text{Li}_2\text{O}$ - 20 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ - 40 $\text{SiO}_2$	Cristallisation partielle
31 $\text{Li}_2\text{O}$ - 22 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ - 47 $\text{SiO}_2$	Cristallisation partielle
31 $\text{Li}_2\text{O}$ - 21 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ - 48 $\text{SiO}_2$	Verre transparent
29 $\text{Li}_2\text{O}$ - 24 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ - 45 $\text{SiO}_2$ - 5 $\text{Al}_2\text{O}_3$	Verre transparent
35 $\text{Li}_2\text{O}$ - 25 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ - 40 $\text{SiO}_2$	Verre transparent

Certaines compositions obtenues sont opaques ou translucides, car elles sont à la limite du domaine de composition vitrifiable. Nous pouvons donc en déduire que la cristallisation est très rapide dans ce verre. La composition dans laquelle l'oxyde d'aluminium est introduit donne lieu à un verre transparent. Il semblerait que cet oxyde puisse jouer un rôle d'inhibiteur ou de retardateur de cristallisation, comme montré par Golubev et al. pour la précipitation de  $\text{LiNbO}_3$  dans une matrice germanate [97]. Cependant, afin d'éviter la précipitation d'autres phases cristallines par l'ajout d'oxyde d'aluminium ou de changer le comportement de

cristallisation par cet ajout d'oxyde, nous avons choisi d'étudier le verre de composition : 35 Li<sub>2</sub>O - 25 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - 40 SiO<sub>2</sub>. Le verre de composition 31 Li<sub>2</sub>O - 21 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - 48SiO<sub>2</sub> n'a pas non plus été retenu pour cette étude car son ratio de Layton étant inférieur à 1, il pourrait posséder une plus forte tendance à se dévitrifier. Le verre étudié sera désormais nommé LNS25 (pour 25% de niobium), et cette notation sera utilisée dans l'ensemble du manuscrit. La synthèse de ce verre a été optimisée de manière à assurer une bonne homogénéité en composition et densité des échantillons.

Ces verres sont préparés en utilisant les produits suivants : Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, (Merck, 99%), Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Alfa Aesar 99,9%) SiO<sub>2</sub> (silice amorphe, Alfa Aesar, 99,8%). Un prétraitement thermique de déshydratation de l'oxyde de niobium est nécessaire. Celui-ci s'effectue pendant environ 12h à 600°C. Toutes les synthèses (environ 40 g) sont réalisées par la technique de fusion des réactifs suivie d'une trempe à température ambiante. Le mélange des deux premiers réactifs (oxyde de lithium et de niobium), contenu dans un creuset en platine, est porté à 900°C pendant au moins deux heures pour une étape de décarbonatation. Puis, après que le creuset soit revenu à température ambiante, la silice est ajoutée. Ensuite, le mélange, broyé, est porté à la fusion sous air à la température de 1450 °C pendant 30 minutes. Le mélange fondu est ensuite coulé à température ambiante sur une plaque en inox (préchauffé à la température de 400°C), et pressé par une autre plaque de manière à obtenir des échantillons d'une épaisseur de 1 mm environ. Le verre est alors broyé puis reporté à la fusion à la même température afin d'améliorer l'homogénéité de l'échantillon. Un recuit à la température de (T<sub>g</sub>-50°C) est nécessaire afin de relaxer les contraintes mécaniques, et d'après la littérature, T<sub>g</sub> est environ compris entre 560 et 570°C [91-100]. Le verre obtenu est alors recuit à la température de 520°C pendant 15h, et ensuite ramené à température ambiante selon une rampe de 1°/min.

De manière à s'assurer de la reproductibilité de la synthèse, des analyses par microsonde X, ont été effectuées de manière régulière tout le long de cette étude (annexe 1). Globalement, la composition moyenne molaire des batchs est 35±2Li<sub>2</sub>O-25±2Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-40±2SiO<sub>2</sub>.

## II.2. Propriétés physico-chimiques

La température de transition vitreuse  $T_g$ , celle de début de cristallisation  $T_x$ , et la température maximale de cristallisation  $T_p$ , du verre étudié ont été déterminées par Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC) en utilisant l'appareil DSC 404 PC NETSCH. Les mesures sont effectuées sous air dans des creusets en platine, contenant ~50 mg de verre broyé finement (<80  $\mu\text{m}$ ), et des morceaux de verre non broyés (1-2 mm de diamètre). En effet, une poudre possède plus de surface spécifique et favorisera la cristallisation surfacique, tandis qu'un grain plus gros favorisera la cristallisation dans la masse. La figure suivante montre le résultat de l'analyse thermique, effectuée par différentes rampes constantes de températures : 5, 10, 15 et 20°C/min.

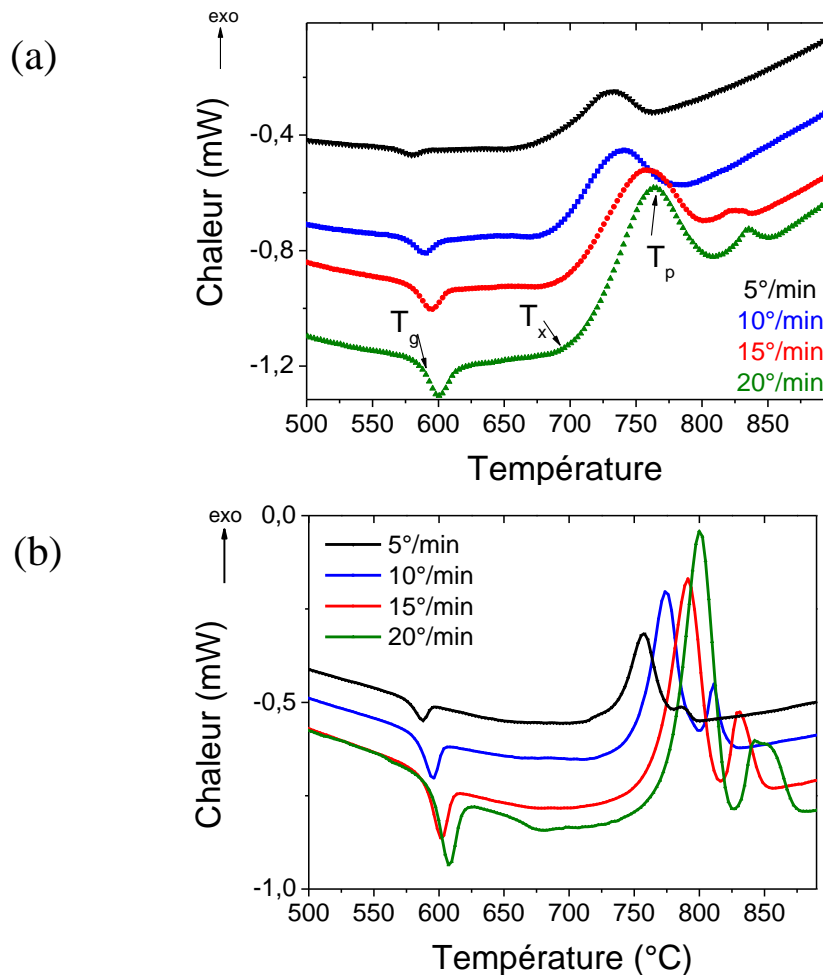


Figure 2.1 : Courbes de DSC de LNS 35-35-40 à 5, 10, 15 et 20°C/min, respectivement reportées à travers les courbes noires, bleues, rouges et vertes. La température de transition vitreuse  $T_g$ , celle de début de cristallisation  $T_x$  et la température maximale du pic exothermique  $T_p$  (Température maximale de cristallisation) sont également reportées sur la Figure 1(a). Celle-ci correspond au verre broyé finement et la figure (b) aux analyses thermiques effectuées avec des morceaux de verres.



D'après cette courbe, les valeurs moyennes de  $T_g$ ,  $T_x$  et  $T_p$  calculées sur l'ensemble des valeurs obtenues pour chaque rampe de chauffe, sont respectivement égales à  $580\pm 10$ ,  $675\pm 10$  et  $740\pm 10^\circ\text{C}$  pour du verre broyé finement et  $586\pm 10$ ,  $728\pm 10$  et  $781\pm 10^\circ\text{C}$  pour des gros grains de verre. La valeur du  $T_x$  est différente dans les deux cas : elle est en effet plus faible pour la DSC réalisée avec du verre broyé très finement, ce qui suppose une cristallisation plus rapide en surface. D'après les valeurs de  $T_g$  obtenues, nous en déduisons que la température de recuit de  $520^\circ\text{C}$  a été judicieusement choisie.

La température de fusion est déterminée en mode ATD, selon une rampe de  $10^\circ/\text{min}$  et est obtenue égale à  $1120^\circ\text{C}$ .

Nous remarquons une augmentation de la valeur du  $T_g$ ,  $T_x$  et  $T_p$  avec l'augmentation de la rampe de température. Plus la rampe de chauffe est élevée et moins le système a le temps de se stabiliser et un retard à la cristallisation est alors observé. Les énergies d'activation et le paramètre d'Avrami sont calculés par cette méthode, en effectuant une analyse calorimétrique différentielle selon plusieurs rampes de chauffe [6, 7]. Cela sera détaillé dans la partie d'étude du mécanisme de cristallisation.

Un premier pic exothermique est obtenu lors de l'analyse calorimétrique différentielle aux alentours de la température de  $740^\circ\text{-}800^\circ\text{C}$ . Pour confirmer que la première phase qui cristallise au sein de cette matrice vitreuse correspond effectivement au niobate de lithium, un échantillon du verre LNS25, est traité thermiquement à une température supérieure à  $T_p$  (i.e  $800^\circ\text{C}$ ) pendant 5 jours. Les analyses de Rayons-X effectuées sur cet échantillon broyé, nous permettent d'attribuer  $\text{LiNbO}_3$  comme étant la première phase cristalline qui précipite (Figure 2.2). Elle est indexée en considérant une structure rhomboédrique, avec des paramètres de maille  $a=5,148$  et  $c=13,851$  angströms (JCPDS : 00-020-0631).

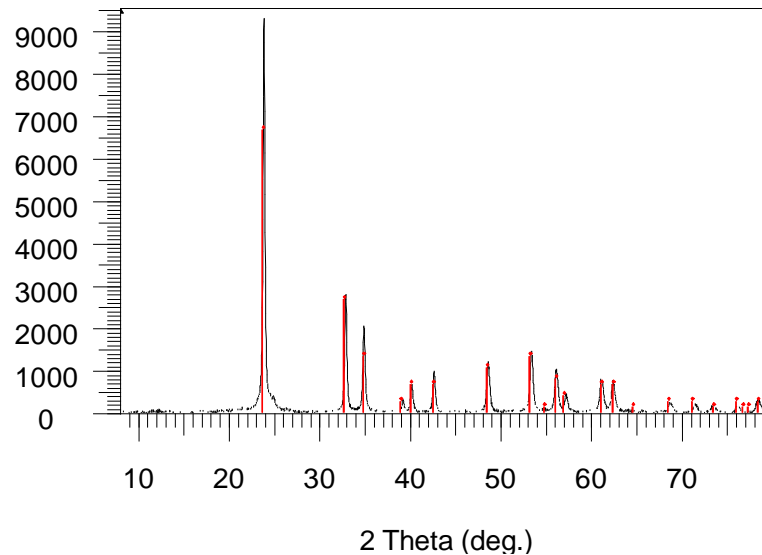


Figure 2.2 : Diffractogramme des rayons X d'un échantillon LNS25 broyé et traité thermiquement à 800°C pendant 5 jours et indexation des pics de  $\text{LiNbO}_3$  d'après JCPDS= (00-020-0631).

A plus haute température, un second pic exothermique est observé (sauf dans le cas de verre broyé finement à faible vitesse de rampe, Figure 2.1(a)). La diffraction des rayons X effectuée sur un échantillon vitreux LNS25 traité à très haute température nous permet d'attribuer cette deuxième phase cristalline à  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ .

Les densités des deux échantillons, celle du verre LNS25 et celle du verre cristallisé à 800°C ont été mesurées d'après le principe d'Archimède, en utilisant le diéthylphtalate comme liquide d'immersion. Les résultats sont reportés sans le tableau suivant : (tableau 2.2)

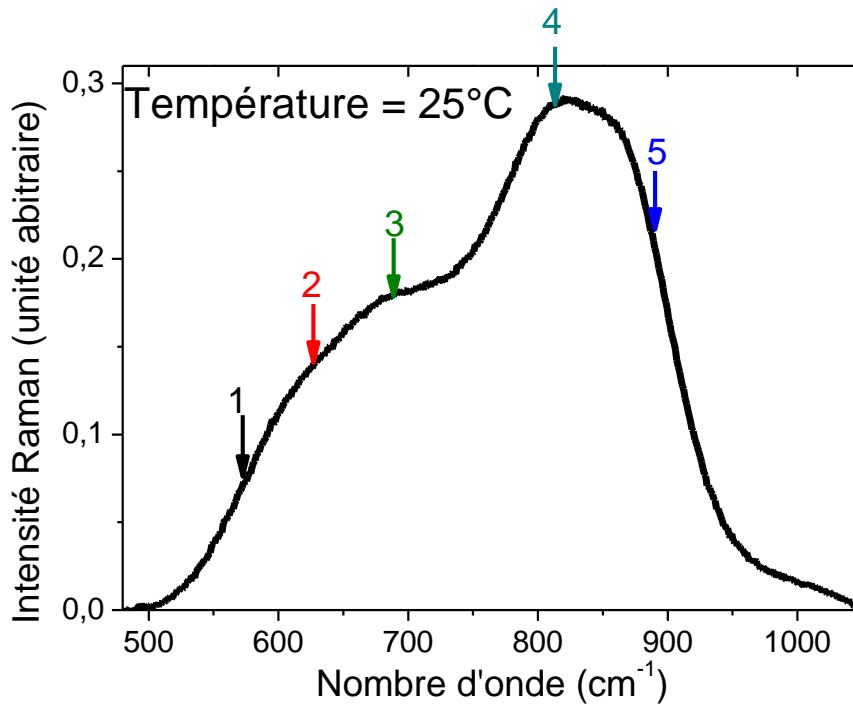
Tableau 2.2 : Mesure de densité

Echantillon	Masse volumique ( $\text{g.cm}^{-3}$ )
LNS 25	$3,567 \pm 0,02$
LNS 25 + une semaine 800°C	$3,62 \pm 0,02$

Dans ce tableau, nous pouvons observer une augmentation de la densité avec la cristallisation. Ceci traduit la contraction de volume entre le verre cristallisé et le verre.

### II.3. Structure locale au sein du verre

Les propriétés structurales du verre sont alors étudiées par spectroscopie Raman, à l'aide d'un spectrophotomètre Aramis (Horiba) et d'un faisceau laser de 473 nm (voir annexe 2 pour la description du montage). La figure suivante (Figure 2.3) représente le spectre Raman du verre LNS25 à température ambiante :



*Figure 2.3: Spectre Raman du verre LNS25 effectué à température ambiante. Les flèches indiquent les positions des bandes, numérotées de 1 à 5.*

Cinq bandes vibrationnelles du réseau niobium, numérotées de 1 à 5 (et notées 1, 2, 3, 4, 5) sont présentes sur le spectre Raman. Leur position relative à la température ambiante sont respectivement égales à 580, 630, 685, 810 et 890cm<sup>-1</sup>. Elles peuvent être assignées de la manière suivante pour tout le chapitre, à partir des références [8-24] :

**Les bandes 1 et 2** centrées respectivement vers 580 et 630 cm<sup>-1</sup> à température ambiante, sont attribuées à la vibration de l'élongation de la liaison Nb-O-Nb dans un réseau tridimensionnel d'octaèdres NbO<sub>6</sub>. Ces deux bandes sont donc caractéristiques d'une structure cristalline comme le niobate de lithium [8-17].

**La bande 3**, centrée entre 650 et 700cm<sup>-1</sup>, est attribuée à la vibration de l'élongation de la liaison Nb-O-Nb mais dans des octaèdres NbO<sub>6</sub> légèrement distordus [14-19].

**La bande 4**, centrée à  $810\text{ cm}^{-1}$  est également attribuée à la vibration de l'élongation de la liaison Nb-O d'octaèdres  $\text{NbO}_6$ , qui sont alors distordus et partagent au moins un de leur sommet avec des tétraèdres de  $\text{SiO}_4$  [17, 20, 21].

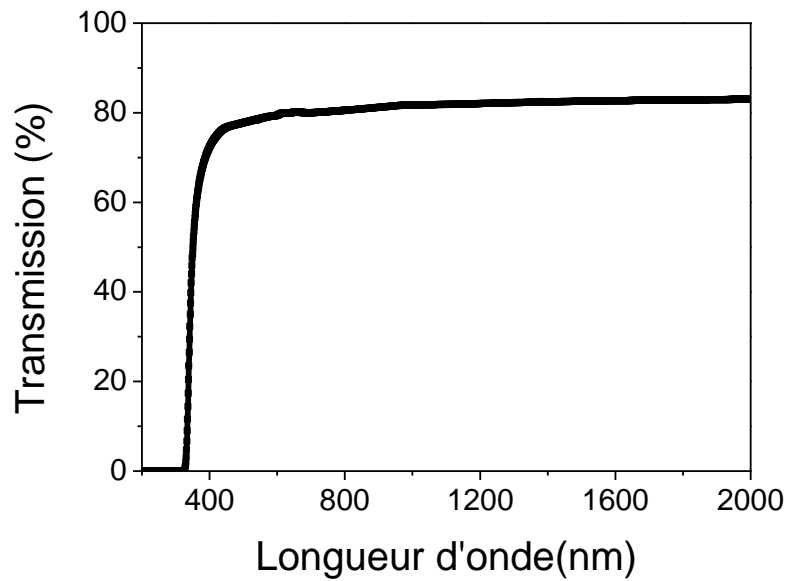
**La bande 5**, centrée vers  $890\text{cm}^{-1}$  correspond aussi à la vibration de la liaison Nb-O, soit dans des octaèdres  $\text{NbO}_6$  isolés qui ne possèdent pas de liaison oxygène pontante (tel  $\text{Nb-O}^-\dots\text{Li}^+$ ) [14-17, 19, 20], soit alors dans des polymorphes  $\text{NbO}_4$  [22, 23]. Comme à priori le verre LNS25 ne possède uniquement que des  $\text{Nb}^{5+}$ , la dernière hypothèse est nettement moins probable [23].

Le choix de ces cinq bandes caractérisant essentiellement la liaison fortement polarisable Nb-O s'est effectuée plus particulièrement à partir des références 14, 15, 19, 20, 21, 22]. Il est ici primordial de noter que les bandes 2, 3, 4 et 5 sont répertoriés dans [14] et nous donne une indication sur un degré de cristallinité lors d'éventuels essais de cristallisation. En effet, plus la vibration de la liaison Nb-O est caractérisé par de faibles fréquences et plus les octaèdres  $\text{NbO}_6$  sont réguliers et plus la cristallinité est stable avec un degré élevé.

Une dernière bande, centrée vers  $1000\text{cm}^{-1}$  est également présente et appartient au réseau silicate. Elle est attribuée à l'élongation de la liaison Si-O<sup>-</sup> dans des tétraèdres  $\text{Q}_2$  ou  $\text{Q}_3$  (partageant respectivement deux et trois oxygènes pontants [18, 20, 21, 24].

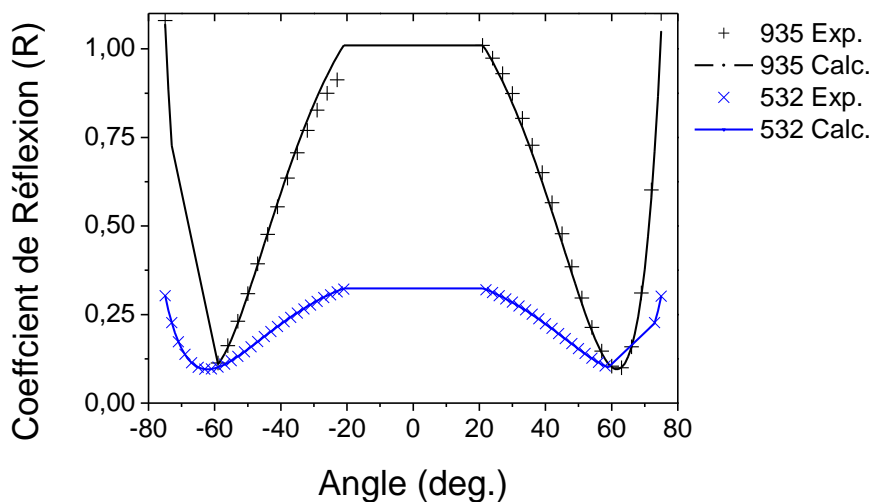
#### ***II.4. Propriétés optiques linéaires***

Les propriétés optiques du verre LNS25 sont également étudiées. Dans un premier temps, nous avons réalisé un spectre de transmission de 200 à 2000 nm (Figure 2.4). Nous mesurons une transmission de 82% et 78% respectivement à 1064 et 532 nm. Pour les autres longueurs d'onde de travail, et en particulier à 1550nm, et à sa longueur d'onde de second harmonique (qui sont également des longueurs d'onde utilisées pour les mesures d'optiques non linéaire) la transmission vaut 82.5 et 80% respectivement. Notons également la longueur d'onde de coupure à 340nm. Il est important de signaler que ces spectres de transmission n'ont pas été corrigés des pertes par réflexion. Pour en tenir compte, il est nécessaire de mesurer l'indice de réfraction.



*Figure 2.4 : Courbe de transmission de 200 à 1500 nm du verre LNS25 d'épaisseur 1200mm*

La mesure de l'indice de réfraction a alors été effectuée par la méthode de l'angle de Brewster (annexe 3). Les mesures sont réalisées sur une surface du verre LNS25 aux longueurs d'onde de 935 et 530 nm, longueurs d'onde disponibles les plus proches des longueurs d'onde de travail. La simulation des résultats est réalisée à partir du scan suivant (Figure 2.5).



*Figure 2.5 : Points expérimentaux et simulations obtenues en réflexion pour les mesures d'indice de réfraction à 532nm (bleu) et 935 nm (noir) pour le verre LNS25*

Les indices mesurés à 935 et 532 nm sont respectivement égaux à  $1.845 \pm 0.005$  et  $1.900 \pm 0.005$ . L'indice est plus élevé à plus courte longueur d'onde car la dispersion à 532 nm

est plus forte qu'à 935 nm. En comparant à un verre classique de silice par exemple, qui possède un indice de 1,5 environ, nous pouvons considérer que ce verre possède un indice élevé, dû à la forte concentration en niobium [14-17].

A 935 nm environ, les pertes par réflexions multiples aux deux interfaces sont estimées à environ 16,3%, la valeur de la transmission étant donnée par la formule :

$$T = \left( \frac{2n}{n^2 + 1} \right) \approx 0,837 \quad (2.01)$$

Notons que la diffusion interne résultant d'inhomogénéités résiduelles au sein du verre, comme les fluctuations de densités et de concentration, peut expliquer le reste des pertes de transmission (~2%).

La mesure d'indice du verre indique une différence de ~0.4 avec l'indice de la phase cristalline ( $n_{\text{LiNbO}_3} = 2,23$  [11]). En tenant compte des deux critères de transparence d'un verre composite (voir chapitre I, paragraphe III.2.4), cet écart considérable impose alors une forte restriction sur le deuxième critère de transparence, à savoir la taille des cristallites. Si la taille des cristallites précipitant au sein de la matrice vitreuse reste inférieure à 40 nm au plus (i.e  $\lambda_{\text{visible inf}} / 10$ ), cela permettrait de maintenir une bonne transparence du matériau [39, 41].

Dès lors, il paraît primordial de pouvoir contrôler la taille des particules qui précipitent et leur mécanisme de cristallisation. Cela repose tout d'abord sur une étude complète de la nucléation et de la croissance dans LNS25, qui sera abordée dans la section suivante.

### III. Etude de la cristallisation par DSC

La cristallisation de  $\text{LiNbO}_3$  dans une matrice à base de silice a déjà été étudiée de manière quantitative [93-80]. Dans une matrice vitreuse  $x\text{K}_2\text{O}-(35-x)\text{Li}_2\text{O}-30\text{Nb}_2\text{O}_5-35\text{SiO}_2$ , Ding et al ont reporté une cristallisation surfacique, dont l'épaisseur de la couche augmente avec le temps de traitement thermique pour une température donnée. Ils ont également estimé l'énergie d'activation nécessaire à la cristallisation surfacique à environ  $296 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Par ailleurs, Hu et Huang ont étudié la cristallisation du système  $30\text{Li}_2\text{O}-30\text{Nb}_2\text{O}_5-35\text{SiO}_2-5\text{Al}_2\text{O}_3$  de façon isothermale et non-isothermale. La méthode isotherme repose sur des traitements de durées différentes à des températures fixes. D'après les diffractogrammes de rayons X, ils obtiennent la fraction de volume cristallisé de  $\text{LiNbO}_3$  au sein de la matrice vitreuse et la taille des cristallites. De ces données, ils peuvent également en déduire la vitesse de croissance [93]. Cependant, aucune observation directe n'est effectuée, contrairement à ce que préconise Tammann pour la détermination de la vitesse de nucléation et croissance [31]. Par la méthode non-isotherme qui consiste en des analyses de calorimétrie différentielle à balayage à différentes températures, ils montrent que deux mécanismes de cristallisation coexistent dans ce verre : une cristallisation surfacique d'énergie d'activation de  $350 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  et une cristallisation dite volumique d'énergie d'activation de  $414 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Celle-ci commence à partir d'un nombre fixe de nucléi qui croissent de manière sphérique [94]. Cependant, il est montré que l'ajout d'oxyde de potassium ou d'aluminium peut modifier le type de cristallisation, et les méthodes utilisées par Hu et al. présentent l'inconvénient d'être indirectes (en particulier la mesure de la taille des cristallites via la formule de Debye Scherrer n'est possible que si les cristaux ont une forme sphérique). Il existe donc une forte disparité au niveau des données et interprétations entre ces trois références [93, 94, 31]. Ainsi, nous avons voulu mener notre propre étude rigoureuse sur l'étude du mécanisme de cristallisation de  $\text{LiNbO}_3$  dans la matrice vitreuse LNS25 de composition  $35\text{Li}_2\text{O}-25\text{Nb}_2\text{O}_5-40\text{SiO}_2$ . Dans un premier temps, nous avons mené une étude « préliminaire » basée sur l'étude qualitative des courbes de nucléation croissance, dans le but d'avoir les données suffisantes pour calculer ensuite la vitesse de nucléation, et de soulever certaines questions qui seront abordées plus en détail par la suite.

### **III.1. Courbes qualitatives de vitesse de nucléation et de croissance**

Il est possible de représenter de manière qualitative les vitesses de nucléation et de croissance en fonction de la température, en considérant l'hypothèse où la croissance se produit avec un nombre fixe de nucléi, précipités uniquement lors de l'étape de nucléation [32, 33, 34]. Les valeurs exactes ne peuvent pas être calculées mais la dépendance de la vitesse en fonction de la température reste correcte. Cette méthode s'appuie sur des traitements thermiques non isothermes :

L'allure de la courbe donnant le taux de nucléation  $I_0(T)$  est déterminée par la méthode proposée par Marotta et al, en traçant  $(1/T_p - 1/T_p^0)$  en fonction de T, selon l'équation ci-dessous [35] :

$$\ln(I_0(T)) = \frac{E_c}{R} \left( \frac{1}{T_p} - \frac{1}{T_p^0} \right) + C \quad (2.02)$$

Où  $T_p^0$  (resp.  $T_p$ ) est le maximum du pic exothermique obtenu pour le verre (resp. après un plateau isotherme tenu pendant 30 minutes à une température potentielle de nucléation T).  $E_c$  est l'énergie d'activation pour la cristallisation qui représente le minimum d'énergie à fournir pour initier cette réaction. Comme la constante C ne peut être déterminée, l'allure de la courbe de nucléation ne représente pas de manière quantitative la vitesse de nucléation, mais la dépendance en température est tout de même correcte.

De manière expérimentale, 40 à 60 mg de verres broyés sont insérés dans le creuset en platine et chauffés de la température ambiante jusqu'à une température potentielle de nucléation T avec une rampe de 20°/min. Après 30 minutes d'isotherme à cette température, l'échantillon est porté à 950°C (température supérieure à la fin de la cristallisation) et la température maximale du pic exothermique est alors mesurée.

L'allure de la courbe de croissance est déterminée en utilisant la technique proposée par Ray et al. [36]. 40 à 60 mg de verres broyés sont insérés dans le creuset en platine chauffé de la température ambiante jusqu'à une température potentielle de croissance T avec une rampe de 20°/min. Après 5 minutes d'isotherme à T, la température est abaissée jusqu'à une température inférieure à  $T_g$  (500°C) et le verre a alors été stabilisé à cette température pendant 5 minutes. Finalement, il est porté à une température supérieure à celle de la cristallisation en utilisant toujours une rampe de 20°C/ min.



L'aire du pic exothermique ( $A_i$ ) est alors mesurée. La même expérience est reproduite pour différentes valeurs de  $T$  et la courbe d'allure de cristallisation est obtenue en traçant :  $\Delta A = A - A_i$  en fonction de  $T$ , où  $A$  est l'aire du pic de cristallisation lorsque le verre n'a subi aucun traitement.

Ces courbes sont tracées pour deux tailles de grains : une poudre broyée finement et des gros grains (taille supérieure à  $200\mu\text{m}$ ), comme effectué précédemment (Figure 2.1). En effet, il est alors important d'étudier la dépendance de la cristallisation surfacique et volumique avec la température. Les courbes de nucléation et de croissance sont représentées sur la figure suivante (Figure 2.6) :

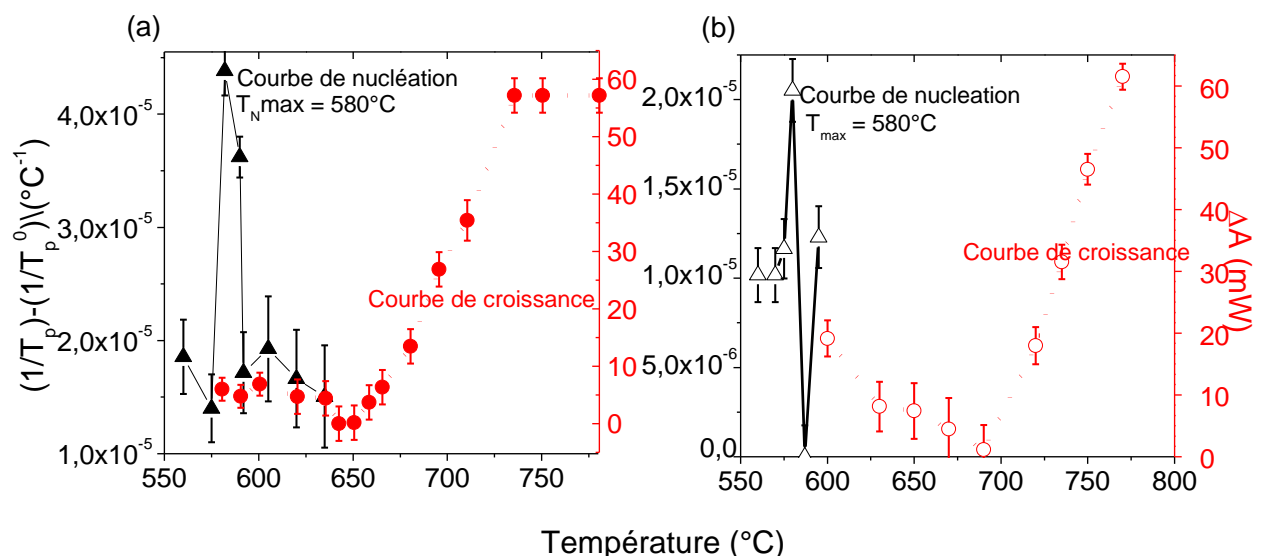


Figure 2.6 : Courbes qualitatives de nucléation (méthode de Marotta) et de croissance (méthode de Ray) pour le verre LNS25 (a) avec du verre broyé en poudre et (b) avec du verre cassé en gros grains

La courbe de nucléation montre un maximum, communément appelé température maximale de nucléation  $T_{n,max}$ . Les maximums sont respectivement égaux à  $582\pm 2$  et  $580\pm 2^\circ\text{C}$  pour une poudre et des gros grains. Dans les deux cas, la courbe de croissance possède deux étapes distinctes : une première étape de croissance très lente entre  $575$  et  $650^\circ\text{C}$  (resp.  $600$ - $700^\circ\text{C}$ ) pour la poudre broyée finement (resp. le verre cassé en gros grains (Figure 2.6.b). Puis, cette courbe de croissance augmente de manière prononcée jusqu'à une température de plus de  $735^\circ\text{C}$  (resp.  $770^\circ\text{C}$  pour les gros grains). Ainsi, les deux tailles de grain ne changent pas de manière considérable les allures de courbes, même si nous pouvons noter, comme supposé dans le paragraphe II.2, une tendance à une croissance plus rapide en surface. Cette croissance

facilité en surface peut provenir d'une plus faible énergie d'activation nécessaire à la cristallisation, qui s'explique par un plus grand nombre de défauts initiant cette réaction.

Il est important de noter qu'un chevauchement a lieu entre les courbes des nucléation et de croissance. Dès lors, il paraît difficile de contrôler de manière séparée le mécanisme de la cristallisation. Cela explique aussi la dévitrification observée durant les synthèses du verre LNS25 lorsque la trempe n'était pas suffisamment rapide.

L'élaboration de vitrocéramiques transparentes à fort taux de cristallinité requiert en premier critère une vitesse de nucléation élevée, et si possible une étape de croissance assez lente. C'est pourquoi dans un premier temps, nous allons tenter d'évaluer quantitativement cette vitesse de nucléation.

### **III.2. Estimation de la vitesse maximale de nucléation**

Il est possible, d'estimer la vitesse de nucléation,  $I$ , en utilisant l'expression proposée par James et al. [37, 38]

$$I \approx \frac{N_v(t)}{t_{HT}} = \frac{f}{V_{nuclei} \cdot t_{HT}} \quad (2.03)$$

Où  $t_{HT}$  est le temps de traitement thermique en secondes et  $N_v(t)$  est le nombre de cristaux par unité de volume formés après un temps  $t$ .  $N_v(t)$  peut être estimé en divisant la fraction de volume cristallisé  $f$  par le volume d'un cristallite, dont la forme est approchée à celle d'une sphère. Il est alors nécessaire de déterminer ce volume de fraction cristallisée et le volume d'un cristallite. Nous nous intéressons ici à l'estimation de la vitesse maximale à 580°C après 2 h de traitement thermique à cette température.

**La fraction du volume cristallisé ( $f$ )** peut être calculée en se basant sur les diffractogrammes de rayons X. En effet, la cristallinité est déjà suffisante pour observer un pic de diffraction. Et il n'est pas non plus nécessaire d'opérer une étape de révélation « flash » à température plus élevée (Figure 2.7).

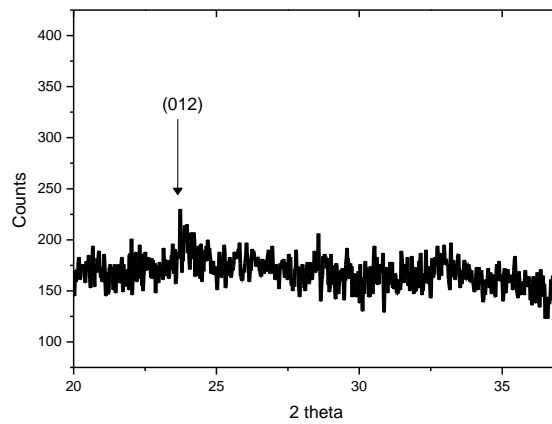


Figure 2.7 : diffractogramme de rayons X d'un échantillon LNS25 traité thermiquement à 580°C pendant 2h.

Un seul pic est présent (012), et en divisant le nombre de coups de ce pic par celui de  $\text{LiNbO}_3$  pour le même plan de diffraction (Figure 2.2), nous obtenons : 70/6800, soit environ 1% de fraction volumique cristallisée. Compte tenu de la forte erreur que comprend cette valeur (très faible intensité du pic de diffraction), une autre méthode est alors développée.

Ainsi, la fraction du volume cristallisé ( $f$ ) du verre LNS25 traité thermiquement peut être également déterminée par des mesures de densité, en utilisant la formule proposée par Narita et al [39] :

$$f = \frac{\varphi_{sample} - \varphi_{glass}}{\varphi_{crystal} - \varphi_{glass}} \quad (2.04)$$

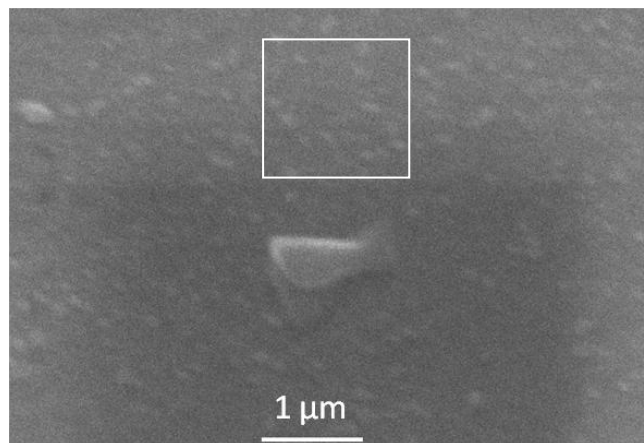
Où  $\varphi_{sample}$  est la densité du verre LNS25, traité thermiquement pendant 2h à la température maximale de nucléation (580°C),  $\varphi_{glass}$  est la densité du verre LNS25 non-traité et  $\varphi_{crystal}$  est la densité du cristal de  $\text{LiNbO}_3$  [11]. Les mesures de densité sont effectuées selon le principe d'Archimède comme expliqué au paragraphe 1.1.2. Les résultats sont reportés dans le tableau 2.3.

*Tableau 2.3 : Résultats de densité pour la détermination de la fraction de volume cristallisé.*

Echantillon	Masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> )	Fraction de volume cristallisé (%)
Verre LNS 25	3,566 ± 0,002	0±0.5
LNS 25 + 2h 580°C	3,582 ± 0,002	1,4±0.5
LiNbO <sub>3</sub> (mesuré expérimentalement [27])	4.630 ± 0,002	100±0.5

Une fraction de volume cristallisé de ~1 à 2% est déterminée par la méthode des densités pour le verre de composition 35 Li<sub>2</sub>O-25 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-40 SiO<sub>2</sub> traité pendant 2h à 580°C (T<sub>n max</sub>). Cette valeur de fraction cristallisée de 1,4% correspond à un nombre de 30 particules sur un volume de 1 μm<sup>3</sup>, ce qui est en accord avec l'image réalisée en Microscopie Electronique à Balayage (MEB annexe 1) dans la masse de cet échantillon (Figure 2.8). L'estimation du volume cristallisé est alors comparable selon les deux techniques malgré une précision insuffisante sur cette valeur dans les deux cas.

**Le volume moyen d'un nucléi** est approché au moyen de l'imagerie. Des clichés MEB sont réalisés sur l'échantillon traité à 580°C (le T<sub>n max</sub>) pendant 2h. Cet échantillon a été poli sur une épaisseur de 10μm, puis trempé dans une solution de HF 1% pendant 2 minutes. L'image obtenue est représentée sur la figure suivante :



*Figure 2.8 : Image MEB dans le volume d'un verre LNS25 traité à 580°C pendant 2h. Les cristallites sont révélés par opération d'acidage dans une solution de HF 1%. L'épaisseur polie est de 10μm.*

Nous pouvons observer sur l'image ci-dessus la présence de cristallites considérés comme sphériques de 100 nm de diamètre Ø environ.

En considérant un verre céramique avec une taille moyenne de cristaux de 100 nm de (diamètre) (Figure 2.8) et une fraction de volume cristallisé de 0,014, une vitesse maximale de nucléation  $I$  à 580°C de  $10^{14}$  à  $10^{15} \text{ m}^{-3}\text{s}^{-1}$  est obtenue en fixant,  $r=50\text{-}100 \text{ nm}$  avec  $t_{HT} = 7200\text{s}$  (2.03). Cette vitesse de nucléation volumique est élevée pour des verres silicates. Elle dépasse de 4 ordres de grandeur les valeurs reportées pour le verre lithium-disilicates [32] et d'un facteur 10 celle reportée pour un verre de composition  $2 \text{ Na}_2\text{O}- \text{CaO}- 3 \text{ SiO}_2$  ( $I_{\max} \sim 4.3 \times 10^{13} \text{ m}^{-3}\text{s}^{-1}$ ) [40]. Seuls les verres de composition  $2\text{BaO}- \text{TiO}_2- 2 \text{ SiO}_2$  et les verres germanosilicates de potassium et niobium, dans lesquelles les phases cristallines fresnoite et  $\text{K}_{3,8}\text{Nb}_5\text{Ge}_3\text{O}_{20,4}$  précipitent respectivement, présentent des plus fortes vitesses de nucléation, avec respectivement  $10^{17} \text{ m}^{-3}\text{s}^{-1}$  et  $9,7 \times 10^{18} \text{ m}^{-3}\text{s}^{-1}$  [38, 81].

Nous remarquerons que la taille de nucléi d'~100 nm est grande pour un processus de nucléation. Comme les courbes qualitatives de vitesse de la nucléation et de la croissance s'enchevêtrent, nous pouvons supposer que (i) la valeur obtenue du pourcentage de la fraction cristallisée ainsi que (ii) le diamètre des cristallites ne sont pas dus au processus seul de nucléation mais à la combinaison des mécanismes de nucléation et de croissance. Ainsi, dès la  $T_g$ , la taille des nucléi est susceptible de croître. Il est alors indispensable d'effectuer des études supplémentaires sur le processus complet de cristallisation.

### **III.3. Etude du mécanisme de cristallisation**

Il s'agit maintenant, de déterminer la nature du mécanisme de cristallisation (surface et/ou volume (bulk)), la dimension de croissance des particules à la surface et en volume, et de mesurer l'énergie d'activation de cristallisation dans ces deux cas. Pour atteindre cet objectif, la calorimétrie différentielle à balayage a également été utilisée.

#### **III.3.1. Etude du Paramètre $\frac{T_p^2}{(\Delta T)_p}$ : détermination d'un mécanisme préférentiel de cristallisation (surface ou volume)**

Le mécanisme principal de cristallisation pour les verres LNS25 (surface ou interne) est déterminé en utilisant la méthode proposée par Ray. et al. [6, 42, 43] basée sur l'analyse du

paramètre :  $\frac{T_p^2}{(\Delta T)_p}$  où  $T_p$  est la température maximum de cristallisation et  $(\Delta T)_p$  est la

largeur du pic de cristallisation à mi-hauteur. Selon cette méthode, la cristallisation dans le

volume (bulk) est favorisée lorsque  $\frac{T_p^2}{(\Delta T)_p}$  croît avec l'augmentation de la taille des grains

du verre traité. Le paramètre seul  $T_p$  n'est pas suffisant pour caractériser ce type de cristallisation car il augmente avec la taille des grains, (même si cela est moins critique pour une cristallisation volumique).

Pour effectuer cette étude, le mode opératoire suivant a été appliqué: 50 mg de verre broyé ont été insérés dans le creuset en platine et chauffés de la température ambiante jusqu'à une température supérieure à la cristallisation (950°C) avec une rampe de 10 ou 20°/min. Cette expérience est reproduite avec différentes tailles de grains de verres broyés : poudre (tailles de grains <80µm), « petits » grains (100-600µm), « gros » grains (1-2mm) et solides (1 pièce >4mm).

Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant.

Tableau 2.4 : Mesure du paramètre  $\frac{T_p^2}{(\Delta T)_p}$  en fonction de la taille des grains

Taille des grains	$T_p(^{\circ}\text{C})$ q=20°/min	$T_p(^{\circ}\text{C})$ q=10°/min	$(\Delta T)_p$ (°C) q=20°/min	$(\Delta T)_p$ (°C) q=10°/min	$\frac{T_p^2}{(\Delta T)_p}$ q=20°/min	$\frac{T_p^2}{(\Delta T)_p}$ q=10°/min
	poudre	751 ± 2°C	729 ± 2°C	63 ± 4°C	50 ± 4°C	8952 ± 570
grains 100-600µm	776 ± 2°C	749 ± 2°C	62 ± 4°C	56 ± 4°C	9707 ± 825	10015 ± 930
Gros grains 1-2 mm	800 ± 2°C	758 ± 2°C	36 ± 4°C	26 ± 4°C	17822 ± 2335	22086 ± 3865
Solide (>4 mm)	800 ± 2°C	774 ± 2°C	25 ± 4°C	22 ± 4°C	25613 ± 4610	27230 ± 5515

Les valeurs du paramètre  $\frac{T_p^2}{(\Delta T)_p}$ , mesurées pour différentes tailles de grains, indiquent une

augmentation de 65% entre la poudre et le solide. Cette évolution est similaire à celle observée par Ray et al dans le système  $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$  et a été attribuée à une cristallisation de volume [43].

Cette étude a été réalisée plusieurs fois, avec différentes tailles de grains, et a montré une augmentation de la valeur  $T_p$  et du rapport  $\frac{T_p^2}{(\Delta T)_p}$  en fonction de la taille des particules, montrant à chaque fois la prépondérance de la cristallisation volumique par rapport à la surfacique [44].

### III.3.2. Coefficient d'Avrami : détermination de la dimension de croissance en surface et dans le volume (bulk)

D'autres paramètres sont également généralement utilisés pour décrire la nature du mécanisme de cristallisation, et notamment le paramètre d'Avrami. En effet, d'après le tableau 1.2 du chapitre 1, la valeur de ce paramètre nous permet de déterminer le type de nucléation, le paramètre gouvernant la croissance, ainsi que la dimension de croissance.

Il est alors nécessaire de déterminer ce paramètre d'Avrami. Pour ce faire, une méthode reportée par Xu, Ray et al, basée également sur l'utilisation de la DSC, a été utilisée [6].

Voici le protocole expérimental utilisé pour cette étude : le verre broyé (50 à 60 mg) est placé dans un creuset en platine, chauffé jusqu'à une température supérieure à celle de la fin de cristallisation (950°C), en utilisant différentes rampes de chauffe : 5, 10, 15, et 20°/min. L'analyse du volume cristallisé est réalisée pour différentes températures, de manière à obtenir un paramètre d'Avrami moyen.

Le coefficient d'Avrami,  $n$ , est déterminé d'après la relation suivante [6, 7]:

$$\ln(q) = \left(-\frac{mE_p}{nRT_p}\right) - \left(\frac{1}{n}\right)\left[\ln(-\ln(1-y))\right] + const. \quad (2.06)$$

Où  $q$  est la rampe de température,  $m$  le paramètre de croissance et  $n$  l'exposant Avrami.

Le volume du verre cristallisé  $y$  est alors déterminé en utilisant l'équation suivante [6]:

$$y = \frac{A_T}{A} \quad (2.07)$$

Où  $A$  est l'aire du pic exothermique de cristallisation entre le début et la fin de ce processus, tandis que  $A_T$  est l'aire de ce même pic, mesurée entre le début de la cristallisation et la température  $T$ .

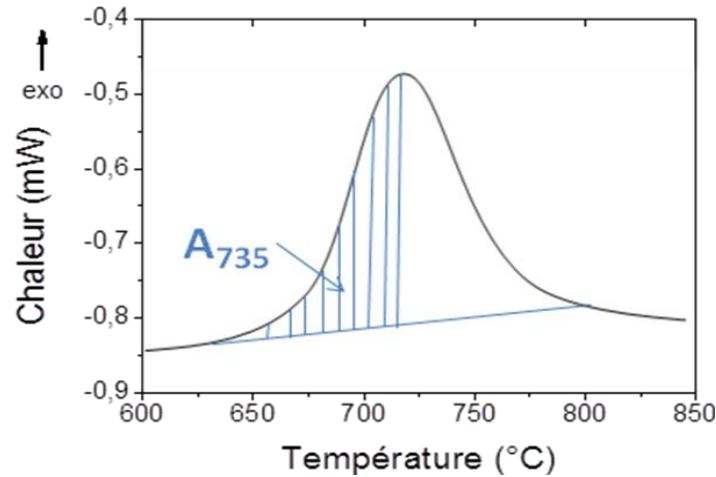


Figure 2.9 : Schéma représentant l'aire partielle du pic de cristallisation à la température de 735°C

Ainsi, à une température donnée, l'équation (2.06) s'exprime sous la forme [6, 7]:

$$\left. \frac{d(\text{Ln}(-\text{Ln}(1-y(t))))}{d\text{Ln}(q)} \right|_T = -n \quad (2.08)$$

Par la représentation de  $\text{Ln}[-(\text{Ln}(1-y))]$  en fonction de  $\text{Ln}(q)$ , nous avons alors accès au paramètre d'Avami. Notons que par la mesure d'aire et d'aire partielle du pic exothermique, nous nous situons dans une gamme de température donnant lieu à une croissance très rapide, cette gamme de température se situant à plus de 700°C (Figure 2.6).

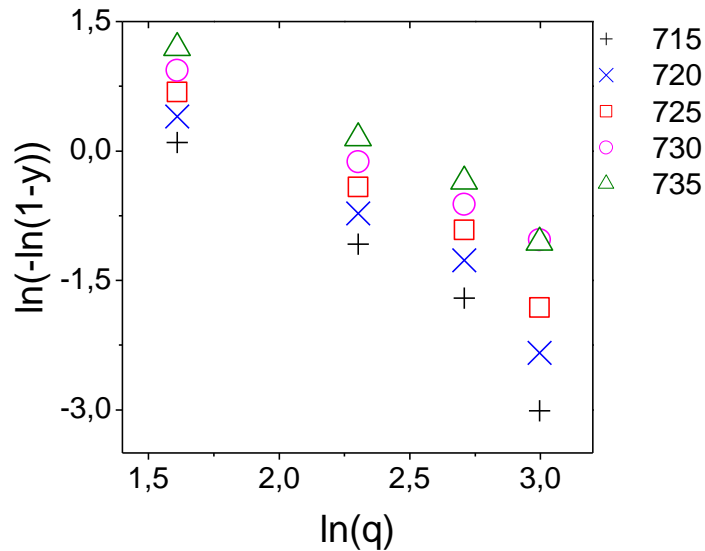
L'expérience est reproduite pour différentes tailles de grains (poudres, petits et gros grains et solides). Comme expliqué au paragraphe 2-1, un grain plus petit favorisera la cristallisation surfacique, tandis qu'un grain plus gros favorisera la cristallisation volumique. Cependant, cela ne garantit pas l'étude séparée de cristallisation surfacique et de volume. De plus, si plusieurs types de cristallisation coexistent dans cette composition vitreuse, comme suggéré par [94], la valeur du paramètre d'Avami et a *fortiori* celui de la dimension de croissance peuvent différer selon les types de cristallisation et nous amener à évaluer des valeurs moyennes.

Nous identifions ainsi deux catégories qui devraient refléter davantage le mécanisme de surface (resp. de volume (bulk)) : celui de la poudre (resp. celui de gros grains et solides).

*a) Cas de la poudre*

La figure suivante (Figure 2.10) représente  $\text{Ln}[-(\text{Ln}(1-y))]$  en fonction de  $\text{Ln}(q)$  pour les expériences effectuées sur poudre.





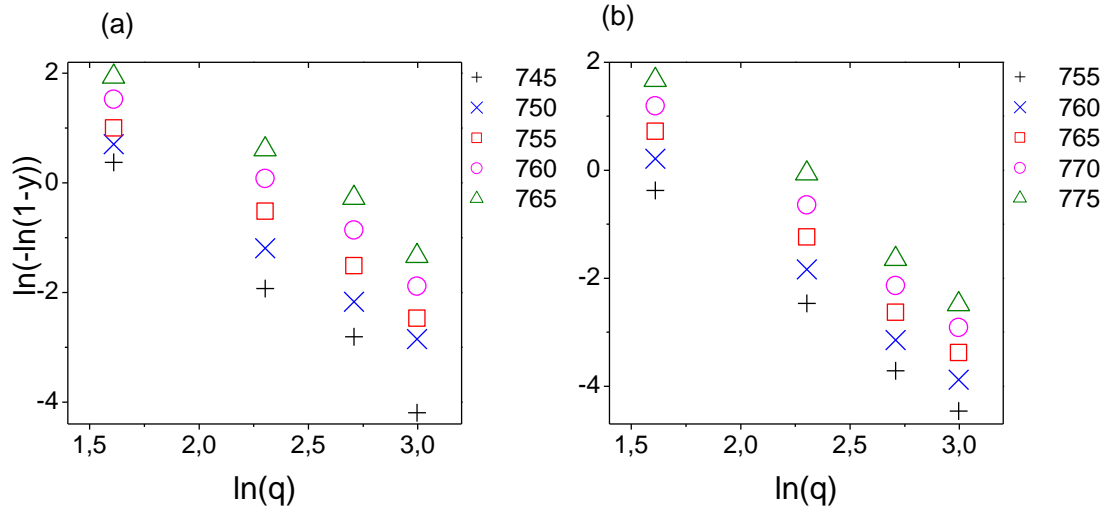
*Figure 2.10 : Ln [- (Ln(1-y))] en fonction de Ln (q) pour la poudre broyée finement*

Pour chaque température, une régression linéaire est effectuée, dont la pente nous permet d'obtenir l'exposant d'Avrami. La moyenne de tous les coefficients directeurs vaut -1,65 soit  $n = 1,65 \pm 0,2$ . Le tableau 1.2 du chapitre précédent nous permet de conclure sur la signification de cette valeur [59-47].

- Si nous considérons uniquement un mécanisme de croissance surfacique, nous pouvons considérer que le paramètre d'Avrami approche la valeur de 1 et implique une cristallisation surfacique gouvernée à la fois par la réaction à l'interface et par la diffusion.
- Si nous considérons que le volume (bulk) influe sur ce mécanisme de croissance, nous sommes alors confrontés à un mélange de cristallisation surfacique et *a priori* une cristallisation volumique en 3D contrôlée par la diffusion (  $n = 1,5$  dans ce cas).

*b) Cas de « gros grains » et de solide*

Pour des tailles de grains plus gros (entre 1 à 5 mm), la représentation de Ln [- (Ln(1-y))] en fonction de Ln est donnée sur la figure suivante : (Figure 2.11).



*Figure 2.11 :  $\ln(-\ln(1-y))$  en fonction de  $\ln(q)$  pour des tailles de grains très gros (a) et solides (b).*

Les coefficients d'Avrami sont respectivement égaux à  $n = 2,60 \pm 0,6$  dans le cas de gros grains (supérieurs à 1.5 mm) et  $n = 3,0 \pm 0,03$  pour le solide (solides de diamètre 4 mm). Le coefficient d'Avrami approche donc la valeur de 3 dans les deux cas. Celle-ci est significative d'une croissance en trois dimensions gouvernée à la fois par l'interface et la diffusion. Notons que dans ce cas, il n'y a pas de nucléation additionnelle durant l'étape de croissance.

Il est important de noter que le paramètre réduit du paragraphe précédent (1-2-1)  $\frac{T_p^2 \text{ solide}}{(\Delta T)_p \text{ solide}} / \frac{T_p^2 \text{ (poudre)}}{(\Delta T)_p \text{ (poudre)}}$ , proportionnel au paramètre d'Avrami, atteint 2,9 pour le solide, et correspond donc à une forte tendance à la cristallisation en trois dimensions [43].

En conclusion, nous supposons l'existence de cristallisation surfacique et volumique au sein du verre LNS25. Pour déterminer si ces mécanismes de cristallisation sont gouvernés par des processus différents, les énergies d'activation associées à la cristallisation sont calculées pour la poudre broyée très finement, des grains fins et gros et pour le cas des solides.

### III.3.3. Energies d'activation

Le calcul des énergies d'activation nécessaires à la croissance peut être fait à partir de deux équations, qui se basent toutes deux sur l'augmentation du  $T_g$  et  $T_p$  en fonction de la rampe utilisée. En effet, plus la rampe de chauffe est élevée et moins le système a le temps de se

stabiliser et un retard à la cristallisation est alors observé. Il faut noter que ces équations supposent qu'aucune nucléation additionnelle ne se produit sur la gamme de température 580 -850°C [59]. Compte-tenu des résultats précédents, nous pouvons supposer en effet que pour une vitesse de rampe donnée, la cristallisation s'effectue en partant du même nombre de nucléi quelque soit la température d'analyse, et nous posons alors  $m=n$  (paramètre de croissance = paramètre d'Avrami).

Les équations d'Ozawa et de Kissinger permettent de relier directement les variations de  $T_p$  à la rampe de chauffe [7,48] :

$$\ln(q) = \left(-\frac{E_p}{RT_p}\right) + C \quad (2.09)$$

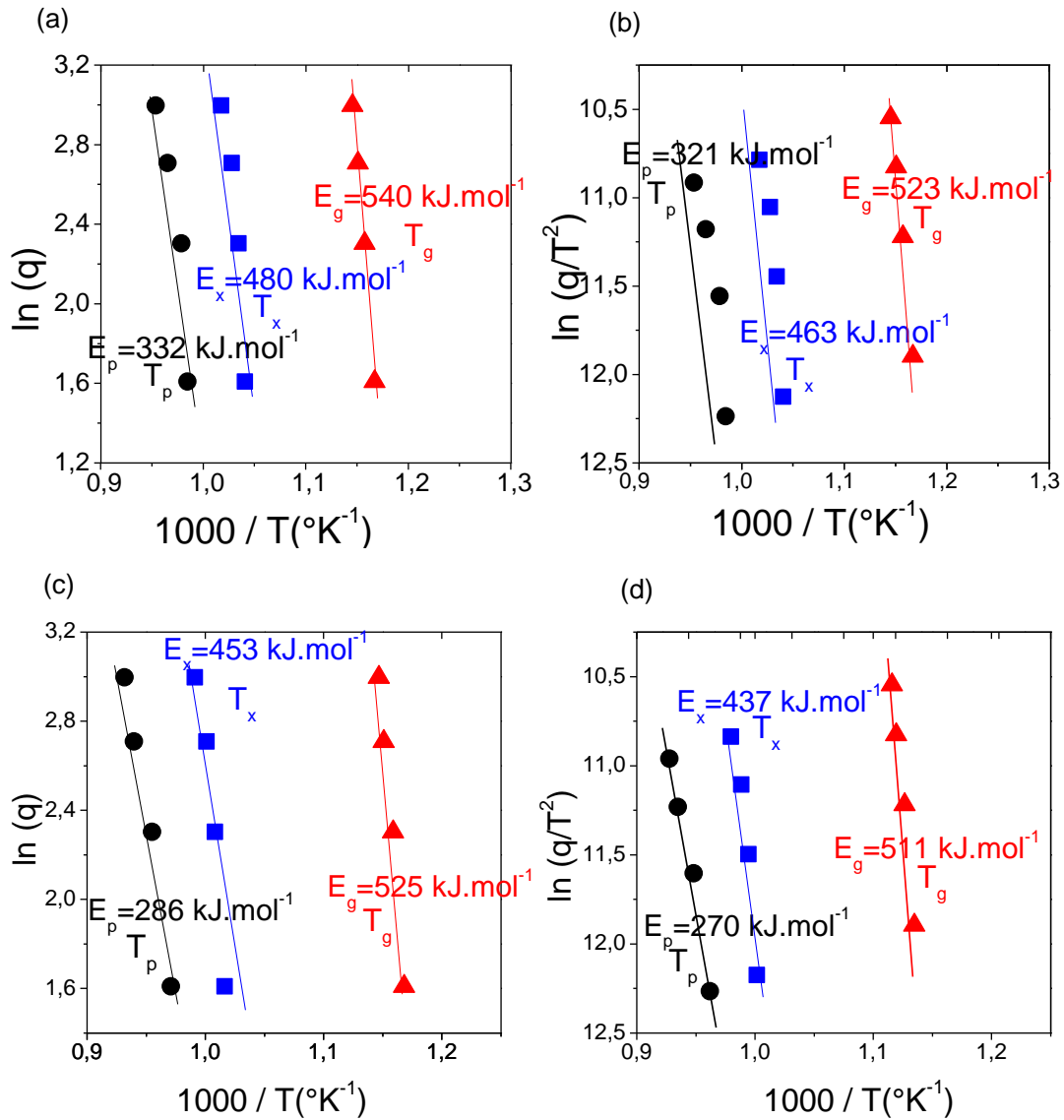
$$\ln\left(\frac{q}{T_p^2}\right) = -\frac{E_p}{RT_p} + C$$

Où  $C$  est une constante,  $q$  est la rampe de température,  $T_p$  la température de cristallisation mesurée à 5, 10, 15 et 20°C/ min et  $R$  est la constante des gaz parfaits. Le graphique  $\ln(q)$

(resp.  $\ln\left(\frac{q}{T_p^2}\right)$ ) en fonction de  $1000/T_p$  est alors tracé et la pente des droites nous donne

deux estimations de l'énergie d'activation liée à la croissance.

