



Faculté des Sciences  
Département de Physique

Année 2009

**MEMOIRE**

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

**MAGISTER**

*Croissance et caractérisation structurale  
des fibres monocristallines des niobates  
 $Ba_2NaNb_5O_{15}$  dopées à l'Ytterbium  
trivalent  $Yb^{3+}$  tirées par la technique LHPG*

**Option: Optique non linéaire**

**Par**

**BOUDOUR Bariza**

**DIRECTEUR DE MEMOIRE:** KAREK Ahcène MC. Univ. Badji Mokhtar-Annaba

**Devant le Jury:**

**Président** EL-AKRMI Abdessater Pr. Univ. Badji Mokhtar-Annaba

**Examineurs**

DRICI Abdelaziz MC. Univ. Badji Mokhtar-Annaba

BOUASLA Abdelaziz MC. Univ. Badji Mokhtar-Annaba

## Remerciements

*Je tiens à remercier le Docteur Karel AHCÈNE pour son encadrement, ses précieuses orientations, ses relectures incessantes et attentives. Qu'il trouve ici encore une fois l'expression de ma haute considération.*

*Je remercie de façon toute particulière le professeur EL AKRMI pour m'avoir offert cette opportunité de post-graduation « l'Optique non linéaire » et avoir accepté de présider mon jury de soutenance.*

*Je voudrais aussi adresser mes remerciements à Monsieur le Professeur Georges BOULON de l'université Claude Bernard Lyon 1 pour avoir permis l'accueil et facilité l'expérimentation au sein de son équipe matériaux laser.*

*Mon respect et ma reconnaissance s'adressent également au Docteur DRICI ABDELAZIZ et au Docteur BOUASLA ABDELAZIZ pour avoir accepté d'être membres de jury et donné des recommandations judicieuses.*

*Merci enfin à tous les enseignants qui m'ont formé et à tous ceux qui m'ont soutenu dans les moments difficiles.*

## Résumé

*Des recherches entreprises est de produire des cristaux doubleurs de fréquence. Ces matériaux doivent transmettre la lumière de façon non linéaire et avoir une susceptibilité diélectrique du second ordre ( $\chi^2$ ) non nulle.*

*Le matériau BNN est connu depuis de nombreuses années en raison des propriétés ferroélectriques et non linéaires. Des effets de génération du second harmonique en intracavité ou en oscillation paramétrique ont été observés dans les cristaux non dopés. L'émission stimulée a été obtenue vers 1060 nm par dopage avec le néodyme, mais l'existence d'un coefficient de dilatation thermique important et d'une transition structurale vers 260°C a limité le développement industriel des monocristaux par la technique Czochralski. La substitution du baryum et du sodium par le néodyme étant connue comme réduisant le phénomène de dilatation thermique*

*Notre travail a porté sur l'étude de la croissance des cristaux de  $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$  et leurs caractérisations structurales pour obtenir les fibres monocristallines de meilleure qualité dopées à l'ytterbium et tirées par la méthode LHPG.*

*L'expérimentation a été faite au LPCML (Université Claude Bernard Lyon1). Les résultats obtenus, avec dopage allant jusqu'à 5 %, sont encourageants.*

## Abstract

Researches are made in order to produce crystals doubler of frequency. These materials must transmit light in a non linear way and have a dielectric susceptibility of second order ( $\chi^2$ ) non nil.

The  $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$  material is known for many years because of ferroelectric and non linear properties. Effect of generation of the second harmonic by agreement accord de phase in intra cavity or in parametric oscillation, were observed in the surrounding of 1060 nm. The stimulated emission has been obtained arround 1060 nm by «dopping» with neodymium, but the existence of an important thermal expansion coefficient and of structural transition around  $260^\circ$  has Limited the industriel development of the single crystals by the Czochralsky technique. The substitution of Barium and Sodium by neodymium is known to reduce the thermal expansion.

Our work was aimed to study the growth of Sodium and Barium niobate ( $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ ) and their structural characterisation in order to obtain by the HLPG method single crystal fibers doped with Ytterbium ( $\text{Yb}^{3+}$ ) having the best qualities.

The experiments have been done at LPCML ( University of Lyon1), the results obtained with doping up to 5 % are encouraging.

## الخلاصة

الأبحاث الجارية تكمن في إنتاج البلورات المضاعفة التردد، هذه المواد ناقلة للضوء بصورة غير خطية وتملك الثابتة العازلة من الرتبة الثانية الغير معدومة . هذا المركب المسمى **نيوبات الباريوم و الصوديوم** تمت دراسته منذ سنوات عديدة لخواصه الكهروحريرية والغير خطية. تأثيرات توليد الحد الثاني دو التوافق الطوري ما بين التجايف وكذا بالاهتزازات الحديدية عند حوالي **1060 nm**، تمت ملاحظته ا في البلورات الغير مطعمة، لكن الإشعاع المثار **بايون النيوديم** تمت ملاحظته بالتطعيم . إن ارتفاع عامل التمدد والتحويلات البنيوية للمادة حوالي **260°** عرقل تطوير المنابع أحادية البلورات ذاتية التضاعف للتردد بواسطة تقنية **CZOCHELSKI**. إن تموضع النيوديم في موقع درات **الباريوم و الصوديوم** حل مشكل التمدد الحراري. إن بحثنا يهتم بدراسة الخصائص البنيوية لمركب **نيوبات الباريوم و الصوديوم** لإيجاد الالياف البلورية الاحادية من النوع الجيد المطعمة **بايون الإتريبوم** و المستخلصة بتقنية **LHPG**. تمت التجربة بجامعة **كلود برنار ليون 1 (فرنسا)** و كانت النتائج مشجعة بنسبة **5%**.

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	1
------------------------------	---

## CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

### I LE NIOBATE DE BARYUM ET SODIUM ( $Ba_2NaNb_5O_{15}$ )

I-1	Modèle structural	5
I-2	Croissance cristalline	10
I-3	Propriétés ferroélectriques	14
I-4	Propriétés optiques	15
I-5	Propriétés non linéaires	15
I-6	Utilisation du BNN comme matrice laser	17

## CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

### II-1 PREPARATION DES MATERIAUX SOURCES

II-1-1	Préparation	19
II-1-2	Analyse par diffraction RX	21

### II-2 ELABORATION DES FIBRES MONOCRISTALLINES

II-2-1	Croissance cristalline par la technique LHPG	21
II-2-1-1	Principe de la fusion de zone	21
II-2-1-2	Distribution des espèces lors du passage de la zone fondue	22
II-2-1-3	Procédé de la zone flottante : Méthode (Laser Heated Pedestal Growth)	22

### II-3 CARACTERISATION PHYSICO-CHEMIE DES FIBRES

II-3-1	Microscopie optique	32
--------	---------------------	----

II-3-2	Emission plasma .....	32
II-3-3	Microsonde électronique .....	32
II-3-4	Microspectroscopie Raman .....	34
II-3-5	Analyse thermique différentielle - Thermogravimétrie .....	35
II-3-6	D R X .....	35

## **CHAPITRE III : CROISSANCE ET CARACTERISATION STRUCTURALE**

### **III LE NIOBATE DE BARYUM ET DE SODIUM**

III-1	Introduction .....	37
III-2	Stabilisation de la phase quadratique avec dopage par ions terres rares .....	38
III-2-1.	Fibres dopées par les ions Yb <sup>3+</sup> tirées par la technique (L.H.P.G).....	38
III-2-1-1	Protocole de tirage par LHPG.....	38
III-2-1-2	Analyse générale de la forme des fibres.....	40
III-2-1-3	Analyse par émission plasma.....	41
III-2-1-4	Etude par microsonde.....	42
III-2-1-5	Analyse par micro Raman.....	44
III-2-1-6	Analyse spectroscopique.....	44
III-2-1-7	Etude par diffraction des rayons X.....	45
<b>CONCLUSION</b> .....		48
<b>REFERENCES</b> .....		49
<b>ANNEXE</b> .....		52

## Liste des figures

<b>Chapitre I</b>		
<b>Figure</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
Figure I-1	Structure cristallographique de $Ba_2NaNb_5O_{15}$	6
Figure I-2	Environnements cationique	7
Figure 1-3	Chaîne des octaèdres $NbO_6$ dans la structure $Ba_2NaNb_5O_{15}$	7
Figure I-4	Structure type bronze tungstène	8
Figure 1-5	Transitions observées dans BNN	9
Figure 1-6	Diagramme d'équilibre entre phases pseudo binaire du système $NaNbO_3$ - $BaNb_2O_6$ .	11
Figure.1-7	Cristaux BNN tirés à partir de la composition $Ba_{2.09}Na_{0.72}Nb_{5.02}O_{15}$ sous condition isotherme (a) et gradient vertical environ $100Kcm^{-1}$ (b) (creusets de platine de diamètre 70 mm, hauteur 70 mm et d'épaisseur 5 mm, vitesse de tirage 5 mm/h et vitesse de rotation 20 tr/mn).	12
Figure I-8	Evolution des paramètres de maille de BNN en fonction de la teneur en néodyme ( $Nd^{3+}$ )	13
Figure I-9	Microphotographie des stries de croissance dans le BNN	14
Figure I-10	Evolution de la longueur d'onde d'accord de phase en fonction du taux de dopage en mol%	16
Figure I-11	Spectre d'émission de BNN dopé $Nd^{3+}$ à 9K sous excitation large bande (860-880 nm)	17

<b>Chapitre II</b>		
Figure II-1	Exemple de traitement thermique pour former une phase par réaction à l'état solide	20
Figure II-2	Schéma de principe de la fusion de zone	22
Figure II-3 :	Définition du coefficient de ségrégation k	23

Figure II-4	Schéma de la zone fondue en cours de tirage	24
Figure II-5	Répartition du dopant le long du barreau après fusion de zone ( $k < 1$ )	26
Figure II-6	Schéma de la technique de zone flottante	28
Figure II-7	Vue générale du montage LHPG	29
Figure II-8	Vue de l'intérieur de l'enceinte de tirage	29
Figure II-9	Dispositif de focalisation du chauffage laser	29
Figure II-10	Schématisation de l'effet Raman et des transitions mise en jeu	33
Figure II-11	Schéma du spectromètre Raman XY Dilor, F Symbolise les fentes et R les réseaux holographiques	34

### Chapitre III

Figure	Titre	Page
Figure III-1	Substitutions d'une terre rare dans la matrice BNN	38
Figure III-2	Fibres de BNN dopées $\text{Yb}^{3+}$ et tirées par LHPG	39
Figure III-3	Fibre de BNN non dopée	40
Fibre III-4	Fibre de BNN dopée avec ses stries de croissance	40
Figure III-5	Fibre dopée polie parallèlement à l'axe de croissance	41
Figure III-6	Fibre dopée polie perpendiculairement à l'axe de croissance	41
Figure III-7	Etude par microsonde le long des fibres (pure et dopées)	43
Figure III-8	Spectre micro Raman d'une fibre BNN dopée 3% $\text{Yb}^{3+}$	44
Figure III-9	Spectre d'émission de la fluorescence à 9K de l' $\text{Yb}^{3+}$ dans une matrice BNN	45
Figure III-10	Spectres de rayons X sur fibres broyées de BNN dopées $\text{Yb}^{3+}$ (pure et dopées)	46

## Liste des tableaux

<b>Chapitre I</b>		
<b>Tableau</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
Tableau 1-1	Indices de réfraction de cristaux BNN à différentes longueurs d'ondes	15
Tableau 1-2	Coefficients non linéaires du BNN et de la silice	16
Tableau 1-3	Emission et rapports de branchement des différents états du niveau ( $^4F_{3/2}$ de l'ion $Nd^{3+}$ ).	18

<b>Chapitre II</b>		
<b>Tableau</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
Tableau II-1	Comparaison des techniques $\square$ -PD et LHPG	31

<b>Chapitre III</b>		
<b>Tableau</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
Tableau III-1	Protocole de tirage des fibres par LHPG	39
Tableau III-2	Compositions relatives des fibres BNN obtenues par spectroscopie d'émission plasma	42

### Liste de symbole

$\kappa$	Coefficient de distribution (ségrégation)
$C_{sol}$	Impureté dans la phase cristallisée
$C_{liq}$	Impureté dans la zone liquide
$C_0$	Concentration initiale
$\kappa_{eff}$	Coefficient de distribution effectif
$\delta$	Epaisseur de la couche de diffusion
$V$	Vitesse de déplacement de zone fondue
$D$	Coefficient de diffusion de l'impureté dans liquide
$\lambda$	Longueur d'onde
$\tau$	Durée de vie radiative
$Yb^{3+}$	Ytterbium sous forme trivalent
a,b,c	Paramètre de maille
${}^2F_{7/2}$	Niveau d'énergie fondamental
${}^2F_{5/2}$	Niveau d'énergie excité
Na	Sodium
Ba	Baryum
Nb	Niobium
Nd	Néodyme
$CO_3$	Carbonate
RE	Terre rare
Li	Lithium
O	Oxygène
P	Potassium
T	Tungstène
B	Bronze

Ce travail a été réalisé en collaboration avec le Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents (LPCML) au sein du groupe « Matériaux Laser » dirigé par le professeur Georges Boulon.

Cette recherche a été consacrée à la croissance et à la caractérisation structurale de fibres monocristallines dans la famille d'oxyde de niobates  $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$  (BNN) dopées par l'ion laser  $\text{Yb}^{3+}$ . Cet ion présente le double intérêt d'être d'abord pompable par des diodes laser de puissance, dans le proche de l'infrarouge (IR), ensuite d'émettre également dans le proche IR.

En 1917, A. Einstein émet le principe de l'émission stimulée qui ouvre la porte à une nouvelle technologie: le **LASER** "Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation". Mais, il faudra attendre 1960 pour que Th. Maiman réalise le premier laser à solide [1] dans un matériau monocristallin, le rubis ( $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$ ). Les applications originales auxquelles ils donnent lieu tant dans les domaines industriels aussi variés que la découpe, le soudage métallique ou encore le marquage et les domaines militaires (systèmes de guidage de missiles d'avion, ...) sans oublier les applications médicales, qui se sont particulièrement développées ces dernières années. Ces applications diverses requièrent des rayonnements de longueur d'ondes différentes.

Depuis une vingtaine d'années, l'évolution des sources lasers est très fortement influencée par le développement des diodes lasers pour exciter les cristaux à l'état solide contenant des ions activateurs engendrant, surtout, des émissions lasers dans le domaine spectral du proche IR. La tendance la plus marquée est de fabriquer des sources lasers dites « tout solide » constituées d'une diode laser, d'un cristal actif dopé par des ions terres rares ou des ions de transition et aussi, parfois, un cristal non linéaire doubleur ou additionneur de fréquences ainsi qu'un absorbant saturable pour la production d'impulsions courtes. Les principaux éléments de la source laser sont donc bien des composants à l'état solide. Les applications potentielles sont nombreuses dans le domaine des lasers pour les sources à sécurité oculaire dans l'IR, les sources de puissance dans l'IR, ou encore les sources à impulsions de forte énergie à l'échelle de la nanoseconde, de la picoseconde et même maintenant de la femtoseconde [2, 3] avec des ions émettant des bandes larges. De tels systèmes sont à l'évidence caractérisés par leur compacité, leur robustesse, leur facilité d'emploi ainsi que par leur faible coût par

rapport aux lasers à gaz, à colorants liquides ou même à solide pompés par des lampes flashes.

De nombreuses recherches ont été effectuées concernant le choix des matrices. Un matériau laser doit donc être caractérisé par une grande stabilité chimique, des propriétés mécaniques, thermiques et optiques spécifiques. C'est la maîtrise de plus en plus confirmée des techniques de chimie des matériaux, de croissance cristalline, de caractérisations structurales et spectroscopiques, qui a contribué à une compréhension approfondie des phénomènes mis en jeu.

La recherche de nouvelles techniques d'élaboration dans le domaine des matériaux, en particulier des cristaux, est en pleine effervescence et reste une des sources d'innovation pour le développement des systèmes optiques et électroniques. Depuis les premiers travaux de Verneuil, puis Czochralski, sur la croissance cristalline, les recherches scientifiques ont été principalement concentrées sur l'amélioration des techniques de croissance en vue de l'obtention de cristaux à hautes performances. Ces cristaux sont utilisés en effet dans la plupart des systèmes optique, électronique ou électro-optique dans les technologies de pointe. Le succès des lasers à l'état solide n'a ainsi été possible que grâce à la qualité cristalline des cristaux obtenus d'abord avec le rubis puis avec le grenat YAG en utilisant ces nouvelles techniques. De son côté, le besoin de miniaturisation dans l'électronique s'est amplifié et a permis de nombreux succès dans le tirage des cristaux semi-conducteurs exempts de défauts tels que les dislocations et les fissures.

Les techniques de croissance de monocristaux sont limitées à quelques méthodes, en raison de la complexité des systèmes et du coût de l'appareillage. Le découpage de boules monocristallines tirées par la technique Czochralski est également complexe. La finition des produits après découpage est très difficile en raison de la dureté et de la fragilité des monocristaux. L'ingénierie moderne nécessitant des cristaux de qualité, de taille et d'orientations bien déterminées, le développement de fibres monocristallines et de compositions bien contrôlées sont à la base d'une nouvelle génération de cristaux.

Le terme fibre inclut tout matériau tel que les filaments ou les fils, dont le diamètre varie de quelques  $\mu\text{m}$  au mm. Si les fibres de verres appartiennent aujourd'hui au domaine des matériaux courants, les fibres cristallines et particulièrement monocristallines restent des matériaux spécifiques de haute technicité. Elles

apparaissent ainsi comme des systèmes très spécifiques dont les caractéristiques thermiques, mécaniques et optiques deviennent remarquables. Historiquement étudiées pour le renforcement des matériaux composites (utilisation dans le domaine du transfert de l'énergie à haute température), les fibres monocristallines présentent aujourd'hui de nombreuses perspectives d'application dans le domaine de l'opto-électronique et de la micro-optique. Des fibres sont ainsi utilisées comme éléments laser ou amplificateurs prometteurs ainsi que pour des applications de transmission et de traitement des données dans le domaine des télécommunications tout-optique, ou pour des applications de capteurs optiques à titre d'exemple. Les effets thermiques y sont réduits par la dilution des ions absorbants sur une grande distance, par l'importance de la surface de refroidissement ainsi que par la bonne conductivité de la matrice. Enfin, des propriétés non-linéaires peuvent être développées pour la réalisation de nouveaux convertisseurs de fréquence par doublage de fréquence, accord de phase, quasi accord de phase ou décalage Raman. Dans cette optique, l'élaboration de monocristaux sous forme de fibres de petit diamètre, inférieur au millimètre, est aussi une réponse appropriée à la demande de cristaux pour l'optique ou l'électro-optique.

Au laboratoire de Physico-chimie des matériaux luminescents (LPCML) Lyon1 sont utilisées deux des principales techniques pour la croissance de fibres monocristallines Laser Heited Pedestal Growth (LHPG) et micro-pulling down ( $\mu$ -PD), qui ont toute deux l'avantage d'être très rapide et conduisent à des fibres de bonne qualité optique. Les opérations de découpage et de polissage seront ainsi réduites grâce à la petite taille des cristaux obtenus.