La même étude peut être effectuée avec  $q = f(T_g)$  et  $q=f(T_x)$  menant à l'estimation des énergies liées au processus de transition vitreuse et de début de cristallisation. Dans ce cas,  $E_g$  et  $E_x$  sont obtenus en remplaçant  $T_p$  par  $T_g$  et  $T_x$  respectivement dans les deux équations précédentes [7, 48].



*Figure 2.12 : représentation de l'énergie d'activation pour des « petits » grains (a, b) et pour des « solides » (c, d).*

*(a,c) graphique de  $\ln(q)$  en fonction de  $1000/T_g$  (triangles rouges),  $1000/T_x$  (carrés bleus) et en fonction de  $1000/T_p$  (ronds noirs) ;*

*(b, d) graphique de  $\ln(\frac{q}{T_g^2})$  en fonction de  $1000/T_g$  (triangles rouges), de  $1000/T_x$  (carrés bleus) et en fonction de  $1000/T_p$  (ronds noirs). Les droites en traits pleins représentent les régressions linéaires*

*Tableau 2.4 : Mesure des énergies d'activation en fonction de la taille des grains*

Taille de grains	Kissinger			Ozawa			Moyenne		
	$E_g$	$E_x$	$E_p$	$E_g$	$E_x$	$E_p$	$E_g$	$E_x$	$E_p$
	(kJ.mol <sup>-1</sup> )			(kJ.mol <sup>-1</sup> )			(kJ.mol <sup>-1</sup> )		
	±50kJ.mol <sup>-1</sup>			±50kJ.mol <sup>-1</sup>			±25kJ.mol <sup>-1</sup>		
Poudre	570	395	282	560	380	266	565	388	277
petits	540	480	332	523	463	321	531	471	326
gros	573	450	315	557	4.32	299	565	441	307
solide	525	453	286	511	437	270	518	445	278

En ce qui concerne l'énergie d'activation associée à la transition vitreuse (vers 580-600°C) ( $E_g$ ), une valeur moyenne est calculée :  $E_{g \text{ moy}} = 545 \pm 25 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . La taille des particules n'a aucune influence sur les transformations du réseau vitreux, car ne dépend dans la plupart des cas que de la rigidité et des propriétés intrinsèques du verre [33].

Les valeurs d'énergie d'activation nécessaire au début de la croissance (vers 700-750°C), ( $E_{x \text{ moy}} = 436 \pm 25 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) sont comprises entre celles liées à la transition vitreuse ( $E_{g \text{ moy}} = 545 \pm 25 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) et à la fin du processus de croissance cristalline ( $E_{p \text{ moy}} = 297 \pm 25 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) : ce qui est tout à fait cohérent.  $E_x$  est plus faible dans le cas de la poudre que dans le cas des autres tailles de grains. Cela signifie que la cristallisation surfacique semble être favorisée et se produit plus rapidement; ceci est attribué au nombre de défauts accrus en surface. Cependant, ces différences de valeurs d'énergies étant à peine significatives, cette conclusion ne reste qu'une hypothèse.

L'énergie d'activation liée au processus global de croissance (vers 745-800°C) ( $E_p$ ) est la même quelque soit la taille considérée. Autrement dit à partir d'une certaine température, les croissances surfacique et volumique se produisent à la même vitesse [43] : c'est ce que nous pouvons effectivement observer sur la figure 2.6 à partir de 750°C.

Les valeurs obtenues pour les énergies d'activation liées au processus de croissance sont en accord avec celles de la littérature, où les auteurs ont obtenu 414 kJ.mol<sup>-1</sup> et 350 kJ.mol<sup>-1</sup> aux alentours de la  $T_p$  (640-655°C) (resp. 296 kJ.mol<sup>-1</sup> aux alentours de la  $T_p$  vers 605-635°C) pour des croissances volumique et surfacique respectivement [93, 94] (resp. [80]).

III.3.4. Vers un mécanisme de croissance

Comme expliqué au chapitre 1, paragraphe 3.4, deux mécanismes de croissance peuvent coexister au sein d'un verre : l'intégration de la surface et la diffusion. Nous supposons d'après les résultats du paramètre d'Avrami (paragraphe 2-3-2) que ces deux mécanismes peuvent se produire. Afin de déterminer si l'un ou l'autre constitue l'étape limitante du processus de croissance, il serait nécessaire de calculer séparément l'énergie d'activation liée à la diffusion de celle liée à l'intégration de la surface. Comme vu au chapitre 1, paragraphe 3.4.1, il est en effet possible d'assimiler le coefficient de diffusion à celui de l'écoulement visqueux pour de faibles écarts de température.

## IV. Morphologie des systèmes cristallisés dans la gamme 580-700°C

Des traitements thermiques de différentes durées à une température donnée sont effectués dans la gamme de température désirée et nous imageons alors les cristaux formés, en terme de taille et de nombre, par MEB ; le nombre de ces cristallites nous renseignant sur la vitesse de nucléation et leur taille sur la vitesse de croissance.

Celle-ci sera par exemple donnée par le rapport de la longueur du cristal en fonction de la durée du traitement thermique. Si nous reproduisons cette expérience à différentes températures, la courbe de vitesse de croissance en fonction de la température peut alors être obtenue [31].

Dans le cas de la nucléation, les cristallites sont dénombrées mais les nucléi sont souvent trop petits pour pouvoir être observés. Une étape de révélation est alors effectuée à une température de croissance lente (révélation « flash »). Alors, nous comptons le nombre de cristallites formés par unité de volume en fonction de la durée ce qui nous donne la vitesse de nucléation à une température. En répétant cela à plusieurs températures, la courbe de vitesse de nucléation est obtenue.

L'étude préliminaire expliquée au paragraphe 2.1 est alors très utile pour choisir les gammes de températures de croissance et de nucléation à étudier [33].

### IV.1. Détermination de la vitesse de nucléation

Une température de 580°C faisant croître les nuclei formés jusqu'à une taille voisine de 200 nm (Figure 2.8), il nous paraît possible d'observer directement ces nucléi, même si dans ce cas nous admettons un effet conjoint de la nucléation et croissance menant à cette taille de cristallites observables.

Des échantillons vitreux LNS25 ont subi un traitement thermique à différentes températures potentielles de nucléation (540-600°C) et soumis à différentes durées (2-12h). Le verre est alors trempé dans une solution de HF à 1% pendant 2 minutes afin de mieux révéler les cristallites formés en surface et les échantillons sont alors observés au MEB. La figure suivante (Figure 2.13) représente certaines images MEB réalisées sur la surface de ces échantillons, traités thermiquement à la température de 580°C :

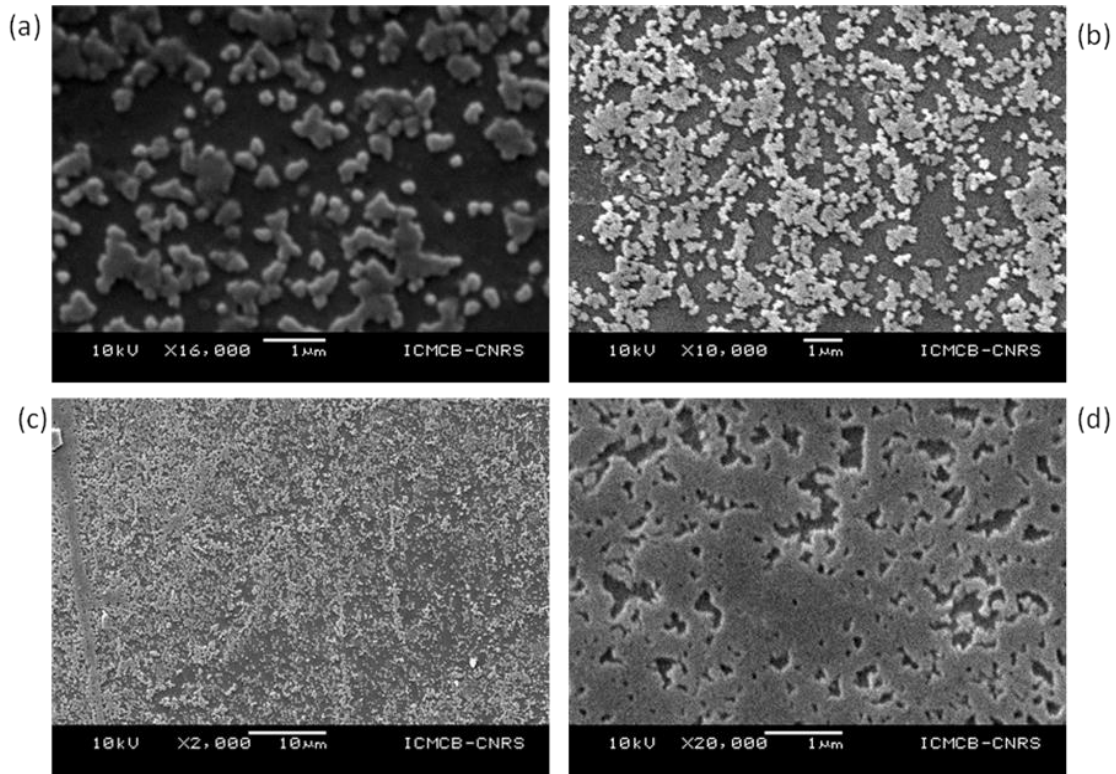


Figure 2.13 : images réalisées sur la surface des échantillons vitreux nucléés à la température de 580°C pendant différentes durées : (a) 2h, (b) et (c) 4h, (d) 12h. Notons que le verre est trempé dans une solution de HF 1% afin de révéler les cristallites.

Sur la figure 2.13 (a), nous observons le verre LNS25 ayant subi une nucléation de 2h à 580°C. Sur ce cliché, nous visualisons des cristallites de 200 nm de diamètre, dont certains s'étant *a priori* agglomérés, pour donner des amas de taille de l'ordre du micron. Lorsque le verre LNS25 subit ce même traitement de nucléation pendant une durée de 4 heures, puis de 12h, la fraction du matériau cristallisé montre davantage d'agglomération (Figure 2.13 (d)). Ainsi, il paraît extrêmement difficile de mesurer une évolution du nombre et de la taille des cristaux en fonction du temps.

D'après la figure précédente, nous pouvons émettre plusieurs hypothèses sur le processus de cristallisation surfacique dans les verres LNS25. Nous supposons que les nucléi donnant naissance aux cristallites, se trouvent dans les zones claires imagées précédemment. Ces zones étant des particules sphériques avec un fort degré d'inter-connectivité, nous ne pouvons omettre ni la décomposition spinodale ni le processus nucléation/croissance à l'origine de la cristallisation. Nous ne pouvons cependant pas éliminer l'hypothèse qu'un premier processus de séparation de phase liquide-liquide se produit dans ce verre, comme suggéré par [88, 89].



#### **IV.2. Mesure de la vitesse de croissance**

Un échantillon vitreux de LNS25 (bulk) est maintenu à température fixe pendant des durées variables. Les cristaux sont ensuite imagés par microscopie optique en transmission, de manière à s'affranchir des effets de surface. La figure suivante (Figure 2.14) montre les images réalisées pour un échantillon traité à une température de 630°C, de durées,  $t = 75, 150, 225$  et  $300$  min. Par souci de concision, nous ne représenterons que 4 durées :

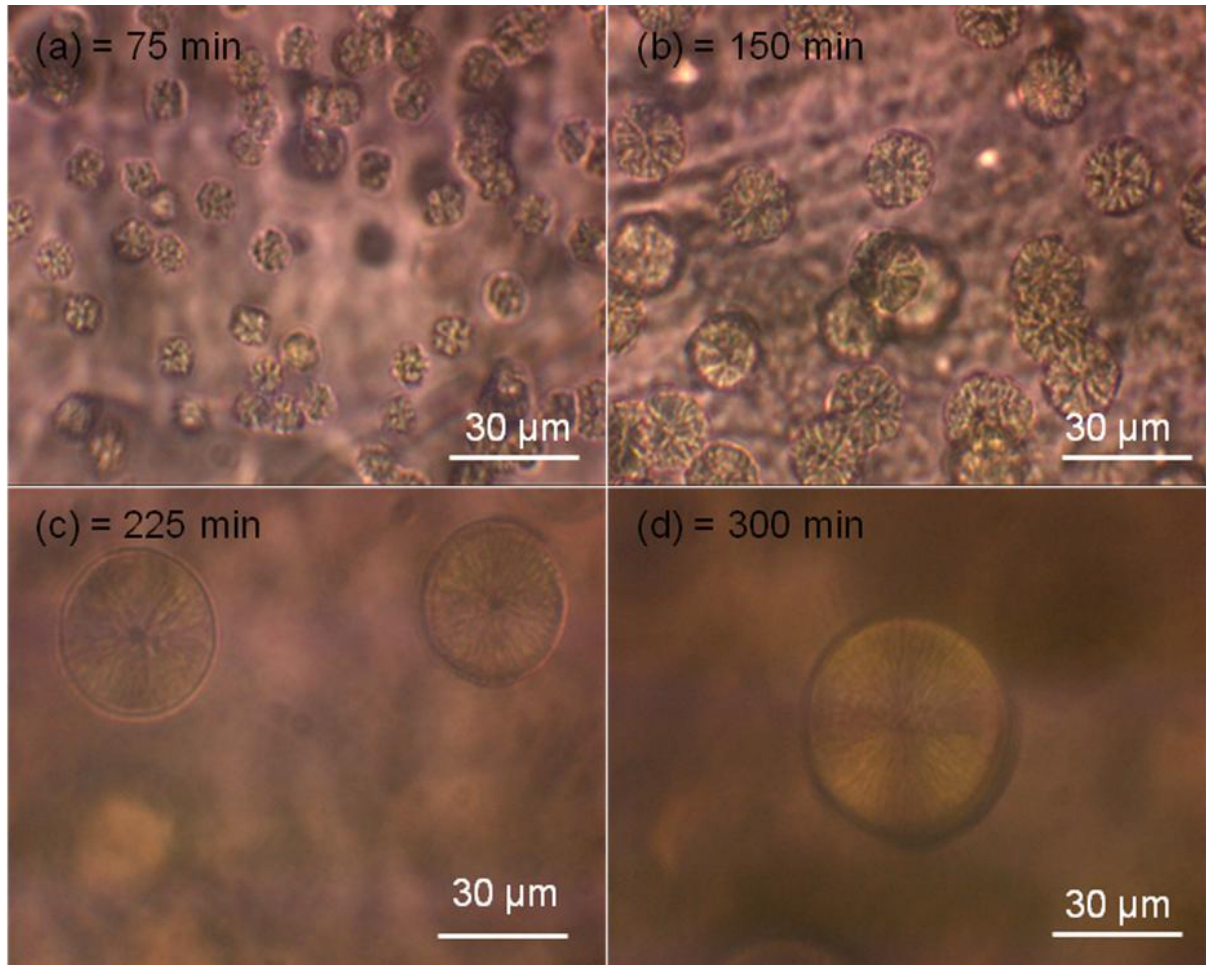


Figure 2.14 : images réalisées en microscopie optique en transmission sur des échantillons vitreux cristallisés à la température de 630°C pendant différentes durées : (a) 75min, (b) 150 min, (c) 225 min et (d) 300 min

En mesurant le diamètre de ces objets sphériques ou sphérolites en fonction du temps de traitement thermique, et ce à différentes températures, nous obtenons alors la courbe de vitesse de croissance de ces objets en fonction de la température (Figure 2.15) :

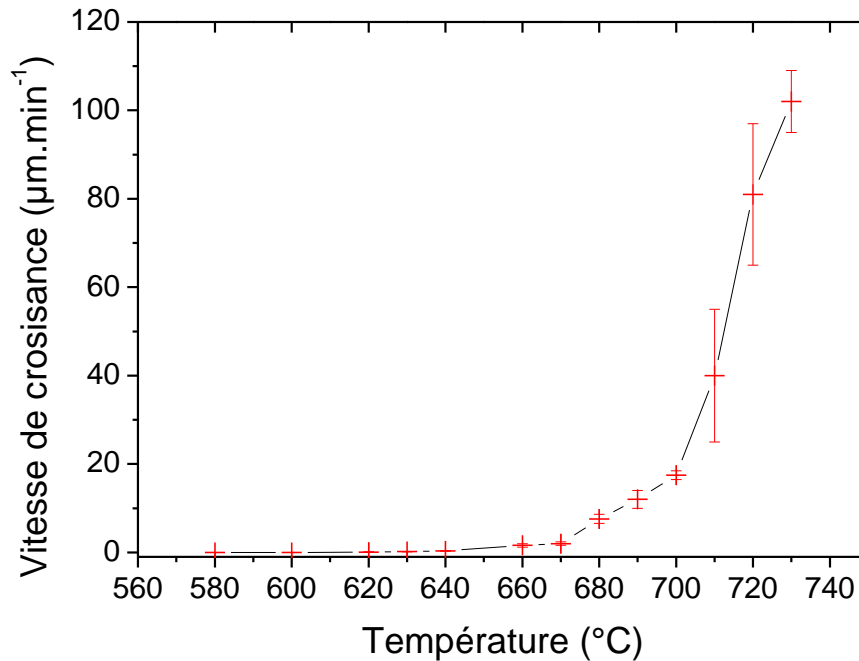


Figure 2.15 : représentation de la vitesse de croissance des objets sphériques en fonction de la température

Sur cette courbe sont représentées les valeurs de vitesse de croissance de ces objets sphériques. Nous remarquons trois phases différentes (Figure 2.15).

- Sur la gamme de température 580-640°C, la vitesse de croissance est de l'ordre de 0 à 0,4 µm.min<sup>-1</sup>. Par exemple, les tailles d'objets maximales des sphérolites mesurées à 600°C correspondent à un diamètre de 10-15µm pour un temps de traitement thermique de 24h. A 640°C, un diamètre maximal de 180µm est mesuré après 8h de traitement thermique à cette même température.
- Sur la gamme de température 660-700°C, des vitesses de croissance de l'ordre de 1,5 à 20 µm.min<sup>-1</sup> sont obtenues. La croissance des sphérolites est alors rapide puisqu'elles atteignent par exemple des diamètres de l'ordre de 100µm en ~1h30 à 660°C, et en moins de 4 minutes vers 700°C.
- Au delà de 700°C, les vitesses de croissance sont extrêmement élevées (20 à 120 µm.min<sup>-1</sup>) puisque le diamètre des sphérolites atteint plus de 200µm en moins de 2 minutes. Notons également qu'à ces températures, une très grande disparité des valeurs de diamètre de sphérolite est obtenue ce qui explique la forte incertitude sur ces vitesses.

Nous pouvons d'ores et déjà conclure quand à la très grande vitesse de croissance de ces objets. En effet, à 730°C nous obtenons des vitesses de 100 µm.min<sup>-1</sup>. Sur un système vitreux

similaire, Hu et Huang ont mesuré des vitesses de croissance beaucoup plus faibles, de 5 ordres de grandeurs inférieures ( $\sim 3,3 \cdot 10^{-3} \mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$ ) [93].

Cette vitesse extrêmement élevée provient du fait que l'objet observé n'est pas un monocristal mais constitué de polycristaux. En effet, ces objets sont appelés sphérolites ou spherulite pour le terme anglo-saxon. D'après la figure 2.16 d, il semblerait que les cristaux sont distribués de manière radiale à l'intérieur de ces sphérolites. Ainsi, nous ne mesurons pas la vitesse de croissance des cristallites mais celle des sphérolites. Nous devons noter que cette courbe de croissance, exceptée sur la gamme de température 670-700°C, correspond à celle obtenue par DSC lors de l'étude de la croissance des cristallites en volume (Figure 2.6(b)).

En conclusion, cette méthode n'est pas non plus adaptée à la mesure des vitesses de croissance des monocristaux de  $\text{LiNbO}_3$  car il est impossible, à partir de cette technique, de visualiser exactement la taille des cristallites à l'intérieur des sphérolites. Une imagerie MEB a également été effectuée sur ces échantillons vitreux et montre bien la présence de sphérolites d'une taille semblable à celle observée en microscopie optique, mais nous ne pouvons distinguer les cristallites à l'intérieur (Figure 2.16).

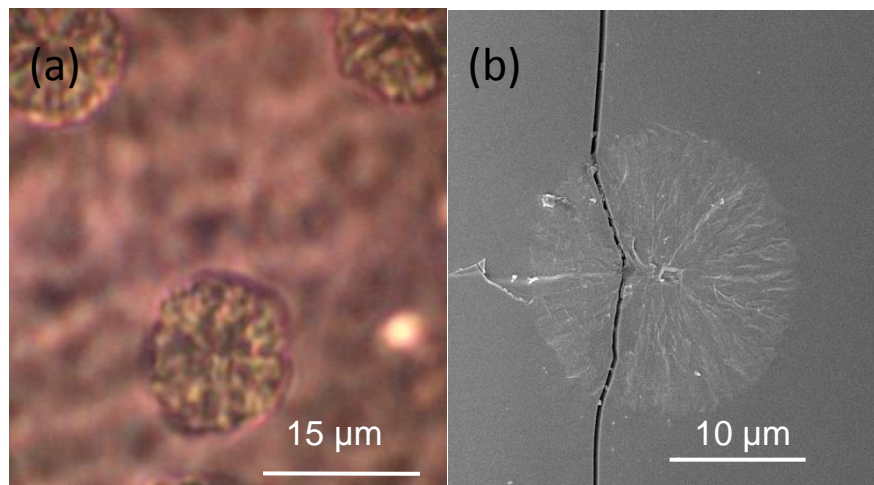


Figure 2.16 : images réalisées dans le volume d'une vitrocéramique LNS25 traitée 2h30 à 630°C (a) en microscopie optique (b) en MEB Haute Résolution (HR). Notons que dans le cas du MEB HR, l'échantillon est acidé dans une solution de HF 1%, pour être ensuite observé sur la tranche.

### ***IV.3. Notion de sphérolites***

Ces objets sont beaucoup plus connus en métallurgie ou science des polymères. Cependant, certains vitro-céramistes les ont déjà observés dans des compositions vitreuses. Citons notamment les verres  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}_3\text{-LiO}_2\text{-SiO}_2$  [52], les vitrocéramiques apatites-mullites [53], et les compositions vitreuses  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$  et  $\text{LiNbO}_3\text{-B}_2\text{O}_5$  dans lesquelles précipitent les phases cristallines ferroélectriques  $\text{BiGeO}_5$ ,  $\text{LaBGeO}_5$ , et  $\text{LiNbO}_3$  respectivement [54-95].

De manière générale, les sphérolites sont des structures polycristallites qui se développent sous de fortes conditions hors équilibre dans des liquides [58]. Ces objets nécessitent un fort degré de surfusion,  $\Delta T$ , qui correspond à la différence entre la température du liquidus de la phase cristalline et la température  $T$  à laquelle le verre subit le traitement thermique. Ce degré de surfusion vaut au minimum  $150^\circ\text{C}$ , mais la formation des sphérolites se produit généralement à un degré de surfusion de  $250$  à  $400^\circ\text{C}$ . De plus, il est généralement admis que dès la température de transition vitreuse, les sphérolites peuvent se former, car à cette température la barrière d'énergie peut être franchie pour atteindre ces formes [59, 60].

Outre un fort degré de surfusion, la formation des sphérolites requiert également une forte diffusion des espèces afin de croître. Cependant, il est très difficilement démontrable que la formation des sphérolites est gouvernée par la diffusion. En effet, la croissance de ces objets peut très bien suivre une loi linéaire en fonction du temps, comme le laisse supposer les images de la figure 2.14, ce qui est caractéristique d'un système contrôlé à la fois par la diffusion et par l'interface, alors que dans d'autres systèmes, elle peut également suivre une loi de croissance de diffusion en  $t^{1/2}$  [58- 61]. Il est admis qu'une grande variété de forme de sphérolites peut exister suite aux conditions de diffusion et de surfusion [61].

Généralement, deux différentes catégories de sphérolites sont admises : la catégorie 1 regroupe l'ensemble des sphérolites qui croissent, lors d'une première étape, de manière radiale à partir du centre formé par le nucléi (Figure 2.17 a), puis subissent des ramifications diverses. En ce qui concerne la catégorie 2, l'origine des sphérolites repose sur la croissance du cristal, en formes d'aiguilles ou de plaquettes (ou autre suivant la cristallographie du cristal) suivi de nouveaux grains qui apparaissent au niveau du front de croissance (Figure 2.17 b). Ces deux catégories de sphérolites peuvent apparaître au sein du même matériau.

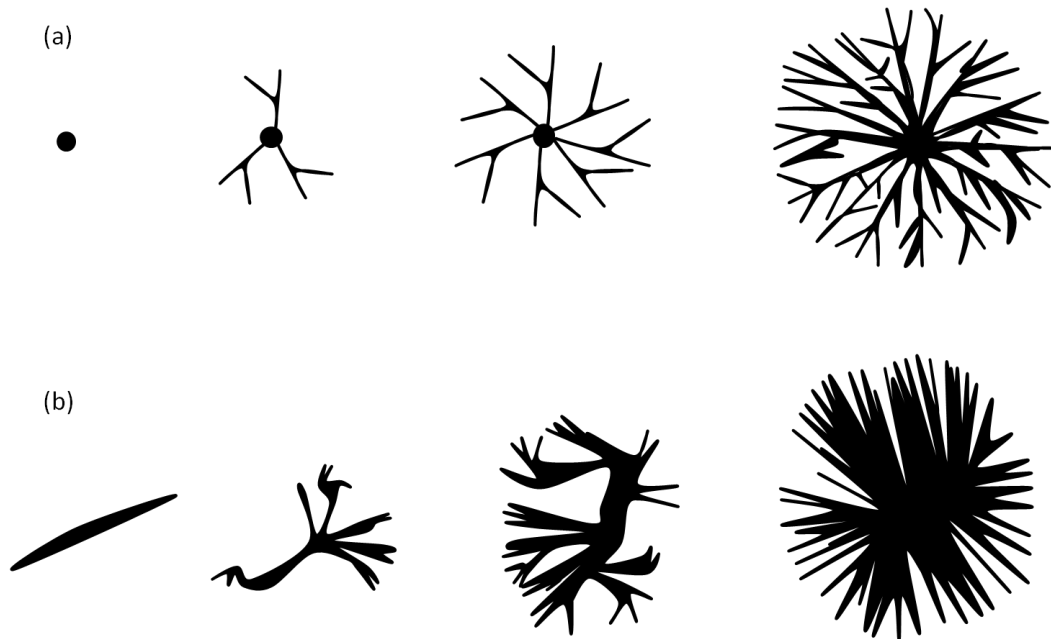


Figure 2.17 : représentation des catégories 1(a) et 2(b) de sphérolites, et de leur mode de croissance.

D'une manière générale, il est admis que le mécanisme de nucléation à l'origine de la formation des sphérolites peut être homogène ou hétérogène. Il peut avec également se produire de la nucléation secondaire où les grains se forment au front de croissance. La constitution de ces grains peut s'effectuer suivant trois modes différents : due à des particules étrangères, piégeage des impuretés due à une réduction de la diffusion rotationnelle, et branchages non cristallographiques [61]. En ce qui concerne la croissance, elle s'effectue à la fois à partir du centre, et à partir de nouveaux grains formés sur les branches ramifiées, et se produit sans directions privilégiées. Il est de plus admis que lors de cette étape, les impuretés sont rejetées au niveau du front de croissance (le contour de la sphérolite), ce qui constitue alors un moyen pour suivre l'évolution de leur formation [59].

#### **IV.4. Sphérolites au sein de LNS25**

Si nous considérons  $\text{LiNbO}_3$  dans sa maille hexagonale, cela fait de lui un cristal avec une dimension de croissance privilégiée (axe  $c$ ). Cependant même si cet axe est privilégié, cela ne conduit pas exclusivement à l'obtention d'une sphérolite de catégorie 2. De plus, l'imagerie électronique à balayage réalisé sur un échantillon LNS25 cristallisé nous donne une image plus conforme à une catégorie 1 [61] :

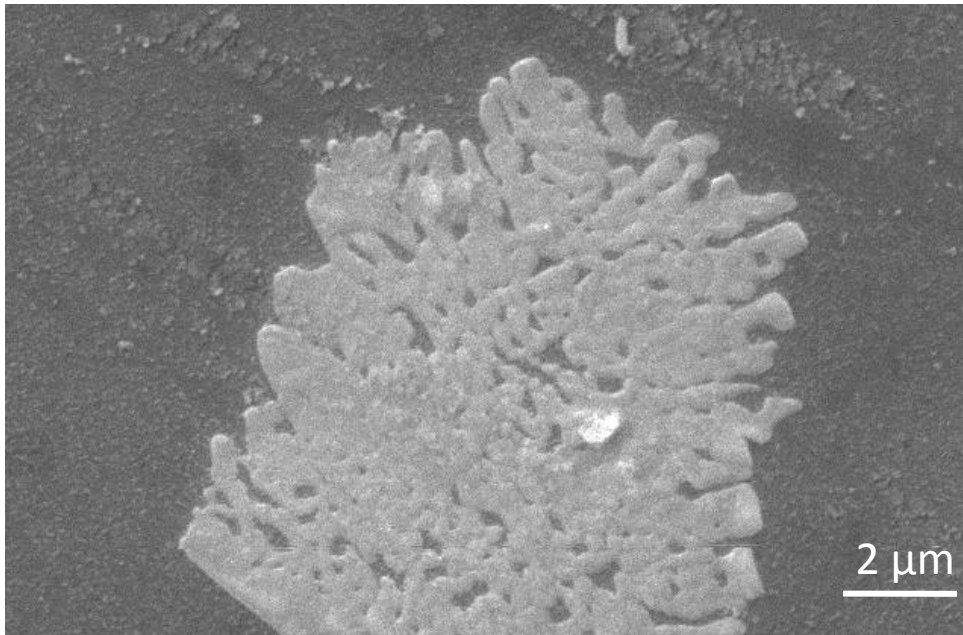


Figure 2.18 : image d'un échantillon de volume de LNS25, ayant subi un traitement thermique (2h à 595°C), réalisée par microscopie électronique à balayage. Cet échantillon a été poli sur une épaisseur de 10μm puis trempé dans une solution de HF 1% afin d'en révéler la structure.

## V. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons tout d'abord présenté les propriétés physico-chimiques du verre. Cela a permis de se rendre compte d'une unique phase cristalline qui précipite au sein du verre LNS25 : le niobate de lithium. La structure du verre a été étudiée par spectroscopie Raman et a mis en évidence le réseau niobate, avec la présence d'octaèdres réguliers et distordus  $\text{NbO}_6$ .

La cristallisation a alors été étudiée par calorimétrie différentielle à balayage.

Les courbes de vitesses qualitatives de nucléation et de croissance sont tracées. Nous avons alors mis en évidence la difficulté de contrôler la cristallisation car ces courbes se chevauchent, ce qui implique que les phénomènes de nucléation et croissance se produisent simultanément. Comme ces courbes de vitesses ont été tracées pour les cristallisations de surface et de volume, nous avons pu comparer leur vitesse respective. La cristallisation surfacique se produit alors, pour une même température, plus vite qu'en volume.

Dans une étude quantitative toujours réalisée par DSC, nous avons calculé les énergies d'activation nécessaires à la croissance aux alentours de 700 à 850°C, et confirmé le fait que la cristallisation de surface semble plus aisée qu'en volume. Cela a été attribué à la présence de défauts accrus en surface. Cependant, bien que moins rapide, il a été montré que la cristallisation de bulk restait un phénomène majoritaire au sein du verre. Le calcul du paramètre d'Avrami nous a alors permis d'assimiler la croissance volumique à la croissance de particules en 3D gouvernée à la fois par la diffusion et l'interface.

Enfin, l'étude d'imagerie réalisée par microscopie optique et microscopie électronique à balayage, a mis en évidence la cristallisation sphérolitique. Compte tenu de la formation de ces particules au sein du verre LNS25, nous comprenons très bien la difficulté à déterminer le mécanisme réel de croissance. En effet, que ce soit l'exposant d'Avrami ou encore les énergies d'activation, leurs estimations et interprétations sont rendues complexes par le fait qu'il faut prendre en compte non seulement la formation en 3D des sphérolites, mais également la dimension des monocristaux à l'intérieur de ces objets. Ainsi, il se produit un mélange de croissance 1D avec la croissance 3D des sphérolites. Ainsi, nous avons décidé de mener une étude complémentaire pour recueillir plus d'information sur la cristallisation de notre matériau vitreux et les températures requises, à travers un suivi de cristallisation *in-situ*.

- [1] Todorovic, M., Radonjic, L. Lithium-niobate ferroelectric material obtained by glass crystallization. *Ceramics International* **23**, 55–60 (1997).
- [2] Golubev, N., Sigaev, V., Stefanovich, S., Honma, T., Komatsu, T. Nanosized structural transformation and nonlinear optical properties of lithium niobium germanate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **354**, 1909 – 1914 (2008).
- [3] Sigaev, V., Golubev, N., Stefanovich, S., Komatsu, T., Benino, Y., et al. Second-order optical non-linearity initiated in  $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$  and  $\text{Li}_2\text{O-ZnO-Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$  glasses by formation of polar and centrosymmetric nanostructures. *Journal of Non-Crystalline Solids* **354**, 873–881 (2008).
- [4] Prapitpongwanich, P., Pengpat, K., Rüssel, C. Phase separation and crystallization in  $\text{LiNbO}_3/\text{SiO}_2$  glasses. *Materials Chemistry and Physics* **113**, 913–918 (2009).
- [5] Zeng, H., Tanaka, K., Hirao, K., Soga, N. Crystallization and glass formation in  $50\text{Li}_2\text{O-50Nb}_2\text{O}_5$  and  $25\text{Li}_2\text{O-25Nb}_2\text{O}_5\cdot 50\text{SiO}_2$ . *Journal of Non-Crystalline Solids* **209**, 112–121 (1997).
- [6] Xu, X. J., Ray, C. S., Day, D. E. Nucleation and crystallization of  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$  glass by differential thermal analysis. *Journal of the American Ceramic Society* **74**, 909–914 (1991).
- [7] Ozawa, T. Kinetics of non-isothermal crystallization. *Polymer* **12**, 150 – 158 (1971).
- [8] Schaufele, R. F., Weber, M. J. Raman scattering by lithium niobate. *Physical Revue* **152**, 705– (1966).
- [9] Ridah, A., Bourson, P., Fontana, M. D., Malovichko, G. The composition dependence of the raman spectrum and new assignment of the phonons in  $\text{LiNbO}_3$ . *Journal of Physics: Condensed Matter* **9**, 9687 (1997).
- [10] Claus, R., Borstel, G., Wiesendanger, E., Steffan, L. Assignments of optical phonon modes in  $\text{linbo}_3$ . *Physical Revue B* **6**, 4878–4879 (1972).
- [11] Claus, R., Borstel, G., Wiesendanger, G., Steffan, L. Directional dispersion and assignment of optical phonons in lithium niobate. *Zeitschrift fur Physik Naturforschung A* **27**, 1187–1192 (1972).
- [12] Caciuc, V., Postnikov, A. V., Borstel, G. Ab initio structure and zone-center phonons in  $\text{linbo}_3$ . *Physical Revue B* **61**, 8806–8813 (2000).
- [13] Repelin, Y., Husson, E., Bennani, F., Proust, C. Raman spectroscopy of lithium niobate and lithium tantalate. force field calculations. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **60**, 819–825 (1999).
- [14] Dussauze, M., Fargin, E., Malakho, A., Rodriguez, V., Buffeteau, T., et al. Correlation of large shg responses with structural characterization in borophosphate niobium glasses. *Optical Materials* **28**, 1417 – 1422 (2006).
- [15] Dussauze, M., Kamitsos, E. I., Fargin, E., Rodriguez, V. Structural rearrangements and second-order optical response in the space charge layer of thermally poled sodium-niobium borophosphate glasses. *The Journal of Physical Chemistry C* **111**, 14560–14566 (2007).
- [16] Cardinal, T., Fargin, E., Flem, G. L., Leboiteux, S. Correlations between structural properties of  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{—NaPO}_3\text{—Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  glasses and non-linear optical activities. *Journal of Non-Crystalline Solids* **222**, 228 – 234 (1997).
- [17] Cardinal. *Propriété optiques non linéaires des verres borophosphates de titane ou de niobium*. Ph.D. thesis, Université Bordeaux 1 (1997).
- [18] Fukumi, K., Sakka, S. Coordination state of  $\text{Nb}^{5+}$  ions in silicate and gallate glasses as studied by raman spectroscopy. *Journal of Materials Science* **23**, 2819–2823 (1988). 10.1007/BF00547456.
- [19] Malakho, A., Dussauze, M., Fargin, E., Bidault, O., Rodriguez, V., et al. Effect of sodium to barium substitution on the space charge implementation in thermally poled glasses for nonlinear optical applications. *Journal of Solid State Chemistry* **182**, 1156 – 1163 (2009).



- [20] Lipovskii, A. A., Tagantsev, D. K., Vetrov, A. A., Yanush, O. V. Raman spectroscopy and the origin of electrooptical kerr phenomenon in niobium alkali-silicate glasses. *Optical Materials* **21**, 749–757 (2003).
- [21] Lipovskii, A., Kaganovskii, Y., Melehin, V., Tagantsev, D., Yanush, O. Electrooptical kerr phenomenon and raman spectroscopy of one lithium-niobium-silicate glass-forming system. *Journal of Non-Crystalline Solids* **354**, 1245–1249 (2008).
- [22] Graça, M., Ferreira da Silva, M., Sombra, A., Valente, M. Electrical characterization of  $\text{SiO}_2\text{:LiNbO}_3$  glass and glass-ceramics using dc conductivity, TSDC measurements and dielectric spectroscopy. *Journal of Non-Crystalline Solids* **353**, 4390–4394 (2007).
- [23] Alekseeva, I. P., Golubkov, V. V., Dymshits, O. S., Zhilin, A. A., Petrov, V. I., et al. Spectroscopic and x-ray diffraction investigations into the specific features of crystallization of potassium niobium silicate glasses. *Glass Physics and Chemistry* **30**, 311–320 (2004).
- [24] Fuss, T., Mogus-Milankovic, A., Ray, C., Leshner, C., Youngman, R., et al. Ex situ XRD, TEM, IR, Raman and NMR spectroscopy of crystallization of lithium disilicate glass at high pressure. *Journal of Non-Crystalline Solids* **352**, 4101 – 4111 (2006).
- [25] Dmitriev, V., Gurzadyan, G., Nikogosyan, D. *Handbook of Nonlinear Optical Crystals, Springer Series in Optical Sciences*, vol. 64. 54-79 (1990), springer-verlag ed.
- [26] Beall, G. H., Duke, D. A. Transparent glass-ceramics. *Journal of Materials Science* **4**, 340–352 (1969).
- [27] Jain, H. Transparent ferroelectric glass-ceramics. *Ferroelectrics* **306**, 111–127 (2004).
- [28] Hu, Y., Huang, C. L. Crystal growth kinetics of  $\text{LiNbO}_3$  crystals in  $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  glass. *Materials Research Bulletin* **35**, 1999–2008 (2000).
- [29] Hu, Y., Huang, C. L. Crystallization kinetics of the  $\text{LiNbO}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  glass. *Journal of Non-Crystalline Solids* **278**, 170–177 (2000).
- [30] Ding, Y., Miura, Y., Nakaoka, S., Nanba, T. Oriented surface crystallization of lithium niobate on glass and second harmonic generation. *Journal of Non-Crystalline Solids* **259**, 132–138 (1999).
- [31] Tammann, G. Unber die abhangigkeit der zahl der kerne, welche sich in verschiedenen unterkulthen flussigkeiten bilden, von der temperatur. *Zeitschrift fur physikalische Chemie* **25**, 441–479 (1898).
- [32] Fokin, V. M., Zanotto, E. D., Yuritsyn, N. S., Schmelzer, J. W. Homogeneous crystal nucleation in silicate glasses: A 40 years perspective. *Journal of Non-Crystalline Solids* **352**, 2681 – 2714 (2006).
- [33] Kelton, K. F. Estimation of the nucleation rate by differential scanning calorimetry. *Journal of the American Ceramic Society* **75**, 2449–2452 (1992).
- [34] Fokin, V. M., Cabral, A. A., Reis, R. M., Nascimento, M. L., Zanotto, E. D. Critical assessment of DTA-DSC methods for the study of nucleation kinetics in glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids* **356**, 358–367 (2010).
- [35] Marotta, A., Buri, A., Branda, F. Nucleation in glass and differential thermal analysis. *Journal of Materials Science* **16**, 341–344 (1981). 10.1007/BF00738622.
- [36] Ray, C. S., Ranasinghe, K. S., Day, D. E. Determining crystal growth rate-type of curves in glasses by differential thermal analysis. *Solid State Sciences* **3**, 727 – 732 (2001).
- [37] James, P. *Nucleation in glass forming systems - a review, Nucleation and crystallization in glasses, Simmons, I.J.H and Uhlmann D.R. and Beall, G.H*, vol. 4. 1-48 (Advances in Ceramic, vol 4, 1982), edited by. j.h. simmons, , d. r. uhlmann & g. h. beall, americian ceramic society, columbus, ohio ed.
- [38] Santos, R., Santos, L. F., Almeida, R. M., Deubener, J., Wondraczek, L. Crystallization of niobium germanosilicate glasses. *Journal of Solid State Chemistry* **183**, 128 – 135 (2010).

- [39] Narita, K., Takahashi, Y., Benino, Y., Fujiwara, T., Komatsu, T., et al. Prominent nanocrystallization of 25K<sub>2</sub>O-25Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-50GeO<sub>2</sub>. *Journal of the American Ceramic Society* **87**, 113–118 (2004).
- [40] Fokin, V., Kalinina, A., Filipovich, V. Nucleation in silicate glasses and effect of preliminary heat treatment on it. *Journal of Crystal Growth* **52, Part 1**, 115 – 121 (1981).
- [41] Cabral, A., Fokin, V., Zanotto, E., Chinaglia, C. Nanocrystallization of fresnoite glass. i. nucleation and growth kinetics. *Journal of Non-Crystalline Solids* **330**, 174 – 186 (2003).
- [42] Ray, C., Yang Q. and Huang, W., Day, D. Surface and internal crystallization in glasses as determined by differential thermal analysis. *Journal of the American Ceramic Society* **79**, 3155–3160 (1996).
- [43] Ray, C., Day, D. Identifying internal and surface crystallization by differential thermal analysis for the glass-to-crystal transformations. *Thermochimica Acta* **280-281**, 163 – 174 (1996).
- [44] Vigouroux, H., Fargin, E., Fargues, A., Garrec, B. L., Dussauze, M., et al. Crystallization and second harmonic generation of lithium niobium silicate glass ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* **94**, 2080–2086 (2011).
- [45] Loiseau, P., Caurant, D., Majerus, O., Baffier, N. Crystallization study of (TiO<sub>2</sub>,ZrO<sub>2</sub>)-rich SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO glasses part ii surface and internal crystallization processes investigated by differential thermal analysis (DTA). *Journal of Materials Science* **38**, 853–864 (2003).
- [46] Matusita, K., K. Miura, K., Komatsu, T. Kinetics of non-isothermal crystallization of some fluorozirconate glasses. *Thermochimica Acta* **88**, 283–288 (1985).
- [47] Donald, I. Crystallization kinetics of a lithium zinc silicate glass studied by dta and dsc. *Journal of Non-Crystalline Solids* **345-346**, 120 – 126 (2004).
- [48] Kissinger, H. Reaction kinetics in differential thermal analysis. *Analytical Chemistry* **29**, 1702–1706 (1957).
- [49] Zarzycki, J. *Les Verres et l'Etat Vitreux* (1982), masson ed.
- [50] Ranganathan, S., Von Heimendahl, M. The three activation energies with isothermal transformations: applications to metallic glasses. *Journal of Materials Science* **16**, 2401–2404 (1981).
- [51] von Heimendahl, M., Kuglstatter, G. The activation energies of crystallization in the amorphous alloy METGLAS 2826 . *Journal of Materials Science* **16**, 2405–2410 (1981).
- [52] Fernandes, H. R., Tulyaganov, D. U., Goel, A., Ribeiro, M. J., Pascual, M. J., et al. Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and K<sub>2</sub>O content on structure, properties and devitrification of glasses in the Li<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> system. *Journal of the European Ceramic Society* **30**, 2017–2030 (2010).
- [53] Stanton, K. T., O'Flynn, K. P., Kiernan, S., Menuge, J., Hill, R. Spherulitic crystallization of apatite-mullite glass-ceramics: Mechanisms of formation and implications for fracture properties. *Journal of Non-Crystalline Solids* **356**, 1802–1813 (2010).
- [54] Pengpat, K., Holland, D. Glass-ceramics containing ferroelectric bismuth germanate (Bi<sub>2</sub>GeO<sub>5</sub>). *Journal of the European Ceramic Society* **23**, 1599 – 1607 (2003).
- [55] Takahashi, Y., Kitamura, K., Benino, Y., Fujiwara, T., Komatsu, T. LabGeO<sub>5</sub> single crystals in glass and second-harmonic generation. *Materials Science and Engineering B* **120**, 155–160 (2005).
- [56] Gupta, P., Jain, H., Williams, D., Kanert, O., Kuechler, R. Structural evolution of labgeo5 transparent ferroelectric nano-composites. *Journal of Non-Crystalline Solids* **349**, 291–298 (2004).
- [57] Syam Prasad, N., Varma, K. Evolution of ferroelectric LiNbO<sub>3</sub> phase in a reactive glass matrix (LiBO<sub>2</sub>-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). *Journal of Non-Crystalline Solids* **351**, 1455–1465 (2005).
- [58] Keith, H. D., F. J. Padden, J. A phenomenological theory of spherulitic crystallization. *Journal of Applied Physics* **34**, 2409–2421 (1963).

- [59] Watkins, J., Manga, M., Huber, C., Martin, M. Diffusion-controlled spherulite growth in obsidian inferred from H<sub>2</sub>O concentration profiles. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **157**, 163–172 (2009).
- [60] Corrigan, G. The crystal morphology of plagioclase feldspar produced during isothermal supercooling and constant rate cooling experiments. *Mineralogical magazine* **46**, 433–439 (1982).
- [61] Granasy, L., Pusztai, T., Tegze, G., Warren, J. A., Douglas, J. F. Growth and form of spherulites. *Physical Review E* **72**, 011605 (2005).



**Chapitre 3 :**  
**Etude in-situ du mécanisme de cristallisation dans**  
**les verres LNS25**



## Chapitre 3 : Etude *in-situ* du mécanisme de cristallisation du verre LNS25

### I. Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons montré la complexité du mécanisme de croissance due à la précipitation de sphérolites. En effet, nous sommes confrontés à deux dimensions possibles de croissance : une en aiguille ou plaquette, qualifiée de 1D, et une en 3D conduisant à la formation de sphérolites. Ainsi, nous ne pouvons pas nous baser uniquement sur l'étude par analyse thermique de la théorie classique de nucléation/croissance pour déterminer les données nécessaires à l'élaboration des vitrocéramiques (mécanisme de croissance, énergie d'activation).

Une investigation *in-situ* du mécanisme de cristallisation est alors effectuée pour quantifier l'action combinée de la nucléation et de la croissance sur le processus de cristallisation. En d'autres termes, la cristallisation est directement étudiée par différentes méthodes d'analyses lors d'une montée en température. Les mesures *in-situ* choisies sont effectuées par Microscopie Electronique à Balayage Environnemental, par diffraction des rayons X et spectroscopie Raman.

Dans un premier temps, la formation des sphérolites sera observée par MEB, et nous regarderons les différences entre celles formées à la surface et celles précipitant dans le volume (bulk), puis nous nous questionnerons au sujet de l'orientation, en surface et dans le volume, des particules cristallisées au moyen de la DRX.

Enfin, de manière à examiner les cristallisations surfacique et volumique séparément, le suivi par spectroscopie Raman sera utilisé avec deux lasers différents, UV (325 nm) et bleu (473 nm), permettant l'analyse de surface et en volume respectivement. La caractérisation de la cristallisation volumique par spectroscopie Raman nous permettra un suivi cinétique complet de la réaction, et aussi de calculer des énergies d'activation et la dimension de croissance des particules.

## II. Observation de la cristallisation par MEB environnemental (coll. ICSM)

### II.1. Méthode de mesure

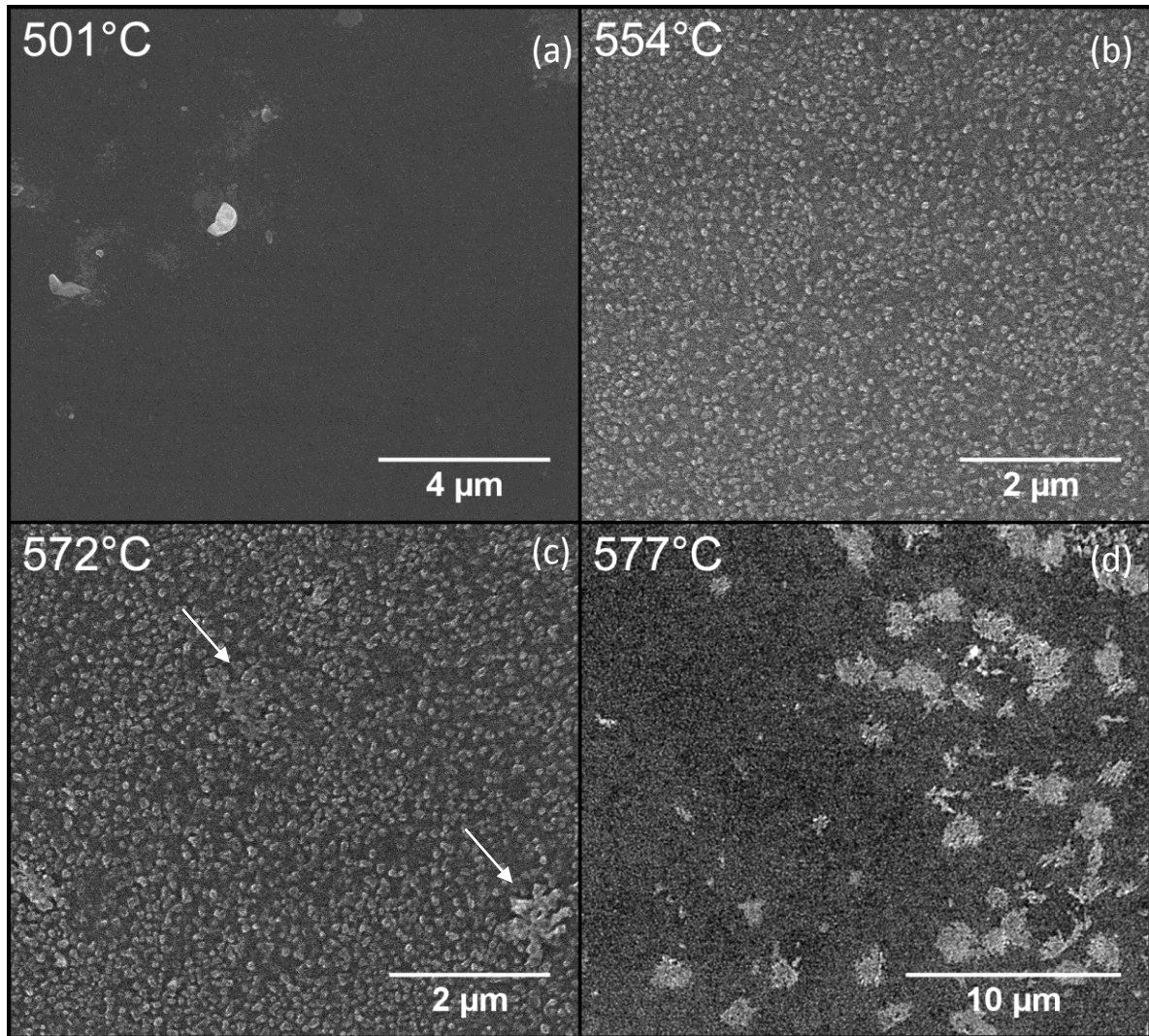
Dans un premier temps, afin d'observer directement la formation des spéhrolites, un MEB *in-situ* environnemental a été utilisé. Cela permet d'éviter tout traitement préliminaire de l'échantillon (acidage ou métallisation) et un suivi direct de la cristallisation à la surface de l'échantillon vitreux.

La procédure expérimentale suivie est la suivante : le microscope environnemental électronique à balayage utilisé est un FEI Quanta 200 ESEM FEG (annexe 1), équipé d'une platine chauffante qui peut atteindre 1000°C, et permettant ainsi des observations *in-situ*. L'échantillon est coupé en morceaux de 5 mm de diamètre maximum afin d'être placés dans un creuset en platine, lui même introduit sur la platine. Il est alors chauffé de la température ambiante à la température désirée avec une rampe de 10°/min. Durant cette rampe de montée en température, des images sont régulièrement enregistrées dans le but d'observer la formation et la croissance des cristaux. Des expériences complémentaires sont également effectuées *ex-situ* grâce à ce même microscope. En particulier, elles sont accomplies lors du retour des échantillons à température ambiante ou sur des verres prétraités thermiquement dans le but d'observer cette fois la cristallisation en volume.

### II.2. Observations in situ

En utilisant ce microscope, nous observons les modifications micro-structurelles dans l'échantillon vitreux LNS25 lors d'une montée en température (effectuée dans ce cas jusqu'à la température de 750°C). Les images correspondantes sont reportées en figure 3.1.





*Figure 3.12 : Images in situ HT-MEBE enregistrées sur la surface du verre LNS25 lors de la montée en température (jusqu'à 750°C) avec une rampe de 10°/min.*

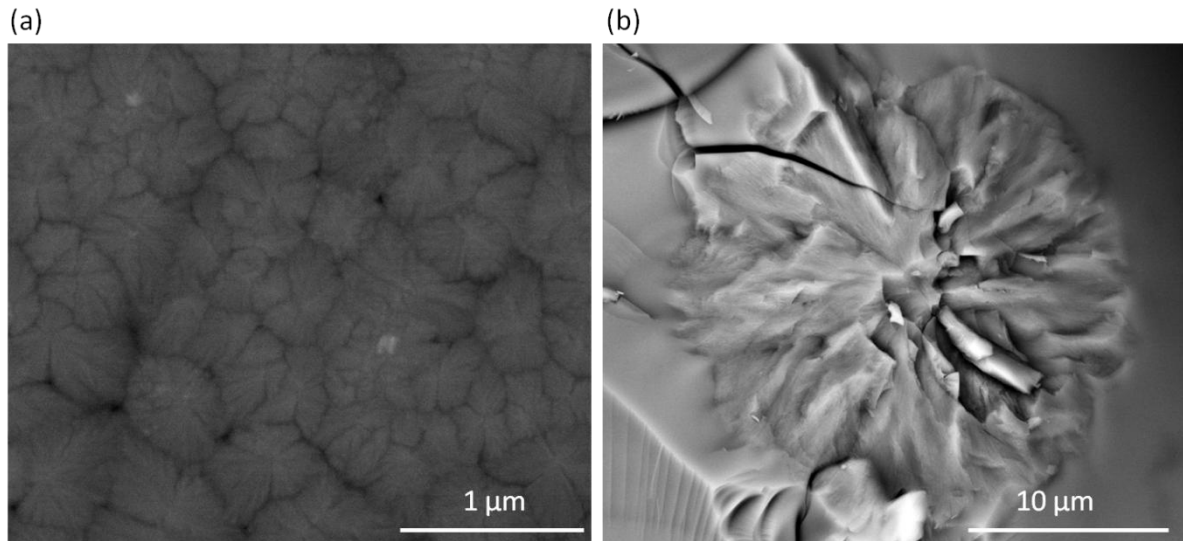
De la température ambiante à une température d'environ 530°C, le verre LNS25 reste homogène (Figure 3.1a). Puis, des cristallites commencent à apparaître et des grains de 300 nm de diamètre sont visibles à la température de  $T=554^{\circ}\text{C}$  (Figure 3.1(b)). A  $T=572^{\circ}\text{C}$ , les cristallites s'agglomèrent (en particulier au niveau des endroits fléchés sur la figure 3.1(c)), provoquant alors un arrangement circulaire des cristallites de 1 $\mu\text{m}$  de diamètre. Quand la température de  $T=577^{\circ}\text{C}$  est atteinte, le verre LNS25 se situe alors à environ 5°C en-dessous de sa température de transition vitreuse. Nous observons que les tailles de ces amas augmentent et atteignent 3 microns de diamètre (Figure 3.1(d)). A plus haute température, leur nombre s'intensifie encore. Ces amas circulaires semblent se former en deux étapes : une première correspondant à la précipitation de cristallites suivi d'une connexion dendritique de plusieurs cristallites menant à la formation d'amas, appelée étape d'agglomération.

Il est important de noter que la cristallisation se produit avant la température de transition vitreuse, déterminée précédemment ( $T_g = 585 \pm 5^\circ\text{C}$ ). Les premiers grains visibles précipitent à  $525^\circ\text{C}$  et ceux formés à la température de  $554^\circ\text{C}$  ont des tailles de 300 nm. Or dans le chapitre précédent, nous avons observé qu'à 10  $\mu\text{m}$  en-dessous de la surface, les cristallites formés suite à un traitement thermique de 2h à  $580^\circ\text{C}$  étaient 2 à 3 fois plus petits (Figure 2.8).

Différentes raisons peuvent expliquer que la cristallisation se produise ici avant la transition vitreuse. Il est important de rappeler que dans le cas du verre LNS25, la cristallisation semble se produire à partir de la surface pour s'étendre ensuite jusqu'au volume de l'échantillon. Avec le MEBE, la cristallisation est observée juste au niveau de la surface, et ne témoigne pas de la cristallisation en profondeur. La surface étant extrêmement sensible aux modifications (changements de pression, température,...) l'effet de la cristallisation peut se répercuter antérieurement à celle de volume. Cela peut expliquer le fait qu'une cristallisation puisse se produire avant  $T_g$ .

### **II.3. Comparaison de la cristallisation surfacique et volumique**

Nous nous sommes alors attachés à observer, les différences de cristallisation entre la surface et le volume. Pour ce faire, la surface d'une vitrocéramique LNS25 a été observée après retour à température ambiante d'un traitement thermique *in-situ* effectué de 20 à  $850^\circ\text{C}$  dans la chambre MEBE. Pour comparaison, un autre échantillon de vitrocéramique LNS25 est imagé par MEBE. Celui-ci est élaboré suite à traitement thermique effectué à  $595^\circ\text{C}$  pendant 135 minutes ; puis coupé en deux parties pour observer la cristallisation en masse sur la tranche. Ces échantillons sont respectivement imagés en figure 3.2a et 3.2b.



*Figure 3.2: Images MEBE enregistrées ex situ à (a) la surface d'un verre LNS25 après retour à température ambiante d'un traitement thermique effectué avec une rampe de 10°/min jusqu'à la température de  $T=850^{\circ}\text{C}$ , et (b) au cœur d'une vitrocéramique LNS25 qui a subi un traitement thermique à la température de  $595^{\circ}\text{C}$  pendant 135 minutes.*

A la surface de la vitrocéramique LNS25 ayant subi un traitement thermique au-delà de la température maximale du pic exothermique de cristallisation, de nombreuses sphérolites de  $\sim 500$  nm de diamètre sont observées en surface (Figure 3.2a). En parallèle, le volume de la vitrocéramique LNS25 contient des sphérolites de 25 microns de diamètre, où des particules semblent être distribuées de manière radiale au sein de la sphérolite (semblables à celles observées au microscope optique en transmission reportées au chapitre précédent). Dans cet échantillon, seules trois sphérolites ont pu être dénombrées (sur  $500\mu\text{m}^2$  de surface sondée).

Ainsi ces observations nous montrent d'importantes différences entre le mécanisme de surface et de volume. En surface, (i) une précipitation de nuclei est supposée se produire en plus grand nombre due à la présence accrue de défauts à cet endroit ; par ailleurs (ii) la croissance des cristallites est limitée par les distances entre ces nucléi. Cela conduit à un nombre élevé de cristallites de taille de  $\sim 50\text{nm}$ , qui s'agglomèrent pour former une quantité d'amas circulaires menant à des sphérolites de tailles limitées (500nm à  $4\mu\text{m}$  suivant l'échantillon observé). Au sein du volume de la vitrocéramique, la précipitation des nuclei est beaucoup plus lente, conduisant à une faible concentration de nucléi très éloignés les uns des autres. Par ailleurs, l'agglomération et la croissance des cristallites mènent à des sphérolites plus grandes selon un mécanisme de diffusion étendue.