La recherche de nouveaux cristaux laser dopés  $\text{Yb}^{3+}$  avec une évaluation comparative des propriétés lasers par une modélisation appropriée de figures de mérite [6, 7] constitue l'un des axes les plus importants du groupe « Matériaux Laser » au laboratoire LPCML, compte tenu de sa spécificité d'étude depuis de nombreuses années sur les cristaux lasers dopés terres rares. Dans le cadre de ce programme, les cristaux mis en jeu dans un premier temps, ont été les oxydes tels que les sesquioxides :  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , les tungstates d'yttrium et de potassium  $\text{KY}(\text{WO}_4)_2$  et  $\text{KGd}(\text{WO}_4)_2$  les tungstates de gadolinium et de potassium, le niobate de lithium  $\text{LiNbO}_3$ , les oxoapatites  $\text{Ca}_8\text{La}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_2$  et le grenat d'yttrium  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ . L'objectif de ce travail est donc de compléter l'étude déjà entamée par ce groupe de recherche. En particulier, la famille d'oxyde des niobates a été caractérisée :

Des fibres monocristallines appartenant à la famille des niobates  $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$  (BNN) de grande qualité optique, ont été élaborées par la méthode LHPG. Pour cela nous avons découpé ce mémoire en trois chapitres.

Dans le premier chapitre, nous récapitulons les principales connaissances actuelles des caractéristiques et des propriétés physiques du matériau. Nous montrerons aussi l'état de l'art des résultats de croissance cristalline obtenus depuis plus de trente ans. Ce récapitulatif n'est pas exhaustif et représente plutôt un cliché sur l'état de la recherche d'aujourd'hui.

Dans le second chapitre, nous exposerons la technique expérimentale utilisée pour la croissance de ce matériau sous forme de monocristaux fibrés. Puis nous exposerons les techniques de caractérisations structurales employées.

Le troisième chapitre sera consacré à la croissance de ce matériau en fonction de la composition et de la technique utilisée. Elle comprendra aussi bien l'explication de nos procédés de tirage de fibres monocristallines que leurs caractérisations structurales.

## **CHAPITRE I**

### **ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

## INTRODUCTION

Le potentiel des familles des niobates dans le domaine de l'optique non linéaire et pour l'oscillation optique paramétrique ainsi que pour l'émission stimulée est lié en particulier à leur structure cristalline et à la qualité des cristaux. Dans le but de bien comprendre les différents phénomènes qui interviennent au cours de l'utilisation de ces matériaux dans leurs champs d'applications, il est indispensable d'en maîtriser la technologie de croissance cristalline. Ce chapitre présente une synthèse bibliographique des propriétés physico-chimiques de la matrice, BNN, les possibilités d'obtention de monocristaux puis les interactions entre les radiations optiques et ces cristaux.

### I-1 LE NIOBATE DE BARYUM ET SODIUM $Ba_2NaNb_5O_{15}$

#### I-1-1 Modèle structural

$Ba_2NaNb_5O_{15}$  possède une structure de type tungstène bronze (TPTB) [8, 9]. Cette structure est caractérisée par une maille dilatée, composée de 10 octaèdres  $NbO_6$  qui constituent l'ossature du réseau cristallin (figure I-1). L'observation de deux octaèdres différents  $NbO_6$  montre que chaque atome de niobium est décalé le long de l'axe z par rapport au plan moyen d'atomes d'oxygène, ce qui explique la non linéarité du matériau [10]. La structure quadratique possède des paramètres de maille de l'ordre de  $12.5 \times 12.5 \times 4A^3$  [9]. Les octaèdres  $NbO_6$  sont liés de façon à former une chaîne quasi linéaire et parallèle à la direction (001) qui est l'axe ferroélectrique polaire [11]. Les environnements cationiques sont présentés dans la figure I-2. Dans les directions perpendiculaires à l'axe c, il existe aussi des chaînes d'octaèdres  $NbO_6$  non linéaires (Figure I-3).

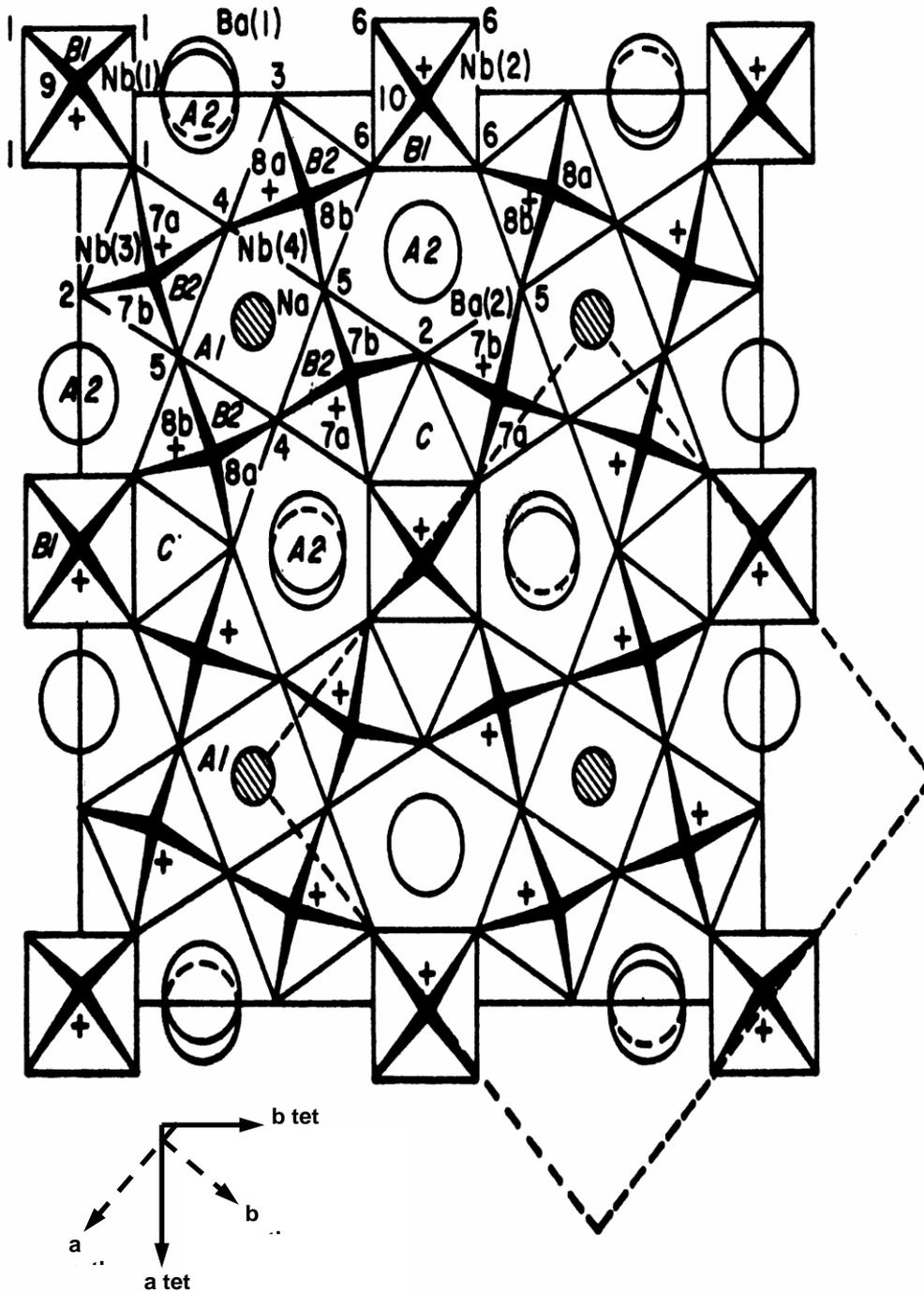
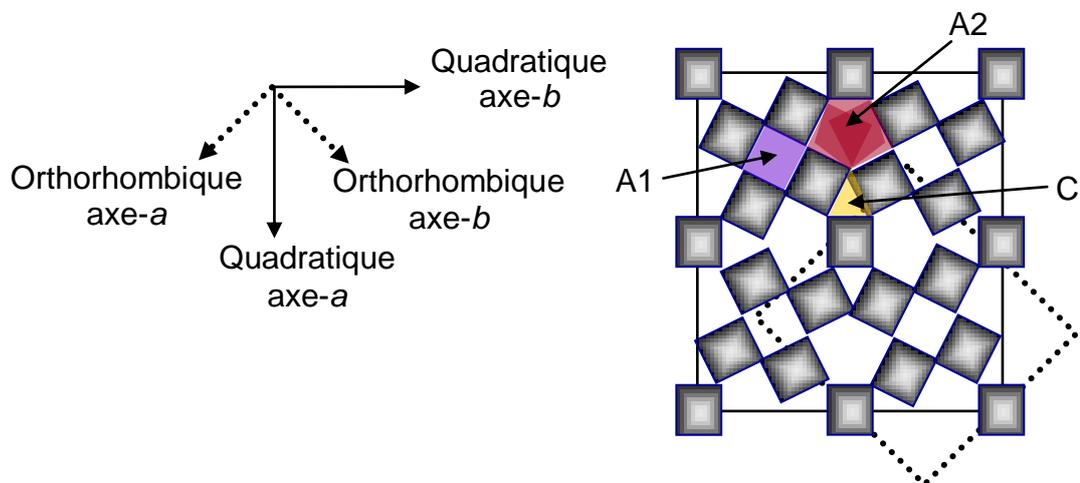


Figure I-1 : Structure cristallographique de  $Ba_2NaNb_5O_{15}$  [8]



L'espace entre les chaînes forme des sites de géométrie pentagonale (A2), tétragonale (A1) et des sites trigonaux C vides [12] (figure I-4). La structure type bronze tungstène contient donc cinq types de sites cationiques. Le premier nommé A1 a une section carrée de coordinence 12 et il est rempli par des ions  $\text{Na}^+$  avec des taux d'occupation de 0,5. Le deuxième, A2, est pentagonal, de coordinence 15 et rempli par des ions  $\text{Ba}^{2+}$  avec des taux d'occupation de 1. Le troisième, dénommé C1, est vide et il possède une section triangulaire. Ces sites sont liés avec deux sites  $\text{NbO}_6$  octaédriques dénommés B1 et B2. La formule chimique est donc la suivante :  $(\text{A1})_2 (\text{A2})_4 (\text{C})_4 (\text{B1})_2 (\text{B2})_8 \text{O}_{30}$ . Les positions A1, A2 et C peuvent être occupées ou non par différents ions (alcalins, alcalino-terreux, ions dopants, ...). Dans la majorité des cas, les sites C sont vacants. Cependant, il existe des structures tungstène bronze pour lesquelles les sites C sont occupés, par exemple, le composé  $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  (KLN) [13,14]. Le rapport d'occupation des sites est déterminé par la nature des cations, l'électronéutralité et les paramètres de maille du réseau cristallin. Une diminution de température peut entraîner le passage à une structure orthorhombique par compression du réseau. Les relations entre ces deux structures sont déduites à partir d'une distorsion du réseau cristallin vers la symétrie orthorhombique qui a les paramètres de maille :

$$a_{\text{ortho}} \approx b_{\text{ortho}} \approx (2a_{\text{tetr}})^{1/2} \text{ et } c_{\text{ortho}} \approx 2c_{\text{tetr}}.$$



**Figure I-4 :** Structure type bronze de tungstène [8]

Dans le cas de BNN, les deux sites A1 sont occupés par les ions sodium [ $r_a(\text{Na}^+) = 0.95 \text{ \AA}$ ], les quatre sites A2 le sont par les ions  $\text{Ba}^{2+}$  [ $r_a(\text{Ba}^{2+}) = 1.35 \text{ \AA}$ ] et les quatre sites C

sont vacants. Les sites B (deux B2 et huit B1) sont occupés par les cations  $\text{Nb}^{5+}$  [15]. En raison de la répartition aléatoire des sites B, ce matériau présente des phases incommensurables de propriétés remarquables [16].

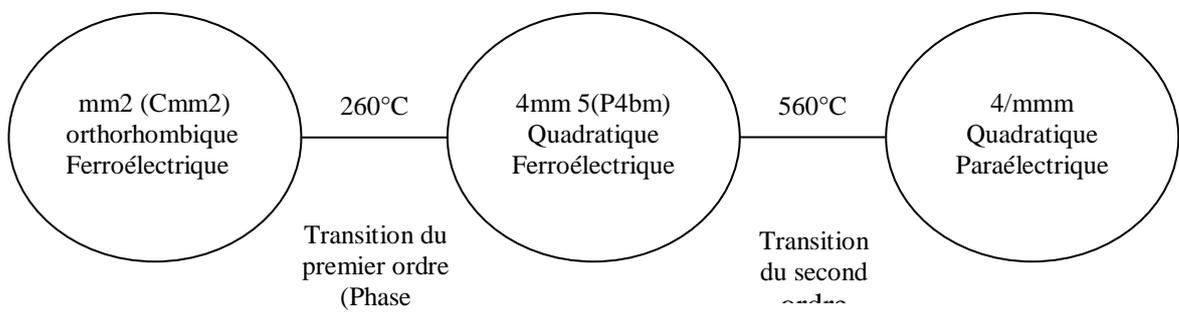
Les données de la littérature concernant le groupe d'espace des cristaux de  $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$  pur dans le système orthorhombique étant contradictoires (ce qui est explicable par une qualité moindre des cristaux jusqu'alors obtenus), une nouvelle détermination de la structure a été réalisée sur une fibre  $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$  dopée 1%  $\text{Nd}^{3+}$  dont la bonne qualité cristalline et surtout l'absence de macles ont été vérifiées par examen en lumière polarisée.

A température ambiante, la structure appartient au groupe d'espace  $\text{Cmm}2$  de symétrie orthorhombique et les paramètres de maille sont  $a=17.62 \text{ \AA}$ ,  $b=17.59 \text{ \AA}$ ,  $c=7.99 \text{ \AA}$  [15].

En fonction de la température, elle présente trois transitions [17] :

- 1- A la température de Curie ( $560^\circ\text{C}$ ), on observe le passage d'une structure quadratique de groupe d'espace ( $4/mmm$ ) vers une structure quadratique polaire de groupe d'espace ( $4/mm$ ).
- 2- A  $260^\circ\text{C}$ , une transition allotropique entre la phase quadratique et la phase orthorhombique de groupe d'espace ( $\text{Cmm}2$ ).
- 3- Vers  $163^\circ\text{C}$ , la structure redeviendrait quadratique [18, 19].

La figure I-5 décrit ces différentes transitions.



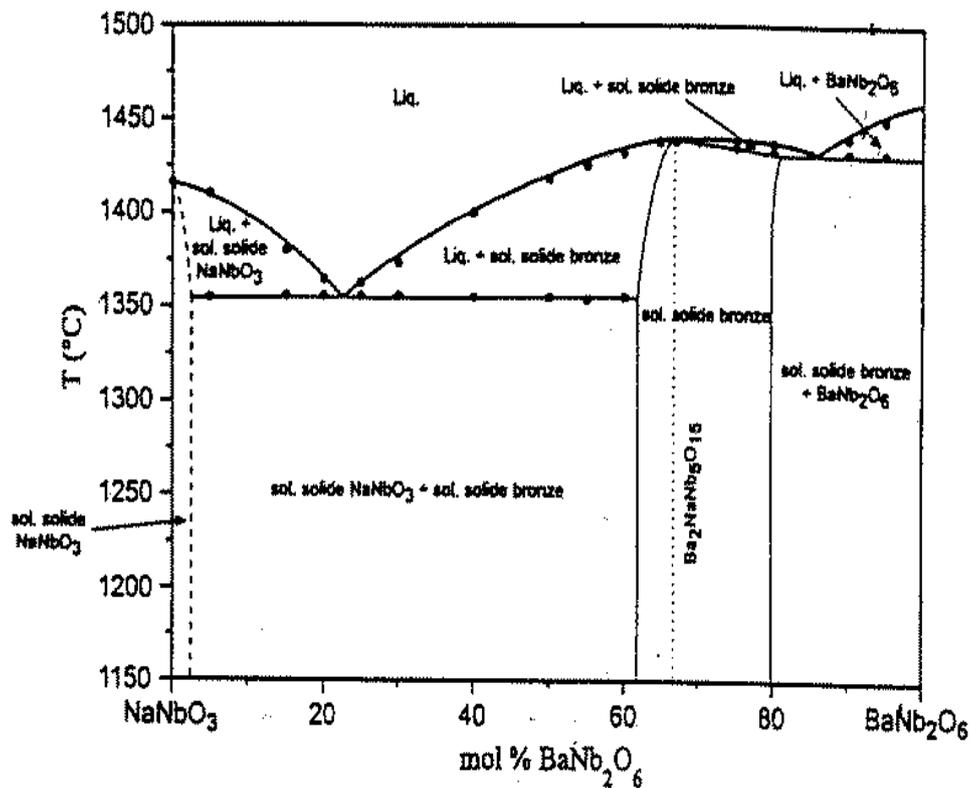
**Figure I-5 :** Transitions observées dans le BNN

Au voisinage de la température  $900^\circ\text{C}$ , une importante expansion de l'axe  $a$ , supérieure à celle de l'axe  $c$  est observée. Cet écart diminue lorsqu'on approche de la transition quadratique-orthorhombique. En outre la sensibilité de l'axe  $c$  est

relativement faible par rapport à la variation de la température [20]. L'homogénéité de composition des cristaux BNN est largement affectée par la transition structurale à 260°C due au déplacement des ions  $\text{Nb}^{5+}$  dans la maille qui induit une redistribution des octaèdres  $\text{NbO}_6$  le long de l'axe c.

## I-2 CROISSANCE CRISTALLINE

Des monocristaux BNN ont été tirés par les techniques Kyropoulos [21] et Bridgman [22], mais la méthode usuelle pour faire croître des cristaux BNN de bonne qualité optique pouvant être utilisés pour les accessoires optiques reste la technique Czochralski [23]. La croissance de cristaux optiquement homogènes est complexe et liée au choix de la composition du liquide initial. En effet,  $\text{BaNaNb}_5\text{O}_{15}$  est un composé à fusion congruente (température de fusion 1438°C [24]) présentant un large domaine de solution solide à partir de la stoechiométrie jusqu'à 80% de  $\text{BaNb}_2\text{O}_6$ . Ce domaine de solution solide est intéressant dans la mesure où le domaine biphasé liquide + solution solide est très étroit en température, ce qui permet d'envisager le tirage de cristaux homogènes d'un grand nombre de compositions et donc peut être une certaine accordabilité en longueur d'onde d'accord de phase. Par contre, cet écart restreint de températures entre le liquidus et le solidus, complique le choix de la composition du liquide initial pour optimiser les conditions de tirage. La figure I-6 montre la coupe pseudo binaire du système  $\text{NaNbO}_3$  -  $\text{BaNb}_2\text{O}_6$ .



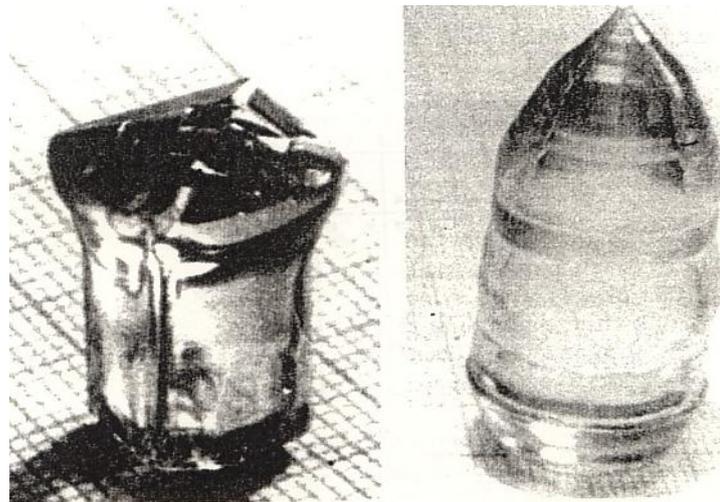
**Figure I-6 :** Diagramme d'équilibre entre phases pseudo binaire du système  $\text{NaNbO}_3\text{-BaNb}_2\text{O}_6$  [24]

Les cristaux BNN présentent des domaines ferroélectriques inversés aléatoirement lors du passage de la température de Curie. Un maclage apparaît également au cours de la transition de phase quadratique-orthorhombique et peut provoquer des fissures le long de l'axe  $c$  entre 400 et 600°C.