La tranche de ce dernier échantillon ( $595^{\circ}\text{C}$ , 135 minutes) a également été observée au MEBE afin de visualiser la couche cristalline surfacique (Figure 3.3).

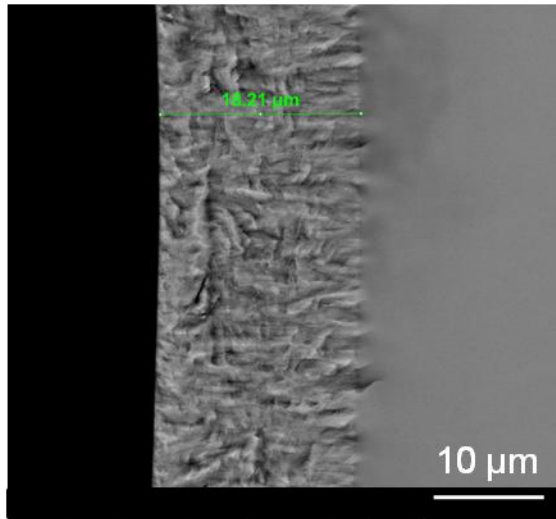


Figure 3.3 : image MEBE réalisée à température ambiante sur une coupe d'une vitrocéramique ayant subi un traitement thermique de 135 minutes vers 595°C.

La cristallisation surfacique sur la figure ci-dessus est très visible, avec une délimitation nette entre la surface et le volume. La couche cristallisée mesure 18 µm d'épaisseur.

En ce qui concerne la forme de ces cristallites formés à la surface, nous n'observons pas de sphérolites entières. Ils semblent plutôt enchevêtrés les uns derrière les autres de manière perpendiculaire à la surface. Ces informations concernant la distribution des particules à la surface doivent être confirmées en sondant l'orientation des particules par diffraction des rayons X.

### **III. Etude de l'orientation des cristallites par DRX**

Afin de déterminer l'orientation de ces particules à la surface, et d'obtenir globalement plus d'information sur la cristallisation, la diffraction des Rayons X a été réalisée *in-situ*. En parallèle, des mesures *ex-situ* ont été effectuées pour confirmer la nature de la phase cristalline formée dans le volume et déterminer les orientations préférentielles en cours de cristallisation.

### III.1. Méthode de mesure

La diffraction des rayons X a été effectuée via le PANalytical X-Pert MDP (CoK $\alpha$  à 1.78897 Å), dans une configuration géométrique Bragg-Brentano. La tension de travail ainsi que l'intensité sont respectivement égales à 35kV et 30 mA. La température de l'échantillon est contrôlée en utilisant une cellule Anton–Paar HTK 12.

L'échantillon vitreux LNS25 a alors été poli de manière à être réduit à une épaisseur de 300 $\mu$ m, pour effectuer ces mesures *in-situ*. Ensuite, il a été rapidement chauffé, avec une rampe de 60°C/min, de la température ambiante à 500°C. Ensuite, l'échantillon est chauffé avec une rampe de 20°C/min de 500 à 580°C, et maintenu à cette température pendant une heure. Finalement, l'échantillon est traité thermiquement jusqu'à la température de 750°C avec une rampe de 10°C/min (Figure 3.4). Ainsi nous effectuons un traitement thermique en deux étapes, avec un palier vers 580°C pour permettre une nucléation et une montée en température jusqu'à 750°C pour permettre une forte croissance. Le temps d'enregistrement d'un diffractogramme est de 10 minutes. Ceux enregistrés sont reportés sur la figure 3.4. Le domaine angulaire 2 $\theta$  varie de 24 à 75°

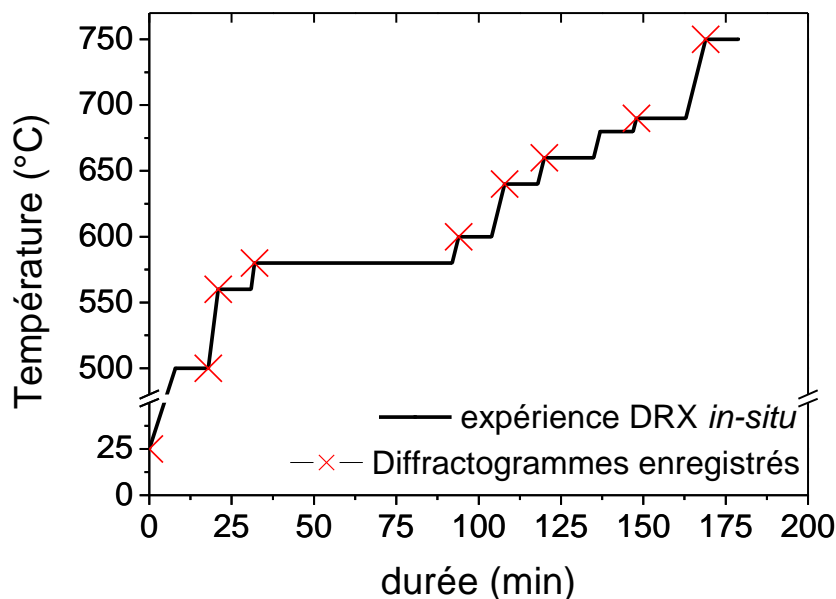


Figure 3.4: Représentation du mode opératoire utilisé pour les expériences de DRX *in-situ*. Les débuts d'enregistrement des diffractogrammes sont indiqués par des croix rouges. Pour chaque enregistrement à une température, une durée d'isotherme de 10 minutes est nécessaire.

### III.2. Suivi de l'orientation des particules cristallines au sein de la vitrocéramique LNS25

Les diffractogrammes des rayons X enregistrés à différentes températures (560, 580, 600 et 640°C) sont reportés sur la figure 3.5. Les diffractogrammes X au-delà de 640°C identiques à celui enregistré à  $T=640^{\circ}\text{C}$  n'ont pas été reportés sur cette figure.

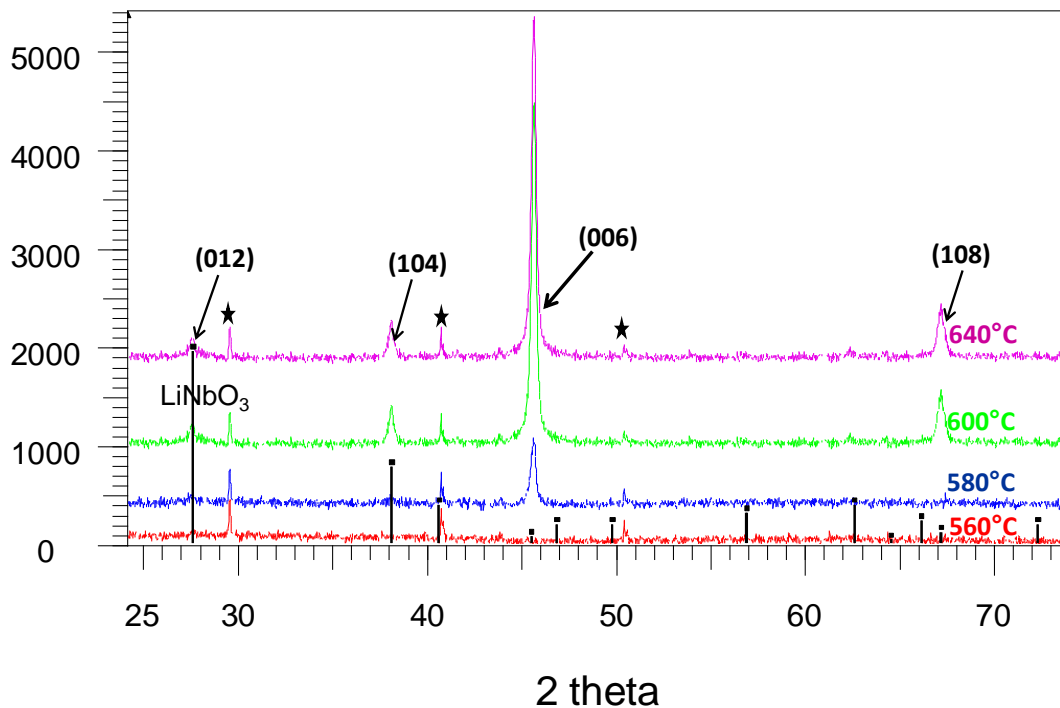


Figure 3.5 : Diffractogrammes des rayons X de la vitrocéramique LNS25 enregistrés in-situ à différentes températures. Les pics de diffraction de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (★) correspondent au creuset en alumine. Les indexations pour la phase cristalline  $\text{LiNbO}_3$  sont indiquées sur le diffractogramme par des bâtonnets noirs. Les flèches permettent l'identification des pics de diffraction de la vitrocéramique LNS25.

Les pics présents à  $2\theta = 29,5^{\circ}$ ,  $41^{\circ}$ ,  $44^{\circ}$  et  $50,5^{\circ}$  sur tous les diffractogrammes de rayons X correspondent au creuset en alumine. Par conséquent, cela signifie que la phase  $\text{LiNbO}_3$  n'est pas observée sur le diffractogramme enregistré à  $560^{\circ}\text{C}$ . Le premier pic caractéristique, centré à  $46^{\circ}$ , apparaît sur le diffractogramme des rayons X enregistrés à  $580^{\circ}\text{C}$ , aux alentours de la température de transition vitreuse. Ce pic de diffraction peut être attribué au plan réticulaire (006) du réseau de la phase cristalline  $\text{LiNbO}_3$ . Sur ce diffractogramme, nous pouvons également observer un pic de très faible intensité, centré à

27.5 °C et attribué au plan du réseau (012). En augmentant la température jusqu'à 600°C, nous pouvons remarquer à la fois une augmentation de l'intensité de ces pics et l'apparition de nouveaux pics de diffraction, centrés à 38° et 67°, et attribués respectivement aux plans du réseau (104) et (108). Au-delà de 600°C, les intensités des pics de diffraction évoluent encore, ce qui implique une augmentation de la cristallinité dans la vitrocéramique.

Le ratio expérimental  $\rho = I_{(006)}/I_{(012)}$  peut être déterminé à partir des intensités des pics de diffraction (006) et (012). Lorsque celui-ci est calculé pour des températures  $T \geq 600^\circ\text{C}$ , nous obtenons alors  $\rho \sim 13$ . Cette valeur est très élevée par rapport au ratio calculé pour  $\text{LiNbO}_3$  ( $\rho \sim 0.03$ ). Une orientation préférentielle de l'axe *c* des cristallites de  $\text{LiNbO}_3$  perpendiculairement à la surface est donc mis en évidence dans la vitrocéramique [44-91].

### III.3. Suivi de la cristallinité à la surface de la vitrocéramique LNS25

Pour étudier le taux de cristallinité en fonction de la température, nous avons mesuré l'intensité du pic (012) sur les diffractogrammes de rayons X enregistrés à partir de 580°C (en effet, l'intensité du pic (006) étant très fortement influencée par l'orientation des cristallites, elle ne peut directement être reliée au nombre de cristallites). En les comparant à celle du diffractogramme de  $\text{LiNbO}_3$  réalisé sur poudre (grains répartis de manière aléatoire), nous pouvons évaluer la fraction de volume cristallisé principalement en surface du verre (profondeur de pénétration limitée à  $\sim 25\mu\text{m}$ ). Les résultats sont reportés sur la figure suivante (Figure 3.6):

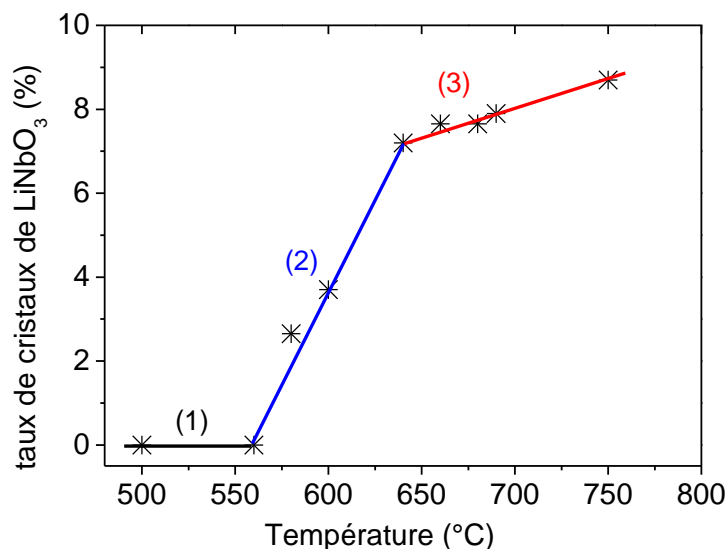


Figure 3.6 : Suivi du taux de cristallinité de  $\text{LiNbO}_3$  mesuré (\*) à la surface de la vitrocéramique en fonction de la température. Les droites (1), (2) et (3) marquent les tendances en plusieurs zones de températures (T).

Sur le graphique ci-dessus, nous pouvons visualiser le taux de cristallinité formé dans la vitrocéramique en fonction de la température de traitement thermique. Trois phases sont observables : une pour laquelle le taux de cristaux de  $\text{LiNbO}_3$  est quasi-nul. A partir de  $580^\circ\text{C}$ , et jusqu'à  $640^\circ\text{C}$ , nous obtenons une phase d'augmentation rapide avec T du taux de cristallinité. Puis à partir de  $640^\circ\text{C}$ , il semblerait que le taux de cristallinité de  $\text{LiNbO}_3$  augmente de manière moins rapide.

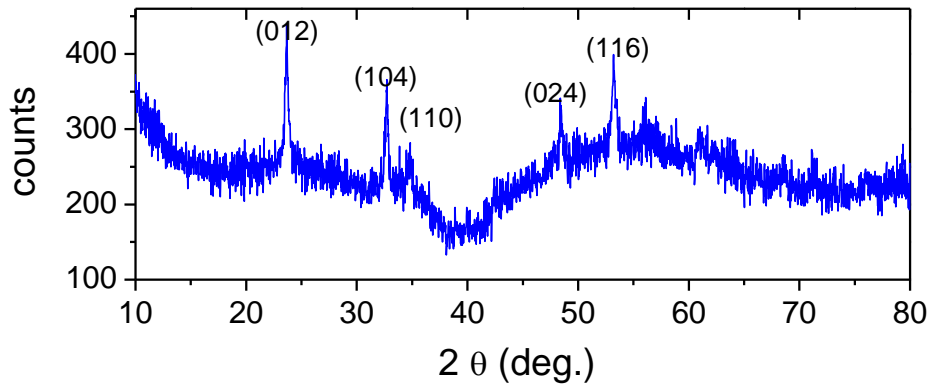
Comme la cristallisation en surface est supposée se produire plus rapidement que celle en volume, nous pouvons en déduire que la phase (2) représente la formation de cette couche cristallisée à la surface. Il est envisageable que la phase (3) corresponde à un épaissement de la couche surfacique, ou encore à de la densification ou diffusion de cristallites dans l'échantillon. Néanmoins, il n'est pas à exclure que le ralentissement du taux de cristallinité avec T soit attribué au fait que l'épaisseur maximale sondable en RX soit atteinte. En effet, la profondeur maximale des RX dans ce verre est d'une vingtaine de microns. Avec la cristallisation du verre, son indice augmente et distance de pénétration diminue peu à peu.

#### **III.4. Hypothèses sur le mécanisme de cristallisation dans LNS25**

Nous avons observé des sphérolites en surface et dans le volume. Les sphérolites cristallisées en surface forment une couche de  $20\ \mu\text{m}$  d'épaisseur maximum environ, avec l'axe *c* des cristallites perpendiculaire à la surface, d'après les résultats de la DRX. Pour prendre en compte cette orientation de cristallites distribués radialement au sein d'objets circulaires en surface, nous devons admettre que la cristallisation surfacique mène à des sphérolites incomplètes accumulées perpendiculairement à la surface.

La cristallisation volumique mène à des sphérolites complètes de  $25$  à  $30\ \mu\text{m}$  de diamètre. La diffraction des rayons X caractérisant le bulk de la vitrocéramique LNS25 après enlèvement par polissage de la couche surfacique cristallisée, conduit à un diffractogramme des rayons X amorphe, pour l'échantillon traité pendant 135 minutes à  $595^\circ\text{C}$ , et à un diffractogramme des rayons X présentant une orientation aléatoire de la phase cristalline  $\text{LiNbO}_3$  pour des échantillons traités thermiquement vers  $660^\circ\text{C}$  (Figure 3.7).





*Figure 3.7 : Diffractogramme de Rayons-X d'un échantillon traité à 600°C pendant 30 minutes. Les plans de diffraction sont indexés suivant la phase cristalline  $\text{LiNbO}_3$*

Cela atteste que seule la cristallisation de surface est orientée. Les sphérolites complètes observées en volume, conduisent, par leur distribution radiale des cristallites, à une structure isotrope. De plus, il apparaît que le taux de cristaux en volume soit très faible (moins de 5% car non décelable aux rayons X). Cela confirme une première phase d'augmentation rapide du taux de cristaux de  $\text{LiNbO}_3$  dans la vitrocéramique qui a lieu de manière privilégiée à la surface ; ce qui suggère là encore une cristallisation surfacique plus rapide qu'en volume.

Rappelons que cette cristallisation surfacique est détectable aux alentours de la  $T_g$  par la DRX ; et vers 550°C en MEBE. Le fait de sonder une plus faible épaisseur de surface facilite sa détection à plus basse température.

Il faut souligner que l'observation d'une cristallisation à une température inférieure à la température de transition vitreuse a déjà été étudiée par Roskoz et al. dans des verres sol gels dont la composition de la phase cristalline est très différente de la composition initiale du matériau (comme c'est le cas dans les verres LNS25). Ces auteurs attribuent le contrôle cinétique de la transition de phase aux dynamiques locales des cations [4, 5]. L'étude de la cristallisation avant la température de transition vitreuse a de plus été largement étudiée dans des verres métalliques, où là encore, la composition de la phase cristallisée est loin de la composition d'origine [6].

## **IV. Etude de la cristallisation volumique par spectroscopie Raman : description des phénomènes et cinétique (coll. LPCML)**

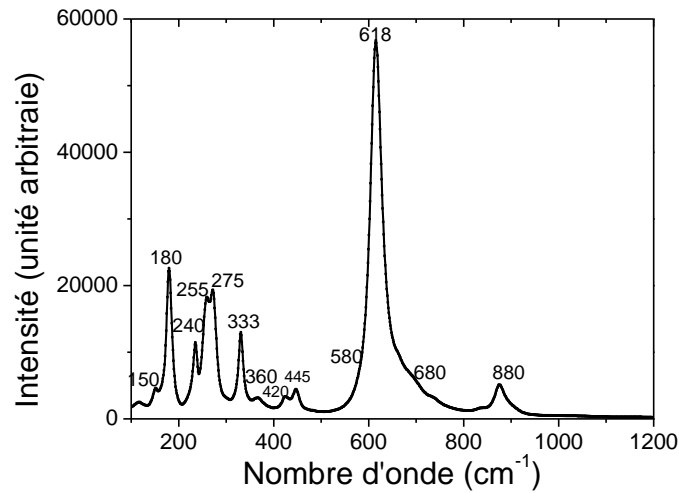
Nous allons étudier la cinétique de cristallisation volumique par spectroscopie Raman par une longueur d'onde de laser d'excitation 473nm. Nous décrirons les modifications des spectres Raman observées, à partir desquels nous espérons obtenir des informations sur le mécanisme de cristallisation.

Il est nécessaire d'étudier, en tant que référence, le spectre Raman de  $\text{LiNbO}_3$ , car le niobate de lithium est la phase qui cristallise au sein de la vitrocéramique LNS. Nous expliquerons également le spectre de  $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$  qui constitue la matrice complémentaire à  $\text{LiNbO}_3$ .

### **IV.1. Spectroscopie Raman du niobate de lithium et attribution des bandes**

Ces mesures de spectroscopie Raman sont effectuées grâce à un micro-spectrophotomètre Aramis (du fournisseur Horiba-Jobin Yvon) (annexe 2 pour schéma du montage). L'échantillon (un grain « solide ») est inséré dans un creuset en platine. Le laser avec une source d'excitation à 473 nm et une puissance de 16,2mW est utilisé avec un objectif Olympus X50 (longue distance de travail n.a. 0.5) pour obtenir sur l'échantillon un faisceau de diamètre 1,2 $\mu\text{m}$ . En utilisant un réseau de 1800 1/mm pour la détection, la résolution spectrale est alors de 2 $\text{cm}^{-1}$ .

Le spectre Raman du niobate de lithium, obtenu à partir d'un cristal synthétisé au laboratoire et enregistré dans les conditions citées ci-dessus est représenté sur la figure suivante (Figure 3.8):



*Figure 3.8 : Spectre Raman du niobate de lithium à température ambiante.*

Nous admettrons que seuls les modes transverses sont décelés car les modes longitudinaux sont de trop faibles intensités pour être détectés (le laser n'est pas polarisé en sortie ce qui nous permet de détecter de nombreuses bandes). Les bandes des spectres Raman visibles sur la figure ci-dessus sont attribuées dans le tableau suivant [8-13] :

*Tableau 3.1: Attribution des bandes Raman de  $\text{LiNbO}_3$*

mode	nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ ), (A, TOX)	nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ ), (E, TOX)
1		150 (E [TO1])
2		180 (E [TO2])
3		240 (E [TO3])
4	255 ( $A_1$ [TO1])	
5	275 ( $A_1$ [TO2])	
6	333 ( $A_1$ [TO3])	
7		360 E [TO6]
8		430 E [TO7] (420 et 445)
9		580 E [TO8]
10	618 ( $A_1$ [TO4])	
11		880 E [TO8]

La bande autour de  $680\text{cm}^{-1}$  de faible intensité apparaît également dans le spectre Raman du  $\text{LiNbO}_3$  et est attribuée à un processus à deux phonons, causé par la présence de défauts intrinsèques dans le cristal de niobate de lithium, ce qui rompt les règles de sélection [9]. Il faut noter que ce cristal est stœchiométrique, mais la présence de défauts est possible car il a été élaboré expérimentalement au laboratoire. Comme l'orientation du cristal est inconnue, il nous sera difficile d'utiliser ce spectre pour l'étude *in-situ* de l'orientation des particules.

#### **IV.2. Spectroscopie Raman du verre $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ et attribution des bandes**

Il est important de noter que la liaison Nb-O étant très polarisable, les bandes correspondant à la matrice silicate de lithium sont de relativement faible intensité dans le verre LNS25. Elles ne seront que très peu utilisées dans la suite de cette étude. Les bandes détectées sur le spectre Raman de la matrice silicate de lithium sont reportées dans le tableau suivant (tableau 3.2) à partir de la référence [24].

Tableau 3.2 : Attribution des bandes Raman de  $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$

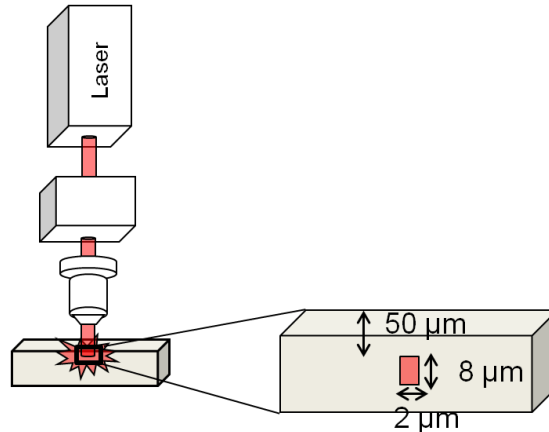
$\text{Li}_2\text{O-SiO}_2(\text{cm}^{-1})$	Attribution
474	Déformation ou élongation de la liaison Si-O-Si en lien à des Q3
583	Déformation ou élongation de la liaison Si-O-Si en lien à des Q2
773	élongation de la liaison Si-O-Si
947	élongation de la liaison Si-O <sup>-</sup> dans des tétraèdres Q <sup>2</sup> (avec deux oxygènes pontants)
1081	élongation de la liaison Si-O <sup>-</sup> dans des tétraèdres Q <sup>3</sup> (avec trois oxygènes pontants)

#### **IV.3. Spectres Raman de la vitrocéramique en fonction de la température**

##### IV.3.1. Méthodes de mesures pour l'étude de la cristallisation volumique

En excitant à 473 nm, nous nous situons au-delà du seuil d'absorption du verre LNS25 (Figure 2.3) et donc ce laser peut être focalisé dans le volume du verre. Nous focalisons alors à  $50\mu\text{m}$  en-dessous de la surface environ. L'échantillon est porté *in-situ* à la température

désirée par la platine Linkmam TS1500. En se servant d'un objectif x50 (ouverture numérique de 0.5), la profondeur sondée de l'échantillon est de plus de 8 $\mu\text{m}$ . Nous obtenons alors une bonne statistique pour mesurer les modifications de vibration sous l'effet de la cristallisation volumique (Figure 3.9).



*Figure 3.9 : schéma de la focalisation du laser au sein de LNS25 lors de l'étude de la cristallisation volumique. Les spectres Raman sont enregistrés entre 100 et 1200 $\text{cm}^{-1}$ . Selon les températures auxquelles les traitements thermiques isothermes sont effectués, les spectres sont collectés tous les 10, 20s ou une, deux minutes, afin d'assurer un bon rapport signal sur bruit sans pour autant saturer le signal des spectres Raman.*

Par ailleurs, une rampe de 100°/min a été utilisée pour amener rapidement l'échantillon à haute température d'étude et n'observer que la cristallisation induite pendant le traitement isotherme.

#### IV.3.2. Evolution des spectres Raman

Les spectres Raman *in-situ* sont alors enregistrés sur un échantillon vitreux LNS25 pour quatre températures d'isotherme : 600, 615, 630 et 655°C. Sur la figure 3.10 sont représentés les spectres en fonction du temps de traitement thermique pour l'isotherme réalisée à 630°C. Par souci de concision, les évolutions de spectre Raman pour les autres températures ne sont pas représentées. Les mêmes évolutions de bandes sont observées, mais à des temps différents.

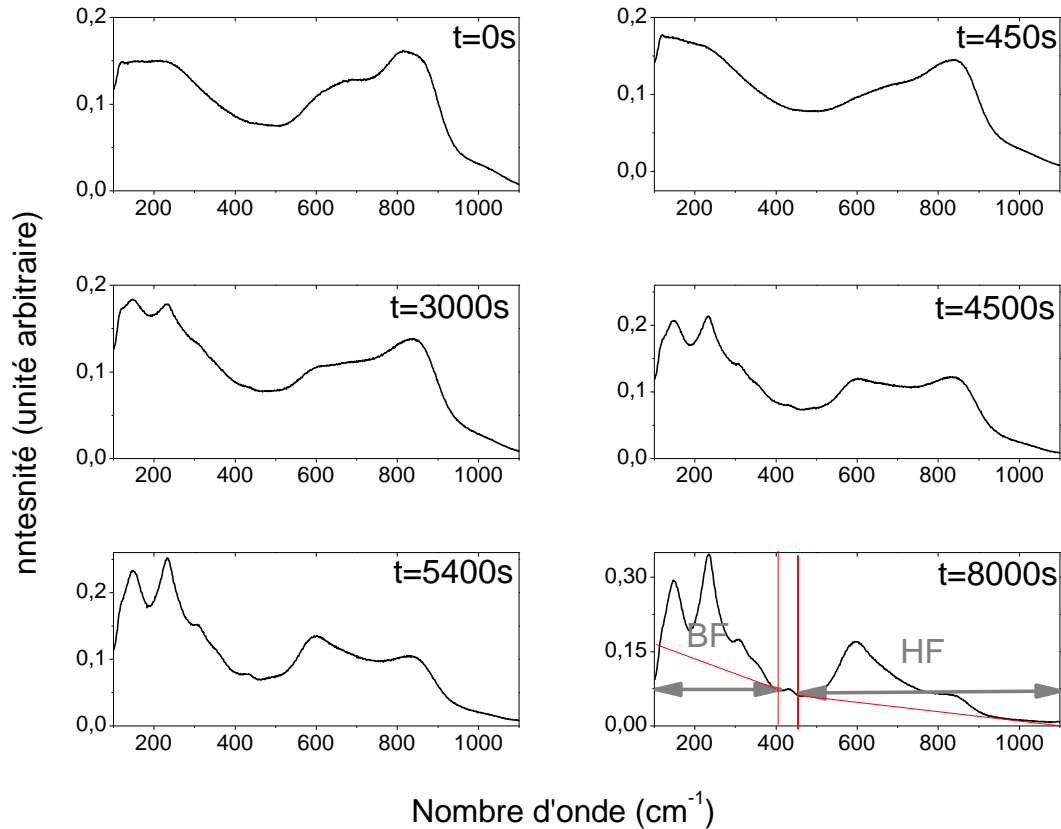


Figure 3.10 : Spectre Raman en traitement isotherme à la température de 630°C. Le temps  $t=0$  indique le début de l'expérience ; et celui  $t=450s$  indique le moment où la température d'isotherme est atteinte.

Sur la figure ci-dessus, nous pouvons tout d'abord remarquer que des spectres similaires sont obtenus à  $t=0$  et  $t=450s$ , le temps nécessaire pour atteindre la température d'isotherme. Cependant, quelques différences sont visibles, notamment un accroissement de l'intensité des bandes à basse fréquence entre 100 et  $400\text{cm}^{-1}$  ainsi qu'une diminution de l'intensité de la large bande vers  $600\text{cm}^{-1}$ . Cela peut être attribué à un peuplement des bandes de basses énergies dues à l'élévation de la température [15].

Nous traiterons séparément les basses fréquences (BF) (entre  $100\text{-}420\text{cm}^{-1}$ ) des hautes fréquences (HF) ( $450\text{-}1100\text{cm}^{-1}$ ), comme indiqué sur la figure 3.10 pour  $t=8000s$ .

Les spectres sont corrigés par une ligne de base, remettant les valeurs comprises entre les nombre d'ondes  $1000\text{-}1200\text{cm}^{-1}$  à zéro, puis normalisés à la même valeur d'aire sur la totalité du spectre.

Les lignes de bases sont représentées sur la figure 3.10 à  $t=8000s$ . Comme les données expérimentales correspondent à des isothermes, nous n'effectuons pas de corrections de température.

Cette séparation du spectre en deux parties ne nous permet pas de prendre en compte la bande apparaissant entre 400 et 450  $\text{cm}^{-1}$ . Cette bande est attribuée au mode  $\text{ETO}_7$  dans le cristal (tableau 3.1), mais comme son intensité est très faible, son évolution risque d'être difficile à suivre précisément.

#### **IV.4. Etude et suivi cinétique de la cristallisation volumique (Haute Fréquence)**

Les bandes spécifiques du verre sont répertoriées dans le chapitre précédent (chapitre 2, paragraphe II.3). La justification de ces 5 bandes y est également décrite.

Du fait de l'expansion thermique produisant une anharmonicité des vibrations, un déplacement des positions des bandes se produit généralement lors de la montée en température. La figure 3.11 représente l'évolution des bandes du verre LNS25 lorsqu'il a atteint la température de  $630^\circ\text{C}$  :

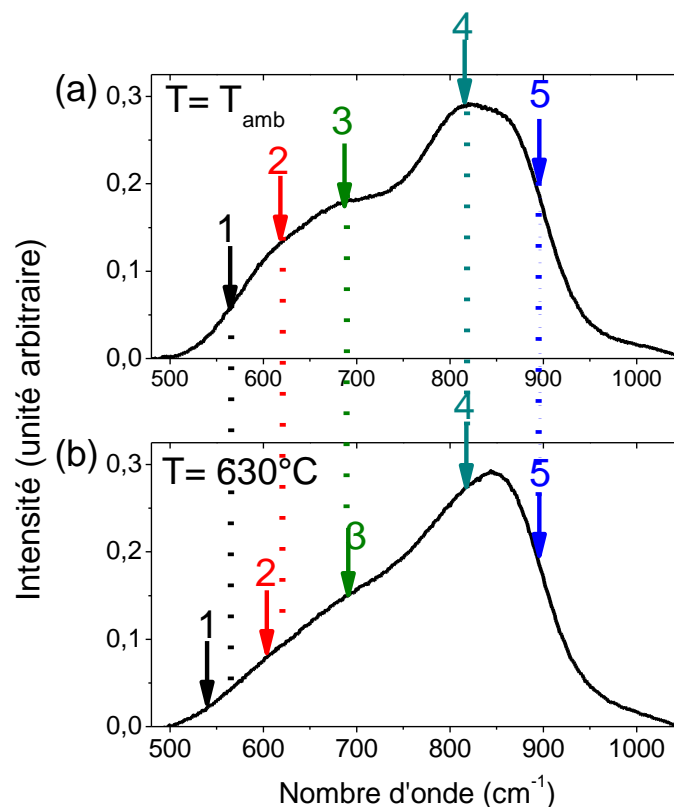


Figure 3.11 : Evolution de la position des bandes lors de la montée en température : (a) spectre Raman du verre LNS25 à température ambiante et (b) spectre Raman du verre LNS25 à  $630^\circ\text{C}$ . Les flèches représentent les positions des bandes.

Nous observons sur les spectres Raman Haute fréquence de la figure 3.11, que les cinq bandes ne suivent pas le même déplacement de leur position lors de la chauffe. Les bandes de

très hautes énergies, positionnées respectivement à 670, 810 et 890  $\text{cm}^{-1}$  se déplacent très peu. En comparaison, les bandes situées respectivement à 575 et 630  $\text{cm}^{-1}$  subissent un déplacement important de 45 et 35  $\text{cm}^{-1}$  vers les plus basses énergies lorsque la température augmente. De plus, ces deux bandes s'élargissent lorsque la température augmente.

La position, l'intensité et la largeur de la bande 630  $\text{cm}^{-1}$ , correspondant à  $\text{A}[\text{TO}]_4$ , ont déjà été étudiées en température [16, 17]. Lors de l'augmentation de la température, les auteurs ont observé une diminution de l'intensité, un déplacement des bandes vers les plus basses énergies et un élargissement des raies. Ceci est en accord avec nos observations.

La décomposition des spectres est effectuée avec des fonctions Gaussiennes-Lorentziennes, les Lorentziennes étant souvent utilisées pour les cristaux tandis que les Gaussiennes sont généralement utilisées pour décomposer les spectres Raman des matériaux vitreux. Afin d'obtenir une bonne adéquation entre le modèle imposé et les spectres Raman tout au long de l'isotherme, les positions de ces cinq bandes sont fixées, et leur largeur fixée à une valeur maximale. La bande à 580  $\text{cm}^{-1}$  permet de plus d'avoir une décomposition qui est cohérente tout au long de la durée de l'isotherme. Cette décomposition est représentée sur la figure suivante, pour un spectre Raman LNS25 obtenu après 8000s de traitement thermique (Figure 3.12):

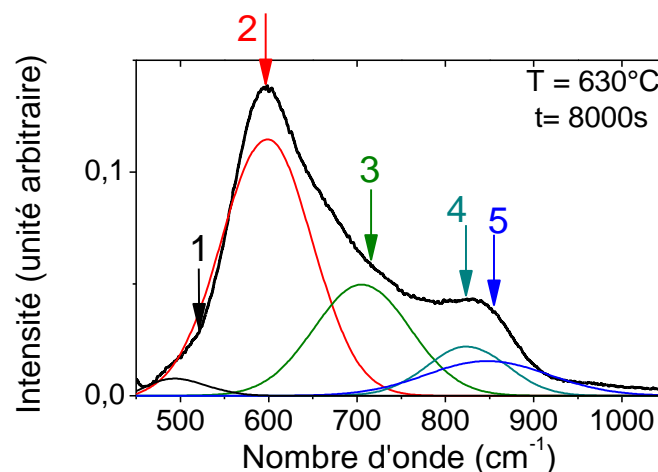
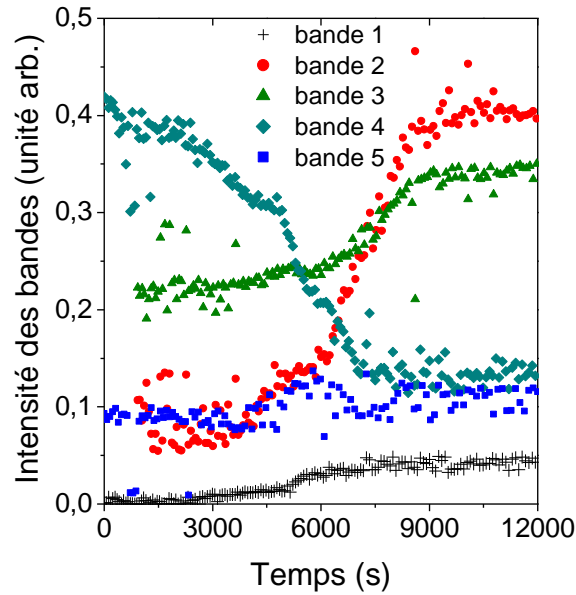


Figure 3.12 : Exemple de décomposition des bandes Raman sur le spectre HF. Les flèches représentent les positions des bandes numérotées de 1 à 5.

L'évolution de chaque bande en fonction du temps d'isotherme est représentée sur la figure suivante (Figure 3.13) :





*Figure 3.13 : Suivi de l'intensité des bandes Raman de la vitrocéramique LNS25 lors de l'isotherme à 630°C*

Durant le traitement isotherme, nous observons tout d'abord (jusqu'à 5000-6000s), une légère augmentation des intensités des bandes 1, 2 et 3. L'intensité de la bande 4 diminue progressivement sur cette première phase. Ensuite, la même tendance se poursuit, mais de manière plus rapide. L'intensité de la bande 5 reste elle quasi-constante au cours du traitement isotherme. Ces modifications peuvent s'expliquer par un réarrangement des octaèdres distordus de  $\text{NbO}_6$  pour former un réseau niobate de plus en plus régulier au sein du verre. Au cours du temps, les liaisons Nb-O-Si (bande 4) se réarrangent pour former de nouvelles liaisons des Nb-O-Nb au sein d'octaèdres reliés entre eux en réseau 3D (bande 1&2) ou non (bande 3) [8-9, 18, 19]. Les autres traitements isothermes (effectués aux températures de 600, 615 et 655°C) donnent lieu au même type d'évolution du réseau niobate, et se produisent également en deux étapes.

#### **IV.5. Evolution du spectre Raman Basse Fréquence et cinétique**

Observons tout d'abord l'évolution Basse Fréquence des spectres Raman de la vitrocéramique LNS25 de l'isotherme réalisé à 630°C (Figure 3.14). Le domaine Basse Fréquence est caractérisé par des nombres d'ondes compris entre  $100$  et  $400\text{cm}^{-1}$ .

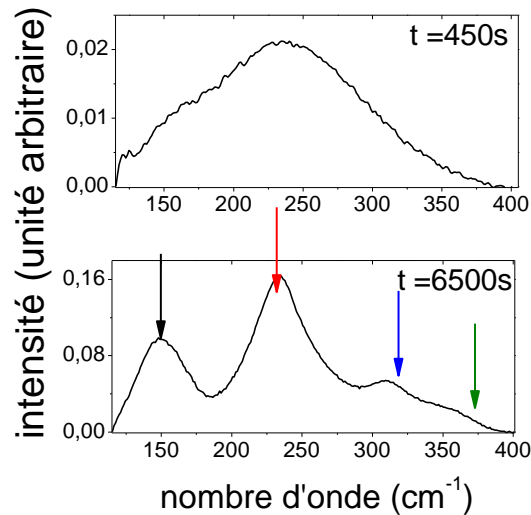


Figure 3.14: Spectre Raman BF du verre LNS 25 effectué in situ. Les flèches indiquent les positions des bandes

D'après la figure 3.14, quatre bandes situées vers 120-170  $\text{cm}^{-1}$ , 220-250  $\text{cm}^{-1}$ , 300-330  $\text{cm}^{-1}$  et 350-400  $\text{cm}^{-1}$  se forment à basse fréquence.

La figure suivante représente l'évolution des bandes de la vitrocéramique LNS25 lors du retour à la température ambiante (Figure 3.15).

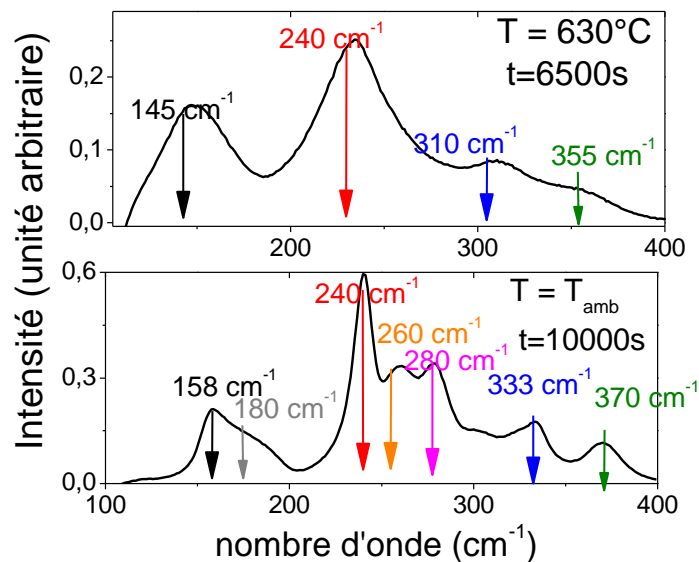


Figure 3.15: Spectre Raman BF de la vitrocéramique LNS25 lors du retour à la température ambiante après un isotherme à 630°C pendant plus de 3h. Les flèches représentent les positions des bandes.

Comme expliqué précédemment l'expansion thermique peut causer un léger déplacement des positions de certaines bandes. Trois nouvelles composantes se distinguent : la bande à  $240\text{ cm}^{-1}$  se sépare en trois contributions, alors qu'à  $150\text{ cm}^{-1}$ , elle se distingue en deux composantes.

Ridah et al. ont observé à la fois une diminution de l'intensité, un décalage vers les plus basses fréquences avec un élargissement des bandes BF lorsque la température augmente au sein du cristal de niobate de lithium. Ils attribuent cela au comportement normal des phonons soumis à une augmentation de température, du fait de la dilatation de la maille cristalline et de l'augmentation de l'anharmonicité des vibrations [17]. Cette expérience nous permet alors d'attribuer toutes ces bandes fines au niobate de lithium (tableau 3.1), avec ;  $150=E[\text{TO}]_1$ ,  $180=E[\text{TO}]_2$ ,  $240=E[\text{TO}]_3$ ,  $260=A[\text{TO}]_1$ ,  $280=A[\text{TO}]_2$ ,  $333=A[\text{TO}]_3$  et  $370=E[\text{TO}]_4$ . Ces bandes sont toutes relatives aux vibrations du réseau niobate de lithium, mettant en particulier en jeu la vibration Nb-O dans des octaèdres  $\text{NbO}_6$ .

Les spectres Raman ont alors été simulés grâce à 7 composantes Gaussiennes-Lorentziennes, en fixant la position de ces bandes, et en limitant leur largeur. Cela permet le suivi de l'intensité des bandes en fonction du temps d'isotherme (Figure 3.16). Les spectres sont normalisés à la même valeur d'aire sur la plage spectrale Basse Fréquence  $100\text{-}400\text{cm}^{-1}$ .

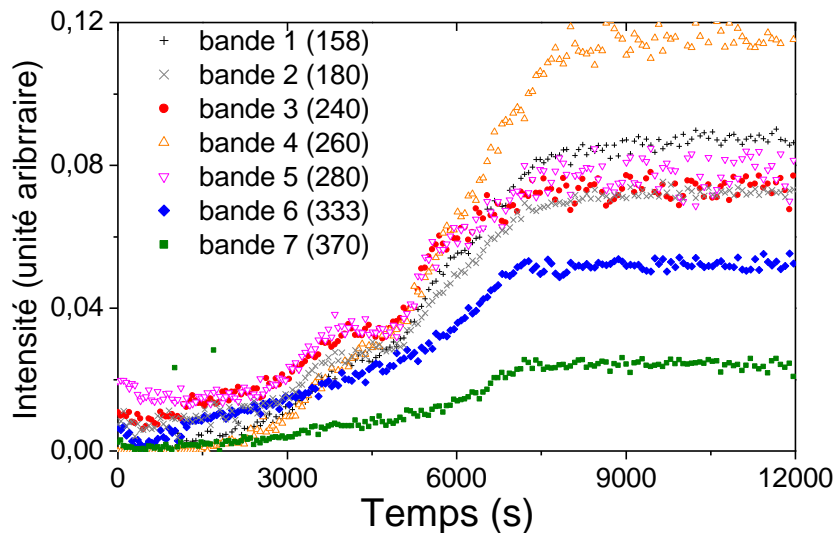


Figure 3.16 : Suivi de l'intensité des sept bandes Raman BF de la vitrocéramique LNS25 lors de l'isotherme à 630°C

Nous observons une augmentation similaire de leur intensité en fonction du temps. Cette augmentation semble, comme en HF, se produire en deux étapes. Ceci peut traduire un changement de mécanisme de cristallisation correspondant à des énergies d'activation, ou des

dimensions de croissance qui se modifient. Afin de relier ces modifications structurales au phénomène de cristallisation, le suivi cinétique est alors développé dans la partie suivante, où nous tiendrons compte des modifications d'intensité des spectres complets.

#### IV.6. Etude cinétique quantitative de la cristallisation

Afin d'approfondir la cinétique de cristallisation, les courbes représentant le taux de transformation en fonction du temps sont tracées pour chaque température. Les énergies d'activation, ainsi que les paramètres d'Avrami sont estimés et ces valeurs sont alors comparées aux données du chapitre précédent. Enfin d'après les informations obtenues, nous discuterons du mécanisme de formation des sphérolites dans ces verres LNS25.

##### IV.6.1. Courbes cinétiques basses et hautes fréquences aux températures d'isothermes

Le suivi de la cinétique BF est effectué à partir des spectres normalisés entre 100 et 420  $\text{cm}^{-1}$ , en intégrant la sous partie de 180 à 400  $\text{cm}^{-1}$ , tandis que le suivi cinétique HF a été réalisé par intégration entre 450 et 700  $\text{cm}^{-1}$ . Les taux de transformation (%) sont alors obtenus en divisant l'aire intégrée des bandes par l'aire intégrée de ces mêmes bandes à l'état final de cristallisation. Cette méthode utilisant une intégrale permet de diminuer de beaucoup la dispersion par comparaison aux déconvolutions présentées aux figure 3.13 et 3.16 qui sont elles très sensibles aux bruits. Le taux de transformation en fonction du temps d'isotherme à chaque température étudiée est représenté sur la figure 3.17, en mode BF et en HF :

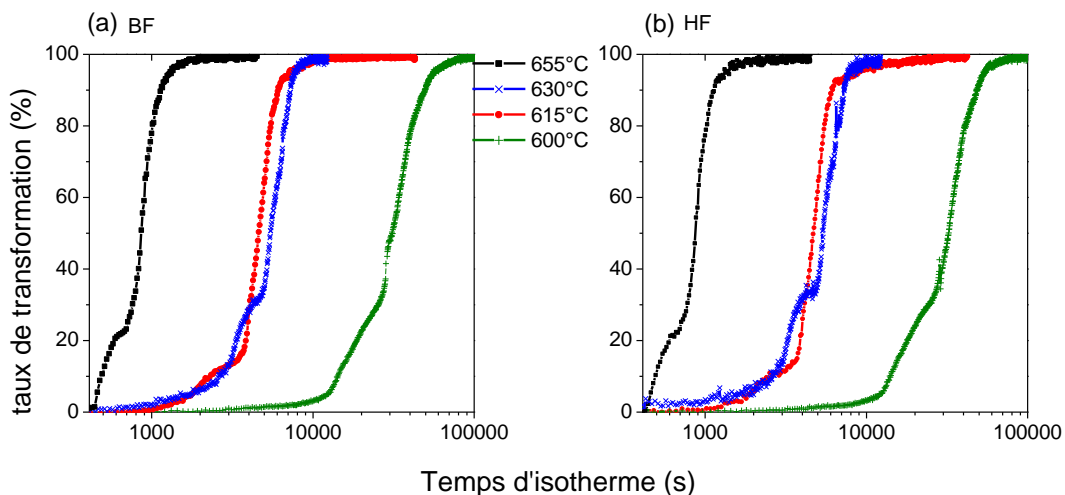


Figure 3.17 : Suivi cinétique de cristallisation par spectroscopie Raman lors d'isothermes effectuées à différentes températures. La figure (a) prend en compte les spectres BF (110-400  $\text{cm}^{-1}$ ) et la figure (b) les HF (450-1100  $\text{cm}^{-1}$ ).

Sur la figure 3.17, nous observons que le suivi cinétique effectué à BF et HF nous conduise aux même taux de transformation en fonction du temps. Cela implique que le réarrangement structural du réseau niobate dû à la cristallisation se produit de manière simultanée à moyenne distance (échelle du réseau) et courte distance (à l'échelle de l'octaèdre  $\text{NbO}_6$ ). Plus le système est chauffé à haute température, et plus la cristallisation se produit rapidement, ce qui paraît compatible avec l'augmentation thermique favorable aux processus de diffusion et échanges aux interfaces.

La similitude des deux courbes aux températures de 615 et 630°C peut s'expliquer par des limites instrumentales. En effet, la mesure de la température via la platine Linkam n'est précise qu'à  $\pm 5^\circ\text{C}$ . Nous pouvons également mettre en cause les mouvements liés à la dilatation qui se produit lors de la chauffe. Cela implique que le spot laser n'est pas focalisé exactement à la même profondeur pour toutes les expériences, et que les cinétiques peuvent en être affectées. De plus, le verre n'est pas parfaitement homogène, comme le montre la photo suivante réalisée sur la tranche d'une vitrocéramique.

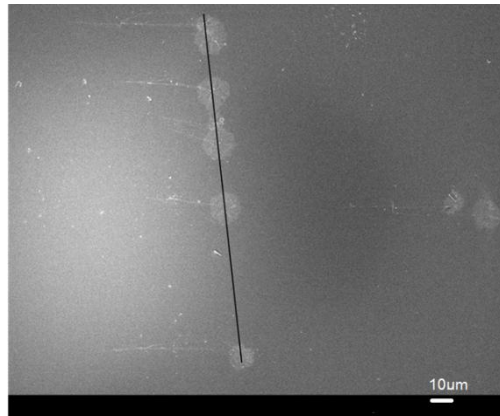


Figure 3.18 : Image MEB d'une vitrocéramique sur la tranche d'un échantillon traité pendant 9000s à 630°C. Caractérisation d'une ligne de défauts responsable de la précipitation ordonnée de sphérolites.

Les sphérolites précipitent le long d'une ligne de défauts préalablement créés dans le verre. Ainsi, si le spot laser est focalisé à un tel endroit, la cinétique sera plus rapide.

D'après les courbes de la figure 3.17, nous pouvons conclure – comme supposé dans la partie précédente - que la cristallisation se produit en deux étapes, clairement définies par la présence de « deux montées » successives sur les courbes de cinétique.

IV.6.2. Étapes de cristallisation au sein d'une d'isotherme

La figure suivante (Figure 3.19), représentant le taux de transformation à 630°C en fonction du temps montre les différentes étapes observées.

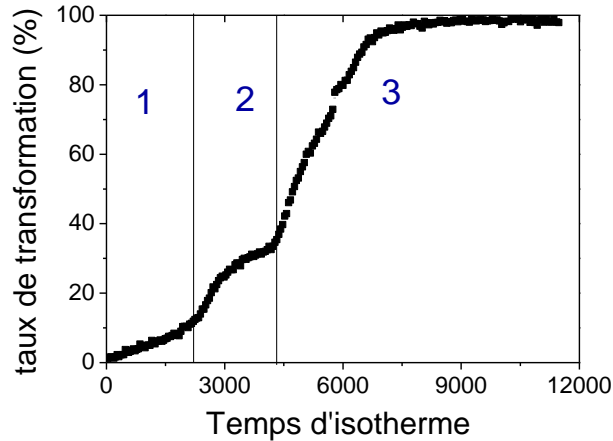


Figure 3.19: Taux de transformation en fonction du temps d'isotherme à 630°C.

Nous distinguons trois phases distinctes : l'étape d'initiation (1), une première étape de cristallisation (2) suivi d'une seconde étape de cristallisation (3). Afin de mieux distinguer le début et la fin de ces étapes, les isothermes sont dérivées (Figure 3.20) :

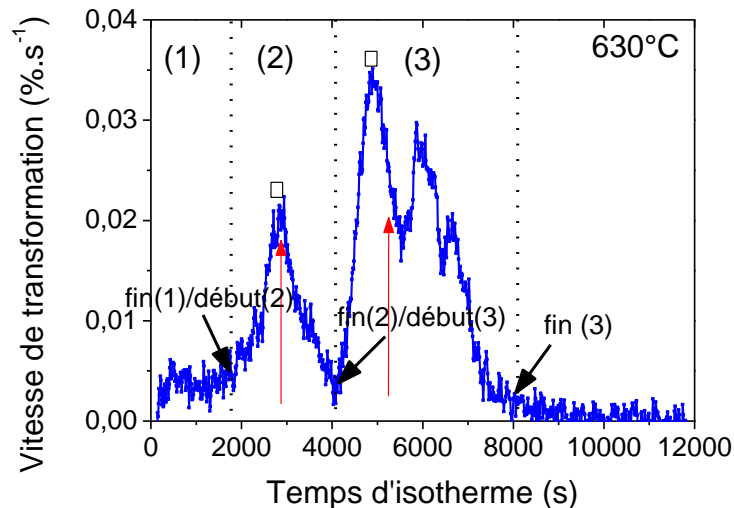


Figure 3.20: Dérivées des cinétiques de cristallisation à 630°C (suivi BF). Les carrés représentent les vitesses maximums de transformations tandis que les flèches noires indiquent les positions de début et fin de chaque étape. Les flèches rouges indiquent le temps d'isotherme nécessaire pour atteindre la moitié de la fraction cristallisée maximum pour chaque phase de cristallisation.

L'augmentation de la température entraîne (i) un décalage de la position de ces pics vers des temps plus faibles indiquant un phénomène de cristallisation plus rapide, et (ii) une disparition progressive de la période d'initiation ce qui traduit encore une fois un accroissement de la vitesse de réaction. Aux températures d'isothermes T=630 et T=600°C, le pic de la phase (3) se divise en plusieurs pics, ce qui peut suggérer plusieurs étapes au sein de cette phase.

#### IV.6.3. Calcul des $E_a$

Nous allons maintenant nous focaliser sur les phases (2) et (3) ; et calculer les énergies d'activation nécessaires à ces deux étapes de cristallisation. En se basant sur le fait que la fraction cristallisée  $y$  et le temps  $t$  sont reliés par une fonction, il est possible d'écrire: [20].

$$\frac{dy}{dt} = k \cdot f(y) \quad (3.01)$$

Le temps nécessaire pour transformer une fraction donnée  $y = Y$  est :

$$t_Y = k^{-1} \int_{y=0}^{y=Y} f^{-1}(y) dy \quad (3.02)$$

Si la fonction  $f(y)$  ne change pas sur la gamme de température étudiée, l'intégrale de (3.02) a une valeur numérique constante et donc :

$$t_Y \propto A^{-1} \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (3.03)$$

Si nous notons  $t_{1/2}$  le temps nécessaire pour atteindre la moitié de la fraction maximale cristallisée (indiqué par les positions des flèches rouges sur la figure 3.20), nous pouvons alors tracer  $\ln(t_{y=1/2})$  en fonction de  $(1/T)$ . En considérant que le temps nécessaire pour transformer une fraction donnée suit effectivement une loi d'Arrhénius, nous obtenons alors l'énergie d'activation nécessaire à la cristallisation par la pente de la régression linéaire. Sur la figure 3.21 nous reportons  $\ln(t_{1/2}) = f(T)$  pour les phases cristallisation des phases (2) et (3).

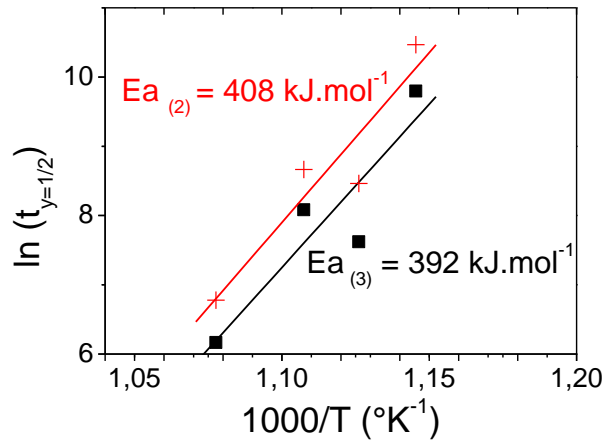


Figure 3.21 : Représentation de l'énergie d'activation lors des phases de cristallisation (2) et (3), calculée pour une fraction cristallisée de 50% pour chacune de ces étapes

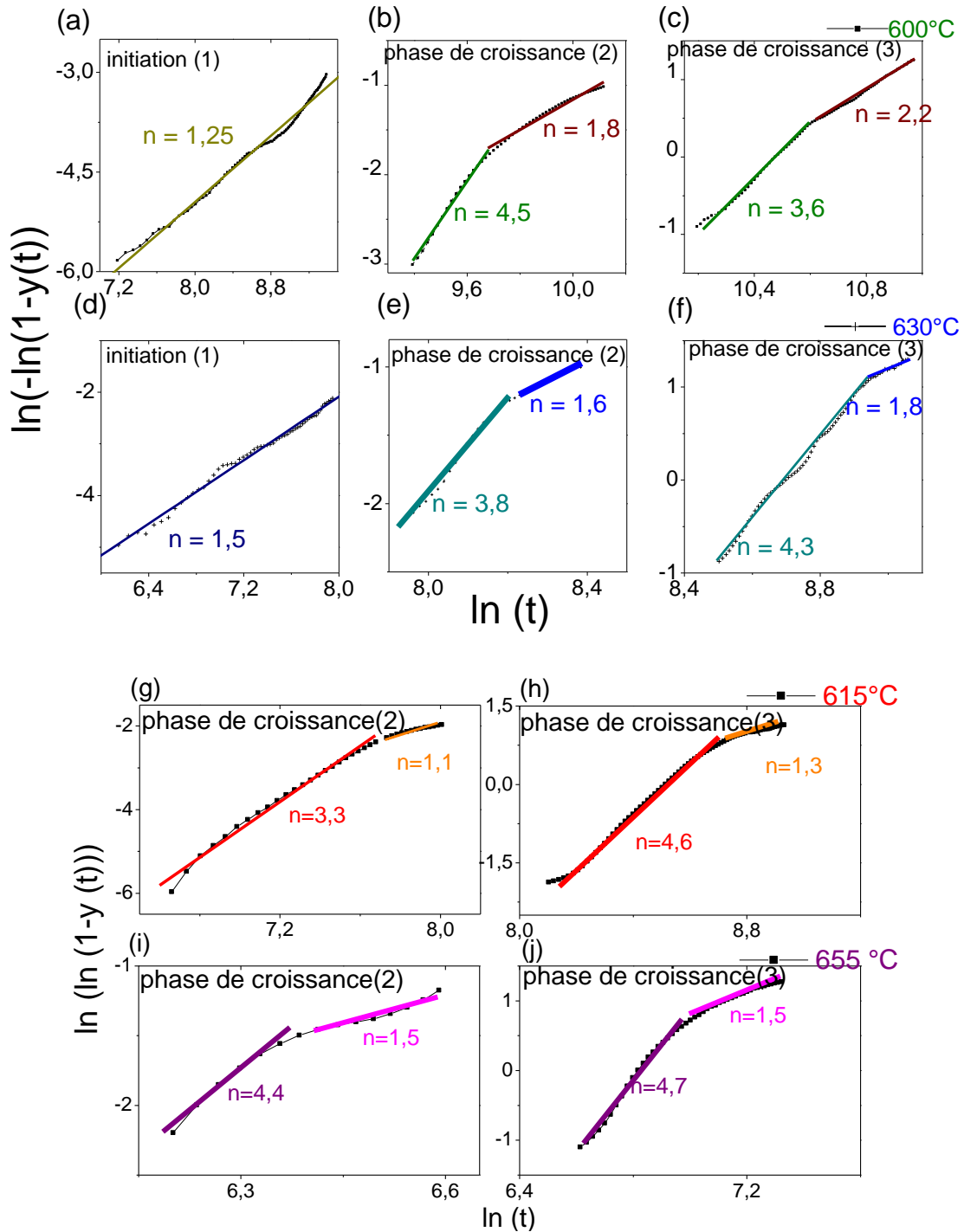
Une régression linéaire est donc réalisée donnant les énergies d'activation estimées de  $408 \pm 40 \text{ kJ.mol}^{-1}$  et  $392 \pm 40 \text{ kJ.mol}^{-1}$  pour les phases (2) et (3) respectivement.