En raison de la température de fusion élevée du BNN, seuls des creusets de platine peuvent être utilisés. Les creusets en iridium ou platine rhodié réagissent avec le liquide et génèrent une coloration marron des cristaux. Au cours du tirage, le composé BNN est très sensible aux gradients de température qui affectent la qualité optique des cristaux. Il a été montré par Zupp et al. [25] que les cristaux tirés avec des gradients de température élevés présentent des fissures et des stries de croissance alors que les faibles gradients permettent d'obtenir des régions exemptes de striations. L'étude de la croissance des stries en fonction des gradients de température verticaux montre que les stries dans les cristaux BNN diminuent si les pertes thermiques à partir de la surface du liquide sont réduites. L'apparition de stries de croissance est due en particulier à une

variation de la composition du cristal liée à la fluctuation de température à l'interface solide-liquide.

Un sérieux problème technologique dans la croissance du BNN est la tendance de ces cristaux à se fissurer. Comme mentionné précédemment, l'apparition des fissures est due à la forte variation des paramètres de maille le long de l'axe c dans la région de la transition ferroélectrique entre 400 et 600°C. La tendance de l'apparition des fissures dans les cristaux BNN varie d'une composition à une autre. A titre d'exemple, les cristaux  $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$  se fissurent rapidement alors que le minimum de fissures a été observé pour la composition  $\text{Ba}_{2,04}\text{Na}_{0,92}\text{Nb}_5\text{O}_{15}$  mentionnée comme étant congruente par Bonner et al. [26]. L'orientation du germe de départ joue également un rôle important sur la qualité des cristaux. Un germe orienté suivant l'axe a, génère des fissures plus importantes qu'un germe orienté suivant l'axe c. Dans le but de réduire ces défauts, Ballman et al. [27] ont utilisé un chauffage secondaire au-dessus du creuset (Czochralski) afin de maintenir la température du cristal constante au cours du procédé de croissance. Ceci a permis d'élaborer des cristaux de diamètre compris entre 20-30 mm (figure I-7) [22]. Malheureusement ces cristaux craquent facilement en raison d'importantes contraintes thermiques radiales. Le diamètre du cristal est critique pour la propagation de fissures durant le procédé de tirage.



(a)

(b)

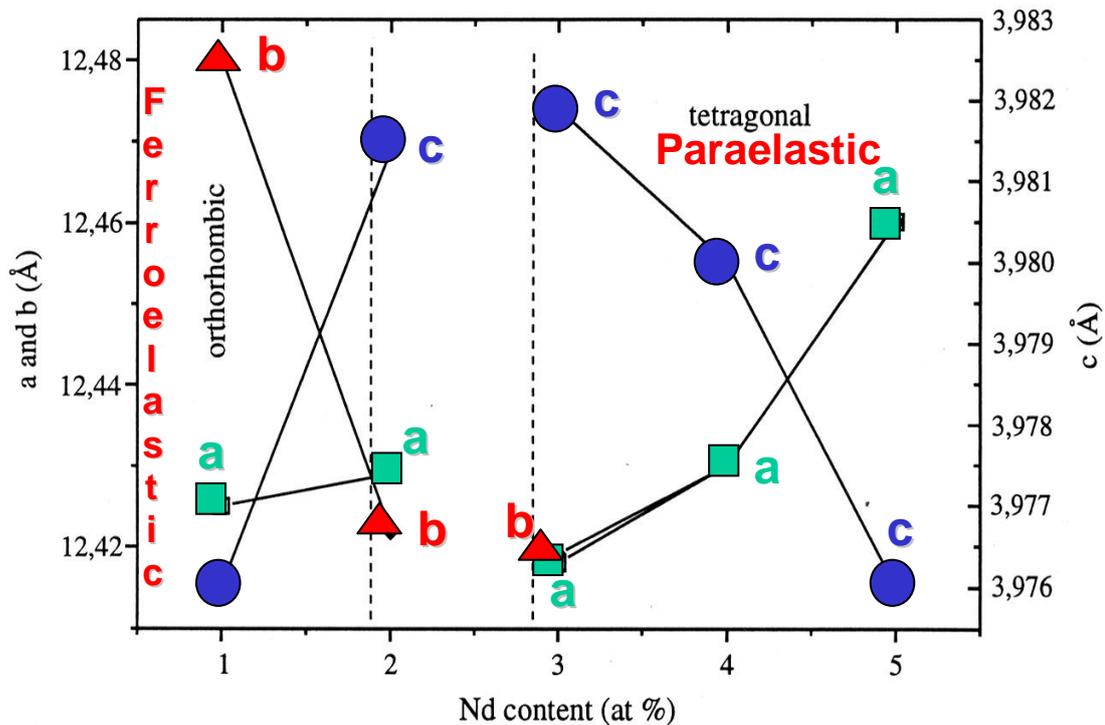
**Figure I-7 :** Cristaux BNN tirés à partir de la composition  $\text{Ba}_{2,09}\text{Na}_{0,72}\text{Nb}_{5,02}\text{O}_{15}$  sous condition isotherme (a) et gradient vertical d'environ  $100\text{Kcm}^{-1}$  (b) (creusets de platine de diamètre 70 mm, de hauteur 70 mm et d'épaisseur 5 mm, vitesse de tirage 5 mm/h et vitesse de rotation 20 tr/mn) [22]

D'autres voies ont été utilisées afin d'améliorer les propriétés optiques du matériau et contrôler les conditions de croissance :

- L'ajout de dopant de terre rare  $RE^{3+}$  afin de stabiliser la phase quadratique et supprimer les macles dues à cette transition. La figure I-8 montre la variation des paramètres de maille à température ambiante en fonction de la teneur en néodyme ( $Nd^{3+}$ ). Un changement de symétrie s'opère pour une teneur en  $Nd^{3+}$  comprise entre 2 et 3%. A cause des différences de valence entre Nd, Ba et Na, l'introduction de néodyme dans la matrice BNN génère l'apparition de lacunes et modifie donc ses propriétés physiques et la température de la transition paraélastique (quadratique) - ferroélastique (orthorhombique) qui a lieu en dessous de  $300^{\circ}C$  pour le BNN pur et au dessous de la température ambiante pour les cristaux contenant plus de 2% de  $Nd^{3+}$  [28].

- L'utilisation de techniques de croissance miniaturisées afin de réduire les gradients thermiques [29].

Ces techniques ont permis d'obtenir des résultats très encourageants pour le développement industriel de ces cristaux.



**Figure I-8** : Evolution des paramètres de maille de BNN en fonction de la teneur en néodyme ( $Nd^{3+}$ ) [28]

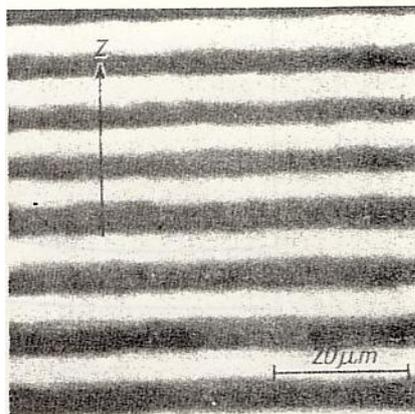
### I-3 PROPRIETES FERROELECTRIQUES DU BNN

Les propriétés ferroélectriques des cristaux BNN dépendent de la composition matériau. Les coefficients diélectriques  $\epsilon$  et les pertes  $\delta$  augmentent avec la température [30]. La température de Curie varie aussi en fonction de la composition, elle évolue de 554°C pour le composé non stœchiométrique pour atteindre 580°C pour le composé stœchiométrique [31]. Les coefficients diélectriques du BNN mesurés à température ambiante pour des faibles fréquences (1.6KHz) suivant les axes X, Y, Z ont été estimés à :

$$\epsilon_x=238 \pm 5, \quad \epsilon_y=228 \pm 5, \quad \epsilon_z = 43 \pm 2$$

#### I-3-1 Structure des domaines et striations

La forme des domaines ferroélectriques dans les cristaux dépend de la présence de défauts, des contraintes, de la conductivité électrique et des conditions dans lesquelles la transition ferroélectrique a été réalisée. Généralement la constance de la vitesse de tirage et l'uniformité de la température à travers le cristal entraîne que la nucléation des domaines démarre dans la région de composition qui a la plus faible température de Curie. Les domaines ferroélectriques se forment donc perpendiculairement à la direction de croissance. La répartition de ces domaines peut être révélée par attaque chimique des surfaces polies perpendiculairement à l'axe de croissance [32]. Comme dans la majorité des bronzes de tungstènes ferroélectriques, la structure des domaines dans le BNN peut être considérée comme une distribution de lamelles allongées dans la direction de polarisation Z. La figure I-9 montre



**Figure I-9 :** Microphotographie des stries de croissance dans le BNN

la morphologie des domaines dans le BNN.

#### I-4 PROPRIETES OPTIQUES DU BNN

Le BNN est bi-axial à la température ambiante et sont optiquement négatifs  $n_0 < 0$ . Les axes optiques se trouvent dans le plan (ac) avec un angle  $\theta$  entre les axes optiques de  $13^\circ$  [33]. Les valeurs expérimentales des indices de réfraction à  $30^\circ\text{C}$  pour les différentes longueurs d'onde utilisées en électrooptique et optique non linéaire sont données dans le tableau I-1.