Ces phases (2) et (3) ont donc environ la même énergie d'activation, ce qui suggère un mécanisme identique lors des phases de cristallisation (2) et (3). Il faut noter que cette énergie d'activation calculée est très similaire à celle obtenue par la calorimétrie différentielle à balayage effectuée sur des grains de 4 mm de diamètre, ( $445 \pm 40 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) au voisinage des mêmes températures ( $580 < T < 680$ ), voir chapitre 2, paragraphe III.3.3.

#### IV.6.4. Calcul du paramètre d'Avrami

Nous allons maintenant déterminer le paramètre de croissance de chaque phase par la détermination du paramètre d'Avrami. La représentation de la fraction cristallisée en fonction du temps est effectuée pour chaque phase de cristallisation, entre le début et la fin de leur réalisation. Afin de pouvoir par la suite calculer le paramètre d'Avrami  $n$ , nous avons tracé exactement  $\ln[-\ln(1-y)]$  en fonction de  $\ln(t)$ ,  $y$  étant la fraction transformée (chapitre 2, paragraphe III-3-2). Les résultats sont reportés sur la figure suivante (Figure 3.22).





*Figure 3.22: Représentation de  $\ln(\ln(1-y))$  en fonction de  $\ln(t)$  pour les phases (1), (2) et (3) aux températures de 600°C (a, b et c), 630°C (d, e, f), 615°C (g, h) et 655°C (i, j). Les droites en couleur représentent les régressions linéaires dont la pente est égale au paramètre d'Avrami  $n$ . Les valeurs de ce paramètre sont écrites à côté des régressions linéaires avec le même code couleur.*

Pour les températures de 600 et 630°C, la représentation de la dépendance de  $-\ln[\ln(1-y)]$  en fonction de  $\ln$  temps présente une seule étape pour la phase d'initiation (1) et deux

étapes pour les phases (2) et (3). La régression linéaire de la phase d'initiation (1) possède un paramètre d'Avrami de  $n=1\pm 0,5$ , ce qui suggère une même dimension de croissance pour ces températures et donc un mécanisme commun. La phase (2) se décompose en deux étapes : une avec une valeur de pente élevée (i.e  $n=4,0\pm 0,3$ ) ; et l'autre avec une valeur de pente plus faible ( $1,5 < n < 2$ ). Ces deux étapes au sein de la phase (2) semblent se retrouver dans la phase suivante (3), car les coefficients d'Avrami obtenus sont sensiblement égaux.

Les cinétiques de réaction étant plus rapide pour les températures de 615 et 655°C, la phase d'initiation disparaît. Nous ne détaillerons pas davantage ces cinétiques.

D'après ces quatre températures, nous pouvons néanmoins dégager une tendance générale sur la cristallisation sphérolitique dans les verres LNS25 en se basant sur les données du tableau 1.2. Une phase d'initiation de paramètre  $1 < n < 1,5$  se produit aux plus faibles températures, suivie de deux phases identiques de croissance qui se décomposent chacune en deux étapes de paramètre d'Avrami  $n\sim 4$  et  $n\sim 1,5$ .

La phase d'initiation peut être attribuée soit à une croissance gouvernée par l'interface en 1D ou à de la croissance diffusionnelle en 3D. Comme la surface n'est pas concernée par cette étude, il semblerait qu'il s'agisse de croissance diffusionnelle en 3D.

Les phases de croissance correspondent elles à de la croissance 3D contrôlée à la fois par l'interface ( $n\sim 4$ ) et par la diffusion ( $n\sim 1,5$ ). Des valeurs de coefficients d'Avrami supérieures à  $n=4$  impliquent un phénomène de nucléation transitoire [21-23]. Le nombre de germes initiaux n'est donc pas fixe mais évolue au fur et à mesure de la croissance. Notons que pour des températures similaires, le paramètre d'Avrami est déterminé à  $n=3$  par la calorimétrie différentielle à balayage (chapitre 2, paragraphe III-3-2).

#### IV.6.5. Interprétation

Afin de comprendre l'origine de ces deux phases de croissance de mécanisme identique, des images HR-MEB ont été réalisées *ex-situ* sur des échantillons traités thermiquement à 630°C pendant 4500s, et 9000s ; correspondant respectivement aux fins des phases 2 et 3 (Figure 3.23).

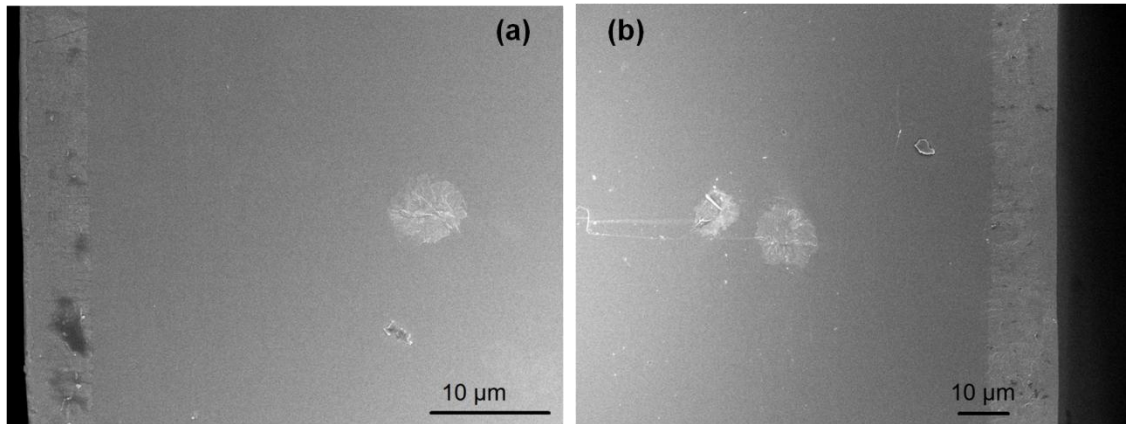


Figure 3.23 : Images HR-MEB réalisés sur la tranche d'échantillons traités (a) pendant 4500s à 630°C ( $\sim \ln(t_{1/2})$ ), et (b) pendant 9500s à 630°C (à la fin de la phase de croissance (3)). (Les échantillons sont acidés pendant 1min 30 dans une solution de HF 0,4% et métallisés Au-Pd avant l'observation)

A la fin des phases (2) et (3), nous observons dans les deux cas l'apparition d'une couche cristalline et des sphérolites. La seule différence correspond uniquement à l'épaisseur de la couche (5 et 13  $\mu\text{m}$ ) et à la taille des sphérolites (5 et 15-20  $\mu\text{m}$ ) pour les échantillons traités thermiquement pendant 4500s et 9000s respectivement. Ainsi, en volume, seule une augmentation de la taille des cristallites se produit entre les phases (2) et (3).

Par ailleurs, un échantillon est également traité thermiquement pendant 1500s, correspondant alors à la fin de l'étape d'initiation. Même si aucune cristallisation surfacique ni volumique n'a pu être détectée par images HR-MEB, une couche cristalline surfacique de 3 $\mu\text{m}$  de diamètre a pu être mise en évidence par micro-Spectroscopie Raman.

Le mécanisme de cristallisation de volume se décompose en plusieurs étapes, mais menant toutes à la même taille de particules et dont les phases de croissance sont gouvernées par les mêmes énergies d'activation.

Une des possibilités d'interprétation est la suivante : pendant la phase d'initiation, la séparation de phase se produit, des gouttelettes de formes sphériques précipitent à l'échelle nanométrique ou atomique, ce qui explique qu'elles ne soient pas détectées par imagerie.

Dans la 2<sup>ème</sup> phase, les particules s'agglomèrent alors et les sphérolites sont formées, pouvant atteindre des tailles déjà supérieures au micron. Ce processus d'agglomération nécessite un contrôle par l'interface des particules qui se collent les unes aux autres, mais également de la diffusion pour amener les particules à se rencontrer (Figure 3.24(a))

Dans la phase (3), la croissance additionnelle de sphérolites se produit par une diffusion secondaire, où la migration de ces espèces nécessite plus de temps car plus loin. Une barrière de diffusion peut se former à l'interface sphérolite / verre. En parallèle, à l'intérieur des sphérolites, la création de nouvelles ramifications s'effectue ; ce processus étant plutôt contrôlé par l'interface (Figure 3.24 (b)).

Nous ne pouvons cependant pas exclure l'hypothèse que l'observation de deux phases de croissance provient d'artéfacts de mesures. En effet, la taille du spot est très largement inférieure au diamètre des sphérolites. Nous ne pouvons sonder qu'une partie de la formation de ces objets sphériques ; il serait nécessaire de défocaliser le faisceau pour effectuer une mesure statistique.

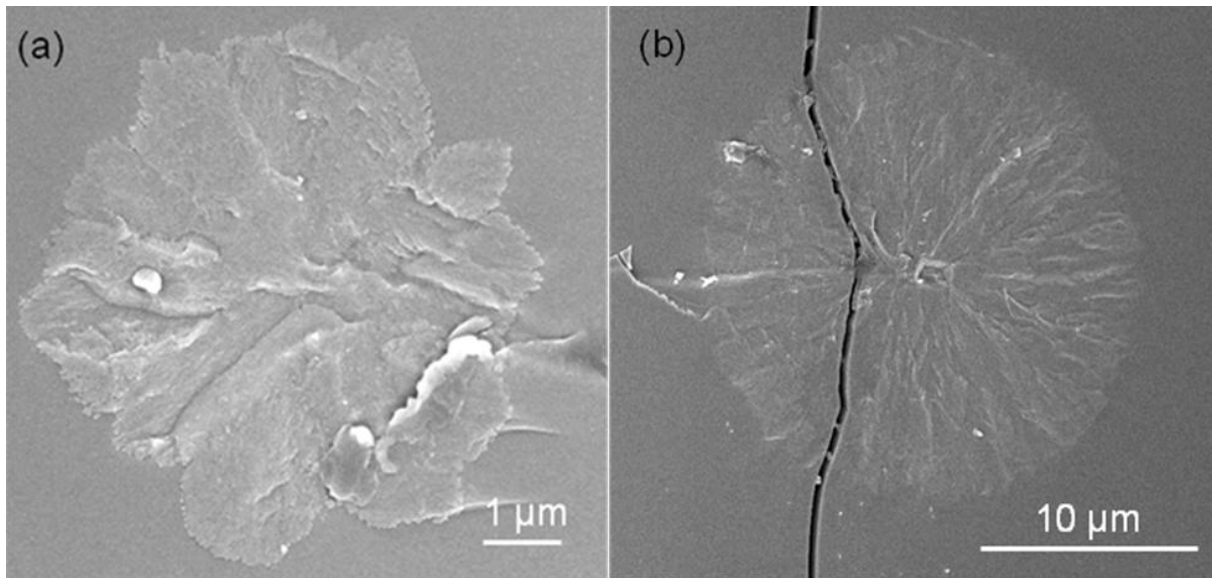


Figure 3.24 : observation via MEB HR d'une sphérolite composé d'agglomérats cristallins à la fin de l'étape (2) et d'une sphérolite ramifiée à la fin de la phase (3) (b). (Il faut noter que les échantillons sont acidés pendant 1min 30 dans une solution de HF 0,4% et métallisés Au-Pd avant l'observation)

## V. Etude de la cristallisation surfacique par spectroscopie Raman (coll. LPCML)

Afin de pouvoir étudier de manière quantitative la cristallisation surfacique seule, des mesures de spectroscopie Raman ont été effectuées *in-situ* avec un laser UV Helium / Cadmium à 325 nm. En effet, en utilisant un laser avec des longueurs d'onde inférieures à 375 nm, nous nous situons dans le domaine d'absorption du verre LNS25 (Figure 2.4) et donc ce laser UV peut, au mieux, traverser les trois premiers microns en dessous de la surface. Avec un objectif UV X10, la puissance de ce laser déposée sur l'échantillon est de 1.6mW avec un diamètre 1.6 $\mu$ m. En utilisant un réseau de 2400 1/mm, la résolution spectrale est alors de 2 $\text{cm}^{-1}$ . Cela nous permet alors d'étudier la cinétique de cristallisation en surface.

### V.1. Etude du spectre Raman de la vitrocéramique cristallisée sous laser UV

Dans un premier temps, le spectre Raman de la vitrocéramique effectuée sous laser UV est comparé à celui obtenu avec le laser bleu (longueur d'onde de 473nm, Figure 3.25) :

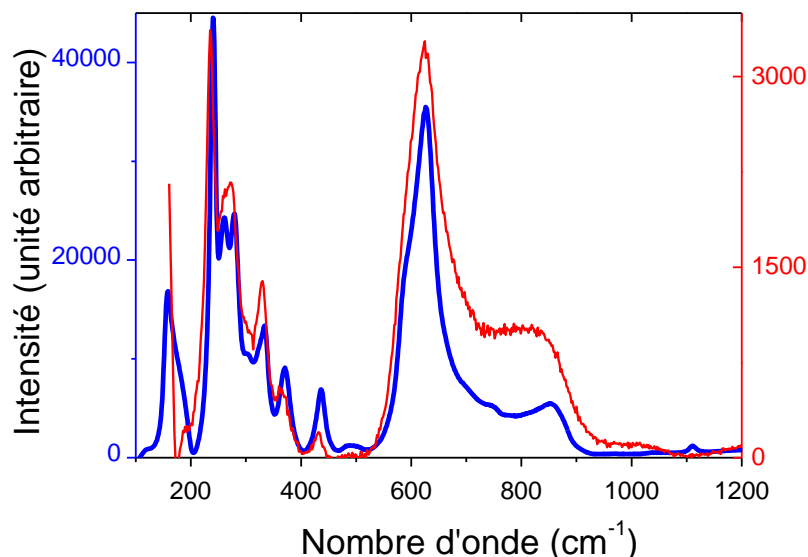


Figure 3.25 : Spectres Raman obtenus après retour à la température ambiante suivant 1h d'isotherme à la température de 600°C (rouge) sous excitation UV, et après retour à la température ambiante suivant 2h d'isotherme à la température de 630°C sous laser bleu à 473 nm (bleu).

Les spectres acquis aux deux longueurs d'onde sont similaires-montrant tous deux l'existence de la phase  $\text{LiNbO}_3$ -mais différent sur plusieurs points. Tout d'abord nous remarquons que la résolution spectrale à 473 nm est bien meilleure qu'à 325nm. Cette différence de résolution, ainsi que les différences d'intensités visibles, et notamment le rapport des pics  $630/830\text{cm}^{-1}$ , sont difficilement interprétables. Elles sont probablement à mettre en lien avec le fait qu'une longueur d'onde de 325 nm correspond au domaine d'absorption. Un effet Raman résonnant peut exister et être responsable de ces différences sans compter l'échauffement consécutif à l'absorption qui élargit les raies. La différence d'orientation entre les cristaux vus en surface à 325 nm et ceux vus dans le volume pourrait aussi être responsable de cette différence d'intensité. Les attributions des bandes utilisées précédemment avec le laser émettant à 473 nm sont conservées pour l'interprétation (tableau 3.1). Cependant, compte-tenu de la faible résolution, certaines bandes sont regroupées pour la simulation.

## V.2. Etude de la cinétique de la cristallisation surfacique

Les mesures d'isothermes ont été effectuées aux températures suivantes : 540, 550, 565, 575, 590, 600 et 740°C au moyen du laser UV. Ces spectres sont collectés toutes les 60 ou 120s pour avoir un bon rapport signal sur bruit tout en suivant la cinétique de réaction.

### V.2.1. Etude en fonction du temps d'isotherme

Sur la figure suivante sont représentés les spectres Raman de la montée en température de 25 à 575°C (figure 3.26 (a) et (b)) et les spectres Raman en fonction du temps de traitement thermique pour l'isotherme réalisée à 575°C (Figure 3.26 (b), (c) et (d)).

Lors de l'expérience, une chute globale de l'intensité des spectres d'un facteur 20 est observée entre 25 et 400°C. Une exaltation Raman du signal, due au fait que la longueur d'onde du laser est proche d'une transition électronique mettant en jeu les liaisons Nb-O dans le matériau, est probablement responsable de l'intensité particulièrement élevée du signal à  $T_{\text{amb}}$ . En augmentant la température, les positions des niveaux d'énergie se modifient très légèrement mais suffisamment pour induire la perte de cette exaltation Raman.

Les spectres Raman sont corrigés par la ligne de base, remettant alors les valeurs comprises entre les nombre d'onde  $1600\text{-}1900\text{ cm}^{-1}$  à zéro, puis normalisés à la même valeur d'aire. Il est nécessaire de préciser qu'en vue d'une première étude qualitative, une seule ligne

de base est utilisée pour toute la fenêtre du spectre. Comme les données expérimentales correspondent à des isothermes nous n'effectuons pas de corrections de température. Par souci de concision, les évolutions des spectres Raman pour les autres températures ne sont pas représentées, mais les mêmes variations sont observées.

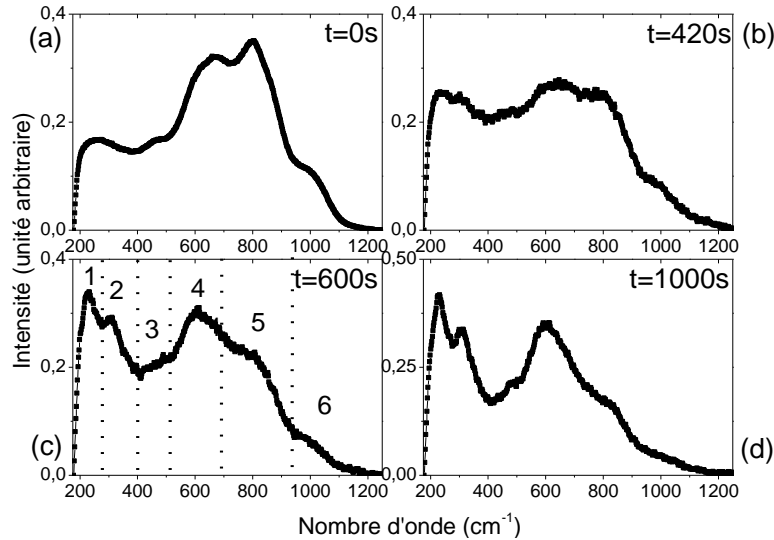


Figure 3.26 : Spectres Raman lors d'un traitement isotherme à 575°C sous excitation UV à 325 nm à différents temps : t=0 s (a), t=420 s (b), t=600 s (c) et t=1000 s (d). Le temps t=0 (a) indique le début de l'expérience à température ambiante ; et au temps t=420s(b), l'échantillon a atteint la température de 575°C. La figure t=600 (c) affiche les 6 composants du spectre.

Par rapport à la déconvolution proposée au chapitre 3, paragraphes IV.4 et IV. 5, nous proposons un regroupement de bandes en région. La région 1 regroupe les bandes BF situées à 240, 260 et 280 $\text{cm}^{-1}$ . La 2<sup>ème</sup> région regroupe les bandes BF à 330 et 370 $\text{cm}^{-1}$ . La région 3 correspond au mode E de  $\text{LiNbO}_3$  décrit dans le tableau 3.1 ; et peut également correspondre au mode de vibration observé dans  $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ . La région 4 regroupe les bandes 1, 2 et 3 observées en HF (et positionnées respectivement à 530, 630 et 680 $\text{cm}^{-1}$ ). La région 5 regroupe les bandes 4 et 5 observées en HF dans LNS (830 et 870 $\text{cm}^{-1}$ ). Enfin, la dernière région (N°6) correspond au mode de vibration de  $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$  décrit au paragraphe 3.1.

### V.2.2. Taux de transformation pour toutes les températures

La figure 3.27 représente les taux de transformation en fonction de la durée d'isotherme pour les diverses températures d'isotherme. Pour le calcul du taux de transformation (%), seule l'intensité de la composante 4 (de 580 à 750  $\text{cm}^{-1}$ ) est prise en compte pour un meilleur contraste de cristallisation pendant l'isotherme.

Les taux de transformations sont alors obtenus en divisant l'aire intégrée de cette bande par l'aire intégrée de cette même bande à l'état final de cristallisation.

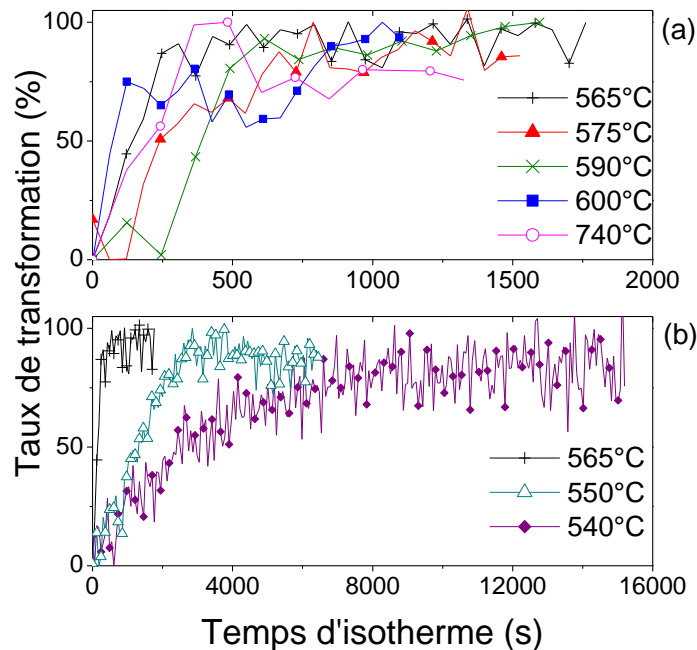


Figure 3.27: Taux de transformation en fonction du temps d'isotherme pour diverses températures (a) à 565°C et pour des températures > T<sub>g</sub> et (b) pour des températures < T<sub>g</sub>

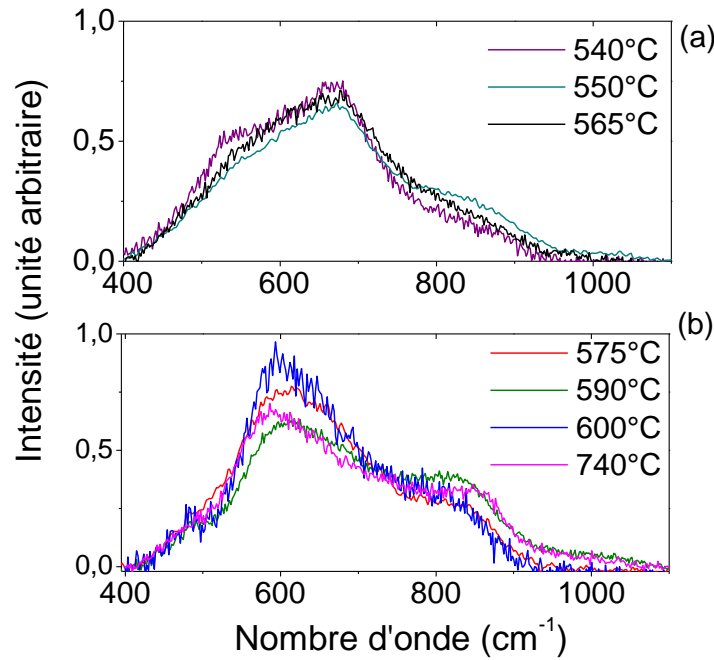
Pour des températures d'isotherme supérieures à T<sub>g</sub>, (Figure 3.25(a)), la cinétique de transformation est extrêmement rapide, et nous ne pouvons déterminer précisément l'énergie d'activation requise. Pour les températures de 575 et 590°C, le paramètre d'Avrami est estimé à  $n=1\pm 0,2$  ce qui correspond effectivement à un mécanisme de cristallisation surfacique.

Pour des températures inférieures à T<sub>g</sub> (Figure 3.26(b)) la cinétique de cristallisation est plus lente. Les paramètres d'Avrami valent 0,7 ; 0,9 et 1,0 pour les températures de 540, 550 et 565°C respectivement. Ces différentes valeurs témoignent de la cristallisation surfacique.

### V.2.3. Différents degrés de cristallinité

Les spectres Raman Haute-Fréquence de fin de cristallisation sont représentés sur la figure suivante, où les états finaux de cristallisation sont comparés entre les températures < T<sub>g</sub> (Figure 3.28(a)), et les températures > T<sub>g</sub> (Figure 3.28(b)).





*Figure 3.28 : Spectres Raman de fin de cristallisation haute-fréquence (a) à des températures d'isotherme <math>T < T\_g</math>, (b) à des températures d'isotherme >math>T > T\_g</math>*

Nous rappelons que la bande à  $600\text{-}630\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration de l'élongation de la liaison Nb-O-Nb dans un réseau tridimensionnel d'octaèdres  $\text{NbO}_6$  et est donc la plus caractéristique de la phase cristalline du niobate de lithium. En tenant compte de cette bande, nous pouvons observer un degré de cristallinité plus faible à des températures de traitement thermique  $T < T_g$ , ce qui est prévisible. Cependant, les spectres Raman correspondants sont très différents de celui du verre LNS25 (Figure 2.3 et Figure 3.10). La cristallisation à  $T < T_g$  a en effet déjà eu lieu, comme montré sur les images MEBE de la figure 3.1 où nous observons la précipitation de cristallites vers  $550^\circ\text{C}$  lors de la cristallisation surfacique. Cependant, nous pouvons supposer que le degré de cristallinité est plus important ici que ne laisser supposer l'analyse MEBE.

### **V.3. Etude d'une cristallisation par irradiation laser : vers la photo-structuration ?(coll. LPCML)**

A partir d'une certaine température, un laser UV pourrait provoquer l'échauffement complémentaire suffisant par suite d'une absorption du matériau pour induire la cristallisation à l'échelle locale. Dans notre cas, cela paraît approprié pour les applications visées telle que la photo-structuration. Pour confirmer cette hypothèse, un échantillon vitreux LNS25 est alors introduit dans la platine chauffante, et porté à la température de  $530^\circ\text{C}$ . Il est maintenu à cette température pendant un temps de 30 min, puis le faisceau laser subit un déplacement latéral

de  $X = 300\mu\text{m}$ . Une isotherme est effectuée au nouveau point de focalisation du laser. Le laser est alors éteint pendant 15 min, puis rallumé. Nous ne représentons alors que l'intensité de la bande  $500\text{-}750\text{ cm}^{-1}$  car c'est celle-ci qui témoigne le plus des changements d'intensités (Figure 3.29).

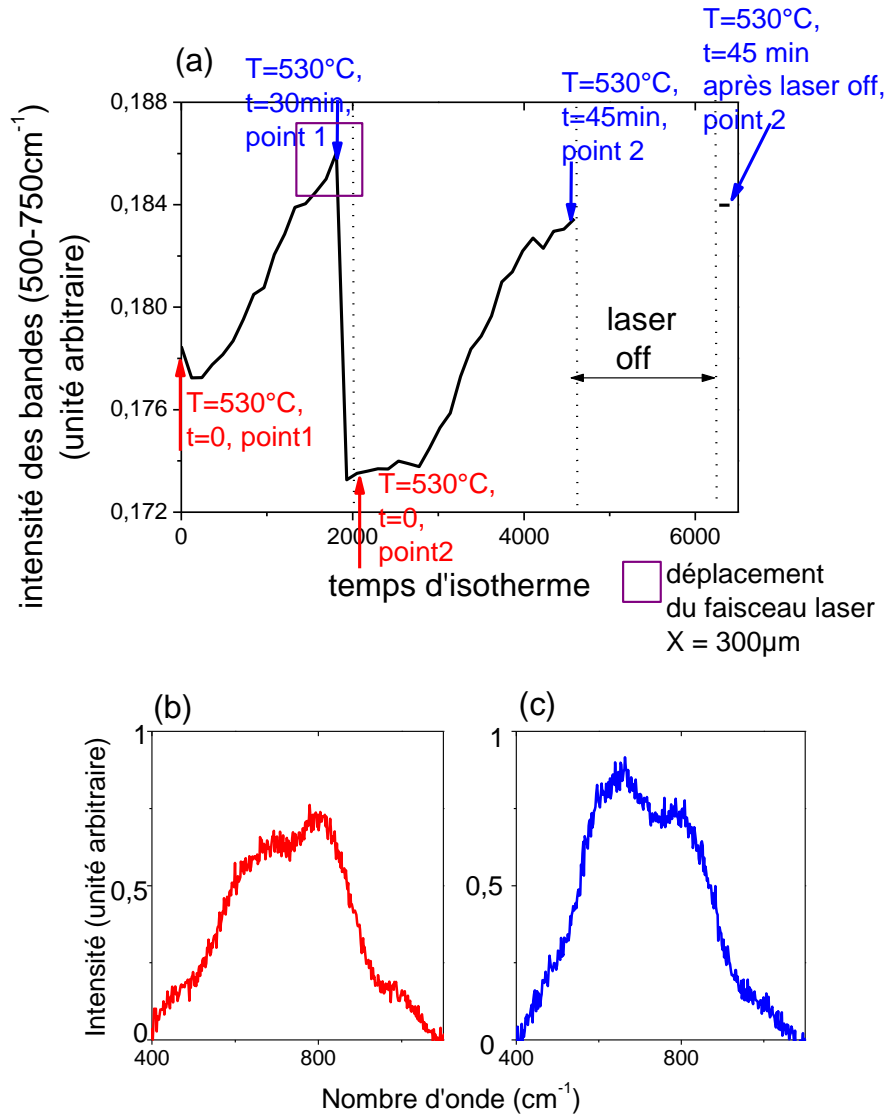


Figure 3.29: Expérience de la cristallisation sous UV : représentation de l'intensité de la bande  $500\text{-}750\text{ cm}^{-1}$  (a) et spectres Raman obtenu dans chaque condition (b,c). Le spectre Raman rouge (b) correspond au spectre Raman au temps  $t=0$  de la cristallisation ; le spectre Raman bleu (c) correspond au temps  $t = 30$  ou  $45$  min d'irradiation sous laser UV.

La figure ci-dessus montre qu'au début de chaque isotherme, le spectre Raman est caractéristique du verre LNS25. Des modifications structurales apparaissent au fur et à mesure de l'isotherme, et après 30 ou 45 min à la température de  $530^\circ\text{C}$ , le spectre Raman obtenu indique que la cristallisation de  $\text{LiNbO}_3$  s'est produite (voir l'explication des attributions de

bandes du paragraphe 3.3). Lorsque la position de l'échantillon est changée, le spectre Raman obtenu correspond à celui du verre LNS25, puis se modifie car la cristallisation se produit au fur et à mesure de l'isotherme. Cela indique clairement que la cristallisation à la température de 530°C est très locale. Le faisceau UV provoquerait l'échauffement suffisant pour induire cette cristallisation. Il est important de noter que la cristallisation est stable car l'arrêt du laser ne provoque pas de disparition de la cristallisation.

Nous avons donc montré, qu'à 530°C, le laser UV provoque l'échauffement thermique suffisant pour induire une cristallisation locale. Ainsi, pour les cinétiques de cristallisation surfacique étudiées préalablement, nous parlerons de cinétique de cristallisation thermique assistée par irradiation UV.

En conclusion, nous avons réussi à induire la cristallisation par traitement thermique combinée à une irradiation UV. En se plaçant à des températures inférieures ou égales à 530°C, la cristallisation locale est possible. Si nous envisageons des temps d'irradiation plus longs ou à plus haute énergie, il sera alors possible de photo-induire la cristallisation à des températures encore plus faibles. Nous espérons alors, qu'en effectuant de telles irradiations, nous pourrions induire une nucléation révélable par un traitement thermique subséquent à des températures comprises entre 400 et 560°C (températures inférieures à la température de transition vitreuse).

## VI. Conclusion du chapitre 3

Dans ce chapitre, nous avons effectué une analyse *in-situ* du mécanisme de cristallisation en surface et en volume par différentes méthodes d'analyses : la Diffraction des Rayons-X, Microscopie Electronique à Balayage Environnementale et Spectroscopie Raman.

Par analyse *in-situ* MEBE, nous avons caractérisé les deux types de cristallisation : en surface, nous obtenons une couche cristalline d'épaisseur croissante avec le temps. Cette couche est composée de sphérolites de tailles limites (500nm à 4 $\mu$ m), qui semblent être orientées les un derrière les autres. En volume, nous mettons en évidence des sphérolites de 10 à 30 $\mu$ m de diamètre, dans lesquelles les cristallites sont orientés de manière radiale.

La DRX a montré que la couche cristalline surfacique était texturée : les nano ou  $\mu$ -cristallites de LiNbO<sub>3</sub> de cette couche sont orientés avec leur axe *c* perpendiculaire à la surface. En volume, l'orientation est plus aléatoire. Nous supposons que celle-ci ne dépend que du nombre de sphérolites « coupées » ou entières que le faisceau de RX rencontre.

La spectroscopie Raman *in-situ* nous a elle permise de suivre la structure du verre lors de sa cristallisation et de remonter à des données cinétiques. Cela a été effectué en surface et en volume, par l'utilisation de deux lasers à des longueurs d'ondes différentes. La même évolution structurale est obtenue pour la cristallisation surfacique et volumique : les octaèdres distordus de niobium se réarrangement pour former un réseau niobate de plus en plus régulier. Le suivi cinétique a pu être effectué en reportant le taux de transformation en fonction du temps à différentes isothermes de températures. La formation des cristallites et sphérolites au sein du volume du verre LNS25 requiert deux étapes différentes, et plus la température augmente, plus la première étape tend à disparaître. Ces deux étapes possèdent cependant la même énergie d'activation et la même dimension de croissance. Elles correspondent à une agglomération en 3D de nano-particules suivie d'une seconde étape de croissance par diffusion vers l'interface et création de nouvelles ramifications.

Cette croissance de volume est très différente du mécanisme de surface. Comme supposé d'après l'étude préliminaire, celle-ci se produit plus rapidement, à plus faible température (même avant la  $T_g$ ) et en une seule étape. Une cristallinité moins importante est cependant obtenue lorsque la cristallisation s'effectue avant  $T_g$ , due à une plus faible température, et à un dépôt d'énergie peu étendu dû à l'irradiation UV.

Ces mesures, ainsi que l'étude menée au paragraphe précédent, nous permettent alors d'envisager l'élaboration de vitrocéramiques avec la précipitation contrôlée de sphérolites.

- [1] Vigouroux, H., Fargin, E., Fargues, A., Garrec, B. L., Dussauze, M., et al. Crystallization and second harmonic generation of lithium niobium silicate glass ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* **94**, 2080–2086 (2011).
- [2] Sigaev, V., Golubev, N., Usmanova, I., Stefanovich, S. Y., Pernice, P., et al. On the nature of the second-order optical nonlinearity of nanoinhomogeneous glasses in the  $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$  system. *Glass Physics and Chemistry* **33**, 97–105 (2007).
- [3] Sigaev, V., Golubev, N., Stefanovich, S., Komatsu, T., Benino, Y., et al. Second-order optical non-linearity initiated in  $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$  and  $\text{Li}_2\text{O-ZnO-Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$  glasses by formation of polar and centrosymmetric nanostructures. *Journal of Non-Crystalline Solids* **354**, 873–881 (2008).
- [4] Gillot, J., Roskosz, M., Leroux, H., Capet, F., Roussel, P. Crystallization of amorphous silicates far from equilibrium part ii: Experimental insight into the key role of decoupled cation mobilities. *Journal of Non-Crystalline Solids* **357**, 3467 – 3473 (2011).
- [5] Gillot, J., Roskosz, M., Leroux, H., Depecker, C. Crystallization of amorphous silicates far from equilibrium part i: A versatile nitrate-based sol-gel synthesis of amorphous porous Ca,Mg-rich silicates. *Journal of Non-Crystalline Solids* **357**, 3461 – 3466 (2011).
- [6] Birol, Y. Low-temperature crystallization of  $\text{Fe}_{78}\text{B}_{13}\text{Si}_9$  and  $\text{Fe}_{81}\text{B}_{13.5}\text{Si}_{3.5}\text{C}_2$  metallic glasses. *Materials Science and Engineering: A* **249**, 79 – 83 (1998).
- [7] Schaufele, R. F., Weber, M. J. Raman scattering by lithium niobate. *Physical Revue* **152**, 705–(1966).
- [8] Barker, A. S., Loudon, R. Dielectric properties and optical phonons in  $\text{LiNbO}_3$ . *Physical Revue* **158**, 433–445 (1967).
- [9] Ridah, A., Bourson, P., Fontana, M. D., Malovichko, G. The composition dependence of the Raman spectrum and new assignment of the phonons in  $\text{LiNbO}_3$ . *Journal of Physics: Condensed Matter* **9**, 9687 (1997).
- [10] Claus, R., Borstel, G., Wiesendanger, E., Steffan, L. Assignments of optical phonon modes in  $\text{LiNbO}_3$ . *Physical Revue B* **6**, 4878–4879 (1972).
- [11] Claus, R., Borstel, G., Wiesendanger, G., Steffan, L. Directional dispersion and assignment of optical phonons in lithium niobate. *Zeitschrift fur Physik Naturforschung A* **27**, 1187–1192 (1972).
- [12] Caciuc, V., Postnikov, A. V., Borstel, G. Ab initio structure and zone-center phonons in  $\text{LiNbO}_3$ . *Physical Revue B* **61**, 8806–8813 (2000).
- [13] Repelin, Y., Husson, E., Bennani, F., Proust, C. Raman spectroscopy of lithium niobate and lithium tantalate. force field calculations. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **60**, 819–825 (1999).
- [14] Fuss, T., Mogus-Milankovic, A., Ray, C., Leshner, C., Youngman, R., et al. Ex situ XRD, TEM, IR, Raman and NMR spectroscopy of crystallization of lithium disilicate glass at high pressure. *Journal of Non-Crystalline Solids* **352**, 4101 – 4111 (2006).
- [15] Kittel, C. *Physique de l'Etat Solide* (Paris, 2007).
- [16] Johnston, J., W. D., Kaminow, I. P. Temperature dependence of raman and rayleigh scattering in  $\text{LiNbO}_3$  and  $\text{LiTaO}_3$ . *Physical Revue* **168**, 1045–1054 (1968).
- [17] Ridah, A., Fontana, M. D., Bourson, P. Temperature dependence of the raman modes in  $\text{LiNbO}_3$  and mechanism of the phase transition. *Physical Revue B* **56**, 5967–5973 (1997).
- [18] Zhang, D., Zhang, J., Wang, Y., Pun, E. Raman scattering study of reduced Er:  $\text{LiNbO}_3$  crystals. *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **81**, 1009–1018 (2005).
- [19] Golubovic, A., Gajic, R., Hinic, I., Scepanovic, M. IR and Raman spectra of poled and unpoled  $\text{LiNbO}_3$  single crystals. *Journal of Alloys and Compounds* **460**, 74–78 (2008).
- [20] Putnis, A. *Introduction to mineral science* (Cambridge University Press, 1992).

- [21] YE, F., LU, K. Crystallization kinetics of Al-La-Ni amorphous alloy. *Journal of Non-Crystalline Solids* **262**, 228–235 (2000).
- [22] Chen, Q., Liu, L., Chan, K. Crystallization kinetics of the  $Zr_{55.9}Cu_{18.6}Ta_8Al_{7.5}Ni_{10}$  bulk metallic glass matrix composite under isothermal conditions. *Journal of Alloys and Compounds* **419**, 71 – 75 (2006).
- [23] Sinha, I., Mandal, R. Avrami exponent under transient and heterogeneous nucleation transformation conditions. *Journal of Non-Crystalline Solids* **357**, 919 – 925 (2011).







## **Chapitre 4 :**

**Elaboration de vitrocéramiques  $\text{LiNbO}_3 / \text{SiO}_2$  et étude de leurs propriétés optiques et structurales**



## Chapitre 4 : Elaboration de vitrocéramiques $\text{LiNbO}_3/\text{SiO}_2$ et étude de leur propriétés optiques et structurales

### I. Introduction

L'objectif est maintenant d'élaborer des matériaux à propriétés de doublement de fréquence. Pour ce faire, nous élaborerons des vitrocéramiques en précipitant de manière contrôlée la phase cristalline non centro-symétrique  $\text{LiNbO}_3$ .

En se basant sur les études préliminaires et *in-situ* du mécanisme de cristallisation, les vitrocéramiques sont alors élaborées par traitement thermique contrôlé dans les verres de composition molaire  $35\text{Li}_2\text{O}-25\text{Nb}_2\text{O}_5-40\text{SiO}_2$ . Des caractérisations structurales (DRX et MEB) seront effectuées sur cet échantillon afin de caractériser sa cristallisation, en surface et en volume. La caractérisation en Génération de Second Harmonique sur ces vitrocéramiques sera effectuée par la mesure des franges de Maker. Pour comprendre l'origine de ce signal, une étude multi-échelle sera effectuée, en utilisant (i) la microscopie couplée  $\mu$ -Raman- $\mu$ GSH, des techniques macroscopiques comme la (ii) diffusion de Seconde Harmonique aux Petits Angles et (iii) des mesures des signaux de Génération de Seconde Harmonique (GSH) en polarisation. Nous tenterons par la suite, à l'aide de ces mesures effectuées à différentes échelles, de proposer un mécanisme à l'origine de ces nouvelles propriétés d'optique non linéaire. Enfin, une étude des paramètres régissant la cristallisation sera effectuée afin d'augmenter la compréhension de ces systèmes et de tenter d'optimiser les propriétés d'optique linéaire et non linéaire.

## II. Elaboration et Etude d'une vitrocéramique avec propriétés optiques non linéaires

### II.1. Synthèse et imageries des vitrocéramiques

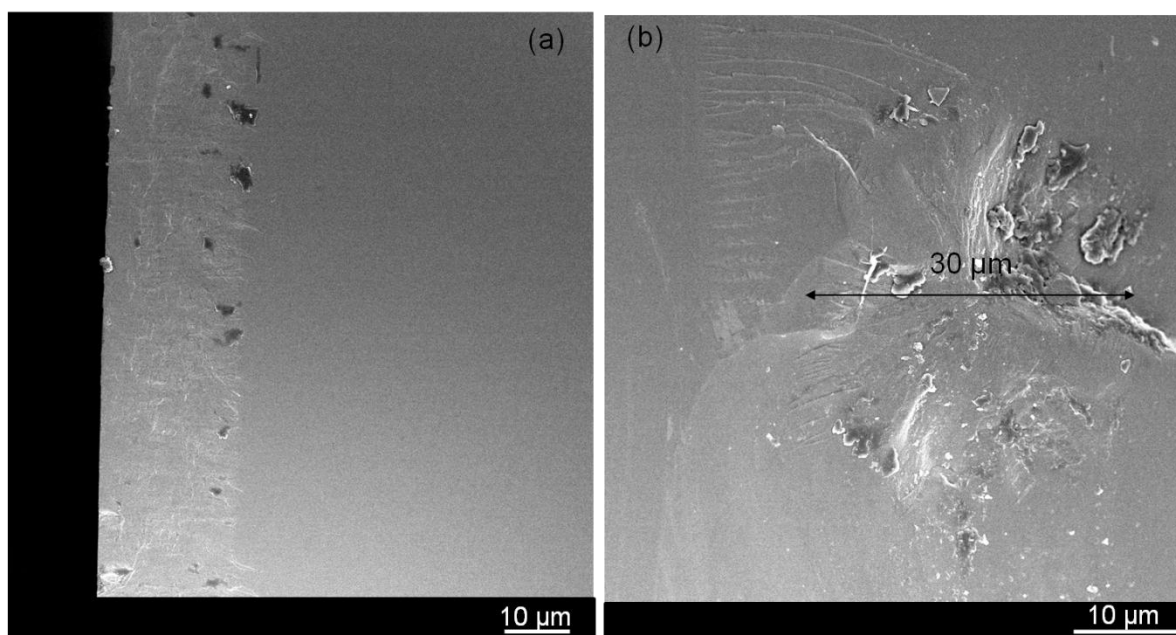
Les verres sont élaborés d'après le mode opératoire décrit dans le chapitre 2, paragraphe 1-1. Pour élaborer les vitrocéramiques, un traitement thermique en deux étapes a été choisi, comme c'est le cas pour leur fabrication industrielle [33]. Pour ce faire, un premier four a été utilisé. L'échantillon LNS0 est alors obtenu après 1h de traitement thermique à  $620^\circ\text{C}$  et 75 minutes à  $690^\circ\text{C}$  et enfin une abrasion de  $45\mu\text{m}$  de chaque côté de l'échantillon. La résistance du four ayant cassée par la suite, le four n'a jamais pu être réparé ni les températures contrôlées par étalonnage.

Un second four de céramiste, précis à  $2^\circ\text{C}$  près a ensuite été utilisé. Un traitement de nucléation d'une durée de deux heures à la température de  $580^\circ\text{C}$  (température maximale de nucléation estimée au chapitre 2) a été effectué, suivi d'un traitement de croissance de 17 minutes à la température de  $670^\circ\text{C}$ . Les rampes utilisées pour la chauffe et la descente en température sont de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ . La température de croissance est choisie en-dessous du  $T_x=700^\circ\text{C}$  (mesuré à  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  dans le paragraphe 1-2 du chapitre 2), pour laquelle la vitesse de croissance est élevée, et au-dessus de  $640^\circ\text{C}$  qui correspond à la température à partir de laquelle la cristallisation volumique débute avec  $v>0.3\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ . Ainsi, sur la gamme de température  $640-700^\circ\text{C}$ , la température de  $670^\circ\text{C}$  devrait correspondre à une croissance à vitesse intermédiaire de l'ordre de  $2\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ . De plus, nous avons vu au chapitre précédent que la cristallisation sur la gamme de température  $600-655^\circ\text{C}$  semble correspondre à une croissance en deux étapes. Pour éviter la formation de sphérolites à croissance et ramification intermédiaire (à la fin de la première phase), nous nous plaçons donc au-delà de  $655^\circ\text{C}$ . La vitrocéramique élaborée de cette manière sera appelée LNS1. (Plusieurs vitrocéramiques LNS1 issue du même batch d'épaisseur initiale  $1400\mu\text{m}$  sont élaborées pour les besoins des caractérisations qui peuvent être destructives, et pour tester la reproductibilité). Ces échantillons sont répertoriés dans le tableau suivant : (Tableau 4.1)

*Tableau 4.5 : Caractéristique des échantillons utilisés*

Echantillon	Traitement thermique <i>Nucléation / Croissance</i>	Epaisseur initiale ( $\mu\text{m}$ )	Epaisseur après abrasion éventuelle des faces ( $\mu\text{m}$ )
LNS0	$620^\circ\text{C}$ 1h / $690^\circ\text{C}$ 75 min	850	760
LNS1-V1	$580^\circ\text{C}$ 2h / $670^\circ\text{C}$ 17 min	1400	1400
LNS1-V2	$580^\circ\text{C}$ 2h / $670^\circ\text{C}$ 17 min	1400	1200
LNS1-V3	$580^\circ\text{C}$ 2h / $670^\circ\text{C}$ 17 min	1400	500

Des images de microscopie électronique Haute-Résolution sont effectuées à l'aide d'un microscope JEOL 6000 F sur l'échantillon LNS1-V1. Afin de révéler la cristallisation, la vitrocéramique est trempée dans une solution de HF 1,0% pendant 2min ; puis métallisée Au/Pd pendant 15 secondes. L'image est réalisée sur la tranche de l'échantillon, de manière à observer à la fois la cristallisation surfacique et volumique (Figure 4.1).



*Figure 4.13 : Images réalisées sur la tranche représentant (a) la cristallisation surfacique et (b) la cristallisation volumique de LNS1-V1*

Sur cette figure, nous observons une délimitation nette entre la surface cristallisée et le cœur de l'échantillon. Cette couche cristalline à la surface mesure  $20\mu\text{m}$  d'épaisseur. A l'intérieur de cette couche, les cristallites semblent s'aligner les uns derrière les autres, comme préalablement observé lors de l'étude de cristallisation in-situ en microscopie électronique

MEBE (chapitre 3, paragraphe II-3). L'image 4-1 (b) montre une sphérolite de  $30\mu\text{m}$  de diamètre dans le volume de l'échantillon. Ces observations sont en concordance avec celles montrées dans les chapitres précédents.

Afin de caractériser uniquement le volume des vitrocéramiques, des images complémentaires sont réalisées en microscopie optique à transmission (Figure 4.2-a-b) pour deux vitrocéramiques LNS0, et LNS1-V1.

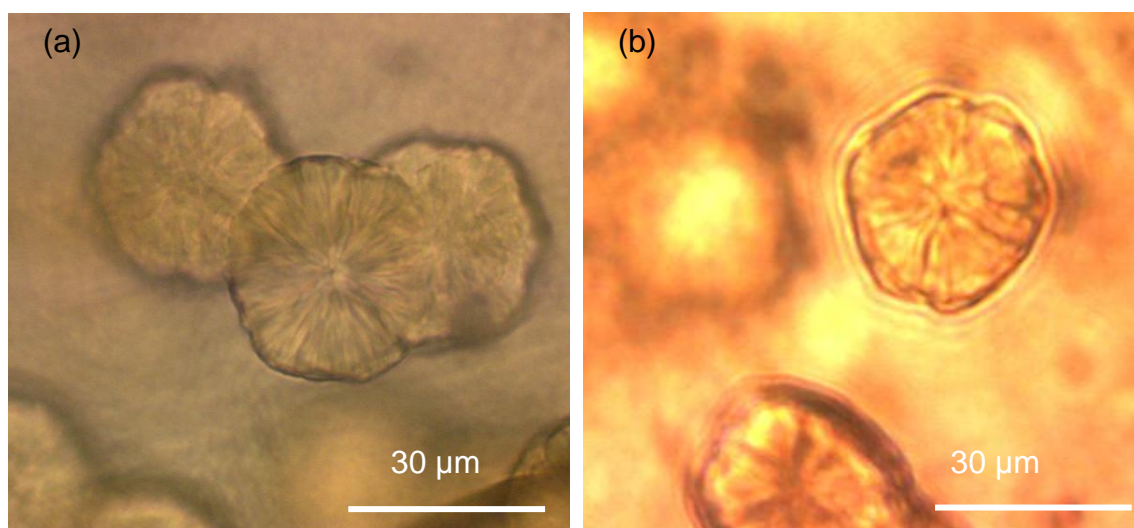


Figure 4.2 : Images réalisées en microscopie optique en mode transmission des échantillons LNS 0 (a) et LNS1-V1 (b).

Comme observé ci-dessus, des sphérolites de  $\sim 30\mu\text{m}$  de diamètre sont obtenues pour les deux séries de vitrocéramiques LNS0 et LNS1-V1 ayant pourtant subi des traitements thermiques différents. Ainsi, nous pensons que les températures du four conduisant à l'élaboration de LNS0 n'ont pas été correctement calibrées et ont été surestimées de  $\sim 40^\circ\text{C}$ .

Nous notons cependant que même si la taille des sphérolites est similaire dans les deux cas, il semblerait que leur concentration soit plus importante au sein de LNS0, ce que nous supposons provenir des durées de traitements thermiques différents. Nous allons considérer cependant que les sphérolites sont des objets comparables dans les deux échantillons et décrire les différentes caractérisations effectuées sur ceux-ci afin d'investiguer les propriétés que ces objets sphériques apportent à ces matériaux.

## II.2. Caractérisations structurales : Diffraction des Rayons X

Dans le but de différencier les effets de surface de la cristallisation volumique, les mesures de DRX sont effectuées en surface, puis en volume après abrasion par polissage d'une couche de  $50\mu\text{m}$  de part et d'autre de l'échantillon. Les diffractogrammes sont effectués via un diffractomètre Philips Xpert powder de raie  $\text{CuK}\alpha$ , de géométrie Bragg-Brentano  $\theta-\theta$  et à température ambiante (comme décrit au chapitre 2, paragraphe 1-2). Les résultats pour les vitrocéramiques LNS 0 et LNS1 sont reportés sur les figures 4.3 (a) et 4.3 (b) respectivement :

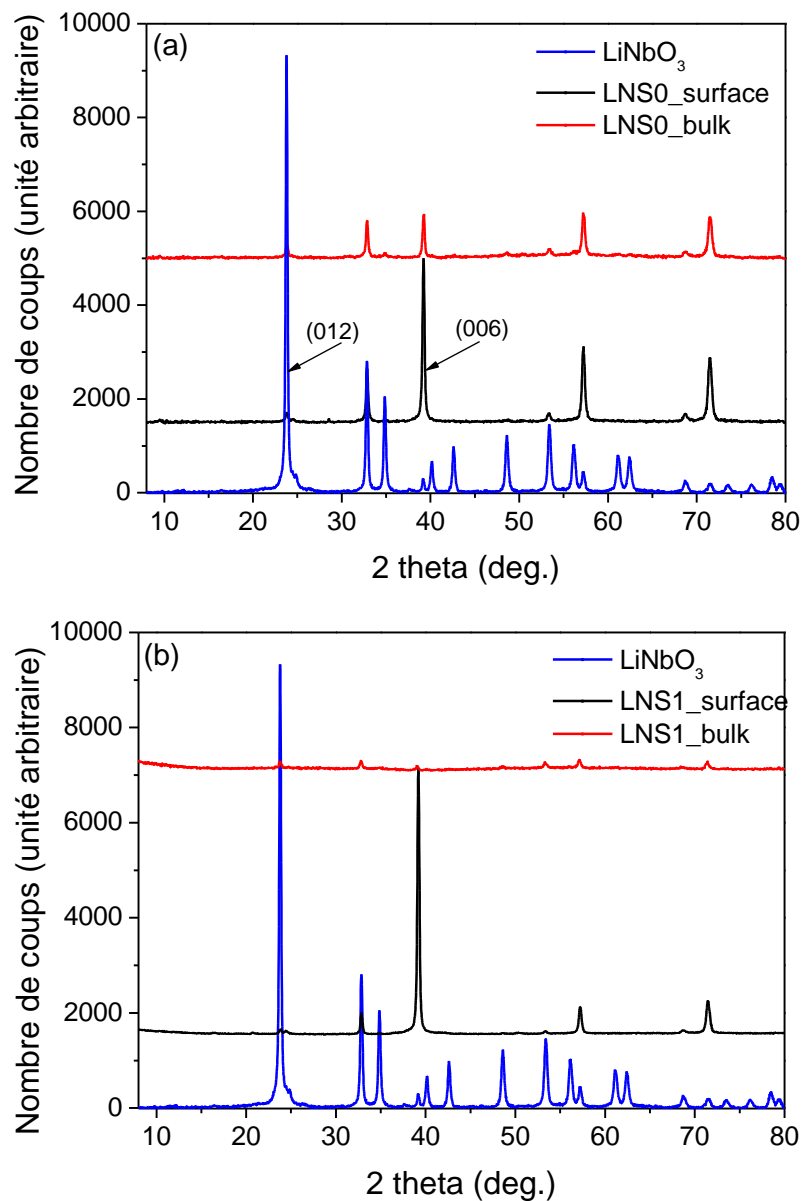


Figure 4.3 : Diffractogramme des Rayons X réalisés en surface (noir) en volume (rouge) de LNS0(a) et LNS1(b), et diffractogramme de  $\text{LiNbO}_3$  (bleu) (JCPDS 00-020-0631)

Les diffractogrammes de LNS0 et LNS1 sont similaires en surface. Ils montrent tout deux peu de pics de diffraction mais avec de fortes intensités. Les positions des pics de Bragg coïncident avec ceux de la phase cristalline LiNbO<sub>3</sub> mais leurs intensités respectives diffèrent énormément. Notamment, comme expliqué dans le chapitre 3 au paragraphe 2.2, le ratio  $\rho = I_{(006)}/I_{(012)}$  obtenu par le rapport des intensités des pics (006) et (012), est beaucoup plus élevé pour LNS0 ( $\rho \sim 15-16$ ) et LNS1 ( $\rho \sim 20-21$ ) que dans le cas de la phase cristalline LiNbO<sub>3</sub> ( $\rho \sim 0$ ). L'augmentation de ce ratio signifie que l'axe *c* des cristallites est orienté préférentiellement perpendiculairement à la surface [2, 91].

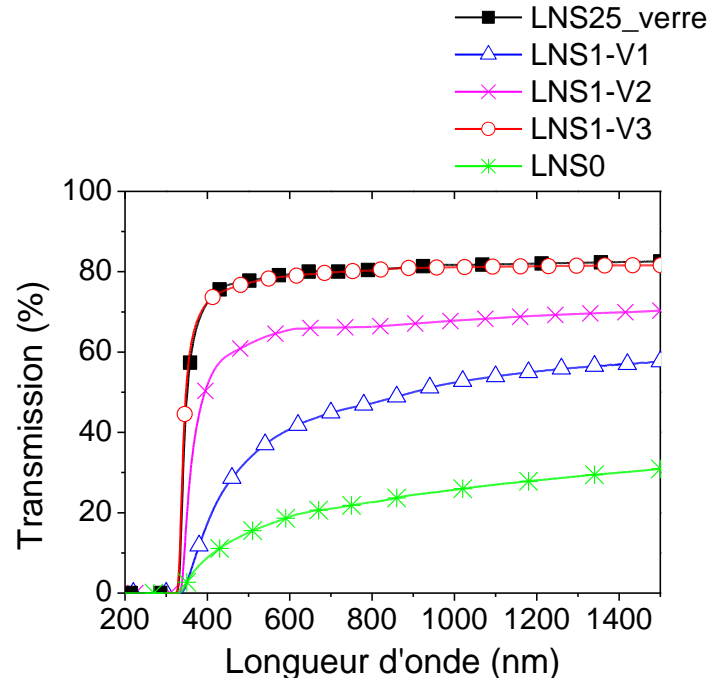
Après polissage de l'échantillon, les intensités des pics de diffraction diminuent toutes, indiquant que les intensités diffractées précédemment viennent majoritairement de la cristallisation surfacique. Le ratio diminue considérablement ( $\rho \sim 3$ ) pour LNS0 et ( $\rho \sim 1$ ) pour LNS1 : les cristallites ne possèdent plus la même orientation. Il faut noter que le taux de cristallinité semble plus important dans LNS0 que dans LNS1, ce qui est en accord avec les images de microscopie optique de la figure 4.2 où la concentration en sphérolites apparaît plus élevée dans la vitrocéramique LNS0.

D'après les pics des diffractogrammes, nous pouvons mesurer la taille des cristallites, par la formule de Debye-Scherrer. Celle-ci est estimée à 30-50 nm pour des cristallites de LiNbO<sub>3</sub>, que ce soit en surface ou en volume, et peu importe la vitrocéramique considérée.

### **II.3. Caractérisation d'optique linéaire**

Les caractérisations d'optique linéaire en transmission UV-Visible-NIR ont été effectuées à température ambiante en utilisant un spectrophotomètre CARY à double faisceau dans le domaine de longueurs d'onde 200-1500 nm. Dans le cas de LNS0, la transmission est mesurée après abrasion par polissage d'une couche de 45  $\mu\text{m}$  d'épaisseur de part et d'autre de la surface (tableau 4-1). Les spectres, ainsi que celui du verre LNS25 sont rapportés sur la figure suivante (Figure 4.4). Ces spectres ne sont volontairement pas corrigés par l'épaisseur de l'échantillon afin d'étudier le gradient de concentration de sphérolites au sein des échantillons.





*Figure 4.4 : Spectres de transmission en fonction de la longueur d'onde pour le verre LNS25 (noir-carré), la vitrocéramique LNS0 (vert-point), et les vitrocéramiques LNS1-V1 : bleu-triangle, LNS1-V2: magenta-croix et LNS1-V3 : rouge-cercle*

A  $\sim 1000\text{nm}$ , la transmission maximale est obtenue pour le verre LNS25 (82%). Rappelons que les pertes par multi-réflexions dans ce verre sont estimées à  $\sim 16\%$ , compte tenu de son indice élevé ( $n=1.845$ ) (chapitre 2, paragraphe 1.4). A cette même longueur d'onde, nous observons une perte de transmission de 28,4% pour la mesure réalisée sur LNS1-V1, cristallisé à la fois en surface et dans le bulk. Compte-tenu de la présence d'objets diffusants d'indice différents du verre (sphérolites de  $30\mu\text{m}$ , Figures 4.1 et 4.2), nous supposons que la diffusion de Mie due à ces objets est à l'origine de cette diminution. Les pertes par diffusion sont moindres lorsque cette couche de cristallisation surfacique est enlevée. Cela confirme, comme supposé en RX, qu'une forte proportion d'objets cristallins diffusants est concentrée à la surface. Les pertes par diffusion diminuent cependant lorsque l'épaisseur de la couche abrasée par polissage augmente, montrant qu'un gradient de concentration de sphérolites existe entre la surface et le centre de l'échantillon. Notons que malgré l'observation en volume de la même taille d'objets diffusants, la transmission mesurée pour LNS0 est nettement inférieure à celle de LNS1-V2, ce qui suppose, une concentration plus élevée de sphérolites au sein de LNS0. Ceci confirme que le nombre de sphérolites est plus important en moyenne sur le volume, mais il est difficile de faire la part de l'effet de

l'épaisseur enlevée qui est différente (45 $\mu\text{m}$  seulement pour LNS0 et 100 $\mu\text{m}$  pour LNS1-V2), et de la réelle concentration à profondeur comparable.