$\lambda(\mu\text{m})$	$n_x$	$n_y$	$n_z$
0.532	2.373	2.370	2.256
0.6328	2.326	2.324	2.221
1.064	2.263	2.261	2.175

**Tableau I-1** : Indices de réfraction de cristaux BNN à différentes longueurs d'ondes [34]

Les indices de réfraction des cristaux BNN dépendent de la température. Une augmentation de la température dans la phase orthorhombique provoque une diminution des indices de réfraction  $n_x$ ,  $n_y$  et une augmentation de l'indice  $n_z$ . Dans la phase quadratique, l'indice  $n_y$  est indépendant de la température alors que  $n_z$  augmente jusqu'à atteindre  $n_y$  à la température de Curie [35].

#### I-5 PROPRIETES NON LINEAIRES DU BNN

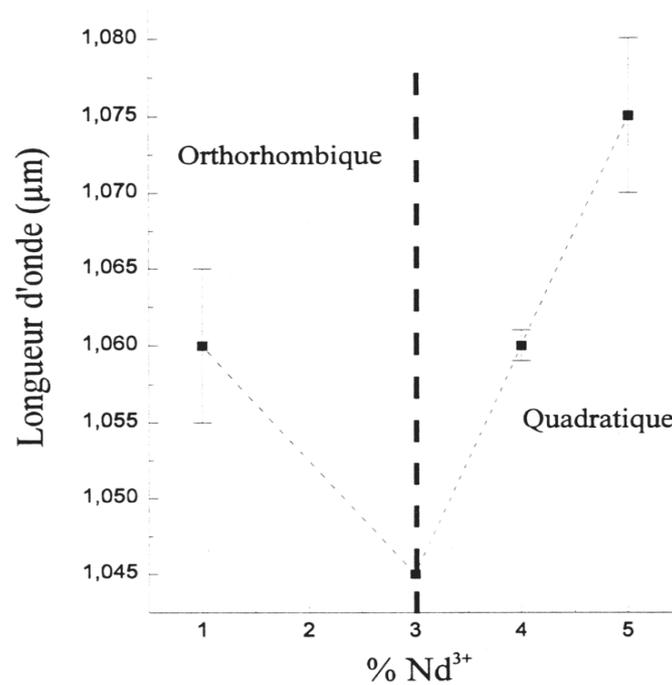
Le groupe d'espace  $mm2$  qui caractérise les cristaux BNN correspond à l'existence de trois coefficients non linéaires indépendants  $d_{31}$ ,  $d_{32}$ ,  $d_{33}$ . Ces coefficients ont été estimés à partir de mesures de l'output de second harmonique pour une longueur d'onde de  $0.532 \mu\text{m}$  à partir d'un pompage laser Nd : YAG ( $\lambda=1.064\mu\text{m}$ ) et par modulation périodique Q [36].

Les coefficients  $d_{ij}$  ont été comparés aux coefficients  $d_{ij}$  du quartz (tableau I-2). Une divergence dans les valeurs des coefficients non linéaire est due en particulier à la

qualité des cristaux. Ces coefficients d'optique non linéaire sont deux fois supérieurs à ceux du  $\text{LiNbO}_3$  et 20 fois supérieurs à ceux du  $\text{KHPO}_4$  [37]. L'obtention du SHG peut être réalisée à la température ambiante ainsi qu'à des températures élevées. Le degré de polarisation des cristaux BNN présente des effets très importants sur le doublage de fréquence.

$d_{ij}$	$d_{ij}/d_{11}(\text{SiO}_2)$
$d_{31}$	$40 \pm 2$
$d_{32}$	$40 \pm 4$
$d_{33}$	$55 \pm 4$
$d_{15}$	$40 \pm 2$
$d_{24}$	$38 \pm 2$

**Tableaux I-2 :** Coefficients non linéaires du BNN et de la silice [37]



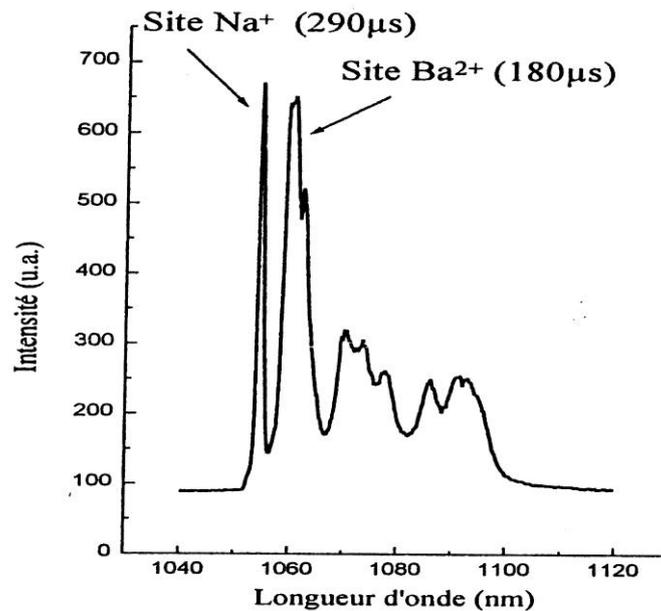
**Figure I-10 :** Evolution de la longueur d'onde d'accord de phase en fonction du taux de dopage en mol% [41]

**Remarque** : l'évolution est linéaire si le matériau reste dans la même phase. Lors du changement de phase, la pente est inversée.

## I-6 UTILISATION DU BNN COMME MATRICE LASER

La potentialité laser du BNN a été étudiée en le dopant par l'ion  $\text{Nd}^{3+}$  [38]. Dans ce matériau les sites de substitution étant facilement différenciés par le nombre d'oxygènes en premier voisin (12 dans les sites A2 et 15 dans les sites A1), les spectres obtenus montrent bien les raies d'émission de l'ion activateur. Cependant, la possibilité de substitution à la fois des ions sodium et baryum entraîne le dédoublement des raies (figure I-11). Les paramètres de Judd et Offelt [39, 40], ont été déterminés pour la transition laser à 1060 nm et sont de :  $\Omega_2 = 1.91 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$ ,  $\Omega_4 = 2.61 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$  et  $\Omega_6 = 2.36 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2$  [40]

La durée de vie radiative du niveau émetteur  $^4\text{F}_{3/2}$  est de 194  $\mu\text{s}$  [41]. Cette durée de vie calculée à partir de spectres d'absorption à l'état excité se recoupe avec les durées de vies mesurées lorsque le néodyme occupe un site baryum ( $\tau_r = 180 \mu\text{s}$ ), ou un site sodium ( $\tau_r = 290 \mu\text{s}$ ) [38].



**Figure I-11** : Spectre d'émission de BNN dopé  $\text{Nd}^{3+}$  à 9K sous excitation large bande (860-880 nm) [38]

Les rapports de branchement de chaque émission issue du niveau excité sont présentés dans le tableau I-3.

Transition	Nombre de coups	Rapport de branchement
${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	2298.16	0.446
${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$	2400.28	0.466
${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$	426.37	0.083
${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$	23.55	0.005

**Tableau I-3 :** Emission et rapports de branchement des différents états du niveau  ${}^4F_{3/2}$  de l'ion  $Nd^{3+}$  [41]

Enfin les sections efficaces d'émission et d'absorption à l'état excité ont pu être mesurées pour les transitions à 1061nm ( $\sigma_{\text{eff}} = 3.35 \cdot 10^{-20} \text{cm}^2$ ) et à 1063 nm ( $\sigma_{\text{eff}} = 1.95 \cdot 10^{-20} \text{cm}^2$ ).

Le niobate de baryum et de sodium possédant des coefficients non linéaires très élevés (de l'ordre de  $-13 \text{ pm/V}$  pour le  $D_{31}$  [42], des effets de génération du second harmonique par accord de phase, en intracavité ou en oscillation paramétrique ont été observés au alentour de 1060 nm. Ces deux caractéristiques extrêmement intéressantes font du BNN dopé  $Nd^{3+}$  un excellent candidat pour devenir un matériau laser auto-doubleur de fréquence.

En dopant le matériau par une terre rare, il est possible de changer les propriétés optiques du matériau en modifiant la structure du réseau. Cette déformation étant contrôlable en fonction du dopant et du taux de dopant utilisé, il sera donc possible de choisir la longueur d'onde d'accord de phase. Cette étude a été menée par Foulon et al. en dopant le BNN avec l'ion néodyme. Les résultats montrent une évolution linéaire de la longueur d'onde d'accord de phase en fonction du taux d'ion  $Nd^{3+}$  [41] (figure I-10).

## **CHAPITRE II**

# **TECHNIQUES EXPERIMENTALES**

## INTRODUCTION

Le besoin de produire des cristaux de haute qualité optique a engendré le développement de différentes méthodes de croissance cristalline.

L'étude des processus thermodynamiques, dynamique de fluides, vitesse de relevage, interface, ségrégation, morphologie, stabilité, et défauts cristallins ont donné lieu à un progrès important dans les connaissances de différentes techniques de croissance.

On décrira de façon générale la méthode de croissance utilisée dans l'élaboration de nos matériaux.

Tous les monocristaux étudiés au cours de ce travail ont été élaborés sous forme de fibre pure ou dopée par des ions terres rares, en particulier l'ytterbium ( $\text{Yb}^{3+}$ ).

Dans un premier temps, ce chapitre est consacré à la préparation sous forme de poudre des différentes matrices, rappelle le principe de la fusion de zone et la présentation générale de la méthode de croissance utilisée (LHPG) dans l'élaboration de nos matériaux. Puis aborde dans un second temps, les différents dispositifs expérimentaux nécessaires pour la caractérisation structurale (diffraction des rayons X) et physico-chimiques (analyse chimique par microsonde électronique, émission plasma, diffusion Raman, ATD/TG) sont répertoriés.

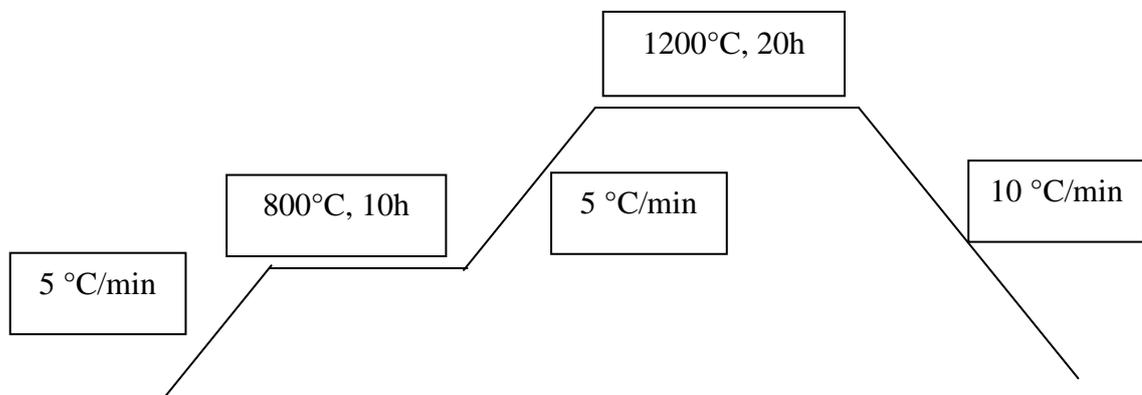
### II-1 PREPARATION DES MATERIAUX SOURCES

Pour élaborer un monocristal, nous devons tout d'abord préparer sous forme de poudre la phase pure du matériau à faire croître. En effet, la croissance cristalline à partir du liquide impose un contrôle total de la composition et de la phase du matériau de départ. Toute perturbation inconnue par rapport à la composition de la phase ciblée dans le diagramme qui décrit l'équilibre du matériau pourra entraîner la précipitation d'une phase secondaire (problème de composition). La fusion d'une composition inhomogène peut entraîner des problèmes de surchauffe qui dégrade la qualité du cristal formé.

Nous devons donc suivre un protocole strict qui permettra de s'assurer de la qualité du matériau source que l'on veut faire croître. Voici les différentes étapes indispensables avant d'envisager le tirage :

- 1 - Calcul de masse de chacun des précurseurs du matériau à synthétiser.
- 2 - Pesée de chacun de ces précurseurs dans des proportions adéquates pour avoir la bonne stœchiométrie des constituants dans le matériau.
- 3 - Mélange des précurseurs et broyage de la poudre obtenue afin de faciliter la réaction à l'état solide.
- 4 - Compactage de la poudre obtenue sous forme de pastille cylindrique ou parallélépipédique sous  $6000 \text{ kg/cm}^2$  à l'aide d'une presse hydraulique.
- 5 - Traitement thermique pour faire réagir les précurseurs et obtenir la phase voulue.

Les précurseurs employés sont des carbonates ( $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) et des oxydes ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ). Le traitement thermique choisi dans le cadre de ce protocole comporte deux paliers : Le premier (autour de  $800^\circ\text{C}$  pendant une dizaine d'heures) permet de décomposer les précurseurs et amorcer les réactions de formation des phases, le second (quelques centaines de degrés au-dessous du point de fusion du matériau  $\sim 1200^\circ\text{C}$ , pendant une vingtaine d'heures) permet de compléter la réaction et de former la phase voulue. En raison des cinétiques de formation très rapides des différentes phases choisies dans le cadre de ce mémoire, un seul traitement thermique suffit pour avoir des phases pures. La figure II-1 donne un exemple de traitement thermique utilisé pour la formation d'une phase pure de composition  $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ .



**Figure II-1 :** Exemple de traitement thermique pour former une phase par réaction à l'état solide

La structure moyenne des phases obtenues a ensuite été contrôlée par diffraction de rayons X à la température ambiante. Les spectres ont été réalisés sur poudre à l'aide d'un diffractomètre Philips PW 3710, utilisant la radiation  $K\alpha_1 = 1.54056 \text{ \AA}$  et  $K\alpha_2 = 1.5439 \text{ \AA}$  du cuivre. Les profils de diffraction ont été enregistrés dans l'intervalle  $10^\circ < 2\theta < 80^\circ$ . L'identification des phases a été effectuée par comparaison avec les fiches JCPDS, ou par l'utilisation du programme Lazy Pulverix adapté pour micro-ordinateur pour calculer les diffractogrammes de diffraction RX. Ce programme permet de calculer les distances réticulaires connaissant les positions atomiques, les paramètres de maille et le groupe d'espace du composé.

Les paramètres cristallins ont été calculés à partir des diagrammes de rayons X en utilisant un programme pour micro-ordinateur (RX5) basé sur la méthode des moindres carrés.

## II-2 ELABORATION DES FIBRES MONOCRISTALLINES

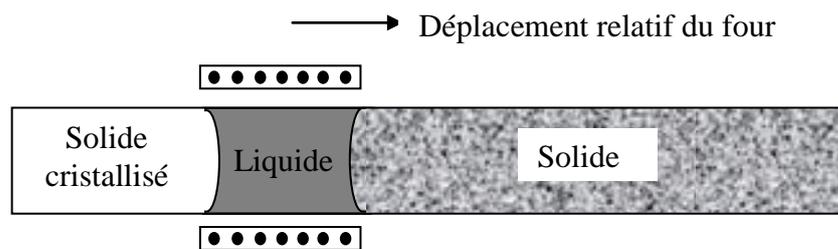
Les techniques de croissance de fibres monocristallines sont limitées à quelques méthodes en raison de la complexité des systèmes et du coût des appareillages. Le découpage et l'usinage de fibres à partir de cristaux massifs tirés par la technique Czochralski sont complexes et la finition des produits après découpe est très délicate en raison de la dureté et de la fragilité des monocristaux. La principale technique pour la croissance de fibres monocristallines, qui a l'avantage d'être très rapide et permet d'obtenir des fibres de bonnes qualités optiques, qui a été utilisée au cours de ce travail : la technique de la zone flottante sous chauffage laser (LHPG).

### II-2-1 Croissance cristalline par la technique LHPG

#### II-2-1-1 *Principe de la fusion de zone*

La fusion de zone a été inventée par Kapitza [43] pour la croissance de monocristaux de bismuth dans un tube de verre. A partir de l'année 1952, cette technique est devenue une méthode générale de purification des espèces chimiques et plus particulièrement des métaux semi-conducteurs [44]. Le germanium, par exemple, est obtenu à partir de 1953 avec un taux d'impuretés inférieur à  $10^{-11}$  at % [45].

Le principe de base de la technique est simple (figure II-2): un four annulaire se déplace lentement le long d'un barreau de façon à en balayer toute la longueur. On observe, au niveau du four, une fusion de l'échantillon et, à mesure que le four se déplace, il y a fusion d'un côté et cristallisation de l'autre. Dans la technique de fusion de zone, le barreau est horizontal et est contenu dans un creuset. Plusieurs modes de chauffage ont été utilisés depuis : chauffage résistif, inductif, le chauffage par radiations infrarouges, par bombardement électronique ou par décharge d'un arc électrique.



**Figure II-2** : Schéma de principe de la fusion de zone

### II-2-1-2 *Distribution des espèces lors du passage de la zone fondue* (Relation de Pfann)

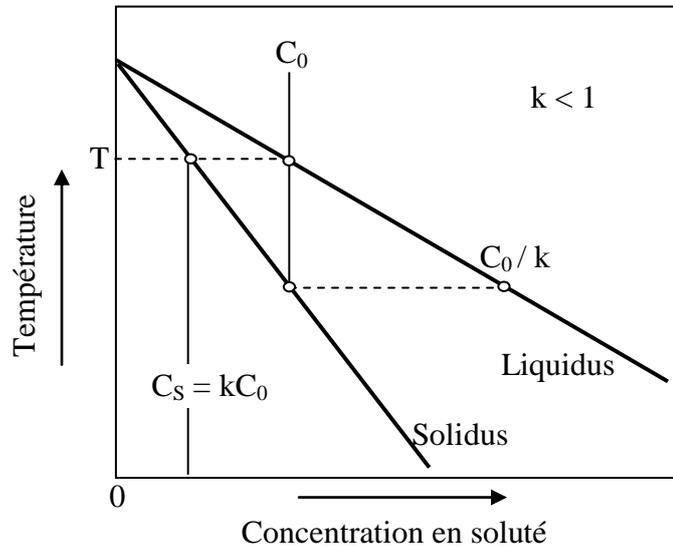
Lors du passage de la zone fondue, les phénomènes de fusion et de recristallisation dépendent des lois régissant les équilibres entre phases, des phénomènes cinétiques et des vitesses relatives de déplacement du barreau et du moyen de chauffage. Il en résulte une modification de la répartition des espèces le long d'un barreau initialement homogène.

La redistribution des impuretés (ou composés) entre les phases liquide et solide recristallisée au front de cristallisation est contrôlée par le coefficient de distribution  $k$ . Ce coefficient est défini par le rapport des concentrations de l'impureté dans la phase cristallisée ( $C_{sol}$ ) et dans la zone fondue ( $C_{liq}$ ) :

$$k = C_{sol} / C_{liq} \quad (II-1)$$

Dans le cas idéal d'un mélange binaire très dilué (les courbes de liquidus et solidus peuvent être considérées linéaires), le coefficient de distribution est une

constante accessible à partir du diagramme de phases. La figure II-3 représente le cas d'une purification où  $k$  est inférieur à l'unité. Si les conditions d'équilibre sont réalisées, pour une concentration de la phase liquide  $C_0$ , la composition du solide qui cristallise est  $k C_0$ .