## **II.4. Mesure de Génération de Second Harmonique : Propriétés optiques non linéaires de cette vitrocéramique (coll. ISM-GSM)**

Les mesures d'optique non linéaire étant plus difficilement abordables, elles seront tout d'abord décrites techniquement avant de préciser les résultats obtenus en optique non linéaire.

### II.4.1. Technique de mesure de GSH en Franges de Maker

➤ *Principe de la mesure des franges de Maker en transmission*

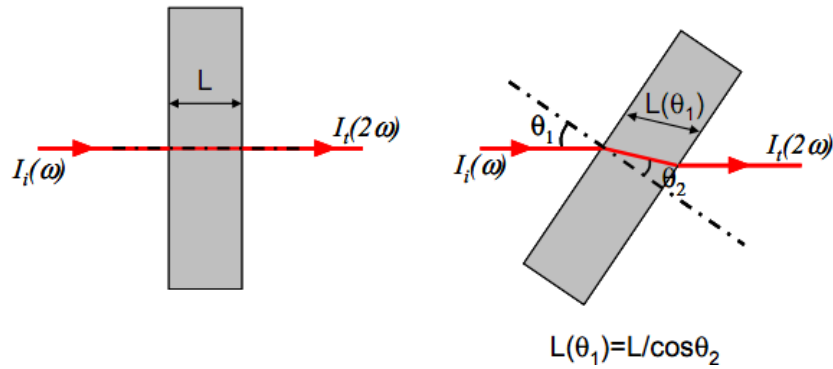


Figure 4.5 : Variation de la longueur effective  $L$  du matériau traversé en fonction de l'angle d'incidence  $\theta$

Dans le chapitre 1, nous avons montré que l'intensité du signal GSH mesuré en fonction de  $\theta$  est approximée par l'équation (1.19), expression modulée par la fenêtre de transmission de Fresnel [4] :

$$I_{2\omega}(L) = \frac{(2\omega)^2}{8\epsilon_0 c^3} \frac{|\chi^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega)|^2}{n_\omega^2 n_{2\omega}} I_\omega^2 L^2 \text{sinc}^2\left(\frac{\pi L}{2L_c}\right)$$

Nous pouvons modifier la longueur effective  $L$  du matériau traversé par l'onde fondamentale, en changeant continuellement l'angle d'incidence  $\theta$  de cette onde sur le matériau (Figure 4.5). Dans ce cas, l'interaction entre l'onde libre de second harmonique et

l'onde forcée induite par les oscillations cohérentes des dipôles, produit des interférences dont les caractéristiques dépendent de la dispersion fréquentielle du matériau traversé. Ainsi, lorsque la longueur du matériau est très grande devant la longueur de cohérence  $L_c$  ( $L \gg L_c$ ), le signal de second harmonique  $I_{2\omega}$  enregistré en fonction de l'angle d'incidence  $\theta$ , présente alors une suite alternée de maxima et minima, ce qui forme les franges de Maker (Figure 4.6).

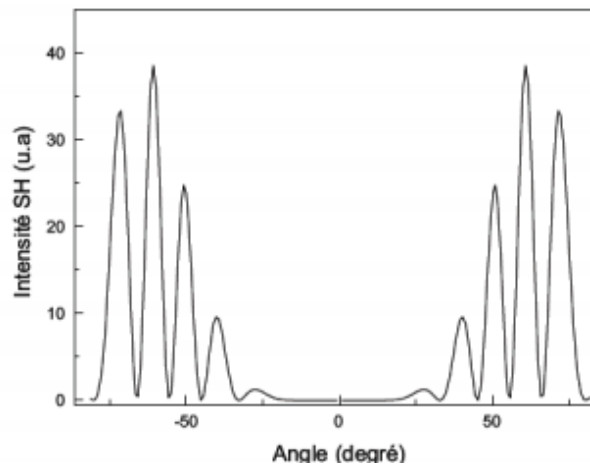
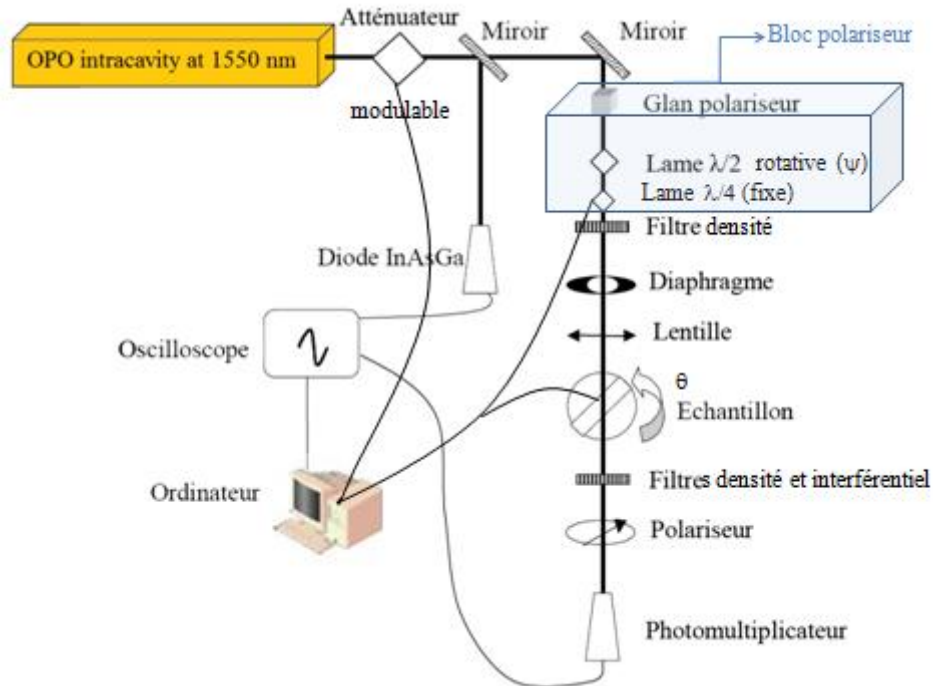


Figure 4.6 : Représentation des Franges de Maker en fonction de l'angle d'incidence  $\theta$

De plus, ce signal modulé est convolué par les fonctions de transmission de  $I_{\omega}$  et  $I_{2\omega}$ , exprimées par les coefficients de Fresnel [4].

➤ *Schéma du montage expérimental*

Le schéma du montage utilisé pour enregistrer l'intensité de second harmonique est représenté sur la figure suivante :



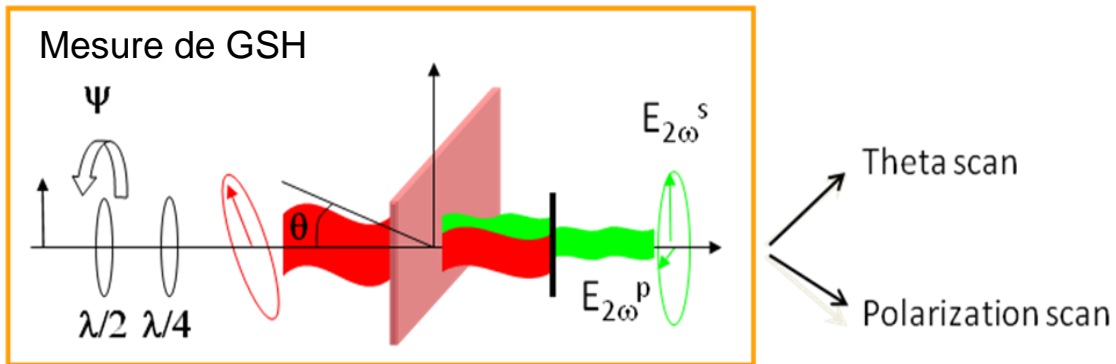
*Figure 4.7 : Schéma du montage de GSH*

Un laser OPO Photonics Industries opérant à 1550 nm est utilisé comme source impulsionnelle de lumière pour des mesures d'optiques non linéaires (ONL). La largeur de l'impulsion et le temps de répétition entre chaque impulsion sont respectivement de 10 ns et 30 Hz. La source du faisceau passant à travers un bloc de polarisation est focalisée sur l'échantillon avec un diamètre de spot d'environ  $100\mu\text{m}$  de diamètre. Dans notre cas, le faisceau non focalisé présentant un diamètre de spot de 3,2 mm a été utilisé pour enregistrer les propriétés d'optique non linéaire afin de sonder une grande quantité de matière et de minimiser les effets de répartition des inhomogénéités de  $30\mu\text{m}$  contenues dans la vitrocéramique. Le signal transmis à  $2\omega$  est détecté par un photomultiplicateur et moyenné sur 40 impulsions [5]. La calibration des intensités de Génération de Second Harmonique (GSH) est obtenue en utilisant le quartz, et en prenant  $d_{11} = 0.25\text{ pm/V}$  à 1550 nm comme référence pour ce cristal.

➤ *Enregistrement des Franges de Maker*

Les signaux de Franges de Maker sont mesurés en faisant varier l'angle d'incidence  $\theta$  de  $-80^\circ$  à  $+80^\circ$ , ce qui permet de modifier le trajet optique dans le matériau et d'enregistrer le signal GSH (theta scan Figure 4.8). Ces mesures peuvent être réalisées en quatre configurations de polarisation, si les polarisations des faisceaux incidents et de second

harmonique transmis sont parallèles (polarisation  $p$ ) ou perpendiculaires (polarisation  $s$ ) au plan d'incidence. Par convention, la première lettre définit la polarisation du faisceau incident et la seconde celle du faisceau de second harmonique transmis. Ainsi, la configuration  $sp$  par exemple correspondra à une polarisation du faisceau incident perpendiculaire au plan d'incidence, et celle du faisceau de second harmonique transmis parallèle à ce même plan. (Figure 4.8).



*Figure 4.8 : Enregistrement du signal d'optique non linéaire*

Les mesures GSH peuvent également être réalisées en polarisation, c'est-à-dire en fixant l'angle incident  $\theta$  et en faisant varier la polarisation incidente à travers la rotation de la lame  $\lambda/2$  d'angle  $\psi$ . Ainsi,  $\psi=45^\circ$  correspond à un angle de polarisation rectiligne de  $\psi_{\text{exp}}=90^\circ$ . Ce dispositif permet alors modifier la polarisation : rectiligne, circulaire, elliptique, de  $0$  à  $180^\circ$ . Des détails complémentaires sur la procédure d'expérience sont décrits dans [6].

#### II.4.2. Résultats

Les signaux enregistrés en  $\theta$  scan sont normalisés par rapport au carré de l'intensité incidente et représentés sur les figures suivantes (Figures 4.9 et 4.10).

Afin d'étudier la réponse de GSH en fonction de l'épaisseur de l'échantillon, ces mesures sont effectuées directement sur la série LNS1 : LNS1-V1, LNS1-V2, LNS1-V3 (tableau 4.1) et rapportés sur la figure suivante (Figure 4.9) :

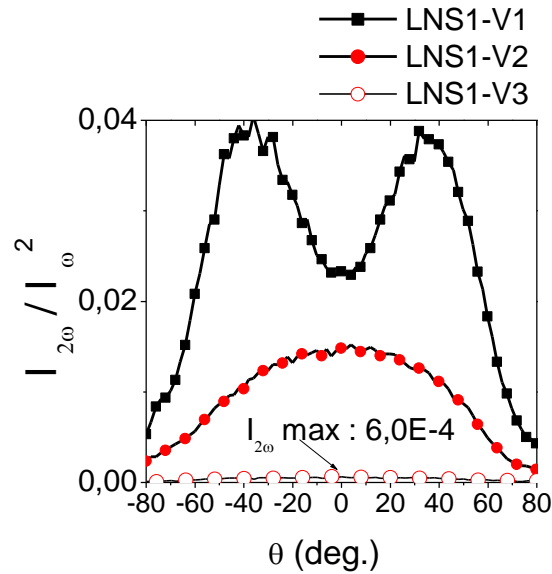


Figure 4.9 : Représentation de l'intensité de second harmonique normalisée en fonction de l'angle d'incidence  $\theta$  pour l'échantillon LNS1 en polarisation pp

Ce signal de GSH montre un effet de surface ainsi que de volume. Après abrasion de la surface de l'échantillon (LNS1-V2), le signal de GSH diminue mais reste toujours présent, ce qui dénote une forte contribution du signal de volume (Figure 4.9). Par contre, le signal demeure très inférieur lorsque le cœur de l'échantillon est atteint (LNS1-V3).

Afin de comprendre l'origine du signal de volume, nous comparons les signaux de GSH enregistrés en *pp* et *sp* pour les échantillons LNS0 (Figure 4.10-a) et LNS1-V2 (Figure 4.10-b) (tableau 4.1).

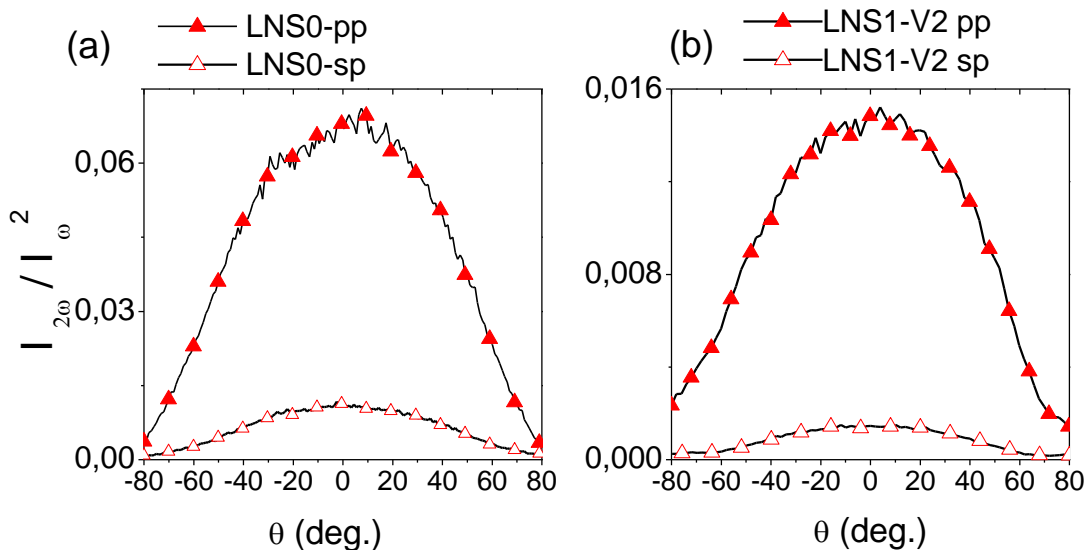


Figure 4.10 : Représentation de l'intensité de second harmonique normalisée en fonction de l'angle d'incidence  $\theta$  pour les échantillons LNS0(a) et LNS1-V2(b) en polarisations pp et sp

Les signaux de GSH enregistrés pour les vitrocéramiques LNS0 et LNS1-V2 sont comparables entre eux quelque soit l'état de la polarisation. La forme du signal n'est pas usuelle car il ne comporte pas de franges et il possède de plus une intensité maximale à incidence normale. Ce signal, indépendant de l'angle  $\theta$  semble caractéristique du signal de GSH obtenu par une poudre polycristalline dans un milieu homogène. Notons cependant une plus forte intensité du signal de GSH pour LNS0, ce qui indique une plus forte concentration moyenne de cristallites actives en optique non linéaire (cristallites de  $\text{LiNbO}_3$ ) comme avancé après les analyses en transmission précédentes.

Nous montrons que dans le volume des vitrocéramiques LNS0 et LNS1 un signal de GSH original est généré avec une intensité maximum à incidence normale [44]. La réponse dite de bulk de GSH a déjà été observée dans les vitrocéramiques oxydes  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-GeO}_2$  [86],  $\text{TiO}_2\text{-BaO-B}_2\text{O}_3$  et  $\text{TiO}_2\text{-BaO-SiO}_2$  [66-12], chalcogénures et chalcogénures [13-16]. Les auteurs attribuent ce large signal au manque de cohérence des ondes de second harmonique générées par les couches cristallines situées de part et d'autre de l'échantillon et/ou aux particules cristallines non-centrosymétriques distribuées aléatoirement dans l'échantillon [86-16].

Les signaux de GSH enregistrés en polarisation *pp* et *sp* montrent une dépendance du signal transmis avec la polarisation du faisceau incident. Cela signifie que la vitrocéramique conserve l'information de la polarisation incidente dans la production de GSH. Ce point est alors en contraste avec les expériences de Kurtz et Perry, dans lesquelles la réponse de GSH d'une poudre cristalline est de nature purement diffusive et demeure indépendante de la polarisation [7].

Ainsi, dans la prochaine section, nous chercherons à expliquer l'origine du signal de GSH observé. Pour ce faire, d'autres caractérisations structurales à différents échelles sont mises en œuvre.

### III. Etude multi-échelle pour comprendre l'origine de la réponse de GSH

#### III.1. Introduction

Pour comprendre l'origine de ce signal de GSH, nous allons donc procéder à une caractérisation multi-échelle, en nous servant de ces deux échantillons : LNS1 et LNS0. En effet, nous avons montré dans la section précédente, que malgré des traitements thermiques différents, elles donnent lieu toutes deux à une précipitation en volume de sphérolites de même dimension, de même phase cristalline (le niobate de lithium) et de propriétés optiques non linéaires comparables. Ainsi, les caractérisations de l'objet sphérolite seront effectuées sur l'une ou l'autre de ces vitrocéramiques pour cette étude multi-échelle.

En focalisant sur une sphérolite (Figure 4.11), nous pouvons distinguer une distribution radiale de particules allongées au sein de celle-ci, que ce soit dans la vitrocéramique LNS0 ou LNS1.

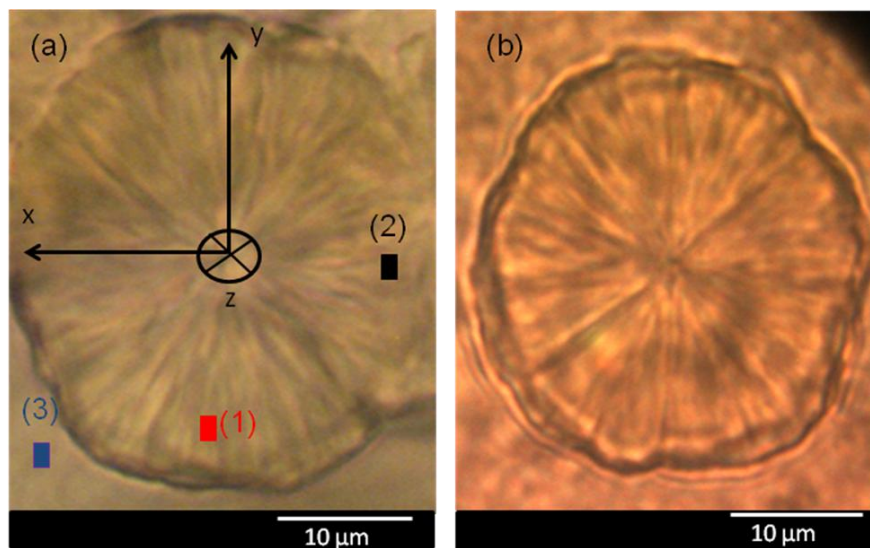


Figure 4.11 : Images de sphérolites réalisées en microscopie optique à transmission pour LNS0(a) et LNS1 (b).

Comme expliqué précédemment, la croissance de sphérolites est généralement associée à des matériaux organiques polymères [17, 18], mais de tels comportements de cristallisation ont déjà été obtenus pour des vitrocéramiques apatite-mullite [19, 53] des verres  $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$  [52, 22], des verres Lanthane-Bore-Germanium [83] et des systèmes vitreux  $\text{LiBO}_2$

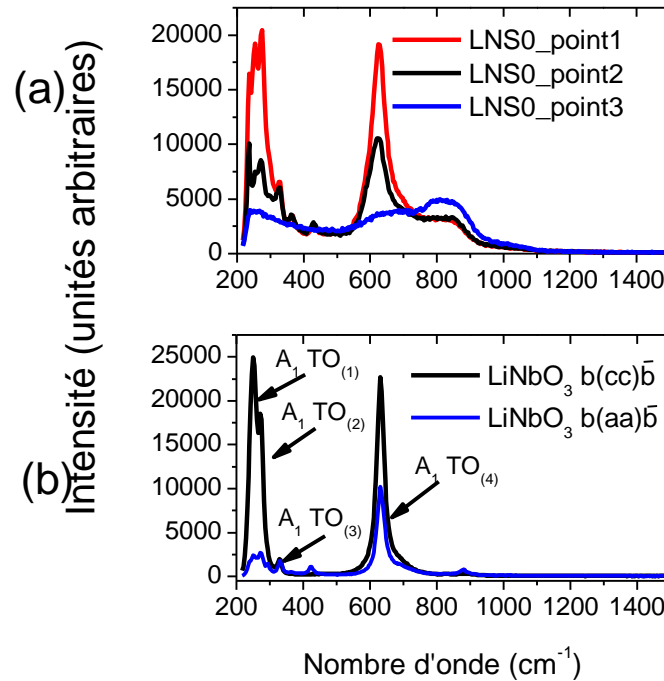


-  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  [95]. En particulier, Prasad et al. ont étudié la cristallisation au sein du système vitreux  $85\text{LiBO}_2 - 15\text{Nb}_2\text{O}_5$  et ont également observé la précipitation de sphérolites de 20 à 30  $\mu\text{m}$  de diamètre. A l'intérieur de ces sphérolites, ils observent une cristallisation de particules cristallines de  $\text{LiNbO}_3$  de taille minimale de 25 nm environ. Ils attribuent la formation de sphérolites à un processus de séparation de phase suivi d'une croissance par coalescence, par augmentation de la durée et température de croissance [95].

Pour vérifier la nature cristallisée de cet objet et déterminer l'orientation éventuelle des cristallites, la spectroscopie Micro-Raman ( $\mu$ -Raman) en polarisation est effectuée sur la vitrocéramique LNS0.

### ***III.2. Spectroscopie micro-Raman polarisée (coll. ISM-GSM)***

La spectroscopie  $\mu$ -Raman est réalisée à différents endroits de l'échantillon LNS0 (Figure 4.11), avec les points 1 et 2 (3) localisés à l'intérieur (extérieur) de la sphérolite. Ils sont réalisés avec une polarisation orientée selon l'axe y du laboratoire (polarisation dite VV) pour le faisceau incident et d'analyse (Figure 4.11). Le spectre Raman effectué sur le point 3 (Figure 4.12 (a)) montre deux larges bandes autour de  $810\text{ cm}^{-1}$  (resp.  $630\text{ cm}^{-1}$ ) attribuée à des modes de stretching de la liaison Nb-O dans des octaèdres distordus de  $\text{NbO}_6$ , partageant un de leur sommet avec des tétraèdres de  $\text{SiO}_4$  [14-99], (resp. attribuée au stretching de la liaison Nb-O dans des octaèdres  $\text{NbO}_6$  reliés entre eux en réseaux 3D [14-16]) et donc caractéristiques du verre LNS25. Les spectres Raman réalisés à l'intérieur de la sphérolite en deux endroits différents (Figure 4.12 (a)), montrent une différence notable avec l'apparition d'une bande fine et intense centrée à  $630\text{ cm}^{-1}$  caractéristique des modes de vibrations dans la phase cristalline  $\text{LiNbO}_3$  [10-13]. Le pic obtenu n'est pas aussi fin que celui obtenu pour le niobate de lithium, mais cela peut être attribué au rapport non stœchiométrique Nb/Li dans la vitrocéramique synthétisée [9].



*Figure 4.12 : Spectres Raman effectués en différents endroits de la vitrocéramique LNSO: points 1(rouge), point 2(noir), point 3(bleu) (a), et du cristal  $\text{LiNbO}_3$  “b-cut” dans les orientations  $b(cc)\bar{b}$  (noir) et  $b(aa)\bar{b}$  (bleu) (b). Un filtre Notch est utilisé et coupe les fréquences en-dessous de  $230\text{cm}^{-1}$ .*

*La configuration  $x(\gamma_1\gamma_2)z$  signifie  $x$ =direction de la propagation dans le sens de la lumière incidente,  $\gamma_1$ =direction de polarisation de la lumière incidente,  $\gamma_2$ =orientation de l’analyseur, et  $z$ =direction de propagation de la lumière diffusée (en accord avec la notation de Porto [35])*

L’orientation des cristallites à l’intérieur de la sphérolite est supposée modifier l’intensité relative des bandes Raman enregistrées à l’intérieur de cet objet sphérique. Cette orientation peut alors être révélée en considérant le spectre Raman polarisé du monocristal de niobate de lithium « b-cut » (c’est-à-dire coupé selon l’axe b) mesuré en polarisation parallèle et perpendiculaire à la direction de l’axe c. En suivant la notation de Porto [35], quand l’excitation et la réponse Raman sont parallèles à l’axe c du cristal, et que les faisceaux d’excitation et d’analyse en rétrodiffusion se propagent selon l’axe b, soit la configuration  $(b(cc)\bar{b})$ , seuls les modes  $A_1$  TO doivent être observés. La géométrie  $(b(aa)\bar{b})$  pour laquelle l’excitation Raman et la polarisation sont parallèles à l’axe a du cristal doit exalter les modes

A<sub>1</sub> TO et E TO. Les vibrations caractéristiques de ces bandes Raman, ainsi que leurs attributions sont données dans le tableau 4.2 [14-13].

*Tableau 4.6 : Résultats des bandes Raman observées sur le monocristal « b-cut » de LiNbO<sub>3</sub> et attribution de ces bandes suivant la littérature. [14-13]*

Notre étude (cm <sup>-1</sup> )	Etude de Claus et al. cm <sup>-1</sup> [40]	Atribution
250	255	A <sub>1</sub> (TO <sub>(1)</sub> )
275	276	A <sub>1</sub> (TO <sub>(2)</sub> )
329	333	A <sub>1</sub> (TO <sub>(3)</sub> )
631	633	A <sub>1</sub> (TO <sub>(4)</sub> )

Seuls les modes A<sub>1</sub> TO peuvent finalement être observés avec une intensité notable dans la configuration  $b(aa)\bar{b}$  et  $b(cc)\bar{b}$ . Les deux bandes à 250 cm<sup>-1</sup> à 275cm<sup>-1</sup>, qui sont intenses à basse fréquence, sont quasi éteintes en configuration  $b(aa)\bar{b}$ . Par conséquent, contrairement au mode haute-fréquence observé à 631 cm<sup>-1</sup>, ces deux bandes basses fréquences peuvent être utilisées comme traceurs de l'orientation des cristallites.

En considérant maintenant le spectre Raman de la vitrocéramique LNS0, l'intensité relative des bandes du domaine 200-300cm<sup>-1</sup> est maximum au point 1, montrant une orientation de l'axe *c* plutôt parallèle à la direction de la polarisation. Celui mesuré au point 2 montre au contraire une intensité très faible de ces bandes, indiquant que l'axe *c* des cristallites est plutôt perpendiculaire à la direction de la polarisation d'analyse. En opposition, le spectre Raman enregistré au point 3, en-dehors de la sphérolite, ne révèle aucun degré de cristallisation et correspond au spectre Raman du verre LNS25. Ce résultat révèle, qu'au sein de la sphérolite, les axes *c* des cristallites de LiNbO<sub>3</sub> ont des orientations préférentielles, que nous allons sonder point par point et corrélérer à l'efficacité de SHG dans la section suivante.

### III.3. Spectroscopie corrélée : micro-Raman et micro-GSH (coll. ISM-GSM)

#### III.3.1. Principe et Schéma du montage

Un spectromètre Micro-Raman modifié [36] est utilisé pour enregistrer sur une même zone le signal de GSH ainsi que des modifications structurales. L'instrument utilisé est un spectromètre micro-Raman HR800, Horiba/Jobin-Yvon. Cet appareil est équipé de deux sources lasers : un laser continu (CW) émettant une longueur d'onde de 532 nm et permettant l'enregistrement de spectre Raman. Un laser picoseconde EKSPLA PL2200 opérant à 1064 nm (durée d'impulsion 65ps, taux de répétition 2 KHz) permet de mesurer qualitativement le signal de GSH [37]. L'utilisation d'un microscope confocal équipé d'un objectif proche infrarouge 100X (ouverture numérique : 0,5) et d'une platine (X, Y, Z) motorisée permet de réaliser des analyses 3D dans tout le volume des échantillons avec une résolution spatiale de l'ordre du micron. Le schéma du montage est représenté en figure 4.13.

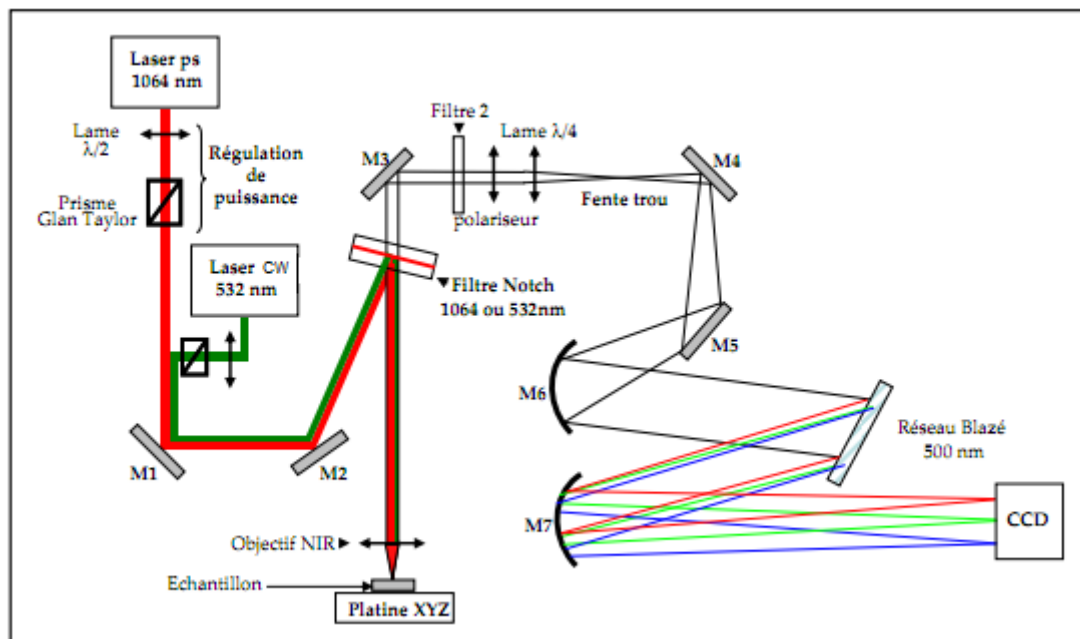


Figure 4.13 : Schéma du montage expérimental  $\mu\text{Raman}-\mu\text{GSH}$  (tout droit réservé GSM-ISM)

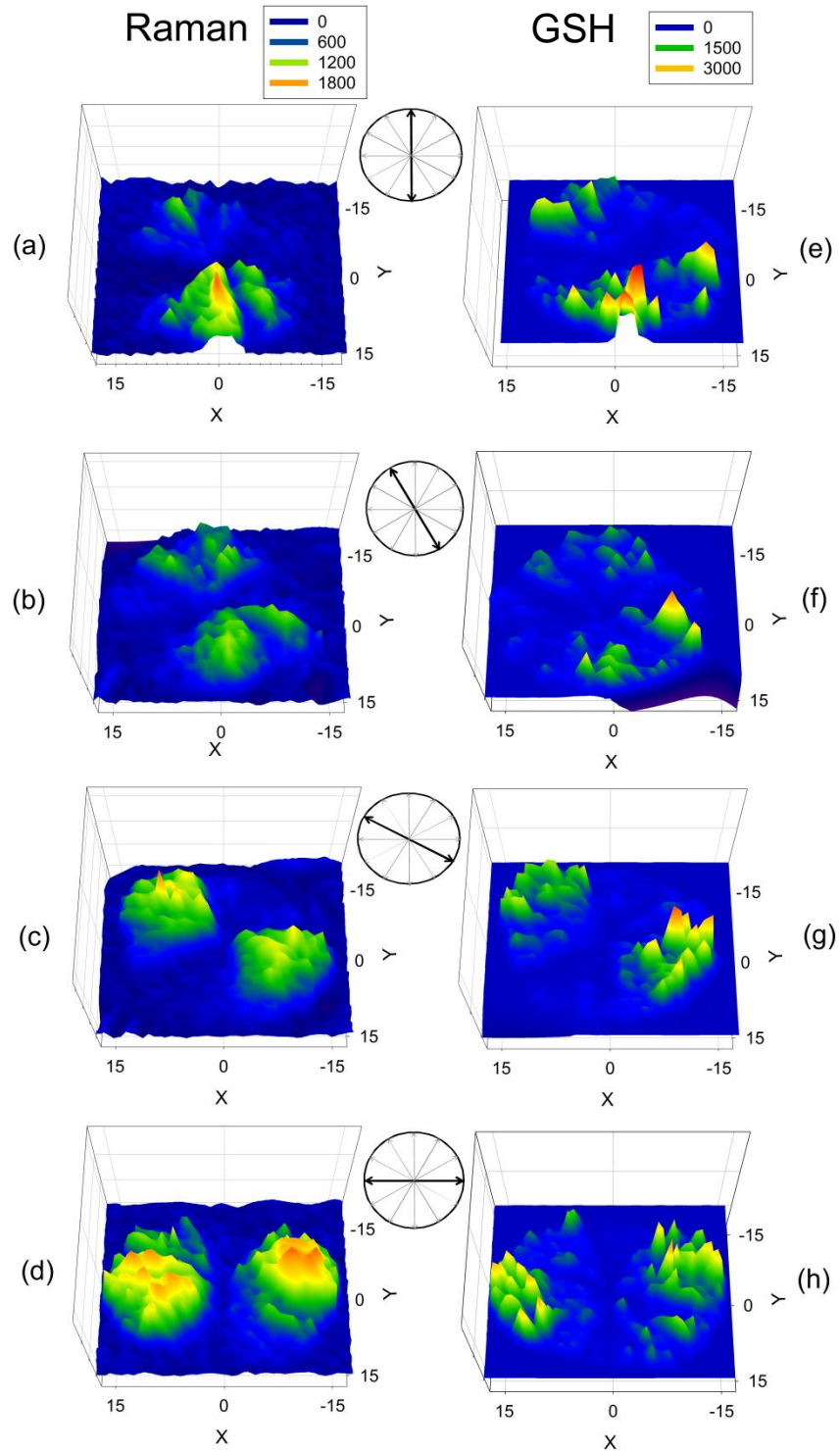
### III.3.2. Résultats

Dans le but de se concentrer sur la distribution et l'orientation des cristallites de  $\text{LiNbO}_3$  à l'intérieur d'une sphérolite, une cartographie des spectres Raman polarisés a été obtenue en sélectionnant la bande à  $250\text{cm}^{-1}$ , bon témoin de cette orientation comme discuté au paragraphe 2.2 de ce chapitre.

Chaque point a été enregistré avec une résolution de  $1\ \mu\text{m}$  (objectif 100X). Les figures 4.13a, 4.13b, 4.13c et 4.13d représentent ces cartographies réalisées pour différents angles de polarisation (formés par rapport à un axe fixe du laboratoire  $y$ ) :  $0$ ,  $30$ ,  $60$  et  $90^\circ$  respectivement.

Nous observons en dehors de la sphérolite une intensité très faible en spectroscopie Raman, correspondant au signal de la matrice vitreuse. A l'intérieur de la sphérolite, les cristallites sont orientées en fonction de la direction de l'excitation Raman et de la polarisation, indiquée par des flèches dans une cible (Figure 4.13). Ces cristallites donnent un signal Raman irrégulier avec un maximum d'intensité au sein d'un cône d'angle de  $45^\circ$  de révolution autour de cette direction. Cela est vrai quelque soit l'angle de polarisation entre  $0$  et  $90^\circ$  (Figure 4.13-a-d.).

Ce résultat est en accord avec une distribution radiale et étroite des cristallites de  $\text{LiNbO}_3$ , avec leur axe  $c$  orienté selon les rayons de la sphérolite (avec un angle d'environ  $\pm 20-30^\circ$ ). Des cristallites en formes d'aiguilles ou plaquettes allongées sont alors supposées correspondre à ce type de distribution radiale et étroite. Cette distribution est d'ailleurs généralement observée lors de cristallisation sous forme de sphérolites [52-83].



*Figure 4.14 : Etude de la distribution de cristallites au sein d'une sphérolite de la vitrocéramique LNSO: cartographies Raman (et cartographies Micro-GSH) aux différents angles de polarisation ( $0^\circ$ ,  $30^\circ$ ,  $60^\circ$ ,  $90^\circ$ ) a, b, c, d, (et e,f,g,h). L'unité des cartographies selon les axes X et Y est le micron.*

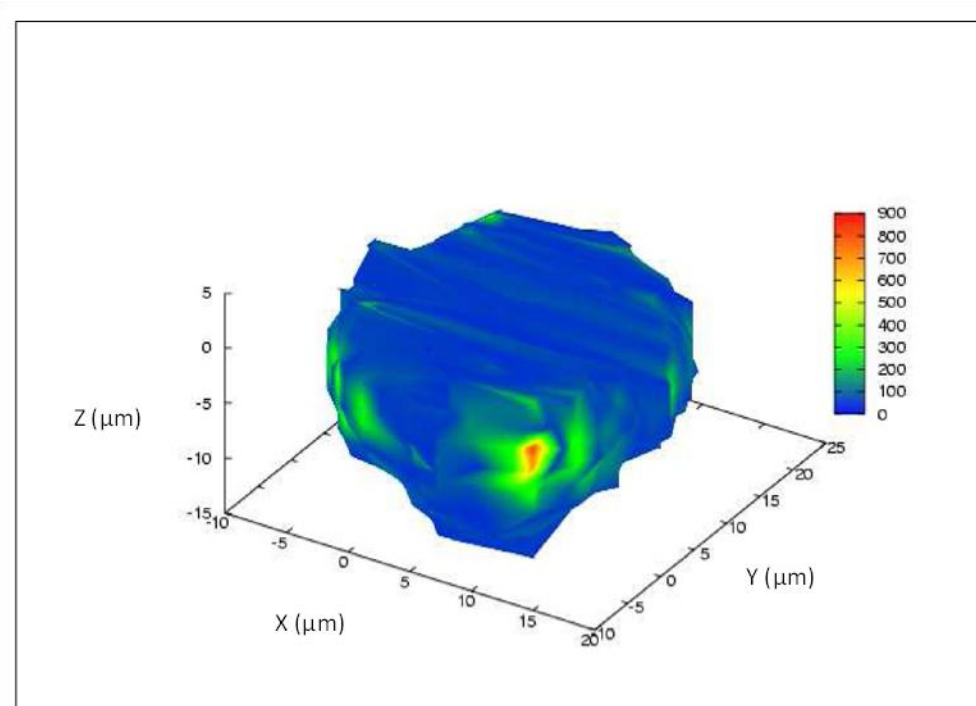
Des cartographies en  $\mu$ -GSH de la même sphérolite et pour les mêmes séquences de polarisation sont effectuées (Figures 4.14e, 4.14f, 4.14g and 4.14h). Les caractères observés sont identiques à ceux étudiés pour la cartographie en  $\mu$ -Raman.

$\text{LiNbO}_3$  est une structure active en GSH possédant un fort coefficient non linéaire et dominant  $d_{33}$ . Cela nous permet de considérer en première approximation un petit cristal de niobate de lithium comme un macro dipôle de coefficient non linéaire  $d_{33}$ . Les cartographies GSH montrent une parfaite corrélation avec les cartographies Raman et indiquent maintenant que seuls les cristallites avec l'axe  $c$  orienté parallèlement à la direction de la polarisation donnant un signal intense de GSH. Nous obtenons alors une distribution radiale des cristallites de  $\text{LiNbO}_3$ , avec leur axe  $c$  orienté autour de la direction des rayons de la sphérolite.

Il faut signaler que certaines inhomogénéités peuvent être observées à la fois sur les cartographies Raman et GSH, (et en particulier sur ces dernières cartographies) probablement dues (i) à une distribution non parfaitement homogène dans les sphérolites et/ou (ii) au fait que la lumière rencontre des domaines diffusants avant d'atteindre le point focal, ce qui génère des fluctuations de l'intensité du faisceau rétrodiffusé.

#### **III.4. Imagerie d'une « sphérolite » (coll. ISM-GSM)**

Afin de s'assurer du caractère régulier 3D d'une sphérolite, une cartographie en 3 dimensions a été enregistrée en suivant l'intensité de GSH. Il s'agit de faire varier  $x$ ,  $y$  et  $z$  avec un pas de  $5 \mu\text{m}$  pour chacune des positions, et d'enregistrer le signal de Génération de Second Harmonique (Figure 4.15). Cette cartographie montre que nous sommes en présence d'une sphère de démixtion active en optique non linéaire, et non pas de disques. A l'intérieur de cette sphère, les cristallites sont distribués de façon radiale avec leur axe  $c$  dirigé selon les rayons de la sphère.



*Figure 4.15 : Cartographie 3D de GSH réalisée avec une résolution de  $5\mu\text{m}$ . L'intensité de GSH est en unité arbitraire*

### **III.5. Taille et forme des particules cristallisées de $\text{LiNbO}_3$ au sein des sphérolites (coll. ISM-GSM)**

Comme expliqué ci-dessus les cristallites sont distribués de manière radiale à l'intérieur des sphérolites. Dans cette partie, nous étudierons en détails la taille et la forme de ces particules. A partir des résultats de diffraction des rayons X effectués sur les vitrocéramiques LNS0 et LNS1, (chapitre 4, paragraphe 1.2), la plus petite dimension des cristallites est estimée à  $\sim 50$  nm. La mesure de la dimension des cristallites va être approchée par deux techniques complémentaires basées sur l'optique non linéaire : la diffusion hyper-Rayleigh de la lumière et des cartographies de Génération de Second Harmonique (GSH) à haute résolution.

La diffusion hyper-Rayleigh (second Harmonique) de la lumière aux petits angles (appelée SAHLS pour « Second Harmonic Light Scattering at Small Angles ») permet de déterminer la taille des particules diffusantes qui sont optiquement non linéaires, soit ici les



cristallites de LiNbO<sub>3</sub> à l'intérieur des sphérolites. La mesure a été effectuée à l'aide d'un laser (Nd : YAG nanoseconde Q-switché) émettant à 1064 nm.

Le signal de Second Harmonique à  $2\omega$  a été mesuré en fonction de l'angle  $\theta$  entre la position du détecteur et l'onde transmise (Figure 4.16(a)). Le signal de SAHLS est contenu dans un cône étroit centré dans la direction du signal transmis. Le rayon de giration, correspondant à la plus grande dimension de cristallites, est obtenu en utilisant l'approximation de Guinier grâce à l'équation suivante :

$$I_{(\varphi)} = I_0 \times \exp\left[-(\hat{r}Q)^2 \times \frac{1}{3}\right] \quad (\text{Eq. 4.1})$$

Où  $I_0$  est l'intensité du faisceau incident,  $\hat{r}$  le rayon de gyration des cristallites non linéaires diffusants et  $Q$ , est donné par la relation suivante,  $Q = 4\pi \sin(\theta)/\lambda$ , avec  $\theta$  l'angle entre la direction de détection et la lumière diffusé transmise, et  $\lambda$  la longueur d'onde. En supposant que la distribution des ces particules est homogène en taille au sein de l'échantillon, la meilleure simulation correspondant aux résultats expérimentaux nous donne  $\hat{r} = 0,76 \pm 0,02 \mu\text{m}$ . Ainsi, le signal d'optique non linéaire obtenu par cette technique est émis par des objets de dimension  $\hat{r} \sim 760 \text{ nm}$  (Figure 4.16(b)).

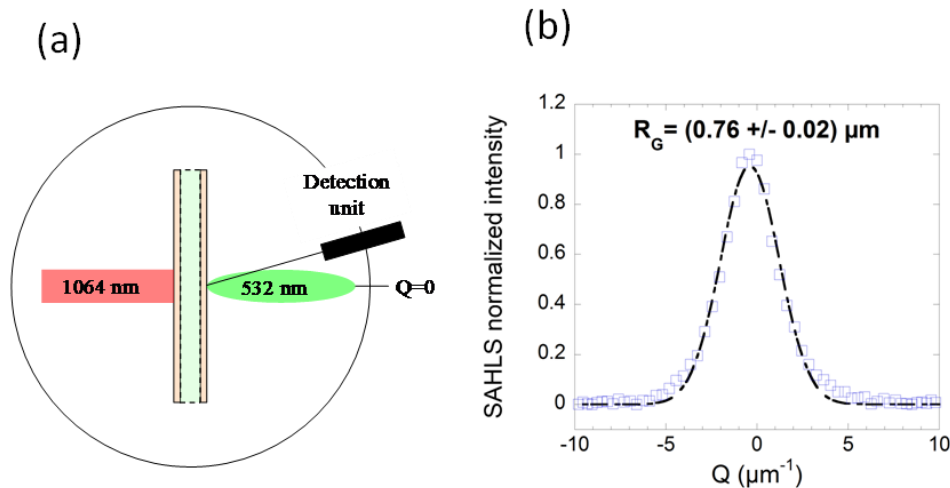


Figure 4.16: S.A.H.L.S (a) schéma expérimental, (b) S.A.H.L.S représentation graphique (carré) et la meilleure correspondance obtenue par la simulation effectuée avec l'approximation de Guinier (Eq. 4.1) (ligne pointillée).

Pour confirmer la nature et la taille des particules à l'intérieur de la sphérolite, des cartographies de GSH sont effectuées sur l'échantillon LNS0 avec un pas de  $0,2 \mu\text{m}$ . Cette

technique d'imagerie, sensible à l'optique non linéaire, révèle la présence à l'intérieur des sphérolites, de zones étroites de tailles de 600 à 800nm actives en GSH. En concordance avec les résultats de SAHLS, cette cartographie haute-résolution permet de confirmer la présence de cristallites actives en GSH au sein de sphérolites avec une dimension visible de 700nm environ, et qui sont bien identifiés comme étant des cristallites de  $\text{LiNbO}_3$  par spectroscopie  $\mu$ -Raman (Figure 4.17).

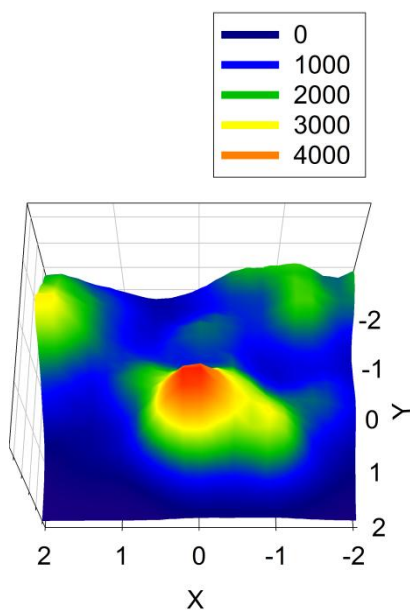
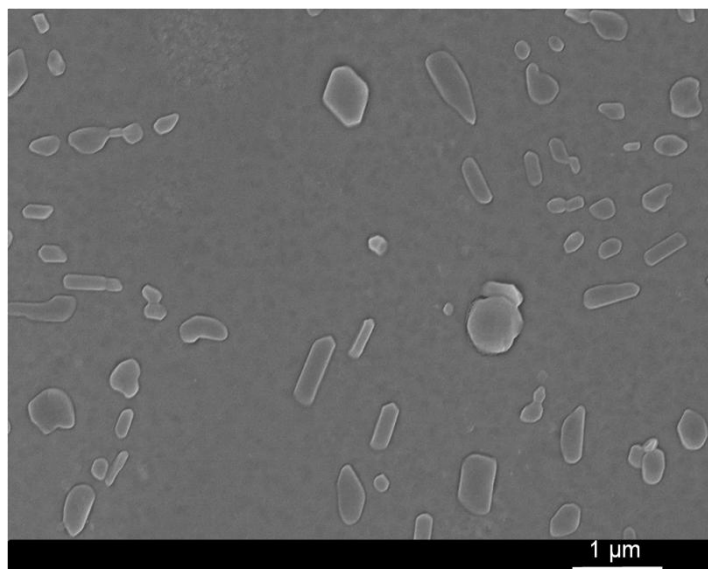


Figure 4.17 : Cartographie de GSH. Les axes X et Y sont en  $\mu\text{m}$ . L'intensité du signal de GSH est en unité arbitraire.

Au tout début de ce travail de thèse, des images en MEB (Haute-Résolution) avaient été enregistrées à la surface de vitrocéramiques LNS de même composition (2h de nucléation à  $565^\circ\text{C}$ ) mettant en évidence des objets en forme de bâtonnets d'une longueur de 1 à  $2\mu\text{m}$ , avec un facteur d'anisotropie compris entre 2 et 5 (Figure 4.18). Certains de ces « bâtonnets » apparaissent sur le cliché comme résultats d'une agglomération de plus petites particules sphériques.



*Figure 4.18 : Images MEB HR en mode électrons secondaires enregistrées à la surface d'une vitrocéramique avant l'étape de croissance (2h de nucléation à 565°C). (Notons que pour la réalisation de ces clichés, les échantillons sont trempés au préalable dans une solution de HF 1% pendant 2 minutes, puis métallisés Au-Pd pendant 30s).*

Cette image nous a permis de supposer que les cristallites au sein des sphérolites sont également des objets de forme non sphérique, plutôt cylindrique, et donc caractérisés par deux dimensions différentes (la plus courte étant déterminée par DRX et la plus longue par caractérisations optiques).

Nous supposons qu'à l'intérieur des sphérolites, les cristallites croissent sous formes d'aiguilles, avec une longueur de 700 nm (SAHLS) selon la direction de l'axe  $c$  de croissance, et avec une largeur d'environ 50 nm (déterminée par DRX). Ces sub-micro cristallites de  $\text{LiNbO}_3$  sont alors supposés s'orienter radialement au sein d'une sphère poly-cristalline de diamètre 30  $\mu\text{m}$  appelée sphérolite (chapitre 2.3.2).

Le niobate de lithium est un cristal actif en GSH avec un fort coefficient non linéaire  $d_{33}$  impliquant une réponse non linéaire très élevée pour une polarisation excitatrice orientée selon son axe  $c$  [41], et dont la longueur de cohérence  $L_c$  est 8 à 10  $\mu\text{m}$  [11]. A l'intérieur des sphérolites, il faut prendre en compte que les mono-cristallites ne mesurent, au maximum que 800 nm, ce qui est donc très insuffisant pour induire l'accord de phase et une efficacité de conversion mesurable ( $800\text{nm} \ll 8-10 \mu\text{m}$  [11]). Le signal de GSH mesuré ne correspond donc pas à un signal cohérent, mais à l'émission diffuse d'objets cristallins non linéaires gouvernés par le coefficient  $d_{33}$ .

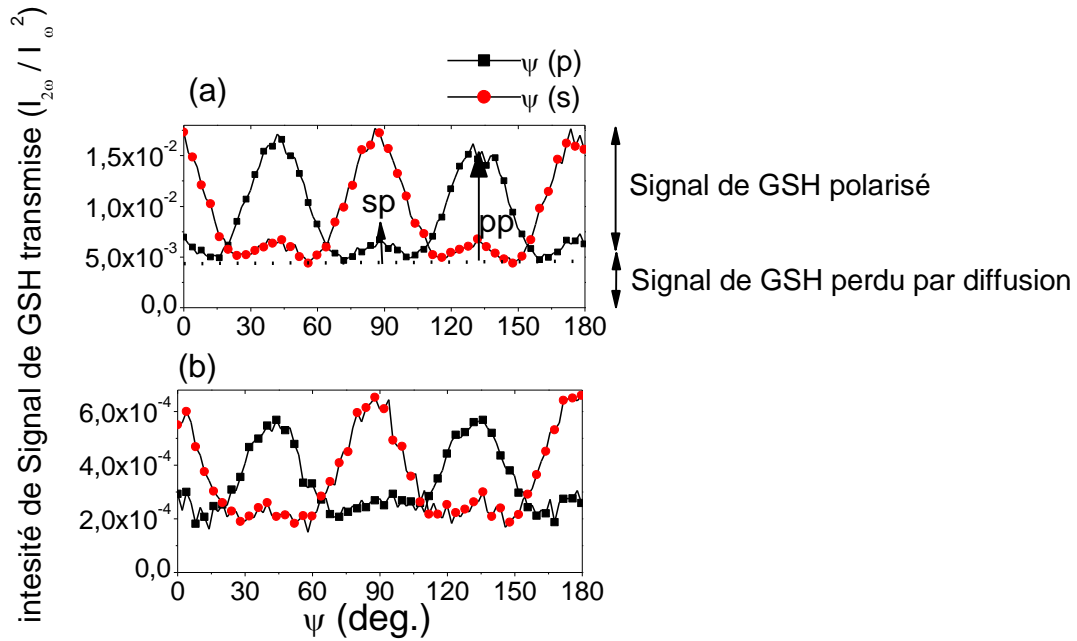
### **III.6. Interprétation du signal macroscopique de GSH (coll. ISM-GSM)**

#### **III.6.1. Réponse statistique macroscopique de GSH**

La réponse macroscopique de GSH a été étudiée sur l'échantillon LNS1, dont les surfaces ont été abrasées sur deux épaisseurs différentes de  $200\mu\text{m}$  (LNS1-V2) et de  $900\mu\text{m}$  (LNS1-V3), car il présente un pourcentage de transmission plus élevé. Les mesures sont réalisées en polarisation (toujours avec un faisceau non focalisé de diamètre  $3,2\text{mm}$ ) c'est-à-dire en fixant l'angle incident  $\theta$ , dans ce cas égal à  $0^\circ$ . La polarisation incidente est successivement linéaire et elliptique comme détaillé au paragraphe II-4-1 de ce chapitre ( $\psi$  scans).

Les signaux de GSH enregistrés sont représentés sur la figure 4.19. Il est important de noter que la diffusion de particules hétérogènes de  $700\text{nm}$  (caractérisées par SAHLS) mène également à un fond de diffusion constant [7]. Cela permet alors de séparer le signal de GSH en deux contributions : « un signal polarisé » et un « signal de GSH perdu par diffusion », encore appelé « pertes de signal ONL par diffusion ».

Sur cette même figure, nous observons également que les scans de polarisation  $\psi$  (p) et  $\psi$  (s) sont identiques en considérant un décalage de  $45^\circ$ . Cela montre que (i) l'information sur les polarisations (de l'onde fondamentale et de la Second Harmonique) n'est pas totalement perdue par les processus de diffusion, ce qui est différent des expériences de Kurtz et Perry sur les poudres cristallines [7, 44] et (ii) la réponse de la vitrocéramique dans le plan de l'échantillon est isotrope. Pour confirmer cette hypothèse, une vitrocéramique LNS1 a été élaborée sous forme de cube ; et les mesures de GSH effectuées sur chaque face montrent le même profil. Ce résultat confirme alors la nature isotrope en 3D de la réponse d'optique non linéaire macroscopique du matériau élaboré.



*Figure 4.19 :  $\psi p$  (carré noir) and  $\psi s$  (cercle rouge) de l'échantillon LNS1 (après avoir abrasé par polissage  $100\mu\text{m}$ (a) , ou  $450\mu\text{m}$  de part et d'autre de l'échantillon (b)). Les états de polarisations  $pp$  et  $sp$  sont donnés aux positions suivantes ( $45, 135^\circ$ ) et ( $0, 90, 180^\circ$ ) respectivement.*

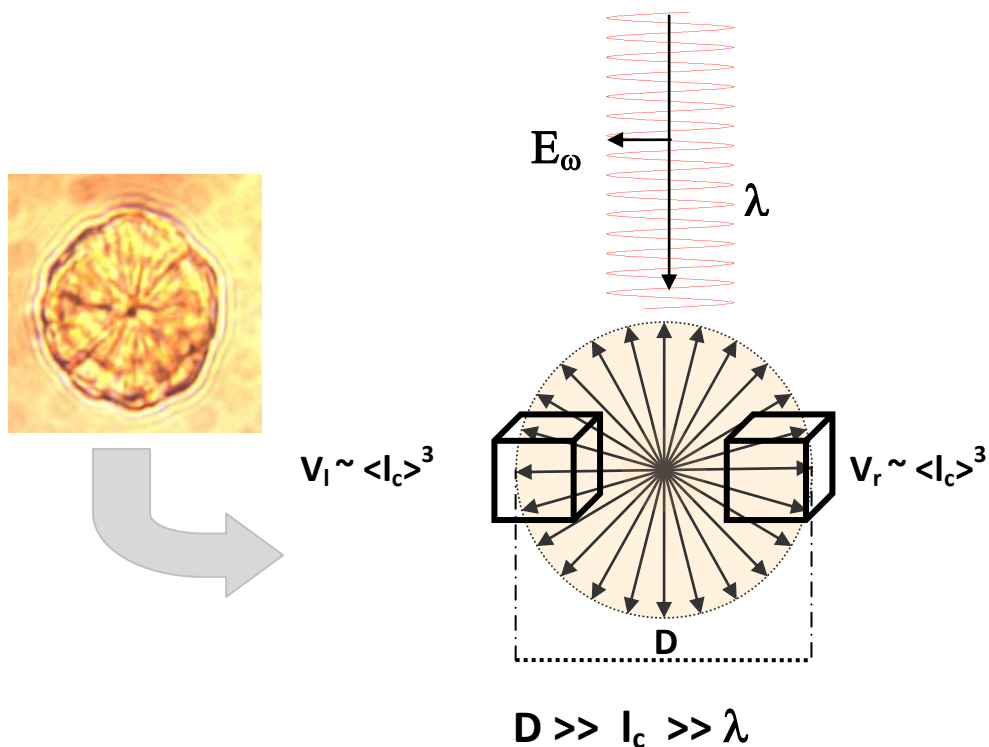
Sur la figure 4.19, le ratio entre  $pp$  et  $sp$  (des maxima d'intensité), noté  $r_{pp/sp}$  est d'environ 5. L'origine de la réponse du signal macroscopique de GSH est probablement statistiquement assez dipolaire. Les cristallites de  $\text{LiNbO}_3$  peuvent se trouver en formes de bâtonnets allongés selon l'axe  $c$ , avec un coefficient non linéaire  $d_{33}$  qui domine la réponse GSH [40]. Notons qu'une distribution de telles particules cristallines dipolaires orientées selon une statistique de Boltzmann à faible énergie d'activation, avec l'axe  $c$  perpendiculaire à la surface donnerait un ratio  $r_{pp/sp}=9$  [40].

### III.6.2. Modélisation de la réponse statistique macroscopique de GSH

Nous considérons que la réponse macroscopique du signal de GSH observé sur les figures 4.19 (a) et (b) provient des sphérolites dispersées dans la vitrocéramique. Nous considérons de plus uniquement les sphérolites comme étant à l'origine de ce signal.

Selon Kurtz and Perry [7] il existe un volume typique où les champs de l'onde de second harmonique sont en corrélation de phase. Ces volumes ont une taille de l'ordre du volume cohérent ( $l_c^3$ ). Une sphérolite contenue dans les vitrocéramiques LNS1 et LNS0 est considérée comme idéalement sphérique avec un diamètre  $D \sim 25\text{-}35 \mu\text{m}$  supérieur à la

longueur de cohérence du niobate de lithium  $l_c \sim 8\text{-}10 \mu\text{m}$ . Dans une sphérolite, deux volumes élémentaires indépendants peuvent être définis, l'un dont la polarisation pointe vers le côté gauche et l'autre dont la direction de la polarisation pointe vers la droite (respectivement noté  $V_l$  et  $V_r$  pour « left » et « right ») en regard de l'orientation du champ excitateur  $\mathbf{E}_\omega$  (Figure 4.20). Ces deux volumes génèrent du signal de GSH avec un fort niveau de corrélation de phase mais dont les amplitudes sont opposées. Cependant, malgré cette opposition de phase, comme ils sont éloignés l'un de l'autre par plus d'une longueur de cohérence, il n'y a pas d'interférences constructives ou destructives entre les deux signaux de GSH issus de ces deux volumes cohérents. De plus, comme les sphérolites sont en général séparées d'une distance de plus de  $10 \mu\text{m}$  (donc supérieur à la longueur de cohérence), elles génèrent des champs de GSH non corrélés et le total de l'intensité de second harmonique correspond à la somme de chaque contribution individuelle. Ainsi, le signal de GSH peut être abordé comme de la diffusion hyper-Rayleigh [41] où chaque sphérolite joue le rôle d'un émetteur individuel. Nous constatons que dans ces conditions également (figure 4.20), la réponse en polarisation tient compte des polarisations du champ excitateur et nous comprenons que la réponse dans le plan de l'échantillon est isotrope.



*Figure 4.20 : Génération du signal de GSH dans les sphérolites de  $30\mu\text{m}$  de diamètre.*

## IV. Paramètres de cristallisation influant sur les propriétés optiques des vitrocéramiques

Après la compréhension du mécanisme de Génération de Second Harmonique par les sphérolites, nous allons étudier les paramètres régissant les propriétés du matériau. Pour ce faire, les propriétés optiques linaires et non linéaires de la vitrocéramique  $35 \text{Li}_2\text{O} - 25 \text{Nb}_2\text{O}_5 - 40 \text{SiO}_2$  sont analysées en fonction des paramètres de traitement thermique : températures et durée des étapes de nucléation et de croissance ainsi que de l'épaisseur de l'échantillon. Les cristallisations surfacique et volumique ne sont pas régies par les mêmes cinétiques, mais dans ces deux cas, seule la phase cristalline  $\text{LiNbO}_3$  précipite, comme montré plus haut. Lorsque la cristallisation surfacique est prépondérante, les propriétés optiques non linéaires seront étudiée de manière quantitative, car la susceptibilité d'ordre deux pourra être estimée d'après un modèle de Franges de Maker. Au sein du volume, nous étudierons en particulier la corrélation entre le changement de taille des sphérolites, et les propriétés optiques linéaires et non linéaires.

### IV.1. Plan d'expérience et caractérisations

Les verres sont élaborés comme décrit au chapitre 2.1 L'échantillon LNS1 possède les conditions de traitement et de durées décrites précédemment (chapitre 4, paragraphe 1-1). Les autres vitrocéramiques sont élaborées en faisant varier un seul paramètre à la fois par rapport à ceux de LNS1. Les propriétés sont mesurées soit directement en suivant le traitement thermique, soit après abrasion par polissage de la couche cristalline surfacique ( $100\mu\text{m}$  d'épaisseur de chaque côté sont alors polies). Les paramètres des étapes de nucléation et de croissance, ainsi que l'épaisseur (avant polissage) des vitrocéramiques LNS sont donnés dans le tableau suivant (tableau 4.3) :

*Tableau 4.7 : Noms et conditions d'élaborations des vitrocéramiques*

Nom	Temps nucléation (heures)	T°Nucléation (°C).	Temps de croissance (min)	T de croissance (°C)	Epaisseur initiale
LNS1	2	580	17 min	670	1.4mm
LNS2	2	580	17 min	<b>650</b>	1.4 mm
LNS3	2	580	17 min	<b>660</b>	1.4 mm
LNS4	2	580	17 min	<b>685</b>	1.4 mm
LNS5	2	580	17 min	<b>700</b>	1.4 mm
LNS6	2	580	<b>5 min</b>	670	1.4 mm
LNS7	2	580	<b>10 min</b>	670	1.4 mm
LNS8	2	580	<b>30 min</b>	670	1.4 mm
LNS9	2	580	<b>45 min</b>	670	1.4 mm
LNS10	2	<b>535</b>	17 min	670	1.4 mm
LNS11	2	<b>550</b>	17 min	670	1.4 mm
LNS12	2	<b>560</b>	17min	670	1.4 mm
LNS13	2	<b>570</b>	17 min	670	1.4 mm
LNS14	<b>0</b>	580	17 min	670	1.4 mm
LNS15	<b>1</b>	580	17 min	670	1.4 mm
LNS16	<b>6</b>	580	17 min	670	1.4 mm
LNS17	<b>12</b>	580	17 min	670	1.4 mm
LNS18	2	580	17 min	670	<b>0.65 mm</b>
LNS19	2	580	17 min	670	<b>1.65 mm</b>
LNS20	2	580	17 min	670	<b>2.27mm</b>

La cristallinité des échantillons est contrôlée par DRX. Il est important de préciser que les échantillons ne sont pas broyés pour ces analyses, mais la DRX est effectuée sur la surface des échantillons massifs. La taille des sphérolites et l'épaisseur de la couche de surface cristalline sont imagées par la microscopie optique à transmission, le MEB haute résolution, ainsi que par la technique combinée de spectroscopie  $\mu$ Raman- $\mu$ GSH. Dans le cas de la



microscope électronique, les échantillons sont acidés dans une solution de HF à 1,0% pendant 2 minutes, puis métallisés à Au/Pd pendant 15secondes. Les caractérisations optiques linéaires et non linéaires sont effectuées comme décrits dans les paragraphes précédents (chapitre 4, paragraphe II.3 et II.4 respectivement). Les caractérisations d'optique linéaire ne sont effectuées qu'en volume (après abrasion de la couche cristalline surfacique). Les caractérisations de GSH, permettent de distinguer deux catégories d'échantillons (catégories 1 et 2), suivant la forme des Franges de Maker. La catégorie 1 comprend les échantillons LNS2, LNS3, LNS6 et LNS18 et regroupe les mesures où des franges sont effectivement obtenues lors d'analyse de surface, lorsque  $I_{2\omega}$  est reporté en fonction de  $\theta$ . La catégorie 2 regroupe le cas où les mesures d'optique non linéaire conduisent à l'obtention d'un signal similaire à celui obtenu en Figure 4.9 ou 4.10 (LNS1), c'est-à-dire sans franges, avec une intensité non nulle à incidence normale. La catégorie 2 comprend toutes les autres vitrocéramiques listées au tableau 4.3.

## **IV.2. Caractérisations surfaciques (échantillons de la catégorie 1)**

### **IV.2.1. Diffraction des Rayons X**

Les diffractogrammes des Rayons X sont enregistrés à la surface des échantillons, et ceux enregistrés pour la catégorie 1 sont montrés sur la figure 4.21. Les diffractogrammes enregistrés pour les vitrocéramiques du tableau 4.3 possèdent tous des pics centrés à 27,5 ; 38, 36 et 67°, attribués aux plans suivant du réseau de  $\text{LiNbO}_3$  : (012), (104), (006) et (108) respectivement. Le ratio  $\rho = I_{(006)}/I_{(012)}$  déterminé pour les intensités des pics de diffraction (006) et (012) est beaucoup plus élevé ( $\rho \sim 13$ ) que celui enregistré pour la poudre cristalline du niobate de lithium  $\rho \sim 0.03$  [44]. Comme expliqué au paragraphe II.2 de ce chapitre, cela correspond à une orientation préférentielle des cristallites à la surface des vitrocéramiques. Dans ce cas, l'axe  $c$  des cristallites est orienté majoritairement de façon perpendiculairement à la surface [2, 91, 44].

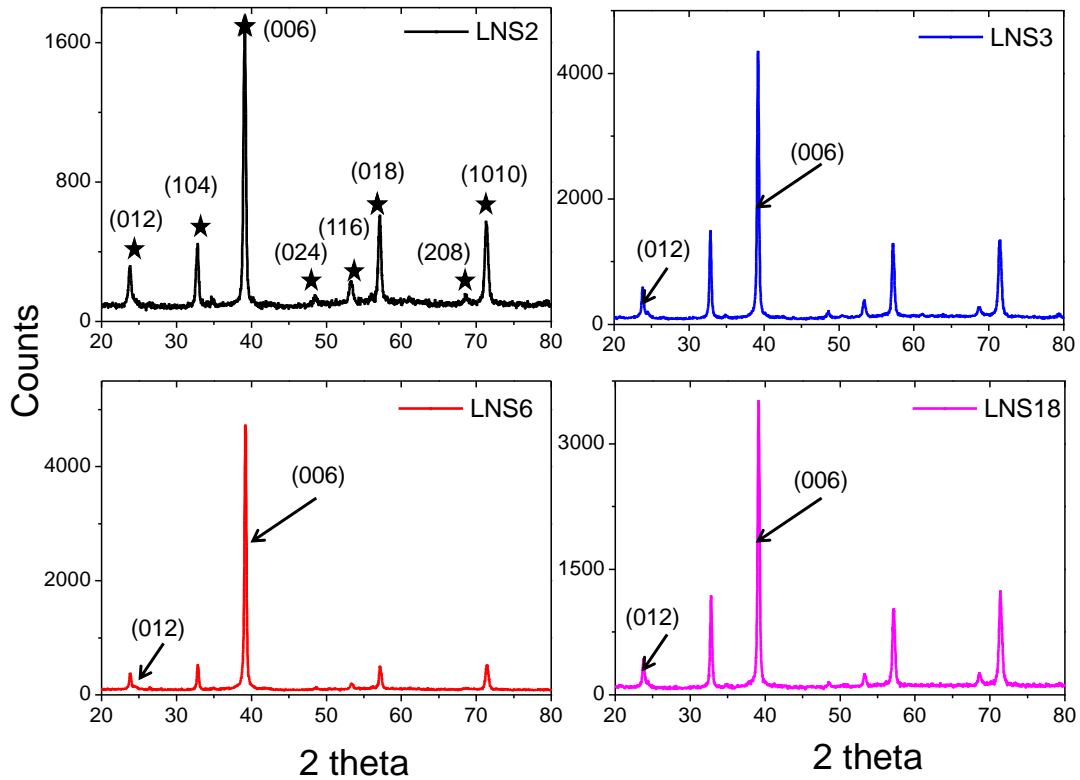
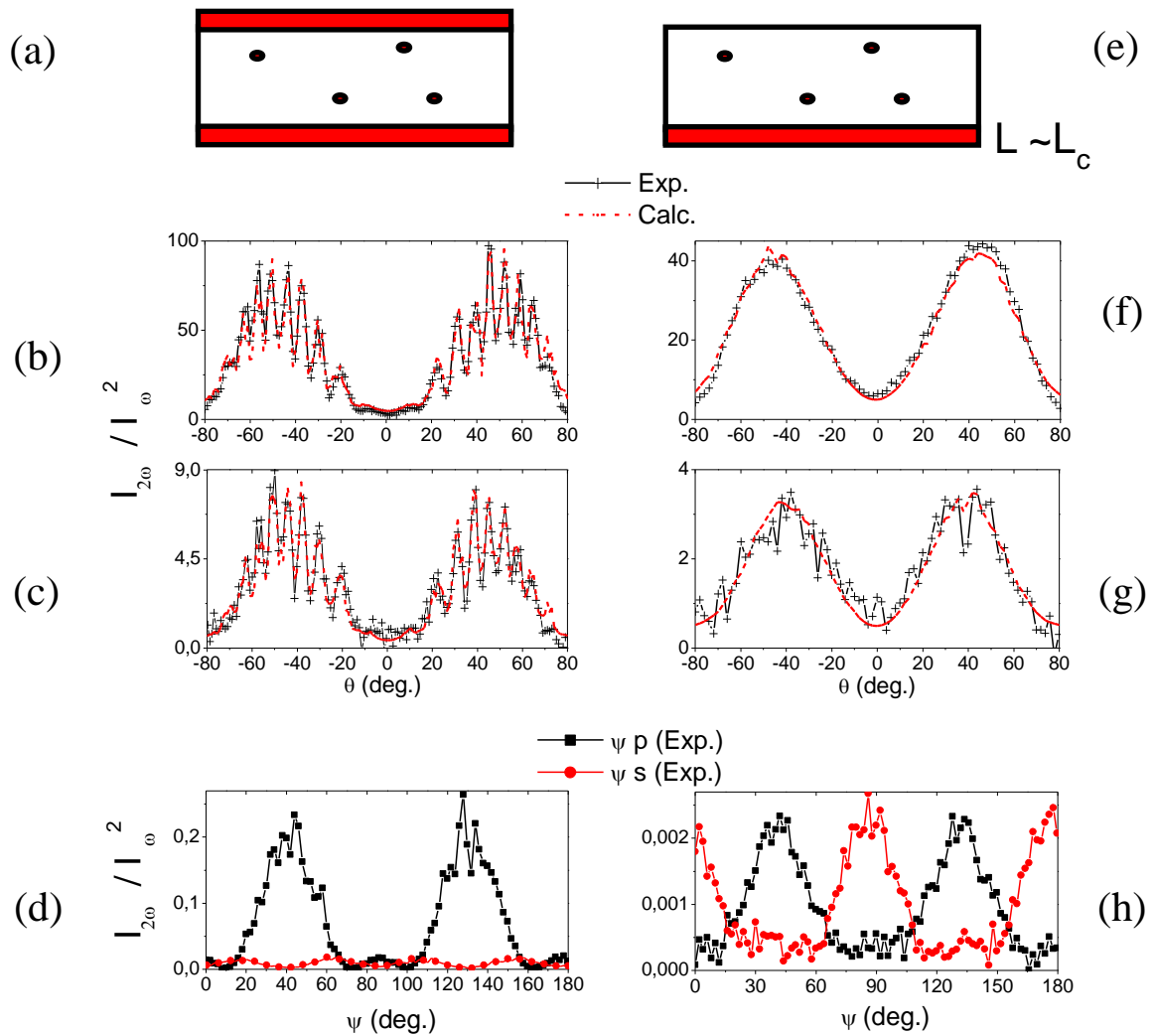


Figure 4.21 : Diffractogrammes des Rayons X des vitrocéramiques : LNS2, LNS3, LNS6, LNS18

#### IV.2.2. Mesures de Franges de Maker (coll. ISM-GSM)

Les profils des Franges de Maker sont alors enregistrés sur la surface de ces vitrocéramiques en polarisation *pp* et *sp* (Figure 4.22 (a) et (b)). Ils montrent des interférences fines et symétriques avec un maximum et un minimum de signal à  $\theta=45^\circ$  et  $\theta=0^\circ$  respectivement. Cela est attribué aux interférences optiques qui se produisent entre les champs de SH générés par les deux couches optiquement non linéaires formées de part et d'autre de la surface de ces échantillons ; ces deux couches possédant des directions dipolaires orientées perpendiculairement à la surface [6]. Cette hypothèse est confirmée par la disparition de ces franges lorsque 100 $\mu\text{m}$  sont abrasés par polissage d'un côté de l'échantillon, comme montré sur la figure 4.22(d) et (e) pour LNS3. Il est important de noter que lorsque les deux couches de 100 $\mu\text{m}$  sont polies de chaque côté de l'échantillon, l'intensité du signal de Second Harmonique diminue d'un facteur  $10^4$  (non représenté ici car le signal de GSH est alors quasi nul).



*Figure 4.22 : Représentation d'une vitrocéramique avec deux couches optiquement non linéaires (couches de couleur rouge) (a) et Franges de Maker pour LNS3 : scan selon l'angle  $\theta$ , expérimental (croix) et calculé (ligne pointillée) en (b) polarisation p-p et (c) polarisation s-p, et (d) scan expérimentaux en polarisation en fonction de l'angle  $\psi$  :  $\psi$  p (carré noir) et  $\psi$  s (cercle rouge). (e) correspond à la vitrocéramique avec une seule couche non linéaire (couche de couleur rouge). (f), (g) et (h) correspondent aux mêmes scans que (b), (c), (d) mais après abrasion d'une couche cristalline de surface par polissage.*

Les scans en polarisation ( $\psi$  -p and  $\psi$  -s) enregistrés à  $\theta=45^\circ$  confirment l'existence d'une ou deux couches optiquement non linéaires dont les moments dipolaires sont orientés perpendiculairement à la surface, en accord avec les diffractogrammes de rayons X enregistrés à la surface pour les mêmes échantillons (Figure 4.20).

La simulation simultanée des « theta ( $\theta$ ) scans » doit être effectuée suivant un modèle trois couches, en considérant une double couche cristalline optiquement non linéaire de part et

d'autre de l'échantillon avec des épaisseurs comparables, et une couche homogène au centre, inactive d'un point de vue des propriétés optiques non linéaires (même si cette couche de bulk contient en réalité quelques sphérolites). Ce modèle simple est caractéristique de la cristallisation surfacique dans les vitrocéramiques et correspond alors à une symétrie  $C_{\infty v}$  locale pour les couches optiquement non linéaires [101].

Les épaisseurs des couches sont donc tout d'abord mesurées par des observations combinées de microscopie électronique, et de l'imagerie de spectroscopie Raman et GSH. (Figure 4.23)

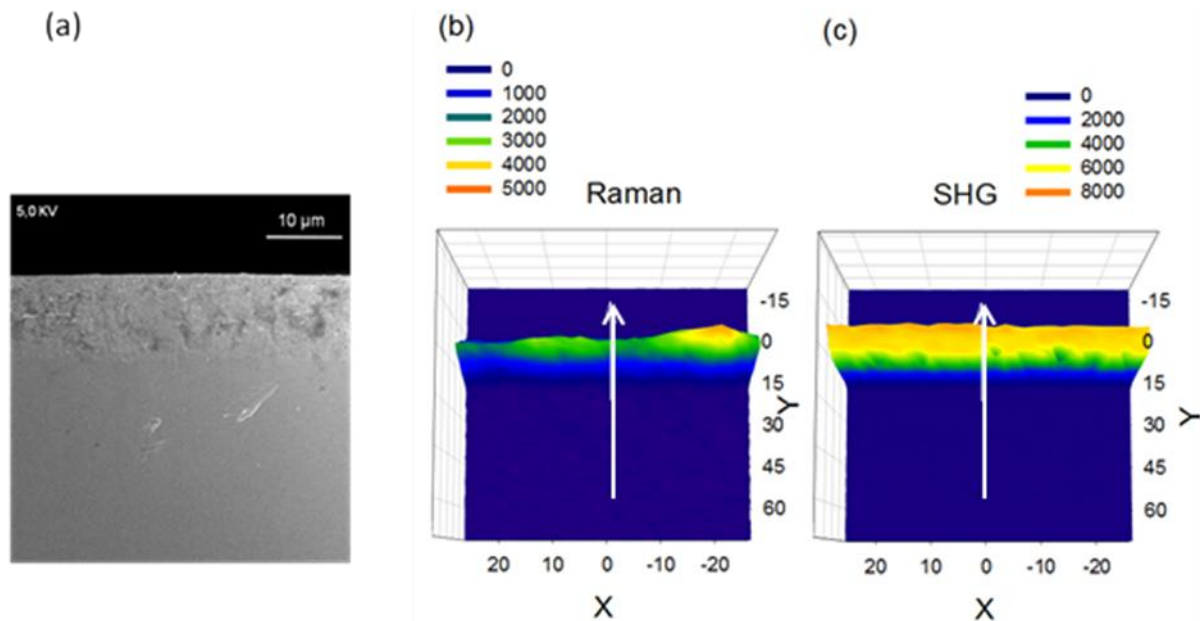
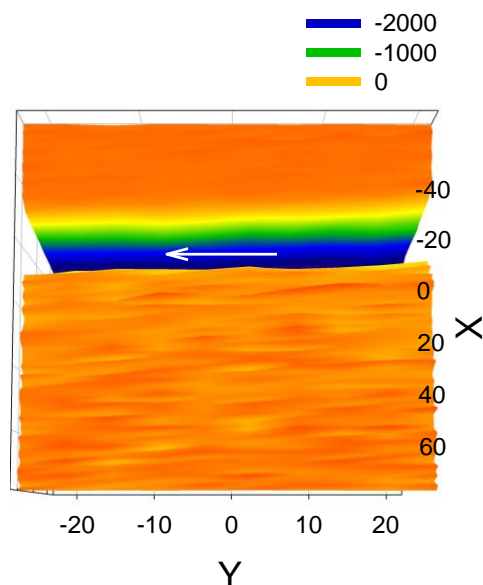


Figure 4.23 : Images et Cartographies effectuées sur la tranche de LNS 3 par (a)MEB Haute Résolution, spectroscopie  $\mu$ Raman(b) et  $\mu$  GSH (c). Les flèches représentent les directions de polarisation ( $\perp$  à la surface)

Sur la figure 4.23, nous pouvons mesurer l'épaisseur de couche surfacique pour l'échantillon LNS3 ( $13\mu\text{m}$  d'épaisseur).

Pour cette cartographie de spectroscopie Raman réalisée sur la tranche de l'échantillon (Figure 4.23 (b)), nous avons choisi de représenter l'intensité de la bande à  $250\text{cm}^{-1}$ , comme expliqué au paragraphe III.2 de ce chapitre. Nous notons un nombre de coups très élevé lorsque la polarisation est parallèle à la direction de l'axe c des cristallites (et donc perpendiculaire à la surface, Figure 4.23 (b)). En comparaison, lorsque nous tournons la polarisation d'un angle de  $90^\circ$ , l'intensité chute considérablement (Figure 4.24) (NB : une

intensité « négative » est obtenue car l'intensité de la bande à  $250\text{cm}^{-1}$  au niveau de la couche cristalline est plus faible que cette même intensité localisée sur la matrice vitreuse). Cela confirme alors que dans le cas de la cristallisation surfacique, l'axe  $c$  des cristallites (orientés perpendiculairement à la surface) est dirigé parallèlement à la polarisation et donc perpendiculairement à la surface (Figure 4.23 (c)).



*Figure 4.24 : Cartographie  $\mu\text{Raman}$  réalisée sur la tranche de LNS3. La flèche représente la direction de polarisation des champs incident et d'analyse ( $\parallel$  à la surface)*

La simulation est donc maintenant effectuée en se basant sur le modèle préalablement décrit de cristallisation surfacique et en se basant sur le calcul des couches cristallines surfaciques, mesurées pour les vitrocéramiques suivantes : LNS2, LNS3, LNS6 et LNS18. Les résultats sont reportés dans le tableau 4.4 pour ces quatre vitrocéramiques :

*Tableau 4.8 : Résultats de la simulation sur les franges de Maker*

Echantillon	$X_{33}^{(2)}$ (pm/V $\pm$ ordre de grandeur)	$X_{33}/X_{31}$	Epaisseur des couches non linéaires ( $\mu\text{m} \pm 1$ )	Epaisseur des couches mesurées ( $\mu\text{m} \pm 1$ )
LNS2	5,9	$\sim 3,3$	9 et 9	9 et 9
LNS3	2,8	$\sim 1,60$	12 et 12	13 et 13
LNS6	5,3	$\sim 4,3$	10 et 10	9 et 9
LNS18	0,9	$\sim 1$	20 et 20	19 et 19

Nous devons noter que le modèle simulé nous donne des valeurs très proches des épaisseurs mesurées ; le modèle est donc en bonne adéquation avec les épaisseurs déterminées par observations directes.

A travers la simulation, nous pouvons estimer la valeur de la susceptibilité non linéaire. Elle est élevée, atteignant une valeur de  $\chi_{33} \sim 6\text{pm/V}$  pour une épaisseur de couche cristalline surfacique d'environ  $10\mu\text{m}$ , dans le cas de LNS2. En comparant les trois premiers échantillons (qui possèdent la même épaisseur initiale), nous remarquons que la valeur de  $\chi^{(2)}$  est plus élevée quand la température ou la durée de croissance sont les plus faibles. L'explication la plus plausible consiste à dire que pour des temps ou des températures faibles, la cristallisation surfacique est très majoritaire, et dans ce cas, comme montré en DRX, les cristallites sont presque parfaitement orientés perpendiculairement à la surface.

Le ratio  $\chi_{33} / \chi_{31}$  nous donne partiellement accès à la fonction de distribution d'orientation des cristallites et permet de relier la distribution locale à ce résultat macroscopique. Notons que lorsque le  $\chi_{31}$  tend vers 0 et donc le rapport  $\chi_{33} / \chi_{31}$  vers l'infini, les cristallites sont alors parfaitement orientés perpendiculairement à la surface. La valeur de  $\sim 3$  correspond à une distribution polaire large selon la statistique de Boltzmann [101, 43]. Au fur et à mesure que le temps ou la température augmente au sein de l'échantillon, la valeur de ce ratio diminue. La diminution de ce ratio de la valeur 4 à 3 correspond à un élargissement de la fonction de distribution.

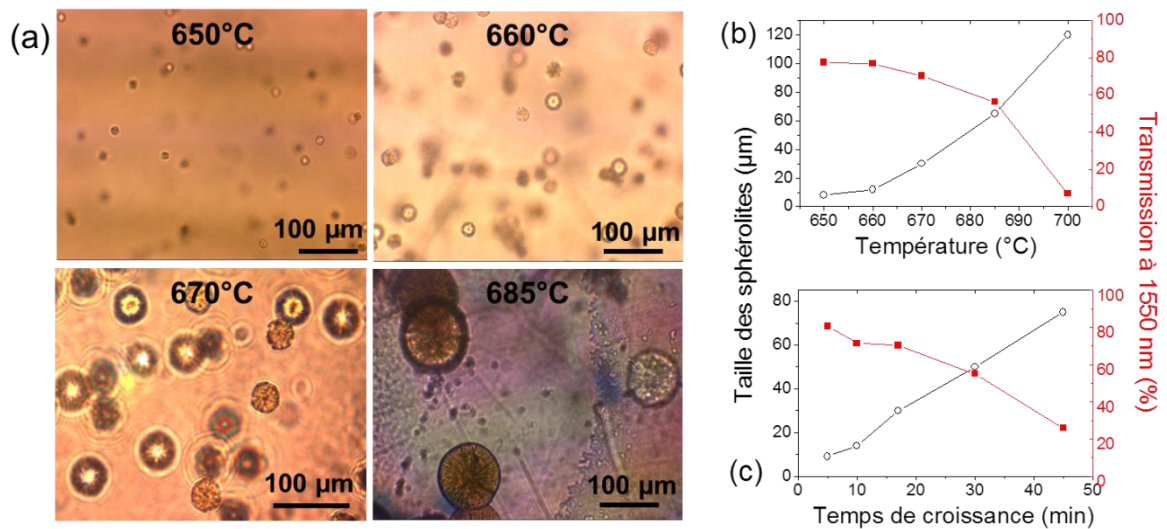
Nous avons montré que la cristallisation surfacique est orientée avec des cristallites dont l'axe  $c$  est dirigé perpendiculairement à la surface, et que seul l'épaisseur de cette couche varie suivant les échantillons étudiés (Figure 4.23 et tableau 4.4). Nous suggérons alors que la diminution du rapport  $\chi_{33} / \chi_{31}$  entre les échantillons LNS2 (ou LNS6) et LNS3 est principalement dû au phénomène de volume. Ainsi, au fur et à mesure que le temps ou la température augmente au sein de l'échantillon, de plus en plus de sphérolites précipitent et croissent dans la masse. Un phénomène d'orientation aléatoire apparaît et s'additionne à la cristallisation parfaitement orientée en surface, ce qui semble générer une fonction de distribution d'orientations différente.

### IV.3. Caractérisations volumiques : échantillons des catégories 1 et 2

Après avoir abrasé par polissage  $100\mu\text{m}$  de part et d'autre des échantillons du tableau 4.3, nous étudions maintenant les propriétés optiques en volume, qui dépendent principalement des conditions de traitement thermique et de l'épaisseur de ces vitrocéramiques.

#### IV.3.1. Microscopie optique et caractérisations de DRX

La taille des sphérolites est étudiée par microscopie optique à travers les conditions de croissance, et en fixant l'étape de nucléation égale à 2h à  $580^\circ\text{C}$ . Les sphérolites formées après des températures différentes de croissance (étape effectuée pendant 17 minutes) sont observées sur la figure 4.25 (a). Par ailleurs, les évolutions de la taille des sphérolites en fonction de la durée du traitement thermique et de la température sont représentées en figures 4.25(b) et 4.25(c).



*Figure 4.25: Taille des sphérolites, (a) mesuré à partir des images réalisées en microscopie optique à transmission, (b) en fonction de la température de croissance (échantillons LNS1, LNS2, LNS3, LNS4, LNS5) et (c) en fonction de la durée de croissance (échantillons LNS1, LNS6, LNS7, LNS8, LNS9). Sur (b) et (c) les pourcentages de transmission optique correspondants mesurés à 1550 nm sont aussi représentés (longueur d'onde des mesures d'optiques non linéaires).*

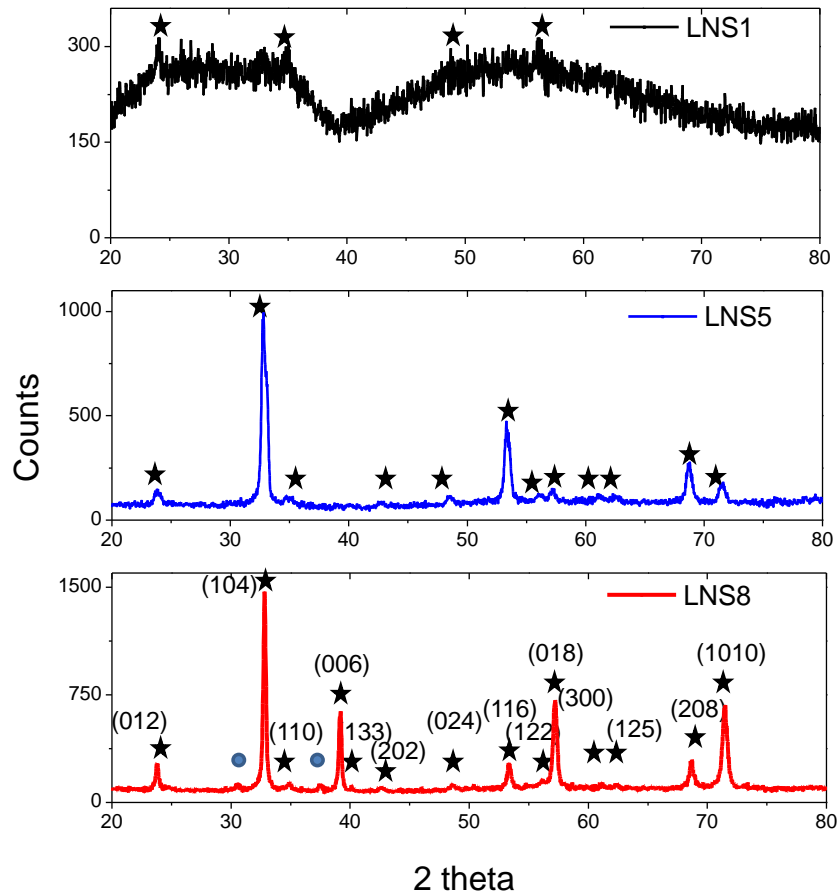
Les figures 4.25 (b) et (c) montrent un pourcentage de transmission qui diminue en fonction de la taille croissante des sphérolites. Comme supposé, plus la température et le

temps de traitement de croissance augmentent, et plus la taille des sphérolites augmente, ce qui favorise d'autant plus le phénomène de diffusion de Mie et les pertes de transmission. Il faut noter que, comparé à la durée de croissance, la température semble faire croître de manière plus brusque la taille des sphérolites ; surtout lorsque la zone de croissance rapide observée en DSC est atteinte (chapitre 2, paragraphe III.1).

Nous pouvons noter une augmentation linéaire de la taille des sphérolite en fonction de la durée de croissance lorsque celle-ci s'effectue à  $670^\circ\text{C}$  (soit avant la zone de croissance rapide, figure 4.25 (c)). Cela implique un processus de cristallisation qui est gouverné à la fois par l'interface, et par la diffusion [59]. Mais pour confirmer cette hypothèse, et exclure un système dont la croissance n'est pas uniquement gouvernée par la diffusion, il faudrait s'assurer que la représentation de la taille de ces particules en fonction de  $t^{1/2}$  n'est pas linéaire pour des durées de croissance supérieures [33, 45, 46]. Cela ne peut être effectué dans ce cas car les vitrocéramiques deviennent alors trop opaques et sont inobservables à partir des techniques classiques d'imagerie. En considérant cela, nous devons toujours prendre en compte qu'un mécanisme unique de croissance par diffusion reste toujours possible.

Les diffractogrammes de Rayons X enregistrés dans le volume de ces vitrocéramiques (Figure 4.26) montrent des profils totalement différents de ceux enregistrés à la surface des mêmes échantillons (Figure 4.21). Cela est attribué à l'orientation radiale de l'axe  $c$  des cristallites de  $\text{LiNbO}_3$  à l'intérieur des sphérolites.





*Figure 4.26 : Diffractogrammes de Rayons X de LNS1, LNS5 et LNS8. Les pics de diffraction de  $\text{LiNbO}_3$  sont indexés par des (\*). La phase cristalline inconnue est indexée par des cercles*

Ici, les cristallites de  $\text{LiNbO}_3$  ne sont plus orientées perpendiculairement à la surface. En effet, pour cette orientation préférentielle, les intensités des plans (006) (018) et (1010), devraient être très largement supérieures aux autres. Pour comprendre les diffractogrammes obtenus, nous considérons que l'abrasion par polissage des deux côtés de l'échantillon révèle des sphérolites complètes ou partielles, ou même aucune sur la surface analysée (celle-ci mesure 23 à 24  $\mu\text{m}$  d'épaisseur suivant le degré d'opacité). En considérant ces objets sphériques non-entiers, nous observons sûrement des artefacts d'orientation. Nous discuterons alors de l'évolution des pics de diffraction de Bragg (012) et (110) pour exprimer la variation de taux de cristallinité. En effet, ceux-ci ont une intensité qui est moins sensible à l'orientation.

En suivant cette hypothèse, les échantillons LNS2 LNS3, LNS6, LNS7 et LNS18 montrent des diffractogrammes amorphes de rayons X ; LNS1, LNS10, LNS11, LNS12, LNS13, LNS14, LNS15, LNS19 montrent un faible taux de cristallisation comparable ;

LNS4, LNS5, LNS16, LNS17, LNS20 affichent des taux de cristallisation assez élevés et LNS8, LNS9 présentent les taux cristallins les plus élevés.

Les vitrocéramiques LNS2, LNS3, LNS6, LNS7 and LNS18 présentent des diffractogrammes de rayons X amorphes, ce qui implique que ces vitrocéramiques doivent contenir un taux de cristallites en volume inférieur à 5%. Cela est en accord avec le fait que le processus de cristallisation surfacique est le phénomène majeur dans ces vitrocéramiques (catégorie 1), bien qu'elles contiennent quelques sphérolites de 5-15 $\mu\text{m}$  de diamètre visibles en microscopie optique.

Les vitrocéramiques LNS1, LNS10, LNS11, LNS12 et LNS13, dont la température de nucléation varie, montrent un taux de cristallinité comparable et faible. Cela signifie que la température de nucléation n'a pas d'influence sur la gamme de température étudiée (535-580°C). A l'inverse, lorsque la durée de nucléation augmente, (LNS1, LNS14, LNS15, LNS16 and LNS17) cela provoque un accroissement très léger du taux de cristallinité.

En ce qui concerne LNS 20, une augmentation surprenante du taux de cristallisation est obtenue lorsque l'épaisseur de l'échantillon atteint 2000 $\mu\text{m}$  (non représentée dans ce manuscrit). Cela peut être attribué soit à un artefact de mesure, soit au reste d'une couche cristalline surfacique. En effet, l'échantillon étant plus épais au départ, il n'est pas impossible que la couche cristalline surfacique soit également plus épaisse.

Ainsi, seule une augmentation forte de la durée et/ou de la température de traitement thermique de croissance favorise de manière drastique le taux de cristallisation (LNS4, LNS5, LNS8, LNS9). Le choix d'un traitement de croissance de 10-17 minutes à une température comprise entre 660 et 685°C permet d'obtenir des taux de cristallisation comparables avec des pourcentages de transmission acceptables. Cela sera détaillé dans la partie suivante.

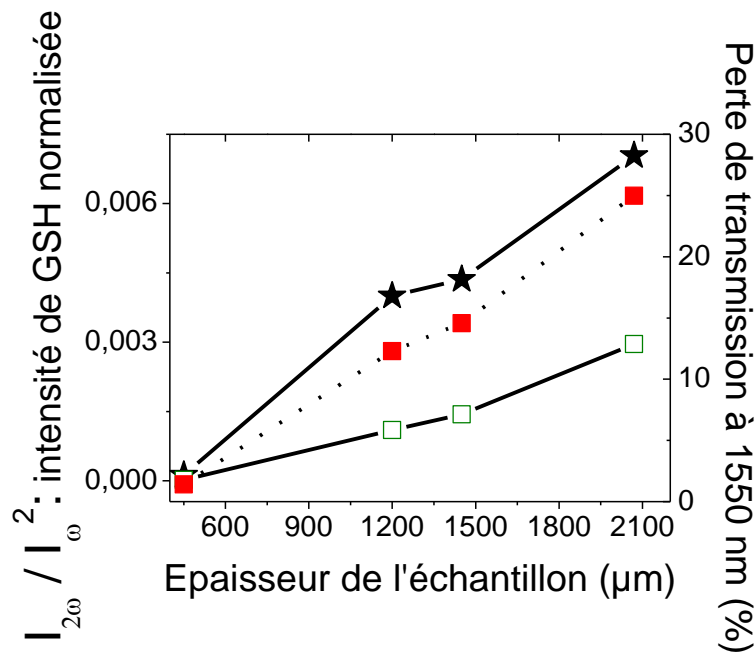
#### IV.3.2. Mesures de GSH et pertes optiques linéaires et non linéaires (coll. ISM-GSM)

Dans cette partie, nous nous concentrons sur l'influence du nombre et de la taille des sphérolites sur les propriétés optiques.

Le signal polarisé de GSH et le signal dépolarisé sont déduits du scan en polarisation (Figure 4.19). Le signal dépolarisé du scan  $\psi$  (resp. le signal polarisé) correspond aux pertes en optique non linéaire à 775 nm (resp. au signal converti à 775nm). Les pertes d'optique linéaire sont déduites de la différence de pourcentage de transmission entre le verre LNS25 et la vitrocéramique considérée.

➤ *Effet de l'épaisseur de la vitrocéramique (LNS1, LNS18, LNS19, LNS20)*

Comme la densité de sphérolites est supposée augmenter avec l'augmentation de l'épaisseur de la vitrocéramique pour des traitements thermiques identiques [5], nous reportons ici le signal polarisé et dépolarisé de GSH mesuré à incidence normale, et les pourcentages de pertes d'optique linéaire en fonction de l'épaisseur (à partir d'échantillon différents) (Figure 4.27). Nous pouvons observer que l'intensité de ces pertes et celle du signal de GSH augmentent avec l'épaisseur de l'échantillon. Les pertes linéaires et non linéaires révèlent des hétérogénéités différentes, à savoir les sphérolites et les cristallites de 700nm respectivement. Il est important de noter que le signal de GSH est fortement corrélé avec le pourcentage de pertes à 1550 nm, et donc le nombre de sphérolites, ce qui montre clairement la nécessité de précipiter ces objets pour générer un signal de GSH polarisé.



*Figure 4.27 : Dépendance de l'épaisseur sur le signal polarisé et dépolarisé de GSH (ligne solide) ainsi que sur les pourcentages de perte de transmission due à la diffusion (ligne pointillée) (vitrocéramiques LNS1, LNS18, LNS19 et LNS20). Etoiles noires : signal de GSH polarisé, carrés pleins rouges : pertes de transmission à 1550 nm, carrés vides verts : signal dépolarisé de GSH (équivalent aux pertes par diffusion à 775 nm)*

Le signal d'optique non linéaire (GSH) est quasi-nul pour des épaisseurs inférieures à 450µm, mais croît de manière quasi linéaire pour des épaisseurs de vitrocéramiques comprises entre 450 et 2070µm. Cela semble signifier une distribution homogène de cristallites non linéaires et de sphérolites sur cette épaisseur tandis que la répartition de ces mêmes particules semble plus éparsée au cœur de l'échantillon (de 0 et à 400µm d'épaisseur).

Pour caractériser plus précisément cette distribution des sphérolites en profondeur sur un échantillon, des expériences complémentaires sont effectuées en microscopie de GSH. Sur l'échantillon LNS0, des cartographies sont enregistrées à différentes distances de pénétration, de la surface jusqu'à  $100\mu\text{m}$  de profondeur. Ces cartographies sont reportées sur la figure 4.28 :

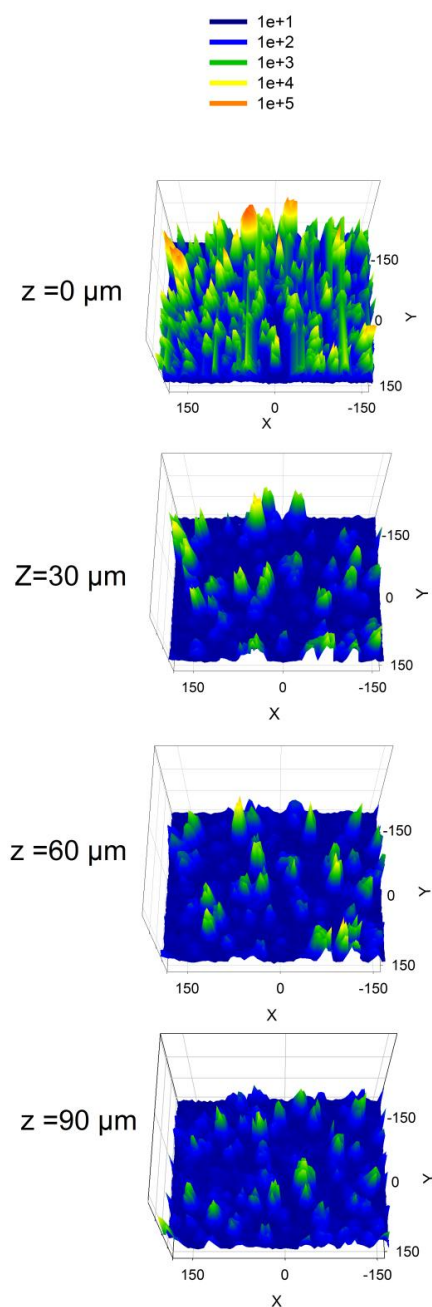
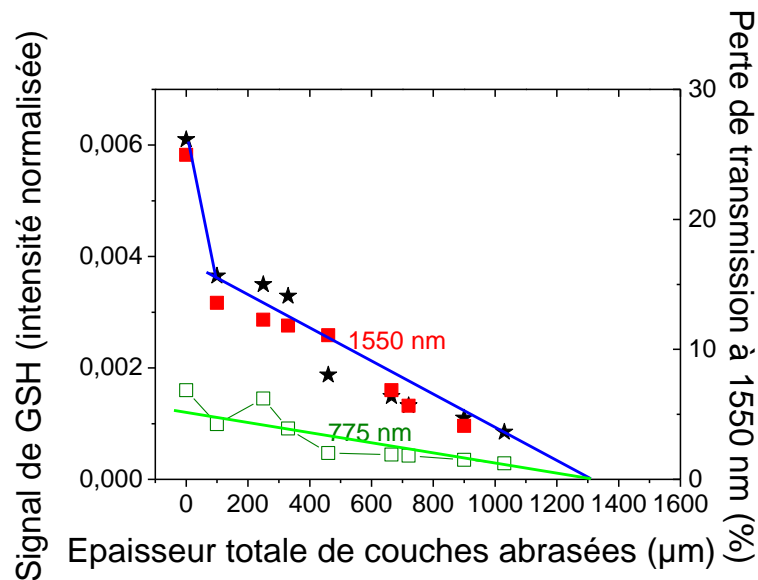


Figure 4.28 : microscopie de GSH en fonction de la pénétration du faisceau dans l'échantillon (LNS0). La cartographie Z=0 représente la surface. Les valeurs positives de Z correspondent à une profondeur de pénétration dans la vitrocéramique.

Sur la figure précédente, nous observons une diminution importante du nombre de sphérolites (ou d'objets actifs en GSH) entre la surface et une épaisseur de  $30\mu\text{m}$ . Ensuite le nombre d'objets actifs en GSH reste relativement constant sur une épaisseur de  $100\mu\text{m}$ .

Pour déterminer le profil de la concentration de sphérolite sur une plus grande épaisseur, des mesures de GSH sont effectuées sur l'échantillon LNS1 tous les  $100$  à  $200\mu\text{m}$  de profondeur, après abrasion successive par polissage. Ce polissage est effectué des deux côtés de l'échantillon pour abriter une même épaisseur de verre. Il faut noter que les résultats mesurés en surface sont également représentés ici pour obtenir la distribution sur l'échantillon entier. La transmission de la vitrocéramique est également mesurée à chaque étape. La figure suivante reporte les résultats obtenus : (Figure 4.29)



*Figure 4.29 : Représentation des mesures d'optiques linéaires (transmission à 1550 nm) et non linéaires (signal de GSH polarisé et non polarisé) en fonction de l'épaisseur de couche abrasée (égale à la somme des épaisseurs abrasées des deux côtés de l'échantillon). Etoiles noires : signal de GSH polarisé, carrés pleins rouges : pertes de transmission à 1550 nm, carrés vides verts : signal dépolarisé de GSH (équivalent aux pertes par diffusion à 775 nm)*

Sur la figure 4.29, nous pouvons remarquer que les pertes du signal de GSH (polarisé ou non) ainsi que les pertes de transmission à 1550 nm diminuent en fonction de l'épaisseur abrasée.

La distribution du signal de GSH polarisé sur le volume de l'échantillon suit la même allure que les pertes de transmissions à 1550 nm, ce qui implique que l'intensité de GSH polarisé est directement reliée à la quantité de sphérolites.

Le signal de GSH dépolarisé diminue plus lentement que le signal de GSH polarisé. Les pertes de transmission à 775 nm décroissent de manière homogène sur toute l'épaisseur de l'échantillon, de la surface jusqu'au cœur.

Notons que le prolongement linéaire en volume de ces trois valeurs (GSH polarisé et pertes de transmission à 1550 nm et signal de GSH dépolarisé) nous conduit à une épaisseur de 1300  $\mu\text{m}$ , ce qui signifie qu'à partir de cette valeur, le signal de GSH (polarisé ou non) est nul, tout comme les pertes du pourcentage de transmission. Il n'y a certainement plus de sphérolites de 30  $\mu\text{m}$  ni de cristallites de 700nm.

Ces résultats sont en parfaite corrélations avec les cartographies de GSH effectuées sur LNS0 tous les 30  $\mu\text{m}$  de profondeur (Figure 4.28), où une distribution homogène de particules générant du signal de GSH fut obtenue sur une épaisseur de 100 $\mu\text{m}$ .

Le profil en escalier est donc avancé : une première marche correspond à la chute du nombre de sphérolites entre la surface cristallisée et le volume ; puis une distribution constante et homogène de cristallites est obtenue sur une épaisseur de 1 mm environ, suivant l'épaisseur de l'échantillon. Finalement, plus en profondeur dans l'échantillon, sur les derniers 200 $\mu\text{m}$ , le signal de GSH est nul car trop peu de sphérolite sont présentes.

➤ *Effet de l'étape de nucléation (LNS1, LNS10, LNS11, LNS12, LNS13, LNS14, LNS15, LNS16, LNS17)*

Il est important de préciser tout d'abord que la température de nucléation  $T_N$  affecte très peu les signaux de GSH (même si les intensités des signaux de GSH polarisé et dépolarisé sont plus faibles pour 535°C). Nous n'étudierons pas plus en détail le paramètre  $T_N$  et nous considérons que la température maximale de nucléation (580°C) reste la température optimale pour l'étape de nucléation.

Les propriétés optiques sont donc cette fois-ci étudiées en fonction du temps de nucléation, tout paramètre égal par ailleurs.

La figure 4.30 représente les signaux de GSH polarisé et dépolarisé ainsi que les pertes par diffusion à 1550 nm en fonction de la durée de nucléation. Le signal de GSH montre un maximum atteint pour 2h de traitement thermique, tandis que les pertes par diffusion à 1550nm augmentent jusqu'à une durée de 6h. Comme la durée de nucléation n'affecte pas la taille des sphérolites, nous supposons que leur nombre augmente, expliquant l'évolution des pertes par diffusion.

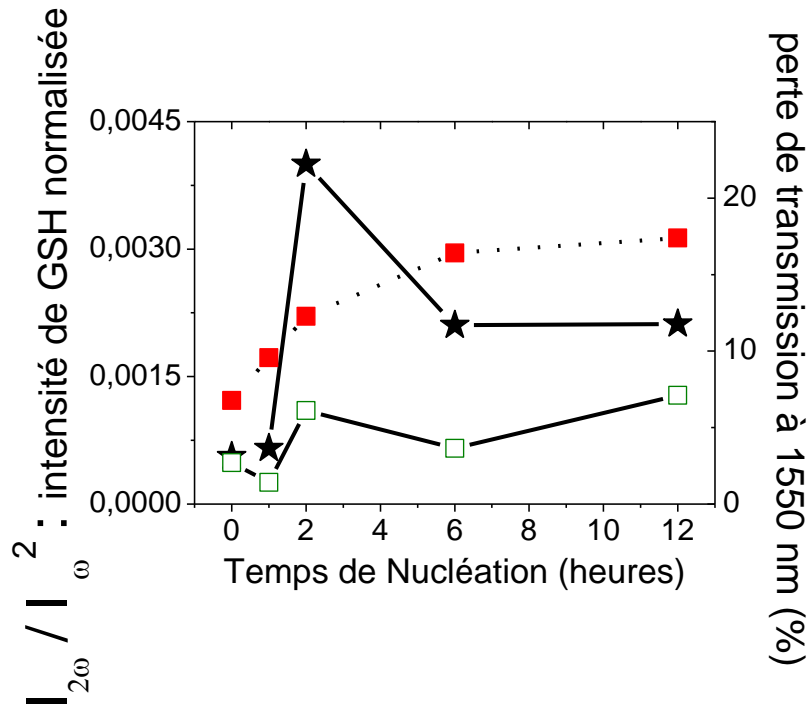


Figure 4.30: Dépendance de la durée de nucléation sur le signal polarisé et dépolarisé de GSH (ligne solide) ainsi que sur les pourcentages de perte de transmission due à la diffusion (ligne pointillée) (vitrocéramiques LNS1, LNS14, LNS15, LNS16, LNS17). Etoiles noires : signal de GSH polarisé, carrés pleins rouges : pertes de transmission à 1550 nm, carrés vides verts : signal dépolarisé de GSH (équivalent aux pertes par diffusion à 775 nm)

Jusqu'à 2h de nucléation, le nombre de sphérolites augmente et favorise alors le signal maximal de GSH polarisé. Après cette durée, la densité volumique de sphérolites continue de croître, ce qui implique que les pertes de transmission augmentent encore. Cela induit des pertes en intensité du faisceau fondamental qui ne peut être convertie en signal de GSH polarisé, ce qui explique alors sa diminution. Les pertes par diffusion à 775 nm augmentent également en fonction de la durée de nucléation, ce qui est en accord avec l'évolution des pertes à 1550 nm. En effet, les cristallites de 700nm étant pour la plupart distribuées de

manière radiale au sein de sphérolites, il paraît raisonnable de penser que la quantité de ces cristallites est liée au nombre de sphérolites.

- *Effet de l'étape de croissance (LNS1, LNS2, LNS3, LNS4, LNS5, LNS6, LNS7, LNS8, LNS9)*

Le signal de GSH polarisé et dépolarisé, et les pertes du pourcentage de transmission à 1550 nm sont cette fois représenté en fonction de la taille des sphérolites, mesurée par microscopie optique en transmission (Figure 4.31).

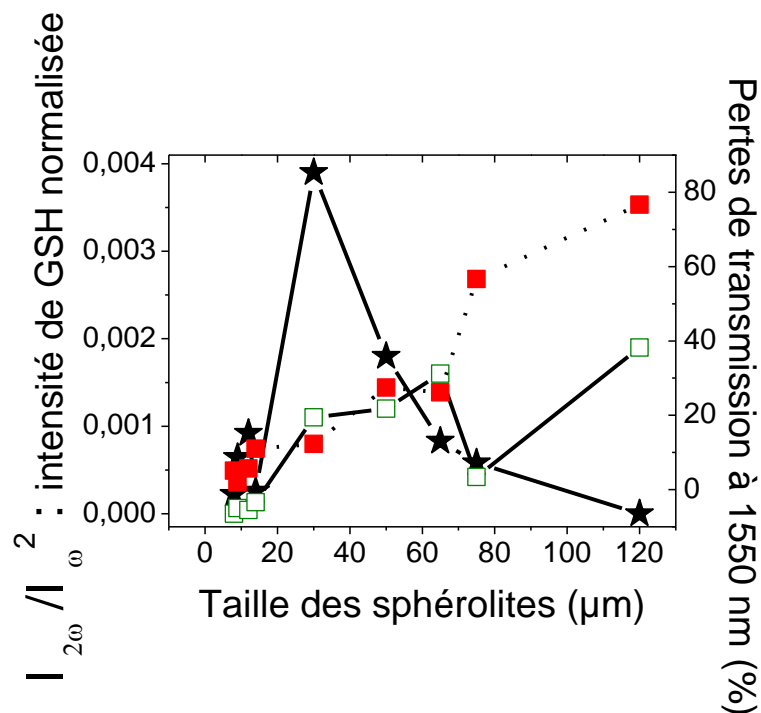


Figure 4.31 : Dépendance de la taille des sphérolites sur le signal polarisé et dépolarisé de GSH (ligne solide) ainsi que sur les pourcentages de perte de transmission due à la diffusion (ligne pointillée) (vitrocéramiques LNS1, LNS2, LNS3, LNS4, LNS5, LNS6, LNS7, LNS8, LNS9). Etoiles noires : signal de GSH polarisé, carrés pleins rouges : pertes de transmission à 1550 nm, carrés vides verts : signal dépolarisé de GSH

Pour les pertes par diffusion à 1550 nm (attribuées au sphérolites) et 775nm (attribuées aux cristallites), nous pouvons observer pour les deux cas une augmentation de ces pertes en fonction de la taille de croissance. Comme expliqué précédemment, les cristallites de 700nm étant distribuées à l'intérieur des sphérolites, il semble également raisonnable d'avancer que leur nombre augmente avec la taille des sphérolites.



Le signal de GSH polarisé s'atténue avec la diminution de la taille des sphérolites jusqu'à ce qu'elles atteignent des diamètres inférieures à la longueur d'onde (non représenté ici) : l'isotropie locale est atteinte et la réponse dipolaire locale s'annule.

Le signal de GSH est cependant maximum pour deux volumes élémentaires correspondant chacun à  $l_c^3$ , le diamètre des sphérolites est alors optimal et correspond à environ trois fois la longueur de cohérence du niobate de lithium.

Lorsque la taille des sphérolites augmente, nous observons une augmentation des pertes de transmission due à la diffusion de Mie et une diminution de la réponse de GSH. Des volumes élémentaires de plus de  $l_c^3$  introduisent alors des fortes interférences entre ces volumes. Le processus à l'intérieur des volumes reste cohérent mais le signal de GSH est moins fort, ce qui peut être attribué à une perte d'alignement radial ou à des interférences destructives (provenant de la plus grande taille de ces volumes cohérents par rapport à la longueur de cohérence [7]).

## V. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons élaboré des vitrocéramiques, dans lesquelles une cristallisation sphérolitique est induite. Nous avons caractérisé les propriétés ONL et enregistré un signal de GSH qui conserve l'information sur la polarisation et qui est d'intensité maximale à incidence nulle. Pour déterminer l'origine de ce signal, une étude multi-échelle a été menée.

Nous avons alors utilisé la spectroscopie combinée  $\mu$ -Raman/ $\mu$ -GSH afin de corréler les propriétés optiques à la structure. La spectroscopie Raman montre qu'à l'intérieur des sphérolites, des particules cristallines de  $\text{LiNbO}_3$  en formes d'aiguilles sont distribuées de manière radiale, avec leur axe  $c$  orienté selon la direction des rayons. Par l'analyse combinée de  $\mu$ -Raman/ $\mu$ -GSH à différents angles de polarisation, nous avons montré qu'un signal intense de GSH enregistré selon la direction de polarisation était attribué à ces particules cristallines orientées selon la même direction, qui mesurent environ 700nm. Nous avons de plus montré, à l'échelle macroscopique, l'existence d'une réponse isotrope (autour du plan d'incidence). L'origine de ce signal de GSH est de plus dipolaire, et est attribuée à la forte réponse optique non linéaire du niobate de lithium selon une direction.

Nous avons alors montré que le signal dépend principalement de la taille des sphérolites et donc des conditions de croissance, et de l'épaisseur du matériau. Ces diverses caractérisations nous ont permis de confirmer le mécanisme proposé à l'origine de ces propriétés ONL. Ce signal provient de la distribution radiale de ces cristallites orientés selon leur axe  $c$  à l'intérieur de sphérolites de 30  $\mu\text{m}$ . Cette taille de sphérolites correspondant à environ trois longueurs de cohérence du niobate de lithium génère des SH cohérents en opposition de phase, mais assez éloignés l'un de l'autre pour ne pas interférer de façon destructive.

Pour la première fois, nous associons la cristallisation sphérolitique à une réponse optique non linéaire isotrope autour du plan d'incidence. Nous allons donc maintenant tenter d'appliquer ce phénomène à d'autres systèmes vitreux.

- [1] Zarzycki, J. *Les Verres et l'Etat Vitreux* (1982), masson ed.
- [2] Sigaev, V., Golubev, N., Usmanova, I., Stefanovich, S. Y., Pernice, P., et al. On the nature of the second-order optical nonlinearity of nanoinhomogeneous glasses in the  $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$  system. *Glass Physics and Chemistry* **33**, 97–105 (2007).
- [3] Sigaev, V., Golubev, N., Stefanovich, S., Komatsu, T., Benino, Y., et al. Second-order optical non-linearity initiated in  $\text{Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$  and  $\text{Li}_2\text{O-ZnO-Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$  glasses by formation of polar and centrosymmetric nanostructures. *Journal of Non-Crystalline Solids* **354**, 873–881 (2008).
- [4] Nazabal, V. *Generation de Second harmonique dans les verres oxydes polarisés thermiquement*. Ph.D. thesis, Université de bordeaux1 (1999).
- [5] Vigouroux, H., Fargin, E., Gomez, S., Le Garrec, B., Mountrichas, G., et al. Synthesis and multi scale evaluation-of  $\text{LiNbO}_3$ -containing silicate glass-ceramics with efficient isotropic shg response. *Advanced functional Materials* **10.1002/adfm.201200651**. (2012).
- [6] Rodriguez, V. Quantitative determination of linear and second-harmonic generation optical effective responses of achiral or chiral materials in planar structures: Theory and materials. *The Journal of Chemical Physics* **128**, 064707 (2008).
- [7] Kurtz, S. K., Perry, T. T. A powder technique for the evaluation of nonlinear optical materials. *Journal of Applied Physics* **39**, 3798–3813 (1968).
- [8] Vigouroux, H., Fargin, E., Fargues, A., Le Garrec, B., Dussauze, M., et al. Crystallization and second harmonic generation of lithium niobium silicate glass ceramics. *Journal of the American Ceramic Society* **94**, 2080–2086 (2011).
- [9] Takahashi, Y., Benino, Y., Fujiwara, T., Komatsu, T. Second harmonic generation in transparent surface crystallized glasses with stillwellite-type  $\text{LaBGeO}_5$ . *Journal of Applied Physics* **89**, 5282–5287 (2001).
- [10] Feitosa, C., Mastelaro, V., Zanatta, A., Hernandes, A., Zanotto, E. Crystallization, texture and second-harmonic generation in  $\text{TiO}_2\text{-BaO-B}_2\text{O}_3$  glasses. *Optical Materials* **28**, 935–943 (2006).
- [11] Maruyama, N., Honma, T., Komatsu, T. Morphology design of highly oriented nonlinear optical  $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$  crystals at the glass surface by crystallization in reduced atmosphere. *Optical Materials* **32**, 35–41 (2009).
- [12] Masai, H., Tsuji, S., Fujiwara, T., Benino, Y., Komatsu, T. Structure and non-linear optical properties of  $\text{BaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$  glass containing  $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$  crystal. *Journal of Non-Crystalline Solids* **353**, 2258 – 2262 (2007).
- [13] Guignard, M., Nazabal, V., Zhang, X.-H., Smektala, F., Moréac, A., et al. Crystalline phase responsible for the permanent second-harmonic generation in chalcogenide glass-ceramics. *Optical Materials* **30**, 338–345 (2007).
- [14] Lin, C., Calvez, L., Roze, M., Tao, H., Zhang, X., et al. Crystallization behavior of  $80\text{GeS-}20\text{Ga}_2\text{S}_3$  chalcogenide glass. *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **97**, 713–720 (2009). 10.1007/s00339-009-5304-1.
- [15] Lin, C., Tao, H., Pan, R., Zheng, X., Dong, G., et al. Permanent second-harmonic generation in  $\text{AgGaGeS}_4$  bulk-crystallized chalcogenide glasses. *Chemical Physics Letters* **460**, 125–128 (2008).
- [16] Zheng, X., Tao, H., Lin, C., Gu, S., Dong, G., et al. Second harmonic generation in surface crystallized  $30\text{GeS}_2 \cdot 35\text{Ga}_2\text{S}_3 \cdot 35\text{AgCl}$  chalcogenide glasses. *Optical Materials* **31**, 1434–1438 (2009).
- [17] Singfield, K. L., Klass, J. M., Brown, G. R. Optically active polyethers. 2. atomic force microscopy of melt-crystallized poly(epichlorohydrin) enantiomers and their equimolar blend. *Macromolecules* **28**, 8006–8015 (1995).

- [18] Hutter, J., Bechhoefer, J. Banded spherulitic growth in a liquid crystal. *Journal of crystal growth* **217**, 332–343 (2000).
- [19] Carpenter, P., Campbell, M., Rawlings, R., Rogers, R. Spherulitic growth of apatite in a glass-ceramic system. *Journal of Materials Science Letters* **5**, 1309–1312 (1986).
- [20] Stanton, K. T., O'Flynn, K. P., Kiernan, S., Menuge, J., Hill, R. Spherulitic crystallization of apatite-mullite glass-ceramics: Mechanisms of formation and implications for fracture properties. *Journal of Non-Crystalline Solids* **356**, 1802–1813 (2010).
- [21] Fernandes, H. R., Tulyaganov, D. U., Goel, A., Ribeiro, M. J., Pascual, M. J., et al. Effect of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{K}_2\text{O}$  content on structure, properties and devitrification of glasses in the  $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  system. *Journal of the European Ceramic Society* **30**, 2017–2030 (2010).
- [22] von Clausbruch, S. C., Schweiger, M., Höland, W., Rheinberger, V. The effect of  $\text{P}_2\text{O}_5$  on the crystallization and microstructure of glass-ceramics in the  $\text{SiO}_2-\text{Li}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{P}_2\text{O}_5$  system. *Journal of Non-Crystalline Solids* **263-264**, 388–394 (2000).
- [23] Gupta, P., Jain, H., Williams, D., Kanert, O., Kuechler, R. Structural evolution of  $\text{LaBGeO}_5$  transparent ferroelectric nano-composites. *Journal of Non-Crystalline Solids* **349**, 291–298 (2004).
- [24] Syam Prasad, N., Varma, K. Evolution of ferroelectric  $\text{LiNbO}_3$  phase in a reactive glass matrix ( $\text{Li}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5$ ). *Journal of Non-Crystalline Solids* **351**, 1455–1465 (2005).
- [25] Dussauze, M., Fargin, E., Malakho, A., Rodriguez, V., Buffeteau, T., et al. Correlation of large shg responses with structural characterization in borophosphate niobium glasses. *Optical Materials* **28**, 1417 – 1422 (2006).
- [26] Dussauze, M., Kamitsos, E. I., Fargin, E., Rodriguez, V. Structural rearrangements and second-order optical response in the space charge layer of thermally poled sodium-niobium borophosphate glasses. *The Journal of Physical Chemistry C* **111**, 14560–14566 (2007).
- [27] Cardinal, T., Fargin, E., Flem, G. L., Leboiteux, S. Correlations between structural properties of  $\text{Nb}_2\text{O}_5-\text{NaO}_3-\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  glasses and non-linear optical activities. *Journal of Non-Crystalline Solids* **222**, 228 – 234 (1997).
- [28] Graça, M., Ferreira da Silva, M., Sombra, A., Valente, M. Electrical characterization of  $\text{SiO}_2:\text{LiNbO}_3$  glass and glass-ceramics using dc conductivity, tsc measurements and dielectric spectroscopy. *Journal of Non-Crystalline Solids* **353**, 4390–4394 (2007).
- [29] Graça, M., Valente, M., Peres, M., Cruz, A., Soares, M., et al. Influence of the sol-gel growth parameters on the optical and structural properties on  $\text{LiNbO}_3$  samples. *Materials Science and Engineering: C* **27**, 1065–1068 (2007).
- [30] Claus, R., Borstel, G., Wiesendanger, E., Steffan, L. Assignments of optical phonon modes in  $\text{LiNbO}_3$ . *Physical Revue B* **6**, 4878–4879 (1972).
- [31] Claus, R., Borstel, G., Wiesendanger, G., Steffan, L. Directional dispersion and assignment of optical phonons in lithium niobate. *Zeitschrift fur Physik Naturforschung A* **27**, 1187–1192 (1972).
- [32] Ridah, A., Bourson, P., Fontana, M. D., Malovichko, G. The composition dependence of the raman spectrum and new assignment of the phonons in  $\text{LiNbO}_3$ . *Journal of Physics: Condensed Matter* **9**, 9687 (1997).
- [33] Schaufele, R. F., Weber, M. J. Raman scattering by lithium niobate. *Physical Revue* **152**, 705–(1966).
- [34] Repelin, Y., Husson, E., Bennani, F., Proust, C. Raman spectroscopy of lithium niobate and lithium tantalate. force field calculations. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **60**, 819–825 (1999).
- [35] Damen, T. C., Porto, S. P. S., Tell, B. Raman effect in zinc oxide. *Physical Revue* **142**, 570–574 (1966).

- [36] Rodriguez, V., Talaga, D., Adamietz, F., Bruneel, J., Couzi, M. Hyper-raman macro- and micro-spectroscopy in materials: Towards high quality signals and good spatial resolution. *Chemical Physics Letters* **431**, 190 – 194 (2006).
- [37] Delestre, A., Lahaye, M., Fargin, E., Bellec, M., Royon, A., et al. Towards second-harmonic generation micropatterning of glass surface. *Applied Physics Letters* **96**, 091908 (2010).
- [38] Jain, H. Transparent ferroelectric glass-ceramics. *Ferroelectrics* **306**, 111–127 (2004).
- [39] Dmitriev, V., Gurzadyan., G., Nikogosyan, D. *Handbook of Nonlinear Optical Crystals, Springer Series in Optical Sciences*, vol. 64. 54-79 (1990), springer-verlag ed.
- [40] Brasselet, S., J, Z. *Journal of Nonlinear Optical Physics and Materials* **5**, 671 (1996).
- [41] Rodriguez, V., Sourisseau, C. General maker-fringe ellipsometric analyses in multilayer nonlinear and linear anisotropic optical media. *Journal of the Optical Society of America B* **19**, 2650–2664 (2002).
- [42] Verbiest, T., Clays, K., Rodriguez, V. *Second-Order Nonlinear Optical Characterizations Techniques- An introduction* (2009), crc press, taylor and francis group ed.
- [43] Rodriguez, V., Lagugne-Labarhet, F., Sourisseau, C. Orientation distribution functions based upon both  $\langle p_1 \rangle, \langle p_3 \rangle$  order parameters and upon the four  $\langle p_1 \rangle$  up to  $\langle p_4 \rangle$  values: Application to an electrically poled nonlinear optical azopolymer film. *Applied Spectroscopy* **59**, 322–328 (2005).
- [44] Loiseau, P., Caurant, D., Majerus, O., Baffier, N. Crystallization study of  $(\text{Tio}_2, \text{Zro}_2)$ -rich  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  glasses part ii surface and internal crystallization processes investigated by differential thermal analysis (dta). *Journal of Materials Science* **38**, 853–864 (2003).
- [45] Dillon, S., , Harmer, M. Diffusion controlled abnormal grain growth in ceramics. *Materials Science Forum* **558-559**, 1227–1236 (2007).
- [46] Massera, J. *Nucleation and Growth Behaviour of Tellurite-Based Glasses Suitable for Mid-Infrared Applications*. Ph.D. thesis, Clemson University (2009).



## **Chapitre 5 :**

# **Généralisation de la cristallisation sphérolitique : vers la photo-structuration**





## **Chapitre 5 : Généralisation de la cristallisation sphérolitique : vers la photo-structuration**

### **I. Introduction**

Après avoir réussi à élaborer des vitrocéramiques transparentes et translucides à propriétés optiques non linéaires isotropes dans la vitrocéramique LNS25, nous tenterons d'étendre ce procédé à d'autres systèmes vitreux pour lequel le contraste d'indice entre les deux phases sera moindre. En particulier, nous nous intéresserons au système vitreux :  $25\text{La}_2\text{O}_3\text{-}25\text{B}_2\text{O}_3\text{-}50\text{GeO}_2$  (LBG) dans lesquels nous pouvons faire précipiter la phase stillwellite non centrosymétrique [1-83].

Tout d'abord, une étude bibliographique complète de ce système vitreux sera exposée pour justifier du choix de ce verre.

Ensuite, une étude de la cristallisation sera menée afin de s'assurer de la nature de la phase cristalline et de la forme des particules précipitées. Un suivi par spectroscopie Raman sera entrepris pour caractériser la cinétique de cristallisation et nous guider sur les choix d'un traitement thermique adéquat. Nous tenterons alors de contrôler la précipitation des sphérolites dans ce système vitreux par traitement thermique.

Puis, les propriétés d'optique non linéaire seront étudiées sur les vitrocéramiques élaborées et comparées à celle des vitrocéramiques LNS25. Ces études seront également menées aux échelles macroscopique et microscopique.

Enfin, nous conclurons sur les résultats et discuterons des perspectives de ces travaux. En particulier, nous envisagerons la photo-structuration du verre par cristallisation contrôlée assistée sous laser.

## II. Système vitreux LaBGeO<sub>5</sub> et étude de la cristallisation

### II.1. Etude bibliographique

#### ➤ **Cristallisation induite par traitement thermique et propriétés de GSH**

Depuis plus de 15 ans, Sigaev et ses collaborateurs s'intéressent à cette composition vitreuse [1, 85, 114, 115, 7]. Ils ont étudié la cristallisation de la phase stilwellite LaBGeO<sub>5</sub> (phase polaire avec le groupe d'espace C<sup>2</sup><sub>3</sub>-P3<sub>1</sub> [8]) au sein du verre 25La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-25B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50GeO<sub>2</sub>; leur première motivation étant que la cristallisation est de nature congruente et que la différence d'indice entre la phase cristalline et le verre est très faible (<0.1) [85]. Ils dénotent en premier lieu 2 pics exothermiques sur le profil d'analyse thermique attribués cependant à une unique phase cristalline. Ils montrent de plus que l'intensité du signal de second harmonique est due à la précipitation à hauteur de 80% de cette phase cristalline non centro-symétrique dans la matrice vitreuse, ce qui génère un signal aussi élevé que le cristal pur [1]. Ils ont plus tard étudié en détail le mécanisme de cristallisation de cette phase cristalline dans la même matrice vitreuse, à partir d'analyse thermiques effectuées avec du verre broyé finement en poudre. Ils montrent alors que dans ce cas, la cristallisation s'effectue à partir d'une nucléation surfacique, la croissance nécessitant une énergie d'activation de 465 kJ.mol<sup>-1</sup> sur la gamme de température 845-885°C. Leur analyse est en parfait accord avec les images observées, où une cristallisation surfacique orientée est distinguée [85]. Puis, ces mêmes auteurs ont depuis montré que la couche cristalline surfacique était composée d'aiguille de 1 à 2 µm de diamètres et constituent la première étape de la cristallisation. La suite du processus est reliée à la croissance de sphérolites en volume lorsque la température ou la durée de croissance est accrue [114].

D'autres auteurs ont également obtenu une cristallisation sphérolitique dans le volume de la vitrocéramique de même composition vitreuse. Par exemple, Gupta et al. [83] ont observé une cristallisation sphérolitique après un traitement thermique en deux étapes basé sur une nucléation de 3h à 670°C et une croissance de 6h à 755°C -765°C.

En outre, Takahashi et al. [87, 86, 76, 84] ont obtenu des agrégats cristallisés en « formes de fleurs » (sphérolites) de 30 à 200 µm de diamètre en fonction du traitement thermique appliqué (celui-ci est constitué de deux étapes, où la nucléation s'effectue à 670°C pour une durée de 5 à 10h, et où la croissance s'effectue entre 720 et 750°C pour des durées allant de 1 à 6h). Dans le cas de la cristallisation volumique (observée après que les couches

cristallines surfaciques soient abrasées par polissage), le signal GSH mesuré est indépendant de l'angle d'incidence et est 1000 fois moins efficace que celui du quartz.

Ainsi, la cristallisation sphérolitique peut être induite dans ce verre de composition  $25\text{La}_2\text{O}_3\text{-}25\text{B}_2\text{O}_3\text{-}50\text{GeO}_2$ , la phase cristallisée étant unique, de même composition que le verre et non centro-symétrique. Les conditions sont donc remplies pour justifier le choix de cette étude.

### ➤ **Cristallisation sous irradiation laser**

En outre, ces verres présentent également de nombreux avantages pour la cristallisation induite par faisceau laser. Plusieurs équipes ont tenté d'inscrire des défauts dans ce verre, voire de cristalliser localement suite à une irradiation laser. Nous pouvons citer quelques exemples:

L'équipe de Champagnon et al. a utilisé un laser UV pour induire des changements d'indice de réfraction dans le verre de composition  $25\text{La}_2\text{O}_3\text{-}25\text{B}_2\text{O}_3\text{-}50\text{GeO}_2$  [12].

L'équipe de Gupta et al. a utilisé des verres LBG dopés au Samarium pour photo-induire (avec un laser de longueur d'onde de 1064 nm) une phase cristalline. Comme expliqué au chapitre 1, paragraphe 4-3, la transition f-f de l'élément dopant absorbe le rayonnement à 1064 nm ce qui permet un échauffement local autour du point focal. Cela induit la cristallisation localisée de la phase cristalline  $\text{SmLaBGeO}_5$ . De cette manière, ces auteurs envisagent de créer un guide d'onde (car ils réussissent également la création d'une ligne cristallisée en surface de ce même verre) ou un matériau possédant des propriétés de doublement de fréquence, suite à l'irradiation par faisceau laser sur ce verre [13].

Depuis, Stone et al. ont également étudié cette composition vitreuse. Ces auteurs ont réussi à précipiter la phase cristalline  $\text{LaBGeO}_5$  de manière contrôlée dans le bulk suite à une irradiation par faisceau laser femto-seconde, en utilisant un laser Ti : saphir opérant à 800nm, avec des impulsions de 70fs et une fréquence de 250kHz. Ils ont également vérifié la nature de cette phase et mesuré qualitativement les propriétés d'optique non linéaire induites dans ce matériau [14, 126].

Ainsi, nous pouvons également envisager de cristalliser localement et en volume la phase cristalline  $\text{LaBGeO}_5$  dans ce verre, suite à une irradiation par faisceau laser femto-seconde.

## **II.2. Elaboration des verres et étude de la phase cristalline précipitée**

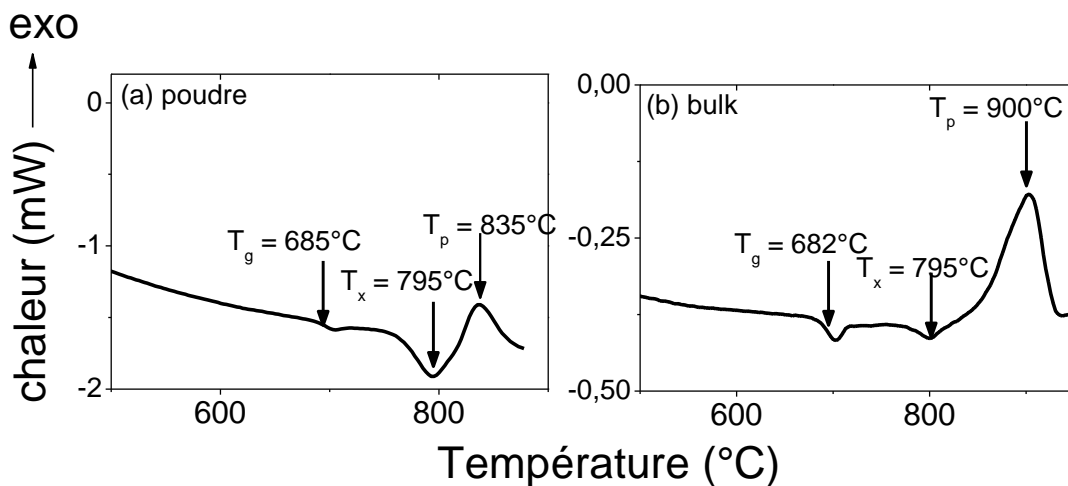
### **II.2.1. Verre de composition molaire 25La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-25B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50GeO<sub>2</sub>**

#### **➤ Synthèse**

Les verres de composition molaire 25La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-25B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-50GeO<sub>2</sub> sont préparés en utilisant les produits suivants : La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (Merck, 99%), H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (Alfa Aesar 99,9%) GeO<sub>2</sub> (Sigma Aldrich, 99,8%). Toutes les synthèses (environ 10 g) sont réalisées par la technique de fusion des réactifs suivie d'une trempe à température ambiante. Le mélange de ces trois réactifs préalablement broyé et inséré dans un creuset en platine, est porté à la fusion sous air à la température de 1350°C pendant 60 minutes. Le mélange fondu est ensuite coulé sur une plaque en inox à la température ambiante, et pressé par une autre plaque de manière à obtenir des échantillons d'une épaisseur de 1 mm environ. Le verre est alors broyé puis reporté à la fusion à la même température afin d'améliorer l'homogénéité de l'échantillon. Un recuit à la température de (T<sub>g</sub>-50°C) est nécessaire afin de relaxer les contraintes mécaniques, et d'après la littérature, T<sub>g</sub> est environ compris entre 630 et 690°C [87, 85, 86]. Le verre obtenu est alors recuit à la température de 620°C pendant 15h, et ensuite ramené à température ambiante par une rampe de 1°/min.

#### **➤ Analyse thermique et étude qualitative de la cristallisation**

La température de transition vitreuse T<sub>g</sub>, celle de début de cristallisation T<sub>x</sub>, et la température maximale de cristallisation T<sub>p</sub>, du verre étudié sont déterminées par Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC) avec une rampe de température de 10°/min en utilisant l'appareil DSC 404 PC NETSCH. Les mesures sont effectuées sous air dans des creusets en platine, rempli avec 40-50 mg de verres broyés très finement (a) et de morceaux de verres solides (b). La figure suivante montre le résultat de l'analyse thermique dans chacune de ces conditions (respectivement Figure 5.1 (a) et (b)).



*Figure 5.1 : Courbes de DSC de réalisées sous air, avec du verre broyé très finement (a) et des morceaux de verres solides (b)*

Ainsi, pour les cas du verre broyé en poudre et des morceaux de verres solides, nous déterminons respectivement la température de Transition vitreuse ( $T_g$ ) à  $685 \pm 2$  et  $682 \pm 2^\circ\text{C}$ , la température de début de cristallisation  $T_x$  à  $795 \pm 2^\circ\text{C}$ , et la température maximale de cristallisation  $T_p$  à  $835 \pm 2$  et  $900 \pm 2^\circ\text{C}$  respectivement. Nous pouvons également remarquer que la valeur du  $T_x$  est indépendante de la taille des grains, contrairement à ce qui fut observé dans les verres LNS25 (chapitre 2, paragraphe II.2). Cela implique un mécanisme de cristallisation surfacique et volumique se produisant à la même vitesse dans les verres  $25\text{La}_2\text{O}_3\text{-}25\text{B}_2\text{O}_3\text{-}50\text{GeO}_2$  (en tout cas au début du processus).

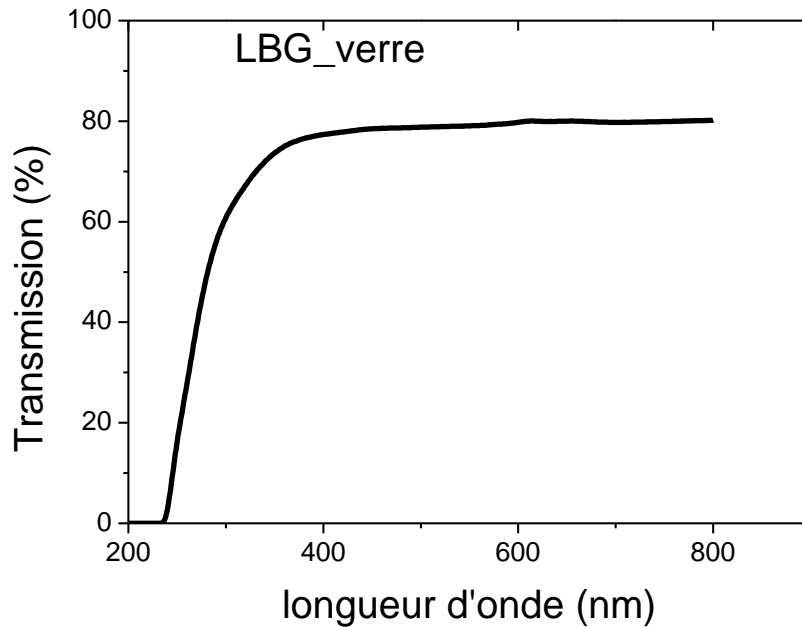
L'évolution du paramètre  $\frac{T_p^2}{(\Delta T)_p}$  (chapitre 2, paragraphe III.3.1) en fonction de la

taille des grains est effectuée. Ce paramètre augmentant avec l'augmentation de la taille des grains, la cristallisation de volume est supposée être le procédé majoritaire dans ce verre [6-43].

La valeur du paramètre d'Avrami est calculée comme décrit au chapitre 2, paragraphe III.3.2). Nous obtenons alors  $n=2,5$ . Cette valeur du paramètre d'Avrami est significative d'une croissance en 3D gouvernée à la fois par l'interface et la diffusion ; et dont le nombre de nucléi évolue au cours de la croissance (tableau 1.2 du chapitre I).

➤ *Propriétés thermiques*

Les propriétés d'optique linéaire sont également étudiées dans ce verre. Pour ce faire, un spectre de transmission est réalisé de 200 à 800 nm sur un verre LBG de 1 mm d'épaisseur (Figure 5.2).



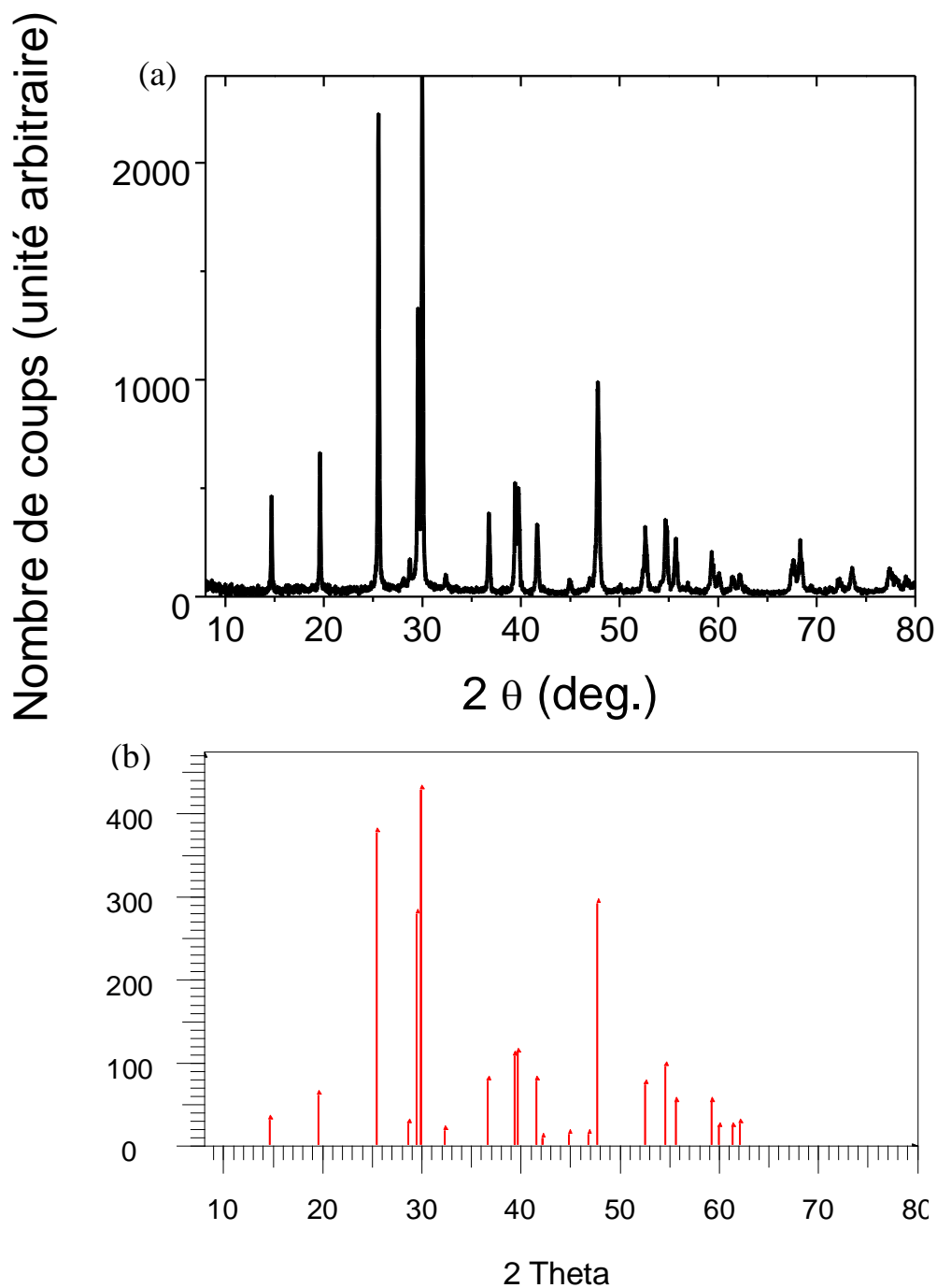
*Figure 5.2 : spectre de transmission du verre  $LBG_{25La_2O_3-25B_2O_3-50GeO_2}$*

Sur cette figure, nous observons pour le verre LBG un pourcentage de transmission de 80,2% à 800nm. Le fort indice de réfraction de ce verre (mesuré à  $n \sim 1.81$  [87]) explique en partie les pertes par réflexions (avec un indice  $n=1.805$ , les pertes par multi-réflexions sont estimées à 15%). La diffusion interne résiduelle doit se produire dans ce verre et expliquerait le reste des pertes.

II.2.2. Elaboration de vitrocéramiques à partir du verre  $25La_2O_3-25B_2O_3-50GeO_2$

Le but est d'élaborer des vitrocéramiques menant également à des sphérolites comme montré en références [83, 114, 84].

Afin de s'assurer tout d'abord de la nature de la phase cristalline qui précipite au sein de la matrice vitreuse, un verre  $25La_2O_3-25B_2O_3-25GeO_2$  broyé en poudre est inséré dans un four à 850°C pendant 5 jours. Le diffractogramme des rayons X est ensuite effectué sur cet échantillon et reporté sur la figure suivante (Figure 5.3).



*Figure 5.3 : Diffractogramme des Rayons X du verre cristallisé pendant cinq jours à 850°C (a), et la position des pics de la phase cristalline LaBGeO<sub>5</sub> (b). Les traits rouges indiquent la correspondance des pics de Bragg du verre cristallisé avec cette phase cristalline.*

Ainsi, nous nous assurons que la phase cristalline formée correspond à la phase non centrosymétrique LaBGeO<sub>5</sub>.

Pour élaborer les vitrocéramiques, nous utiliserons alors, comme dans le cas du verre LNS25, un traitement thermique en deux étapes. Le traitement de nucléation est effectué pour une durée de deux heures à la température de transition vitreuse (i.e 680°C), supposée correspondre à la température maximale de nucléation [84]. Le traitement de croissance est effectué à une température  $T < T_x$ . Un premier essai est effectué à la température de 775°C pendant 30 minutes. Cet échantillon est appelé LBG1.

Comme nous désirons nous focaliser uniquement sur la cristallisation de volume, 50  $\mu\text{m}$  d'épaisseur sont abrasés de part et d'autre de l'échantillon afin d'enlever la couche cristalline surfacique. La figure suivante représente une image en microscopie optique de transmission observée à travers LBG1 (Figure.5.4)

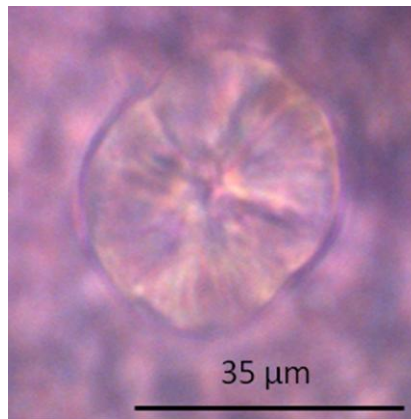


Figure 5.4 : Imagerie de microscopie optique en mode transmission de LBG 1.

Sur la figure précédente (Figure 5.4), nous observons une sphérolite de 30 $\mu\text{m}$  de diamètre. Nous avons donc réussi à élaborer des vitrocéramiques LBG avec une cristallisation sphérolitique de la phase  $\text{LaBGeO}_5$  en volume.

## **II.3. Analyse cinétique Raman de la cristallisation en volume**

### **II.3.1. Mesures**

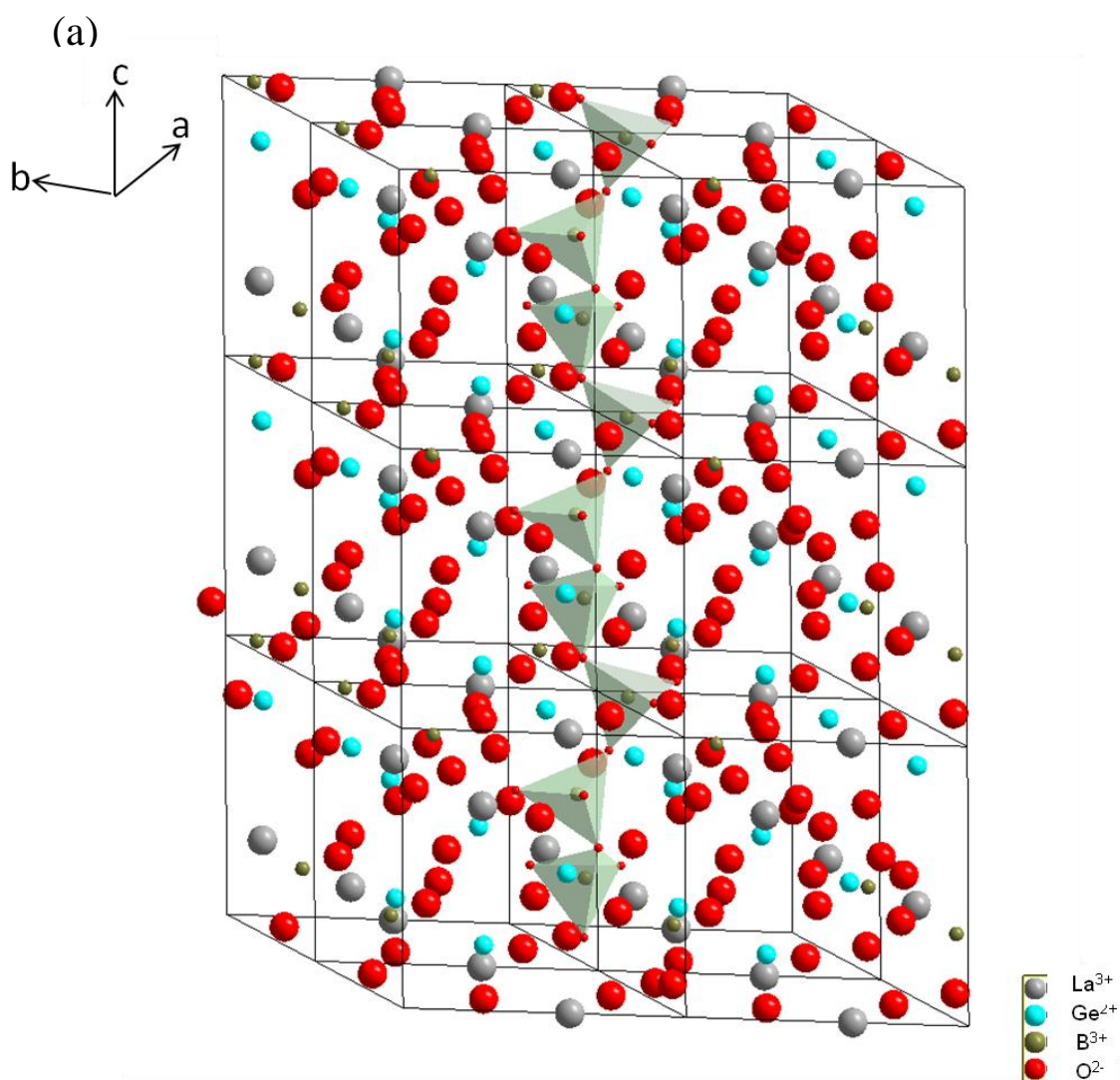
Des mesures de spectroscopie Raman *in situ* sont effectuées afin (i) de caractériser la structure du verre et de la phase cristalline  $\text{LaBGeO}_5$  formée, (ii) de suivre la cinétique et d'en déduire une vitesse de réaction et la dimension de croissance, et (iii) de comparer ces résultats à ceux effectués par analyse calorimétrique différentielle. Comme détaillé dans le chapitre 3 section V, ces mesures sont effectuées sous excitation laser UV Helium /Cadmium opérant à 325 nm. La longueur d'onde utilisée se situe juste au-delà du seuil d'absorption du matériau

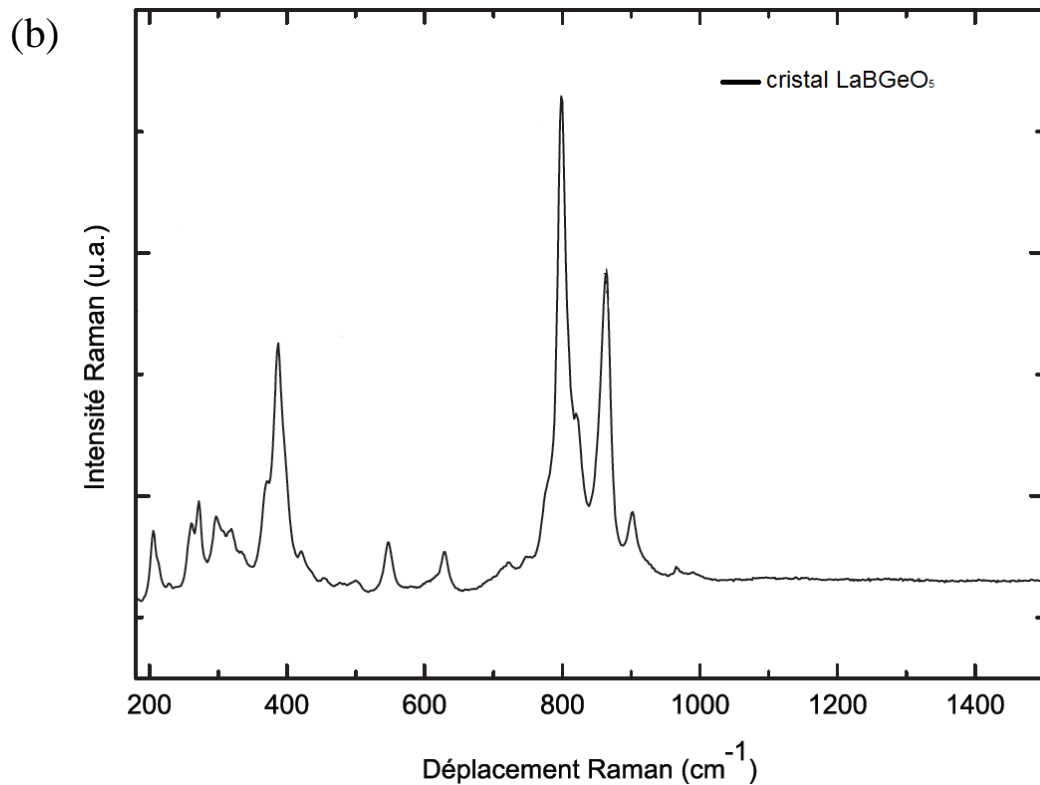


(Figure 5.2) et nous permet de focaliser le laser au sein du matériau pour suivre une cristallisation volumique.

### II.3.2. Structure et Spectre Raman LabGeO<sub>5</sub>

Le spectre Raman du cristal de LabGeO<sub>5</sub> présente des bandes fines principalement situées autour de 205, 270, 310, 385, 631, 800, 822 et 864 cm<sup>-1</sup> [14, 19, 20]. La structure de ce cristal est également reportée pour une meilleure compréhension (Figure 5.5 (a) [21] et (b) [20])





*Figure 5.5 : Structure (a) et Spectre Raman du cristal LaBGeO<sub>5</sub> de type stillwellite (b)*

Ces bandes sont attribuées comme suit :

**Les bandes comprises entre 800 et 900  $\text{cm}^{-1}$**  (soit 800, 822 et 864  $\text{cm}^{-1}$ ) correspondent à des modes d'étirements symétriques des liaisons Ge-O dans des tétraèdres  $\text{GeO}_4$  avec également une contribution des modes d'étirements symétriques de B-O dans des tétraèdres  $\text{BO}_4$  [19, 20, 22].

**Les bandes comprises entre 500 et 700  $\text{cm}^{-1}$** , et en particulier celle à 630  $\text{cm}^{-1}$ , sont attribuées aux vibrations des chaînes de tétraèdres  $\text{BO}_4$  ayant un caractère mixte d'étirement et de déformation angulaire [19].

**Les bandes comprises entre 300 et 450  $\text{cm}^{-1}$**  (soit 310 et 385  $\text{cm}^{-1}$ ) sont assignées principalement aux modes de déformation angulaires des tétraèdres  $\text{GeO}_4$ . Cela est de plus corroboré avec l'apparition d'une bande similaire vers 450-550  $\text{cm}^{-1}$  attribuée aux tétraèdres  $\text{SiO}_4$  dans  $\text{LaBSiO}_5$  [19, 23]. Il est important de noter toutefois qu'à ces basses fréquences, les modes sont plus difficiles à interpréter car résultent du couplage de différentes vibrations.

**Les modes observés à des fréquences inférieures à 300  $\text{cm}^{-1}$**  (soit 205 et 270  $\text{cm}^{-1}$ ) impliquent des modes du réseau et doivent concerner les transitions vibrationnelles du lanthane couplé à celui des chaînes hélicoïdales au sein desquelles il est inséré.

II.3.3. Analyse qualitative (coll. LPCML(Lyon))

Des isothermes sont réalisées à différentes températures entre  $T_g$  et  $T_x$  : 725, 745, 770 et 785°C. Dans un premier temps, nous suivons l'évolution des bandes Raman de la température ambiante à la température de fin de processus. Quelques spectres sont représentés sur la figure suivante pour la température de consigne 785°C (Figure 5.6). Les spectres suivants sont corrigés d'une ligne de base mais ne sont pas normalisés.

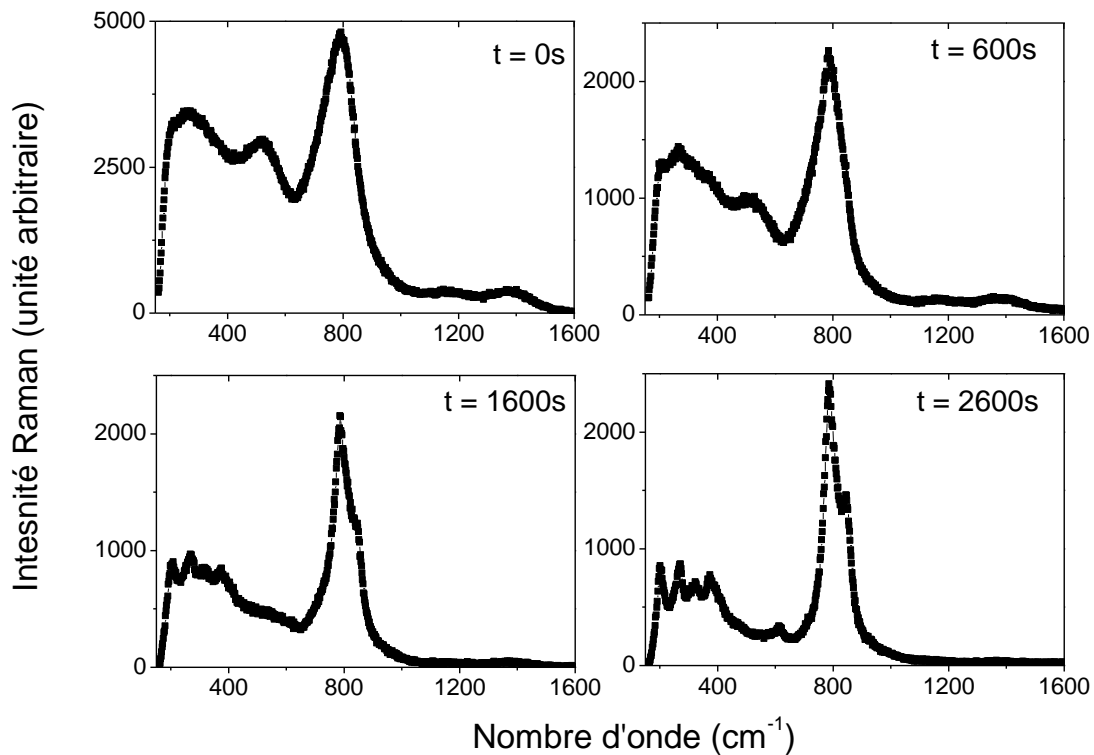


Figure 5.6: Spectres Raman du verre LBG1 effectués in-situ. Le temps  $t=0s$  indique le début de l'isotherme, à partir duquel l'échantillon a atteint la température de 785°C

Le premier spectre Raman ( $t=0s$ ) correspond à celui du verre. Nous pouvons observer 4 très larges bandes attribuées de la manière suivante, à partir des références [13, 14, 20].

Les bandes à hautes fréquences 1150-1600 $cm^{-1}$  résultent de la vibration de la liaison B-O dans des unités  $BO_3$ .

La bande centrée vers 800 $cm^{-1}$  correspond aux modes de vibration d'étirements des liaisons Ge-O et B-O respectivement dans les tétraèdres  $GeO_4$  et  $BO_4$  au sein du cristal  $LaBGeO_5$ .

La bande comprise entre 400-600 $cm^{-1}$  correspond aux modes de déformations angulaires de Ge-O-Ge ou O-Ge-O, et compte-tenu de la largeur de la bande, celle-ci résulte aussi des

vibrations des chaînes de tétraèdres  $\text{BO}_4$  ayant un caractère mixte d'étirement et de déformation angulaire.

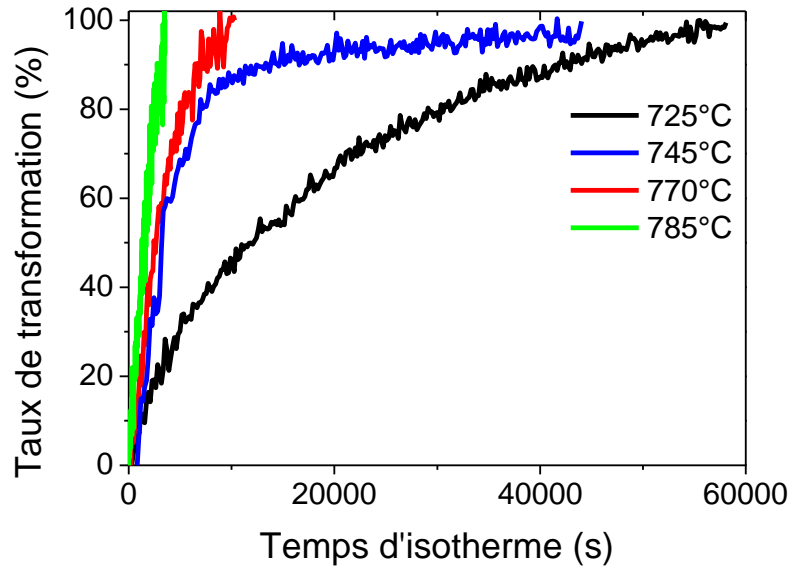
Enfin la bande comprise entre  $150\text{-}350\text{ m}^{-1}$  est attribuée aux modes de vibration du lanthane couplée à d'autres vibrations des modes du réseau.

Au fur et à mesure du temps, les bandes citées précédemment s'affinent, et le spectre Raman obtenu correspond en fin d'isotherme à celui du cristal  $\text{LaBGeO}_5$ . Ceci est corroboré par la disparition des bandes à très haute fréquence ( $1150\text{-}1600\text{cm}^{-1}$ ), ce qui implique la disparition du Bore en coordinence 3. Comme expliqué par Gupta et al [83], la cristallisation totale du verre LBG en une phase cristalline  $\text{LaBGeO}_5$  implique effectivement une transformation du Bore en coordinence 3 vers le Bore en coordinence 4.

#### II.3.4. Etude cinétique (coll. LPCML(Lyon))

Après avoir effectué des isothermes à différentes températures, il est alors possible d'étudier, par spectroscopie Raman (chapitre 3, section IV) le comportement cinétique de la cristallisation du cristal de  $\text{LaBGeO}_5$  au sein de la matrice vitreuse de même composition stœchiométrique. Pour obtenir ces données cinétiques, nous étudions les modifications des vibrations sur le domaine spectral total enregistré (de  $180$  à  $1500\text{cm}^{-1}$ ). Les spectres sont auparavant soustraits d'une ligne de base et normalisés (chapitre 3, section IV).

Nous traçons dans un premier temps les taux de transformation en fonction du temps aux diverses températures d'isotherme (Figure 5.7). Ceux-ci sont obtenus en divisant l'aire des bandes considérées (de  $180$  à  $1500\text{cm}^{-1}$ ) par l'aire de ces mêmes bandes à l'état final de cristallisation.



*Figure 5.7: Suivi cinétique, par spectroscopie Raman de la cristallisation de la vitrocéramique LBG1 lors d'isothermes effectuées à différentes températures*

Ces courbes nous permettent de conclure que la cristallisation est d'autant plus lente que la température est basse.

Comme expliqué dans le chapitre 3, aux paragraphes IV.6.2 et IV.6.3, en prenant en compte les dérivées, et en particulier les maximums de temps et taux de transformation, nous avons accès alors à l'énergie d'activation nécessaire à la croissance en volume. Celle-ci est estimée sur la gamme de températures 725-785°C à  $257 \pm 40 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Cette valeur est largement inférieure à celle obtenue par Sigaev et al. sur la gamme 845-885°C (i.e 465  $\text{kJ.mol}^{-1}$ ) [85]. Nous devons toutefois signaler que cette dernière valeur correspond à la cristallisation surfacique et non volumique.

Nous avons également estimé le paramètre d'Avrami pour chacune de ces températures, d'après les indications données au chapitre 3, paragraphe IV.6.4. Une valeur de  $n=1,5$  est obtenue lorsque la moyenne est calculée sur les valeurs obtenues pour chacune des quatre températures. Cette valeur de 1,5 correspond à une croissance en 3D contrôlée par la diffusion, se produisant avec un nombre fixes de germes [59]. Cette valeur est cependant différente de celle obtenue par analyse thermique (dans le cas de la DSC,  $n=2,5$ , voir paragraphe 2.1). Elle conduit cependant à considérer un mécanisme similaire, contrôlé également par la diffusion et conduisant aussi à des particules en 3D. La seule différence au niveau du mécanisme concerne l'évolution du nombre de nucléi en fonction de la température de croissance (fixe ou croissant). Cela peut être attribué à la différence de gamme de

température sondée (725-785°C en Raman et 830-900°C dans le cas de la DSC), et à la différence de volume sondée (8µm en Raman contre l'échantillon entier en DSC).

Dans le cas de cette cristallisation sphérolitique, nous notons une cristallisation en une seule étape, contrairement à ce qui fut observé dans le verre LNS où 2 étapes sont observées lors du processus entier de croissance (chapitre 3, Figure 3.15). Cette unique étape nous paraît assez logique car ce système est un système congruent, et nécessite donc beaucoup moins de diffusion de matière et d'échanges interfaciaux pour effectuer la cristallisation.

Nous allons maintenant nous intéresser à l'influence de la cristallisation sphérolitique sur les propriétés optiques dans la vitrocéramique LBG1.

## ***II.4. Propriétés optiques macroscopiques***

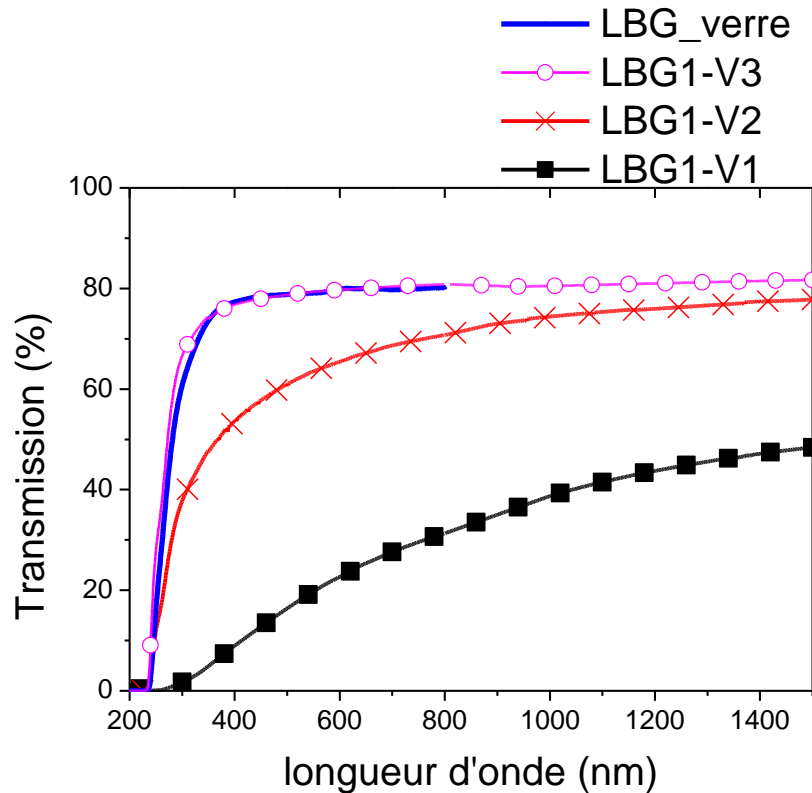
Les propriétés d'optique linéaire et non linéaire sont étudiées en surface et en volume de la vitrocéramique LBG1. Les échantillons étudiés à différentes épaisseurs sont répertoriés dans le tableau ci-dessous :

*Tableau 5.9 : nom des échantillons des vitrocéramiques LBG1*

Echantillon	Traitement thermique <i>Nucléation / Croissance</i>	Epaisseur initiale (µm)	Epaisseur après abrasion éventuelle des faces (µm)
LBG-V1	<i>680°C 2h / 775°C 30 min</i>	1100	1100 (surface)
LBG-V2	<i>680°C 2h / 775°C 30 min</i>	1100	1000
LBG-V3	<i>680°C 2h / 775°C 30 min</i>	1100	900

### **II.4.1. Transmission**

Nous étudions dans un premier temps les propriétés d'optique linéaire et les pertes par diffusion dans le verre et les vitrocéramiques. Ainsi, la mesure de pourcentage de perte de transmission est effectuée sur la vitrocéramique, en surface (LBG1-V1) et à différentes profondeur de pénétration dans le bulk (après abrasion par polissage d'une couche de 50µm d'épaisseur de part et d'autre de l'échantillon (LBG1-V2), puis d'une autre couche supplémentaire abrasée de 50µm sur les deux faces (LBG1-V3)) (voir tableau 5.1). De cette manière, nous étudions le gradient de concentration de sphérolites au sein des échantillons.



*Figure 5.8 : Mesure de la transmission effectuée sur le verre LBG et les vitrocéramiques LBG1-V1, LBG1-V2, LBG1-V3*

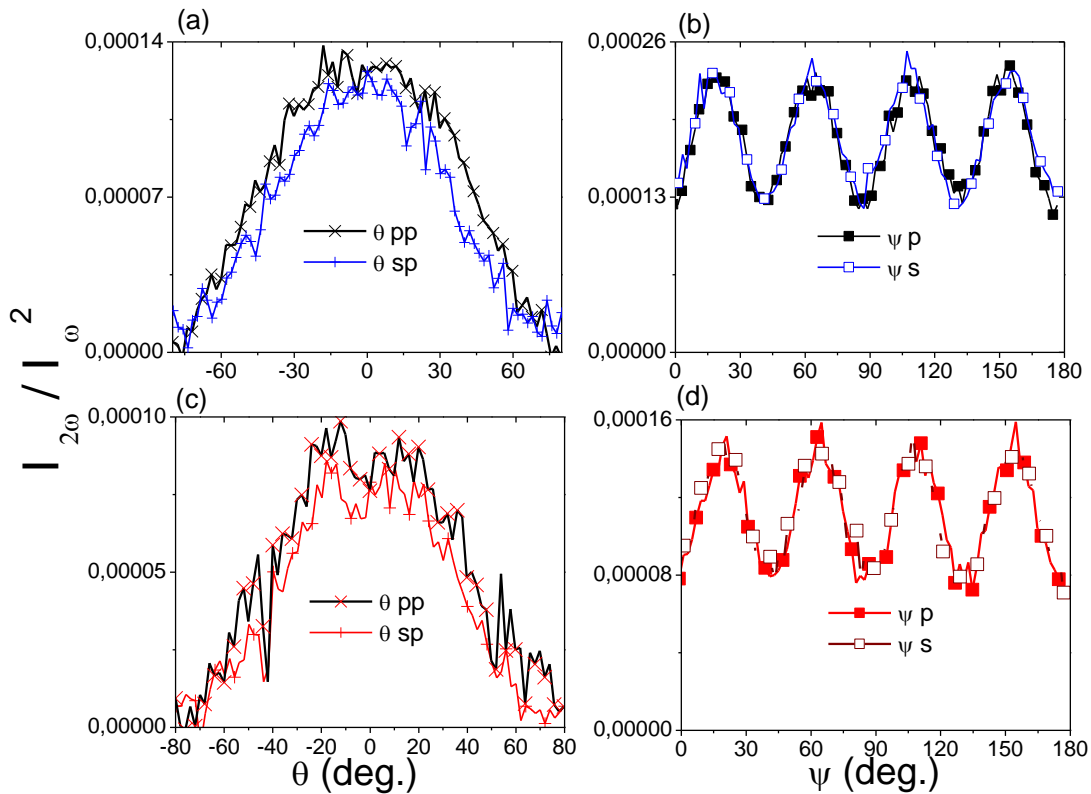
Le verre LBG est supposé posséder la valeur maximale de transmission (i.e 81% à 1500 nm). Les pertes du pourcentage de transmission pour les vitrocéramiques sont mesurées à 40.4% en surface de LBG1. Cependant, les pertes par diffusion diminuent en abrasant la surface de l'échantillon, atteignant 6% pour 100 $\mu$ m d'épaisseur abrasée, et ne valent que 0,4% lorsque cette opération de polissage est répétée (à la longueur d'onde de 1500 nm).

Comme des sphérolites de 30 $\mu$ m sont présentes dans le volume du verre, nous supposons, comme c'est le cas dans les vitrocéramiques LNS, que la diffusion de Mie est à l'origine de ces pertes. Une couche cristalline fortement opacifiante est supposée exister en surface, expliquant les fortes pertes de transmission par diffusion.

#### II.4.2. Mesure macroscopique du signal de GSH (coll. ISM –GSM)

Ce signal est mesuré à l'aide du laser opérant à 1550 nm décrit dans le chapitre précédent (chapitre 4, paragraphe II.4.1). De même, le faisceau laser est défocalisé avant son arrivée sur l'échantillon afin d'obtenir un diamètre de spot de 3.2 mm et ainsi de pouvoir sonder le signal de plusieurs sphérolites. Sur la figure suivante sont représentés les  $\theta$  scans ;

ainsi que les  $\psi$  scans, effectués sur la vitrocéramique LBG1 en surface (LBG1-V1) et en volume (LBG1-V2), (Figure 5.9 a , b, c, d).



*Figure 5.9 : Mesures d'optique non linéaire macroscopique effectuées sur la vitrocéramique LBG1 en surface (LBG1-V1) (a) et (b) et en volume (LBG1-V2) (c) et (d).*

En ce qui concerne les  $\theta$  scans, il est important de remarquer que la forme du signal enregistré est la même que pour les vitrocéramiques LNS25 ; ce qui confirme que les sphérolites de diamètres largement supérieurs à la longueur de cohérence soient à l'origine du signal de GSH.

Il est important de remarquer que l'intensité du signal de GSH est très faible en comparaison à celui des vitrocéramiques  $\text{LiNbO}_3/\text{SiO}_2$ , à tel point que le signal de GSH de LBG-V3 ne peut être mesuré en défocalisant le faisceau incident à 1550 nm. La différence d'intensité de signal de GSH entre les vitrocéramiques LNS1 et LBG1 peut être attribuée en premier lieu à leur différence de deux ordres de grandeur de coefficient non linéaire (i.e  $d_{33} = 35\text{pm/V}$ ,  $l_c \sim 8\text{-}10\mu\text{m}$  [11] et  $d_{33} = 0.57\text{pm/V}$ ,  $l_c \sim 8\text{-}10\mu\text{m}$ [8]).



Nous notons également une diminution de la valeur de ce signal après abrasion de la surface (Figure 5.9(a) et Figure 5.9(c)), ce qui implique une forte densité de cristallites formés à la surface. Enfin, il est important de remarquer que le signal est indépendant de la polarisation incidente (même signal pour les configurations *pp* et *sp*) menant à une réponse isotrope dans le plan de l'échantillon.

Les mesures de  $\psi$  scans (pour lesquelles l'angle  $\theta$  est fixé à  $0^\circ$ ) sont alors effectuées en surface et en volume. Comme attendu par les mesures  $\theta$  scan, nous obtenons un signal identique pour les configurations  $\psi_p$  et  $\psi_s$ . Nous observons que le maximum de signal est obtenu en polarisation circulaire (i.e  $\psi=22.5^\circ$  modulo  $45^\circ$ ) et le minimum en polarisation rectiligne ( $\psi=45^\circ$  modulo  $45^\circ$ ) alors que dans les vitrocéramiques LNS25, le maximum avait été obtenu en polarisation rectiligne (voir chapitre 4, paragraphe III-6-1). Ces valeurs de minima et maxima indiquent que la source du signal de GSH ne serait pas de nature dipolaire. La structure cristalline LaBGeO<sub>5</sub> se compose entre autres de tétraèdres de GeO<sub>4</sub> et BO<sub>4</sub> qui forment des chaînes hélicoïdales, et qui pourraient être à l'origine de la contribution d'un tel signal. Ces tétraèdres possèdent des composantes de types xyz (considérées généralement comme des composantes non polaires mais octupolaires) qui domineraient la réponse d'optique non linéaire [101].

De plus, un fond de diffusion de 50% du signal total est obtenu. Même si le pourcentage de transmission est plus élevé pour LBG1 que LNS1 à même épaisseur d'abrasion, le pourcentage de fond de diffusion est cependant plus important (50% contre 30% pour LNS1, Figure 4.18). Cependant, lorsque nous comparons les valeurs de  $I_\omega/I_\omega^2$  en unité absolue, le fond de diffusion pour LNS1 est supérieur de presque deux ordres de grandeur ( $5 \cdot 10^{-3}$  pour LNS1 contre  $8 \cdot 10^{-5}$  pour LBG1). Les pertes par diffusion sont donc finalement plus faibles pour LBG1 comme nous pouvions le supposer. La différence de pourcentage de perte de diffusion est attribuée à un plus faible signal de GSH polarisé pour la vitrocéramique LBG1.

Afin d'étudier plus en détails ces différences et leurs origines, nous allons étudier les corrélations entre les propriétés d'optiques non linéaire et propriétés structurales à l'échelle microscopique par le biais de la microscopie couplée  $\mu$ -Raman/ $\mu$ -GSH, expliqué dans le chapitre précédent (chapitre 4, paragraphe III.3.1).

## II.5. Analyse $\mu$ -Raman de la vitrocéramique LBG1 (coll. ISM-GSM)

Dans un premier temps, deux spectres Raman ont été enregistrés à l'intérieur et en dehors de la sphérolite de LBG1 (Figure 5.10a). La direction des polarisations incidente et transmise sont le long de l'axe y (Figure 5.10b).

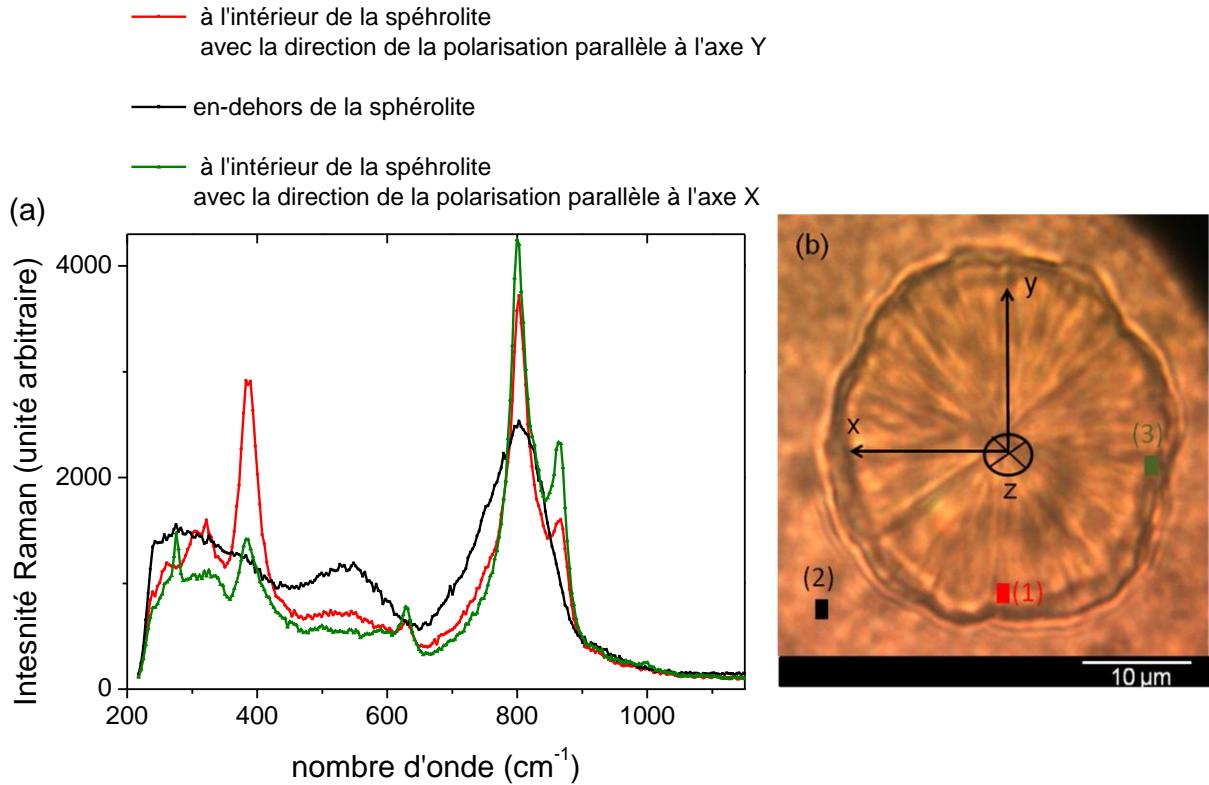


Figure 5.10 : (a) Spectres Raman effectués en-dehors (noir) et à l'intérieur de la sphérolite (rouge), et (b) schéma de la polarisation du faisceau incident et transmis

Le spectre Raman effectué sur le point 2 (Figure 5.10(a)) montre trois bandes principales, centrées vers 250-400, 450-650 et 700-900 cm<sup>-1</sup>, et caractéristiques du verre LBG (paragraphe 2-3-2). Les spectres Raman réalisés à l'intérieur de la sphérolite (points 1 et 3) montrent tous deux 3 principaux pics assez fins et intenses positionnés à 380, 800 et 860cm<sup>-1</sup> qui indiquent une cristallisation. Ces pics sont caractéristiques de la stillwelite LaBGeO<sub>5</sub> (paragraphe II-3-2) qui précipite donc au sein de sphérolites. Nous devons cependant noter que ces pics ne sont pas aussi fins que ceux du cristal de LaBGeO<sub>5</sub> (Figure 5.5), impliquant un degré de cristallinité faible à l'intérieur des sphérolites.

D'après la littérature, quand l'excitation Raman et la polarisation sont parallèles à l'axe *c* du cristal de LaBGeO<sub>5</sub>, l'intensité du pic à 385cm<sup>-1</sup> est exaltée. A l'inverse, lorsque l'excitation et la polarisation sont perpendiculaires à l'axe *c* des cristallites, l'intensité de ce pic chute considérablement [14, 126, 22, 27].

La forte intensité de ce pic obtenue au point 1 révèle qu'au sein de la sphérolite, l'axe  $c$  des cristallites de  $\text{LaBGeO}_5$  est orienté parallèlement à la direction de la polarisation. Ainsi, pour sonder l'orientation des cristallites, nous avons décidé de représenter l'intensité du pic à  $380\text{cm}^{-1}$  en cartographie Raman au sein de la sphérolite.

## ***II.6. Analyse couplée $\mu$ -Raman/ $\mu$ -GSH (coll. ISM (Bordeaux))***

Afin de relier la distribution à l'intérieur des sphérolites aux propriétés optiques non linéaires de la vitrocéramique LBG1, la spectroscopie  $\mu$ Raman/ $\mu$ GSH a été utilisée comme détaillé dans le chapitre 4, paragraphe III.3.1.

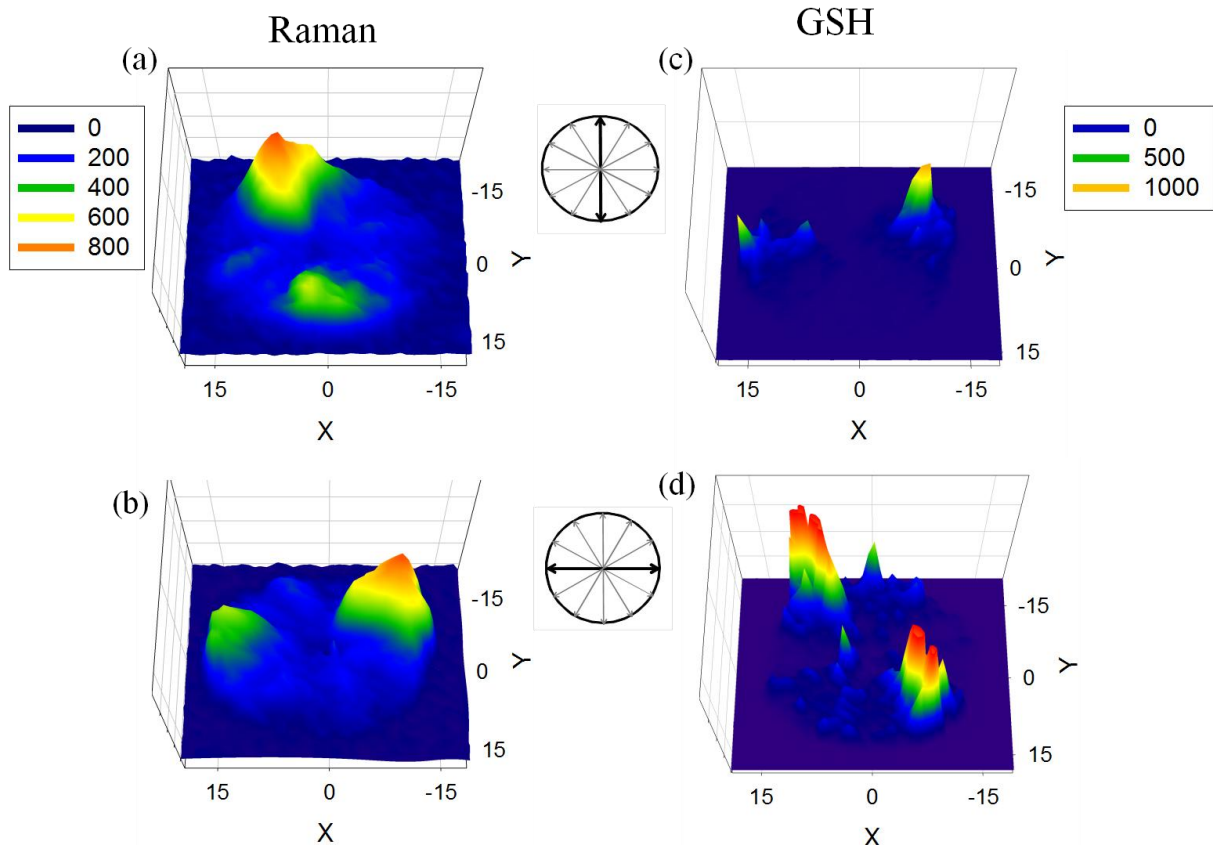
Dans le but de se focaliser sur la distribution et l'orientation des cristallites de  $\text{LaBGeO}_5$  à l'intérieur d'une sphérolite, une cartographie de spectres Raman polarisés a été effectuée autour de cette zone de démixtion en sélectionnant la bande à  $380\text{cm}^{-1}$ . Chaque point est enregistré avec une résolution de  $1\ \mu\text{m}$  (objectif 100X,  $\lambda=532\text{nm}$ ). Les figures 5.11a, et 5.11b, représentent ces cartographies réalisées à des angles de polarisation de  $0$  et  $90^\circ$  (par rapport à l'axe Y du laboratoire).

En dehors de la sphérolite, seule la matrice vitreuse est observée. A l'intérieur de la sphérolite, les cristallites dont leur axe  $c$  est distribué autour de la direction de polarisation (indiqué par des flèches dans une cible), donnent un signal Raman irrégulier, mais intense sur un angle de  $45^\circ$  autour de la direction des champs d'excitation et d'analyse. Cela est également vrai lorsque cet angle est positionné à  $90^\circ$  (Figure 5.11b.).

Ce résultat est en concordance avec une distribution radiale et étroite des cristallites de LBG, avec leur axe  $c$  orienté selon les rayons de la sphérolite.

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus pour la vitrocéramique silicate de niobate de lithium.

Il faut cependant noter que contrairement à la réponse Raman enregistré pour la vitrocéramique LNS0 (figure 4.14), la réponse Raman enregistrée n'est pas parfaitement parallèle à la direction de la polarisation, ce qui suggérerait un éventuel pouvoir rotatoire de la structure cristalline  $\text{LaBGeO}_5$ .



*Figure 5.11 : Etude de la distribution de cristallites au sein d'une sphérolite de la vitrocéramique LBG1: cartographies Raman réalisées à différents angles de polarisation (0 et 90°) (a, et cartographies Micro-SHG aux mêmes angles de polarisation (c et d). Les cartographies sont à l'échelle du micron selon les axes X et Y.*

Des cartographies de GSH de la même sphérolite aux mêmes angles de polarisations ont été effectuées (Figure 5.11c et 5.11d).

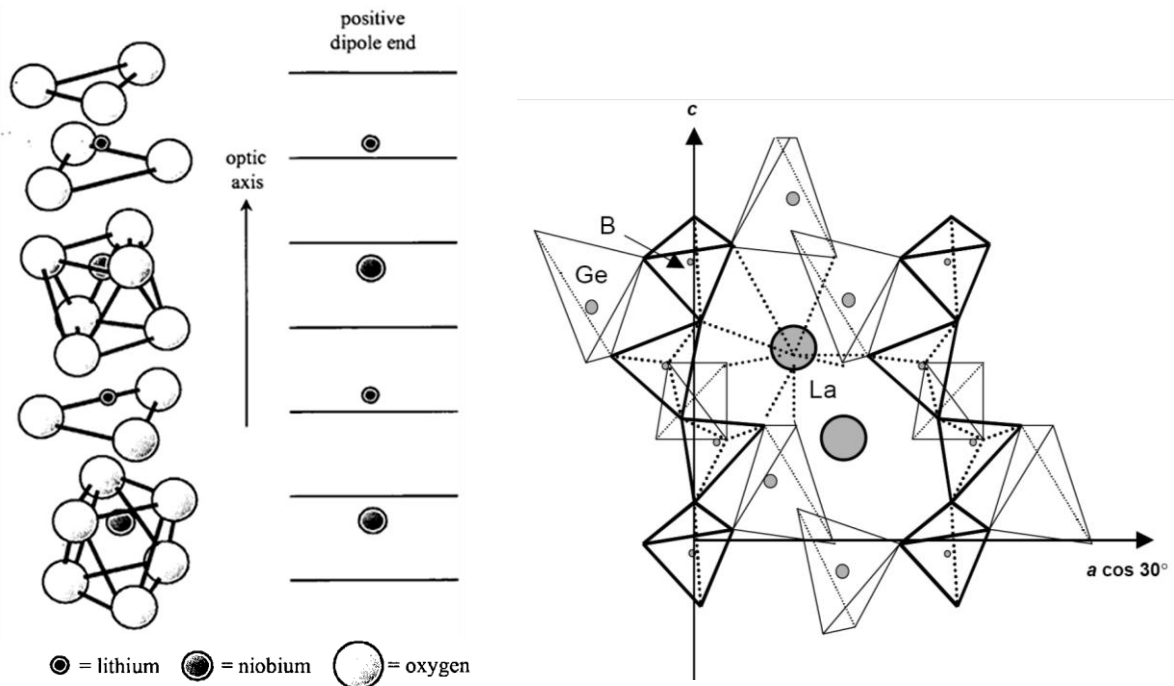
Sur ces figures, nous observons très clairement que le maximum de signal de GSH obtenu est concentré selon un cône étroit orienté d'un angle de 45° par rapport à la direction de la polarisation. Cela est en accord avec les observations effectuées en mesure de GSH macroscopique, où le maximum de signal de GSH avait été mesuré à 22.5° et 67.5°, ce qui correspond à une polarisation incidente circulaire gauche et droite.

Cette observation serait également en accord avec une contribution octupolaire de type xyz, pour laquelle, par exemple, une excitation  $\vec{E}(\omega)$  selon y (Figure 5.11(c)) donne également une projection dans la direction z (forte ouverture numérique pour un objectif 100x). Une réponse maximale sera donnée dans la direction X ; les cristaux orientés à  $\pm 45^\circ$  de l'axe Y donneront ainsi le signal maximum.

## II.7. Structure de $LaBGeO_5$ et $LiNbO_3$

Nous devons noter que les cartographies de  $\mu$ -GSH ne sont pas similaires dans les vitrocéramiques à base de borogermanate de lanthane et les vitrocéramiques silicate de niobate de lithium. L'origine du signal d'optique non linéaire est donc différente.

Rappelons tout d'abord la structure du niobate de lithium. En dessous de la température de Curie (environ  $1200^\circ\text{C}$ ), le niobate de lithium est ferroélectrique et peut être représenté de la façon suivante : [21, 28]



*Figure 5.12 : Structure du niobate de lithium(a) et du borogermanate de lanthane(b)[28, 21]*

Les positions hors équilibre du niobium et du lithium génèrent un dipôle pour ce cristal. Ainsi,  $LiNbO_3$  est une structure polaire active en GSH possédant un fort coefficient non linéaire et dominant  $d_{33}$  (i.e =  $34.4 \text{ pm/V}$ [11]) supérieur à presque 10 fois celui du  $d_{31}$  ( $\sim 5 \text{ pm/V}$ ). Cela explique que seul les cristallites avec l'axe  $c$  orienté parallèlement à la direction de la polarisation (ou autour d'un angle de  $45^\circ$  selon cette direction) donnent un signal intense de GSH.

En comparaison, le cristal de borogermanate de lanthane ne possède aucun caractère dipolaire. Le signal de GSH issu du cristal de borogermanate de lanthane est attribué à une nature octupolaire prépondérante dans cette phase cristalline. Nous devons prendre en compte que la formation du cristal ne puisse pas être complètement aboutie au sein des sphérolites.

Nous suggérons que ce signal proviendrait des tétraèdres de  $\text{GeO}_4$  et  $\text{BO}_4$  où ces derniers forment des chaînes hélicoïdales le long de l'axe  $c$  (Figure 5.12 (b)).

Cette structure non dipolaire peut également expliquer la moindre efficacité (en plus de la faible valeur des coefficients non linéaires) du signal de GSH obtenue pour la vitrocéramique LBG1. En outre, le mécanisme à l'origine du signal de GSH peut être différent et les tailles des sphérolites ne sont peut-être pas optimisées dans ce cas.

La structure cristalline  $\text{LaBGeO}_5$  donne plusieurs coefficients non linéaires faibles du même ordre de grandeur :  $d_{11}=0,76\text{pm/V}$  et  $d_{33}=0,57\text{pm/V}$  [8] mais non compatible avec la génération d'un signal de GSH de nature octupolaire, et  $d_{31}=0,68\text{pm/V}$  [8] seul compatible pour la génération de GSH (mais pas complètement de nature octupolaire).

L'hypothèse de la chiralité de cette structure cristalline n'est pas à exclure. En effet, cela conduirait effectivement à des coefficients optiques non linéaires de même ordre de grandeur et le signal de GSH maximum serait donc collecté selon un angle de  $45^\circ$  par rapport à la direction de polarisation.

### III. Conclusion

L'objectif de ce dernier chapitre était de généraliser le concept de propriétés ONL isotropes générées à partir d'une vitrocéramique à cristallisation sphérolitique.

Dans ce chapitre, nous avons tout d'abord donné un état de l'art sur le verre de composition  $25\text{La}_2\text{O}_3\text{-}25\text{B}_2\text{O}_3\text{-}50\text{GeO}_2$ , pour justifier du choix de cette matrice vitreuse. Nous avons alors étudié la cristallisation dans ce verre. Nous nous sommes en particulier assurés de la phase congruente  $\text{LaBGeO}_5$  qui cristallise au sein de cette matrice, et de la cristallisation de type sphérolitique. Un suivi de la cristallisation par spectroscopie Raman nous a de plus permis de mettre en évidence une cristallisation des sphérolites en une seule étape, et dont la croissance semble gouvernée principalement par la diffusion.

Ces études de cristallisation nous ont alors permis de précipiter des sphérolites de manière contrôlée dans ce matériau vitreux et d'obtenir des tailles de sphérolites de  $30\ \mu\text{m}$ . Nous avons également obtenue une réponse optique non linéaire isotrope dans le plan de l'échantillon. L'investigation structurale de ces sphérolites à l'échelle microscopique nous a montré que ces particules étaient orientées de manière radiale le long de leur axe  $c$ . Au niveau du signal de GSH mesuré à l'intérieur des sphérolites, celui-ci est généré par des particules de  $\text{LaBGeO}_5$  non centro-symétriques, orientées d'un angle de  $45^\circ$  par rapport à la polarisation du faisceau incident.

## IV. Perspectives : vers la photo-structuration

Avec le développement des sources optiques de forte puissance, les lasers femto-secondes ont pu être utilisés pour induire la cristallisation dans certains matériaux vitreux. Le but est alors de cristalliser de manière contrôlée cette cristallisation localement et dans le volume de l'échantillon (voir chapitre 1, paragraphe V.4, et chapitre 5, paragraphe II.1).

Dans le cadre d'une future étude, l'approche visée consistera à introduire l'ion photosensible  $\text{Ag}^+$ , et, par absorption multi-photons (voir combinée à un post traitement thermique), de générer une cristallisation sphérolitique de  $\text{LaBGeO}_5$  autour de ces défauts. Le but sera alors de structurer les sphérolites de  $\text{LaBGeO}_5$  au sein du verre pour tenter, soit de réaliser l'accord de phase entre certaines d'entre elles, soit de précipiter des sphérolites sur une direction privilégiée et de manière contrôlée afin de considérer cette vitrocéramique ainsi élaborée comme un matériau envisageable pour un système de guide d'onde.

Pour réaliser cette photo-structuration du verre LBG, il sera nécessaire (i) d'effectuer une étude complète de la cristallisation induite par traitement thermique sur des matrices vitreuses LBG-Ag pour obtenir les températures adéquates de traitement thermique. Puis (ii) les espèces argentiques potentiellement formées suite à cette irradiation par faisceau laser devront être déterminées, à l'aide de la micro-spectroscopie confocale de fluorescence et des spectres d'excitation et d'émission effectués par un spectrofluorimètre. Après ces études, nous pourrions alors envisager (iii) l'élaboration d'une vitrocéramique à cristallisation contrôlée par faisceau laser (assisté ou non par la thermique).

Ces recherches sont motivées par des travaux précédents réalisés dans le groupe matériaux pour l'optique à l'ICMCB. En particulier, la recherche autour de l'ion photosensible  $\text{Ag}^+$  est conduite depuis de nombreuses années au sein du groupe [29-32]. Les nouveaux équipements acquis ces dernières années dans le groupe permettront de se focaliser sur ces recherches. Notamment un laser couplé à une cellule de polarisation thermique, équipée d'un four, permettra l'irradiation laser assistée par traitement thermique.



- [1] Sigaev, V. N., Stefanovich, S. Y., Sarkisov, P. D., Lopatina, E. V. Stillwellite glass-ceramics with ferroelectric properties. *Materials Science and Engineering B* **32**, 17–23 (1995).
- [2] Takahashi, Y., Benino, Y., Dimitrov, V., Komatsu, T. Transparent surface crystallized glasses with optical non-linear LaBGeO<sub>5</sub> crystals. *Journal of Non-Crystalline Solids* **260**, 155–159 (1999).
- [3] Gupta, P., Jain, H., Williams, D., Kanert, O., Kuechler, R. Structural evolution of LaBGeO<sub>5</sub> transparent ferroelectric nano-composites. *Journal of Non-Crystalline Solids* **349**, 291–298 (2004).
- [4] Sigaev, V. N., Lopatina, E. V., Sarkisov, P. D., Marotta, A., Pernice, P. Non-isothermal crystallization of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2GeO<sub>2</sub> glasses. *Thermochimica Acta* **286**, 25–31 (1996).
- [5] Sigaev, V. N., Sarkisov, P. D., Pernice, P., Aronne, A., Datsenko, A. M., et al. Surface and bulk stillwellite textures in glasses of the La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2GeO<sub>2</sub> system. *Journal of the European Ceramic Society* **24**, 1063–1067 (2004).
- [6] Sigaev, V., Pernice, P., Aronne, A., Fanelli, E., Lotarev, S., et al. Influence of alumina addition on crystallization and texturing behavior of LaBGeO<sub>5</sub> glass. *Journal of Non-Crystalline Solids* **352**, 2123–2128 (2006).
- [7] Sigaev, V., Lotarev, S., Orlova, E., Stefanovich, S., Pernice, P., et al. Lanthanum borogermanate glass-based active dielectrics. *Journal of Non-Crystalline Solids* **353**, 1956–1960 (2007).
- [8] Kaminskii, A., Butashin, A., maslyanizin, I., Mill, B., Mironov, V., et al. Pure and Nd<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup> ion doped trigonal acentric LaBGeO<sub>5</sub> single crystals. *physica status solidi (a)* **125**, 671–695 (1991).
- [9] Takahashi, Y., Benino, Y., Fujiwara, T., Komatsu, T. Second harmonic generation in transparent surface crystallized glasses with stillwellite-type LaBGeO<sub>5</sub>. *Journal of Applied Physics* **89**, 5282–5287 (2001).
- [10] Takahashi, Y., Benino, Y., Fujiwara, T., Komatsu, T. Optical second order nonlinearity of transparent Ba<sub>2</sub>TiGe<sub>2</sub>O<sub>8</sub> crystallized glasses. *Applied Physics Letters* **81**, 223–225 (2002).
- [11] Takahashi, Y., Kitamura, K., Benino, Y., Fujiwara, T., Komatsu, T. LaBGeO<sub>5</sub> single crystals in glass and second-harmonic generation. *Materials Science and Engineering B* **120**, 155–160 (2005).
- [12] Vouagner, D., Coussa, C., Martinet, C., Hugueney, H., Champagnon, B., et al. Writing of birefringent lines in LBG glasses by UV pulsed laser irradiation. *Journal of Non-Crystalline Solids* **353**, 1910–1915 (2007).
- [13] Gupta, P., Jain, H., Williams, D., Honma, T., Benino, Y., et al. Creation of ferroelectric, single-crystal architecture in Sm<sub>0.5</sub>La<sub>0.5</sub>BGeO<sub>5</sub> glass. *Journal of American Ceramic Society* **91**, 110–114 (2008).
- [14] Stone, A., Sakakura, M., Shimotsuma, Y., Stone, G., Gupta, P., et al. Directionally controlled 3D ferroelectric single crystal growth in LaBGeO<sub>5</sub> glass by femtosecond laser irradiation. *Opt. Express* **17**, 23284–23289 (2009).
- [15] Stone, A., Sakakura, M., Shimotsuma, Y., Stone, G., Gupta, P., et al. Formation of ferroelectric single-crystal architectures in LaBGeO<sub>5</sub> glass by femtosecond vs. continuous-wave lasers. *Journal of Non-Crystalline Solids* **356**, 3059 – 3065 (2010).
- [16] Xu, X. J., Ray, C. S., Day, D. E. Nucleation and crystallization of Na<sub>2</sub>O·2CaO·3SiO<sub>2</sub> glass by differential thermal analysis. *Journal of the American Ceramic Society* **74**, 909–914 (1991).
- [17] Ray, C., Yang Q. and Huang, W., Day, D. Surface and internal crystallization in glasses as determined by differential thermal analysis. *Journal of the American Ceramic Society* **79**, 3155–3160 (1996).
- [18] Ray, C., Day, D. Identifying internal and surface crystallization by differential thermal analysis for the glass-to-crystal transformations. *Thermochimica Acta* **280-281**, 163 – 174 (1996).

- [19] Rulmont, A., tarte, P. Lanthanide borogermanate  $\text{LnBGeO}_5$  : Synthesis and structural study by x-ray diffractometry and vibrational spectroscopy. *Journal of Solid State Chemistry* **75**, 244–250 (1988).
- [20] Coussa, C. *Etude du verre d'oxydes LBG : des propriétés optiques non linéaires au comportement sous haute pression*. Ph.D. thesis, Université de Lyon 1 (2008).
- [21] Takahashi, Y., Iwasaki, A., Benino, Y., Fujiwara, T., komatsu, T. Ferroelectric properties and second harmonic intensities of stillwellite-type (la, ln)bgeo5 crystallized glasses. *Japanese Journal of Applied Physics* **41**, 3771–3777 (2002).
- [22] Hrubá, I., Kamba, S., Petzelt, J., Gregora, I., Zikmund, Z., et al. Optical phonons and ferroelectric phase transition in the  $\text{LaBGeO}_5$  crystal. *physica status solidi (b)* **214**, 423–439 (1999).
- [23] Smirnov, M., Menschikova, A., Kratochvilova-Hrubá, I., , Zikmund, Z. Lattice dynamics and phase transition in  $\text{LaBGeO}_5$ . *physica status solidi (b)* **241**, 1017–1025 (2004).
- [24] Loiseau, P., CCaurant, D., Majerus, O., Baffier, N. Crystallization study of  $(\text{TiO}_2, \text{ZrO}_2)$ -rich  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$  glasses part ii surface and internal crystallization processes investigated by differential thermal analysis (dta). *Journal of Materials Science* **38**, 853–864 (2003).
- [25] Dmitriev, V., Gurzadyan., G., Nikogosyan, D. *Handbook of Nonlinear Optical Crystals, Springer Series in Optical Sciences*, vol. 64. 54-79 (1990), springer-verlag ed.
- [26] Verbiest, T., Clays, K., Rodriguez, V. *Second-Order Nonlinear Optical Characterizations Techniques- An introduction* (2009), crc press, taylor and francis group ed.
- [27] Pisarev, R., Serhane, M. Raman scattering study of the ferroelectric  $\text{LaBGeO}_5$ . *Physics of the Solid State* **37**, 2022–2028 (1995).
- [28] Weis, R. S., Gaylord, T. K. Lithium niobate: Summary of physical properties and crystal structure. *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **37**, 191–203 (1985-08-01).
- [29] Rocco, F. *Matériaux nanocomposites pour l'optique*. Ph.D. thesis, Université de Bordeaux 1 (2007).
- [30] Maurel, C. *Verres pour la photostructuration*. Ph.D. thesis, Université de Bordeaux 1 (2009).
- [31] Royon, A. *Structuration non-linéaire de verres oxydes par laser femtoseconde dans le proche infrarouge*. Ph.D. thesis, Université de Bordeaux 1 (2009).
- [32] Bourhis, K. *Photostructuration par laser infrarouge femtoseconde de verres photosensibles de phosphates de zinc, d'argent et de gallium*. Ph.D. thesis, Université de Bordeaux1 (2011).





## **Conclusion générale**



## Conclusion générale

Les matériaux vitreux transparents à propriétés optiques non linéaires du second ordre sont limités dans leur réalisation par la nécessité de les travailler pour les rendre anisotropes. En effet, seuls la polarisation thermique et l'élaboration de nano-composites vitreux permettent de générer des propriétés d'optique non linéaire dans les matériaux vitreux.

L'objectif de ces travaux de thèse était d'étudier une vitrocéramique comme matériau intégrable dans les lasers de puissance pour moduler la fréquence des faisceaux. Cette thèse a porté sur l'étude et l'élaboration de vitrocéramiques à bases de particules cristallisées de niobate de lithium dispersées dans une matrice vitreuse de silice. Pour caractériser le doublement de fréquence de ces matériaux, les propriétés optiques non linéaires des vitrocéramiques ont été investiguées au niveau macroscopique ainsi qu'à l'échelle microscopique au sein des particules précipitées.

Durant cette étude, nous avons dans un premier temps étudié la cristallisation de cette phase au sein de la matrice vitreuse, et mis en évidence le mode de cristallisation sphérolitique. Ainsi, des études in-situ du mécanisme de cristallisation ont été nécessaires afin d'étudier en détail ce type de cristallisation au sein du volume. Ensuite, nous avons élaboré des vitrocéramiques présentant une précipitation de sphérolites contrôlées. Les propriétés optiques non linéaires ont été étudiées et ont mené à l'obtention d'une réponse optique isotrope de doublement de fréquence relié à la cristallisation au sein des sphérolites. Une hypothèse est formulée afin d'expliquer ce phénomène optique original. Afin d'appuyer cette proposition, les propriétés d'optique non linéaire ont alors été mesurées sur une autre vitrocéramique élaborée à partir d'un verre germanate de bore et de lanthane. La précipitation d'une phase ferroélectrique de même composition que le verre au sein de sphérolites est également observée. L'étude optique de cette céramique a confirmé que ce mode de cristallisation est bien à l'origine du caractère isotrope du doublement de fréquence générée.

La première partie de ce manuscrit rappelle les notions nécessaires à la compréhension de ce travail de thèse. Nous avons détaillé en particulier la technique permettant de générer le caractère anisotrope sur un matériau vitreux en volume : la précipitation de particules non-centro-symétriques. En particulier, il est mis en évidence que l'obtention d'un matériau transparent par cette dernière technique nécessite soit un contrôle de la différence d'indice entre la matrice vitreuse et les particules cristallines précipitées, soit un contrôle de la taille et du nombre de ces particules. En considérant cette dernière restriction, nous avons également

décrit les théories de la cristallisation sur lesquelles est basé le contrôle de la taille et nombre de cristaux. Enfin, un état de l'art sur ces vitrocéramiques à propriétés ONL élaborées par traitement thermique ou irradiation laser a permis de justifier le choix du principal verre étudié : un verre à base d'oxyde de niobium, de lithium, et de silice (LNS25).

Dans la deuxième partie de ce manuscrit, nous avons tout d'abord présenté les différentes caractérisations physico-chimiques qui ont permis de mettre en évidence la nature et l'unicité de la phase cristalline niobate de lithium qui précipite au sein du verre (jusqu'à une température de 850°C). Une étude de la cristallisation préliminaire nous a alors permis d'élaborer des courbes qualitatives de vitesses de nucléation et croissance surfacique et volumique. Ces courbes ont montré que la cristallisation surfacique se produisait plus rapidement que celle de volume (à comparaison à même température). Cela fut attribué à la présence de défauts accrus en surface qui diminuent la barrière d'énergie à franchir pour amorcer la cristallisation. De plus, une étude quantitative a montré que la cristallisation volumique était dominante, et qu'elle s'effectuait par une croissance de particules en trois dimensions, gouvernée à la fois par la diffusion et la réaction à l'interface. Les valeurs des énergies d'activations ont été calculées et ont d'ailleurs confirmé une cristallisation légèrement facilitée en surface. La valeur de  $450 \pm 40 \text{ kJ.mol}^{-1}$  fut mesurée pour la cristallisation volumique sur la gamme de températures 700-750°C. Enfin, l'étude par imagerie des particules formées a permis de mettre en évidence la difficulté de l'étude la cristallisation : non seulement au niveau de la nucléation où des agglomérats se forment, mais également au niveau des particules formées qui sont en réalité des sphérolites, au sein desquelles une distribution radiale de particules cristallisées orientées est observée.

Ainsi, la partie 3 de ce manuscrit a consisté en l'étude *in-situ* de la cristallisation, réalisée par Diffraction des Rayons-X, Microscopie Electronique à Balayage Environnementale et Spectroscopie Raman, afin de mieux appréhender les cristallisations surfacique et volumique au sein du verre LNS25 ; et de mieux comprendre la formation de ces sphérolites. La DRX et le MEBE *in-situ* ont mis en évidence une cristallisation surfacique formant une couche orientée de plus de  $18 \mu\text{m}$  d'épaisseur, composée de petites particules cristallines de niobate de lithium, orientées avec leur axe *c* perpendiculaire à la surface. La cristallisation volumique s'effectue au sein des sphérolites de 10 à 30  $\mu\text{m}$  de diamètre suivant le traitement thermique obtenu. Le suivi de la cristallisation par spectroscopie Raman a permis d'obtenir des données structurales et cinétiques sur ce procédé. Cette étude conduite



en surface et en volume, montre la même évolution structurelle dans ces deux cas. Pour former la phase cristalline  $\text{LiNbO}_3$ , les octaèdres distordus de niobium se réarrangent pour former un réseau niobate de plus en plus régulier par rupture des liaisons Nb-O-Si pour former les liaisons Nb-O-Nb. Au niveau de la cinétique de réaction, celle-ci est différente suivant le type de cristallisation. En surface, celle-ci s'effectue en une seule étape, aux alentours de la température de transition vitreuse (i.e  $580^\circ\text{C}$ ) et est très rapide (moins de 20 min). Dans le volume, la cristallisation se produit vers  $600\text{-}650^\circ\text{C}$  pour des durées allant de 25 min à 13h selon la température. La particularité de cette cristallisation est qu'elle nécessite deux étapes distinctes, et plus la température de cristallisation augmente et plus la première étape tend à disparaître. Nous avons alors supposé que la formation des sphérolites nécessite une étape de diffusion supplémentaire du niobium, car la cristallisation n'est pas congruente.

De ce fait, l'élaboration des vitrocéramiques détaillées dans la partie 4 de ce manuscrit s'est effectuée pour la plupart à une température supérieure à  $655^\circ\text{C}$  ; pour éviter la cristallisation en deux étapes. Dans cette partie, nous avons montré tout d'abord que les vitrocéramiques élaborées avec une cristallisation sphérolitique montrent un profil particulier du signal d'optique non linéaire. En effet, celui-ci est indépendant de l'angle du faisceau incident. Pour déterminer l'origine de ce signal, une étude multi-échelle est menée afin de corréler les propriétés optiques à la structure.

Tout d'abord, la  $\mu$ -Spectroscopie Raman est effectuée au niveau d'une sphérolite. Celle-ci montre une distribution radiale de particules de  $\text{LiNbO}_3$  en formes d'aiguilles avec leur axe  $c$  orienté selon la direction des rayons. En effectuant une analyse combinée par cartographie  $\mu$ -Raman/ $\mu$ -GSH à différents angles de polarisation, nous avons montré que ces particules cristallines orientées selon la direction de la polarisation donnaient un fort signal de GSH, et que ces propriétés ONL ne sont situées qu'au niveau des sphérolites. Par des analyses de diffusion de la lumière, nous avons déterminé la taille des objets générant du signal de GSH : ces particules, localisées dans les sphérolites, mesurent en réalité  $\sim 700\text{nm}$ . Nous nous sommes alors focalisés sur la relation entre les sphérolites et la réponse GSH macroscopique, en effectuant des mesures du signal de GSH en fonction de l'angle incident de polarisation. Nous avons montré une réponse isotrope (autour du plan d'incidence) et dipolaire.

Ces diverses caractérisations nous ont finalement permis de proposer un mécanisme à l'origine de ces propriétés d'optique non linéaire macroscopique et microscopique. A l'intérieur de chaque sphérolite, nous pouvons définir deux volumes cohérents, qui génèrent des signaux de GSH cohérents mais en opposition de phase. Comme ces volumes sont

éloignés de plus de la longueur de cohérence, ils n'interfèrent pas entre eux. Alors, comme les sphérolites sont dispersées de manière aléatoire, le signal de GSH correspond à la somme de ces contributions individuelles. La taille des sphérolites est le paramètre crucial pour l'efficacité du signal de GSH. Celui-ci est optimal lorsque les sphérolites mesurent 30  $\mu\text{m}$  de diamètre, soit environ trois fois la longueur de cohérence de  $\text{LiNbO}_3$ .

La cinquième et dernière partie de ce chapitre consiste alors en une confirmation de ce mécanisme sur un autre système. Nous avons choisi d'étudier la précipitation de sphérolites dans les verres LBG (Lanthane-Bore-Germanium), qui présentent la particularité de posséder une cristallisation congruente ( $\text{LaBGeO}_5$ ). Nous avons tout d'abord présenté une étude de la cristallisation dans ce verre, au sein duquel précipitent des sphérolites de 30  $\mu\text{m}$  de diamètre. Les particules cristallines de  $\text{LaBGeO}_5$  à l'intérieur des sphérolites sont en forme d'aiguilles, distribuées de manière radiale, et avec leur axe  $c$  orienté selon la direction des rayons. Nous avons également montré un signal de GSH indépendant de l'angle d'incidence et une réponse optique isotrope. L'étude par  $\mu$ -Spectroscopie Raman/ $\mu$ -GSH révèle que le signal de GSH est généré par des particules de  $\text{LaBGeO}_5$  orientées d'un angle de  $45^\circ$  par rapport à la direction de polarisation du faisceau incident. Cela est supposé provenir d'un caractère octupolaire de cette phase cristalline.

Ces travaux montrent la potentialité d'élaborer une vitrocéramique transparente avec des propriétés isotropes de doublement de fréquence. Une telle propriété est très en vue dans les lasers aléatoires. De plus, un autre enjeu consisterait justement à structurer en volume la précipitation des sphérolites pour soit réaliser l'accord de phase et augmenter l'efficacité de la conversion de fréquence, soit à les aligner dans une optique d'application de guide d'onde. Pour ce faire, la photo-structuration par irradiation laser dans des verres dopés Argent est à envisager. L'approche visée consiste à introduire l'ion photosensible  $\text{Ag}^+$ , et, par absorption multi-photons (voir combinée à un post traitement thermique), de générer une cristallisation sphérolitique ciblée autour de ces défauts. De plus, nous avons déjà mis en évidence dans le chapitre 3 (paragraphe V.4.3) que la cristallisation assistée sous laser UV était possible dans la matrice vitreuse LNS25.





## **Annexes**



## Annexe 1 : Microanalyse X par sonde Electronique et Microscopie à balayage

### ➤ Principe

La microanalyse X par sonde électronique est un moyen de réaliser des microanalyses quantitatives ou qualitatives élémentaires dans un très petit volume de matière de l'ordre du  $\mu\text{m}^3$ . Elle permet l'analyse de tous les éléments de nombre atomique supérieur à 4 avec une limite de détection de quelques dizaines de ppm.

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) permet principalement l'observation d'échantillons massifs, présentant un relief de surface, ou une variation de composition chimique de surface. La résolution permise par ce type d'appareillage est de quelques dizaines de nanomètres, et atteint une résolution de 2 nm pour le MEB Haute résolution.

Un faisceau incident d'électrons fortement accélérés et de très grandes énergies (plusieurs keV) émis par un canon à électrons, va irradier l'échantillon sur un volume de l'ordre du  $\mu\text{m}^3$ . Un électron est éjecté au cours de cette irradiation. Un photon dans la gamme de rayonnement X est alors émis par un réarrangement d'électrons de valence vers le trou électronique. Dans les deux cas cités ci-dessus (MEB et microsonde X), l'analyse repose sur l'émission du matériau lorsqu'il est excité par un faisceau incident d'électrons.

**L'émission électronique** de surface est constituée uniquement d'électrons secondaires peu énergétiques sensibles au relief de la surface, et d'électrons rétrodiffusés d'énergie proche de celle des électrons émis par le canon. Leurs intensités dépend essentiellement du numéro atomique des éléments de surface et donc de la composition chimique du matériau. L'image est obtenue en balayant la surface avec un faisceau d'électrons focalisés, et par une acquisition numérique du signal des électrons émis en chaque point.

Dans le cas du MEBE, (Microscopie Electronique à Balayage Environnementale), le principe repose sur le même que celui du MEB sauf qu'il est équipé d'un vide partiel. En effet, si les échantillons à analyser sont peu conducteurs, alors les électrons s'accumulent sur la surface et ne sont pas évacuées (l'échantillon est en charge). Avec un vide partiel, les électrons accumulés sont neutralisés par des charges positives de gaz provenant du faisceau

incident. Des analyses en électrons secondaires et électrons rétrodiffusés sont alors possibles. Il faut noter que dans ce cas, l'échantillon ne nécessite aucune préparation avant son observation.

L'émission électromagnétique de surface est constituée de photons X émis par fluorescence de surface d'un échantillon lorsqu'il est excité par le faisceau incident d'électrons. Le principe de base de la microsonde X consiste à analyser par spectroscopie ce rayonnement X dont les raies sont caractéristiques des différents éléments qui constituent le matériau. Cette technique est couramment employée pour la caractérisation des matériaux depuis sa mise en œuvre en 1951 par Castaing.

L'analyse du spectre X peut se faire de deux façons différentes :

- Une première méthode basée sur la dispersion d'énergie (EDS pour Energy Dispersive Spectroscopy). Dans ce cas, des pics de tension, proportionnels à l'énergie des photons X émis après excitation, sont produits par un semi-conducteur qui joue alors le rôle de détecteur.
- La deuxième méthode est fondée sur la dispersion de la longueur d'onde (WDS pour Wavelength Dispersive Spectroscopy). Des cristaux, taillés selon des plans réticulaires précis, permettent de séparer les photons X par diffraction de Bragg (cf figure A2-1).

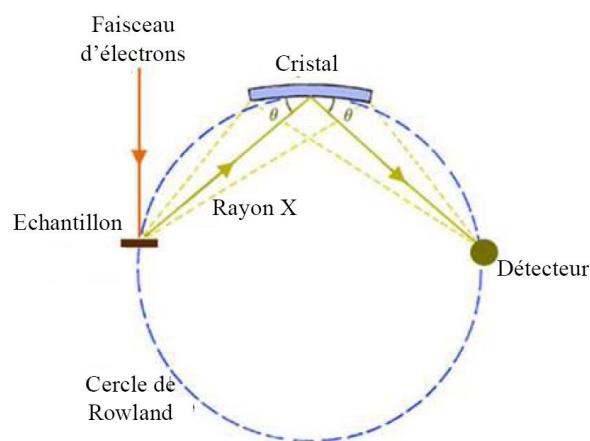


Figure A2-1 : Séparation des photons par diffraction sur un cristal taillé

➤ Conditions expérimentales

En ce qui concerne **l'émission électronique**, différents appareillages ont été utilisés :



- Un JEOL 6360A opérant à 15kV (MEB classique)
- Un JEOL 6360A opérant à 15kV (MEB Haute-Résolution)
- Un Fei Quanta 200 FEG opérant à 15 KV (MEB environnemental)

Il faut noter que dans le cas du MEB et MEB-HR, les échantillons sont métallisés au préalable par dépôt d'une fine couche d'or d'environ 5 nanomètres. Des ponts en Argent sont de plus effectués pour assurer la conduction.

L'appareillage utilisé pour l'émission électromagnétique est une **microsonde électronique** à émission de RX (CAMECA SX 100) avec 3 spectromètres WDS et un EDS de bruker AXS). Il est couplé avec un MEB permettant la visualisation des surfaces.

- La détection WDS est permise car l'appareil est équipé de quatre types de cristaux différents. Chaque cristal utilisé en tant que monochromateur est associé à une gamme énergétique spécifique. Les cristaux sont répertoriés dans le tableau A2-1.

- La détection EDS est permise par un monocristal de silicium, dopé au lithium et polarisé, jouant le rôle de détecteur. Un photon X produit un nombre N de paires électrons trous au sein du cristal qui est proportionnelle à l'énergie du photon. La charge collectée est alors elle-aussi proportionnelle à l'énergie du photon incident. Le spectre d'émission de l'échantillon est reconstitué par un analyseur multicanaux qui permet de classer le nombre d'évènements en fonction de leur énergie.

Cristal	Distance inter-réticulaire	Domaine d'analyse	
		Longueur d'onde (nm)	Energie (keV)
LIF	0,4027	0,035-0,40	35,5-3,10
PET	0,874	0,18-0,72	6,81-1,73
TAP	2,575	0,54-2,11	2,31-0,59

Les conditions expérimentales pour l'ensemble des analyses effectuées sont les suivantes :

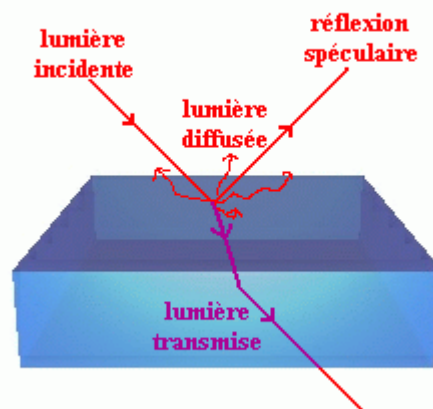
- tension d'accélération du faisceau d'électrons excitateur 20keV
- Courant d'excitation 120mA
- Taille de la sonde  $1\mu\text{m}^3$

Les échantillons sont métallisés au préalable par dépôt d'une fine couche d'or d'environ 5 nanomètres.

## Annexe 2 : Spectroscopie de diffusion Raman

### ➤ Principe

Lorsqu'un matériau est soumis à un rayonnement électromagnétique de fréquence  $\nu_0$  loin de toute résonance, une partie du faisceau est transmise, une réfléchi, et une infime partie est diffusée dans toutes les directions (Figure A3-1)

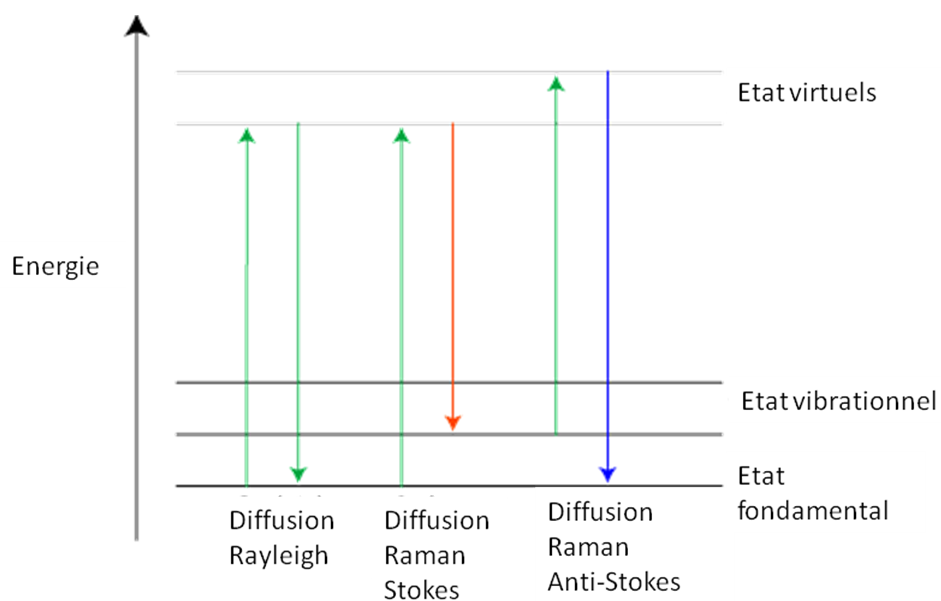


*Figure A2-1 : Représentation de la répartition d'un rayonnement incident sur un matériau*

La majeure partie de ce rayonnement diffusé possède la même fréquence que l'onde incidente, mais une très faible partie est diffusée inélastiquement (diffusion Rayleigh) à des fréquences différentes : c'est l'effet Raman.

Il n'y aura effet Raman que lorsque les mouvements de liaison donneront une variation de la polarisabilité  $\alpha$  de la molécule sous l'effet du champ électrique de l'onde incidente.

Deux processus de diffusion interviennent dans l'effet Raman (Figure A2-2). Le premier est caractérisé par une diffusion d'un niveau vibrationnel inférieur vers un niveau supérieur (effet Stokes) alors que le second correspond à une diffusion d'un niveau vibrationnel supérieur vers un niveau inférieur (effet Anti-Stokes).

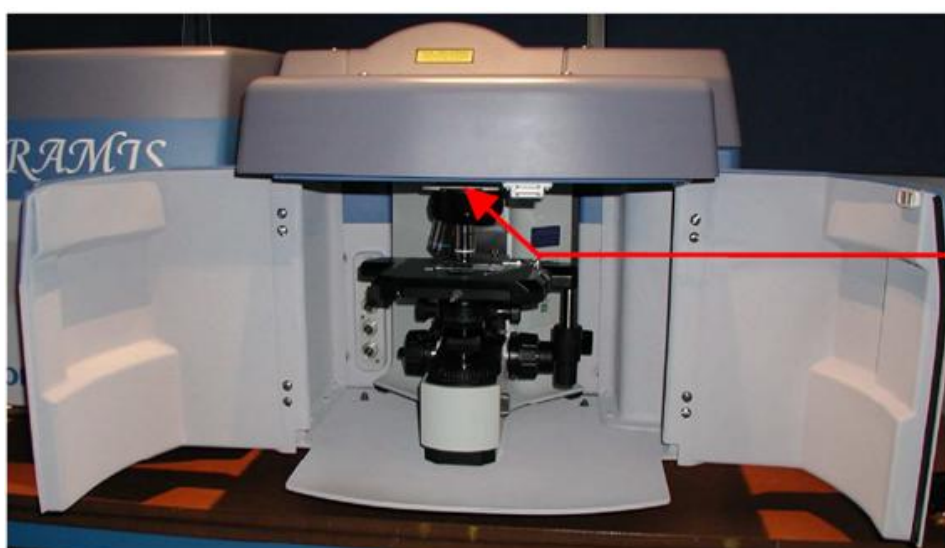


*Figure A2-2 : Schéma de principe des effets Raman Stokes et anti-Stokes*

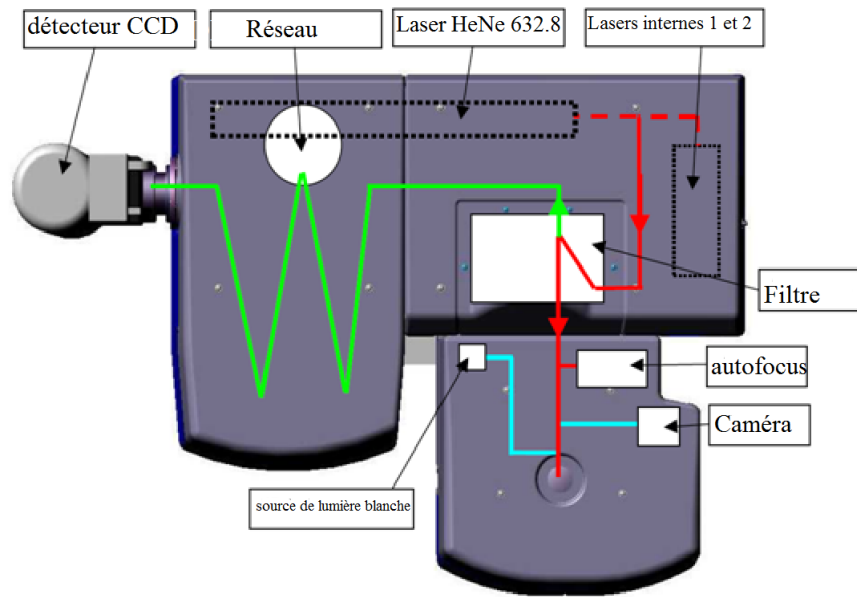
Les modes vibrationnels de basse énergie étant les plus peuplés, les raies Stokes sont plus intenses que les raies Anti-Stokes ; et c'est pour cette raison que la diffusion Raman Stokes est plus couramment utilisée.

➤ Montage expérimental (coll. LPCMC-Lyon)

Nous ne détaillerons que le montage utilisé à Lyon (coll. LPCML) pour l'étude de la cristallisation in-situ. Le montage de micro-Spectroscopie Raman ayant été détaillé dans le chapitre IV.



Arrivée du  
faisceau laser



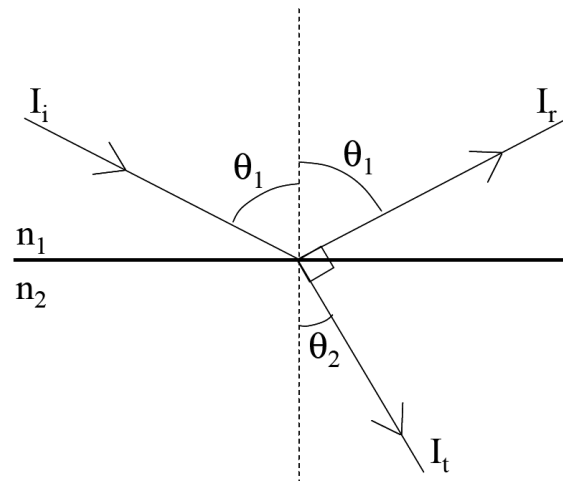
*Figure A2-3: Vue d'ensemble et du-dessus de l'instrument Raman Horiba-Jobin Yvon*

➤ Conclusion

La spectrométrie Raman est un moyen très efficace pour mettre en évidence les différents groupements élémentaires qui constituent les verres et les vitrocéramiques. Les entités fortement polarisables, telles les liaisons Nb-O ont un signal intense en Raman. Ainsi, cette technique est très adaptée à l'étude de la cristallisation dans les verres LNS25.

### Annexe 3 : Mesure de l'indice de réfraction

Une réflexion spéculaire d'intensité  $I_r$  peut être observée lorsqu'un faisceau lumineux incident d'intensité  $I_i$  est envoyé depuis un milieu d'indice  $n_1$  sur un matériau d'indice de réfraction  $n_2$  (figure A1-1). Lorsque la lumière est polarisée dans le plan d'incidence, le coefficient de réflexion s'annule pour un angle d'incidence particulier appelé angle de Brewster.



*Figure A1-1 : Schéma des trajets optiques représentés dans le plan d'incidence à l'angle de Brewster*

Comme montré sur la figure précédente, à cet angle de Brewster, le rayon transmis  $I_t$  est perpendiculaire à la direction attendue du faisceau réfléchi. A partir des relations de Snell-Descartes, la mesure de l'angle de Brewster permet d'obtenir l'indice de réfraction  $n_2$  du matériau analysé.

$$n_1 \sin(\theta_1) = n_2 \sin(\theta_2) \text{ et} \quad (\text{eq. A1-1})$$

$$\sin(\theta_2) = \sin\left(\frac{\pi}{2} - \theta_1\right) = \cos(\theta_1) \quad (\text{eq. A1-2})$$

Nous obtenons alors :

$$n_2 = n_1 \tan(\theta_1) \quad (\text{eq. A1-3})$$

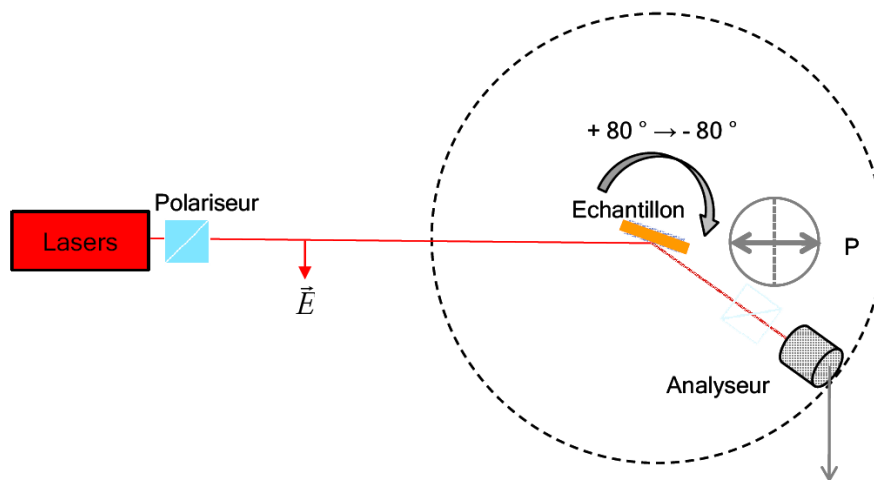
De manière expérimentale, un faisceau laser polarisé parallèlement au plan d'incidence horizontal est focalisé sur la surface polie de l'échantillon (figure A1-2). La méthode consiste donc à enregistrer l'intensité réfléchie normalisée en fonction de l'angle

d'indice  $\theta_1$ . L'équation suivante permet alors d'accéder aux indices de réfractifs à partir de l'intensité réfléchie enregistrée, en considérant l'indice de réfraction de l'air égal à 1.

$$R_p = I_r / I_i = \left( \frac{n_2 \cos \theta_1 - \sqrt{1 - \left(\frac{\sin \theta_1}{n_2}\right)^2}}{n_2 \cos \theta_1 + \sqrt{1 - \left(\frac{\sin \theta_1}{n_2}\right)^2}} \right)^2 \quad (\text{eq. A1-4})$$

Où  $R_p$  est le coefficient de réflexion.

Dans notre cas, nous utilisons des analyses à deux énergies en utilisant deux sources différentes présentant des longueurs d'onde de 532 nm et 935 nm. L'échantillon est positionné sur un support permettant des rotations autour d'un axe vertical (Figure A1-2). L'intensité réfléchie est obtenue en fonction de l'angle d'incidence. Les domaines angulaires positifs et négatifs sont étudiés, les pas angulaires sont de un degré et le temps d'acquisition par pas est de trois secondes.



*Figure A1-2 : Schéma du montage de mesure des indices de réfraction*

Une fois enregistré, le scan angulaire est simulé en fonction des divers paramètres de mesures par une matrice de transfert. La valeur de l'indice de réfraction peut être obtenue avec une précision de  $\pm 0,01$ .

[1] Rodriguez, V., Sourisseau, C. General maker-fringe ellipsometric analyses in multilayer nonlinear and linear anisotropic optical media. *Journal of the Optical Society of America B* **19**, 2650–2664 (2002).

### Résumé :

Le développement des lasers de puissance engendre un intérêt pour la recherche de matériaux présentant des propriétés optiques non linéaires (ONL). Les matériaux vitreux sont de très bons candidats puisqu'ils peuvent être transparents et élaborés en grandes dimensions. La précipitation de particules non centro-symétrique dans un verre permet d'engendrer cette propriété en volume, et d'ingérer facilement ce matériau dans les dispositifs lasers.

Dans ce contexte, cette thèse présente les résultats obtenus sur la précipitation de la phase  $\text{LiNbO}_3$  dans la matrice vitreuse 35  $\text{Li}_2\text{O}$ - 25  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ - 40  $\text{SiO}_2$ . Le mécanisme de cristallisation de cette phase est étudié par analyse thermique, imagerie optique et électronique ainsi que par une analyse in-situ. Ces analyses mettent en évidence une cristallisation sphérolitique du niobate de lithium dans ce verre, conduisant à l'obtention de vitrocéramiques. Les propriétés optiques non linéaires d'ordre deux sont mesurés sur ces matériaux. Un signal original et isotrope de Génération de Second Harmonique a été mesuré. Une analyse multi-échelle permet une meilleure compréhension et une corrélation entre la structure des sphérolites et l'origine de la génération d'un tel signal. Le modèle développé suite à ces analyses permet d'entrevoir le développement de nouveaux matériaux micro-composites à propriétés ONL isotropes.

### Mots clés :

- Verres Oxydes
  - Génération de Second Harmonique
  - Cristallisation
  - Spectroscopie Raman
  - Sphérolites
  - Optique non linéaire
- 

Title : Elaboration of optical glass-ceramic for frequency doubling

### Abstract :

The High power laser development required the need of materials with nonlinear properties. Glass materials can be considered as ideal materials as they can be transparent and elaborated in very large dimension. Precipitation of non-centro symmetric crystalline particles in bulk glass leads to a material with bulk nonlinear properties. This glass-ceramic should be then easily integrated in such laser facilities.

In this thesis, the results concerning the precipitation of the phase  $\text{LiNbO}_3$  in the glassy-matrix 35  $\text{Li}_2\text{O}$ - 25  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ - 40  $\text{SiO}_2$  are detailed. The crystallization mechanism of this phase is studied through thermal analysis, optical and electronic microscopy as well as in-situ analyses. These studies reveal glass-ceramics are obtained through a precipitation of the lithium niobate crystalline phase in spherulite shape. The nonlinear optical properties are investigated on this materials and an original, isotropic Second Harmonic Generation Signal (SHG) is registered in the bulk glass-ceramic. A complete study using a multi-scale approach allows the correlation between the spherulite structure and the nonlinear optical properties. A mechanism at the origin of the SHG signal is proposed. This leads to a new approach for transparent inorganic materials development for isotropic SHG conversion.

### Keywords :

- Oxide Glasses
- Second Harmonic Generation
- Crystallization
- Raman spectroscopy
- Spherulites
- Nonlinear optics