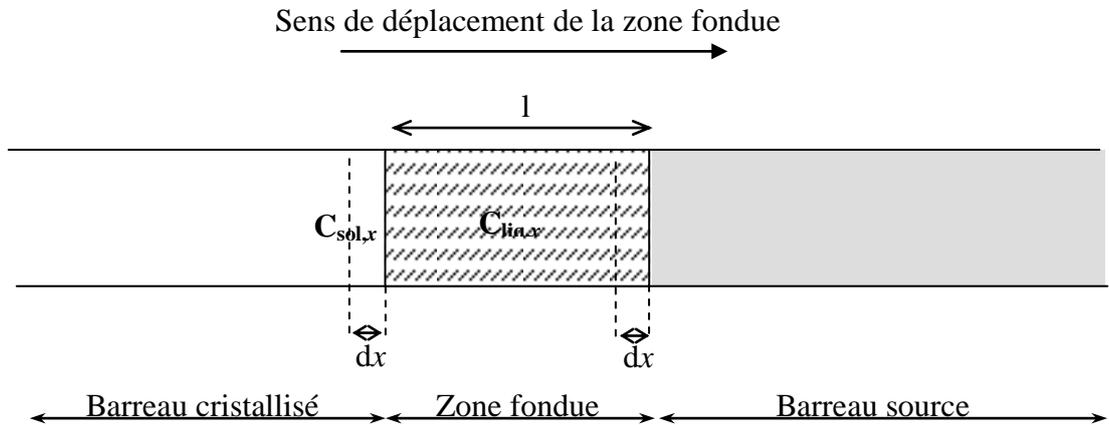


**Figure II-3** : Définition du coefficient de ségrégation  $k$

La distribution des espèces le long d'un barreau élaboré par fusion de zone a été décrite par Pfann [45]. L'évolution de concentration est obtenue à partir d'un bilan matière effectué au niveau de la zone fondue rappelé ci-après. Le calcul repose sur quelques hypothèses simplificatrices :

- La fusion de zone est un processus conservatif. En réalité, une faible quantité de matière peut se volatiliser au niveau de la zone liquide.
- Les capacités calorifiques et les enthalpies de changement de phase sont constantes tout le long d'un barreau, c'est à dire que la longueur de la zone fondue reste constante.
- Le liquide est homogène : on observe une diffusion rapide au sein du liquide et un brassage (dû aux courants de convection) qui empêche l'établissement de gradients de concentration.
- La diffusion dans le solide est négligeable.

- Les interfaces solide-liquide sont planes (il n'y a pas d'effet de bord et la température d'une section transversale du barreau est uniforme).
- Les masses volumiques du solide et du liquide sont égales.



**Figure II-4** : Schéma de la zone fondue en cours de tirage

Soit  $S$  la section transversale du barreau,  $l$  la longueur de la zone fondue et  $n_x$  le nombre de mole de l'espèce  $i$  dans le liquide lorsque la zone fondue s'étend entre  $x$  et  $x+1$  (voir figure II-4). La concentration dans le liquide est :

$$C_{\text{liq}, x} = \quad \quad \quad (\text{II-2})$$

Lorsque la zone fondue est déplacée de  $dx$  le long du barreau de composition initiale  $C_0$ , le bilan matière pour l'espèce  $i$  contenu dans le liquide est :

$$dC_{\text{liq}} \cdot S \cdot l = C_0 \cdot S \cdot dx - \underbrace{C_{\text{sol}, x} \cdot S \cdot dx}_{\text{quantité d'impureté contenue dans le solide cristallisé}} \quad (\text{II-3})$$

quantité de matière entrant dans la zone fondue

avec  $C_{\text{sol}, x}$  la concentration dans le solide recristallisé.

Or d'après la définition du coefficient de distribution  $k$ ,  $C_{\text{liq}} = C_{\text{sol}, x} / k$

$$\text{D'où} \quad \frac{1}{k} dC_{\text{sol}, x} = C_0 \cdot dx - C_{\text{sol}, x} \cdot dx \quad (\text{II-4})$$

$$\text{Donc} \quad \frac{dC_{sol,x}}{dx} + \frac{k}{1} C_{sol,x} - \frac{k}{1} C_0 = 0 \quad (\text{II-5})$$

L'intégration de l'équation différentielle (II-5) en tenant compte des conditions aux limites, c'est-à-dire qu'à  $x = 0$ , la composition de la zone fondue est  $C_0$  et que la composition du solide cristallisant sera  $C_{sol, x=0} = k C_0$ , conduit à la relation de Pfann valable seulement pour le premier passage :

$$C_{sol}(x) = C_0 \left( 1 - (1-k) e^{-\frac{kx}{1}} \right) \quad (\text{II-6})$$

La figure II-5 schématise l'évolution de la concentration en impureté en fonction de la distance à l'origine du barreau source pour un premier passage de la zone fondue sur un barreau de composition homogène  $C_0$  et  $k < 1$ . La courbe présente deux régions :

- Un domaine pour lequel la composition du solide cristallisé évolue depuis  $kC_0$  jusqu'à une valeur limite  $C_{sol,lim}$  maximale si  $k < 1$  et minimale si  $k > 1$
- Un domaine stationnaire pour lequel la composition du solide cristallisé reste constante et égale à la valeur  $C_{sol,lim}$ . Cette région est aussi appelée "zone d'orientation" et permet la croissance de monocristaux.

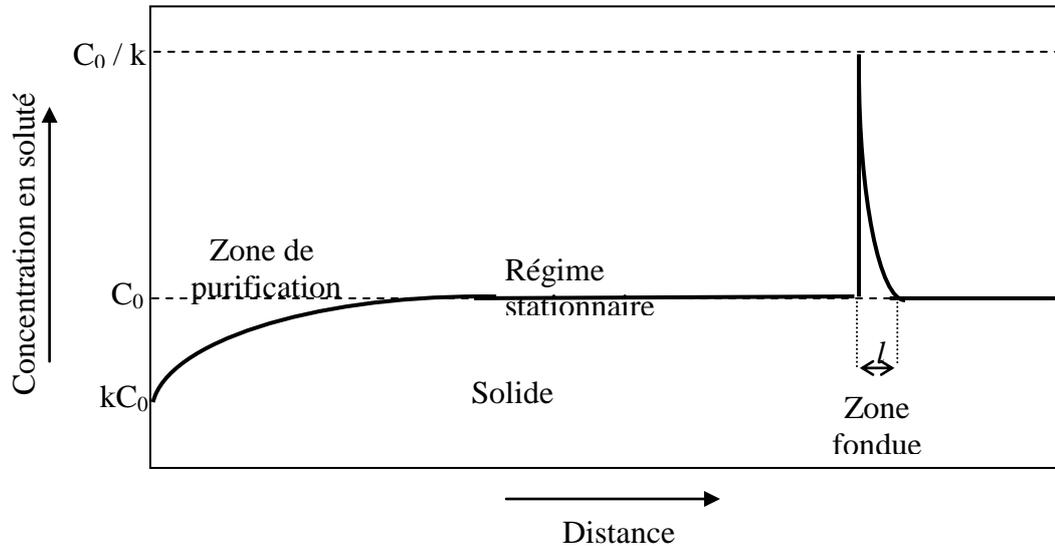
La longueur du barreau cristallisé à partir de laquelle la composition atteint la valeur limite dépend du coefficient de distribution, des vitesses relatives de déplacement du barreau source et du moyen de chauffage. Elle est d'autant plus courte pour un  $k$  donné que la vitesse de déplacement de la zone fondue est plus grande.

Pour une vitesse de déplacement de la zone fondue infiniment lente, l'équilibre thermodynamique solide  $\rightleftharpoons$  liquide est obtenu au niveau de l'interface de cristallisation. Le coefficient de distribution  $k$  est alors assimilable au coefficient  $k_0$  déduit des courbes de liquidus et de solidus.

Cependant, si le déplacement de la zone fondue n'est pas assez lent, il apparaît une couche de diffusion à proximité de l'interface de cristallisation. La couche de diffusion correspondra :

- à une mauvaise diffusion des impuretés rejetées par le solide cristallisé si  $k < 1$ ,

- à une région de la zone fondue appauvrie en impureté par rapport à la concentration moyenne si  $k > 1$ .



**Figure II-5 :** Répartition du dopant le long du barreau après fusion de zone ( $k < 1$ )

Burton, Prim et Slichter ont défini un coefficient de distribution effectif,  $k_{\text{eff}}$ , qui fait intervenir la vitesse de refroidissement et les processus de diffusion au niveau de l'interface de cristallisation [46].

$$k_{\text{eff}} = k_0 / \left( k_0 + (1 - k_0) \cdot e^{-\frac{V \cdot \delta}{D}} \right) \quad (\text{II-7})$$

Dans cette relation :

$\delta$ , est l'épaisseur de la couche de diffusion,

$V$ , est la vitesse de déplacement de la zone fondue,

$D$  est le coefficient de diffusion de l'impureté dans le liquide.

Pour des vitesses de tirage rapides, le terme exponentiel tend vers 0 et dans ces conditions, le coefficient de ségrégation tend vers 1. Ainsi le solide cristallise à la même composition que la zone fondue.

L'utilisation d'une vitesse rapide de déplacement de la zone fondue permet donc d'élaborer des échantillons de même composition que le barreau source et de limiter au maximum le régime transitoire.

**II-2-1-3 Procédé de la zone flottante : Méthode (Laser Heated Pedestal Growth)**

La présence d'un creuset et la possibilité de réactions entre le creuset et la phase liquide limitent les possibilités de la zone fondue et en particulier l'application aux composés hautement réfractaires. Le procédé de zone flottante dérive de la méthode de fusion de zone et est particulièrement adapté à l'élaboration de monocristaux à haut point de fusion du fait de l'absence de creuset.

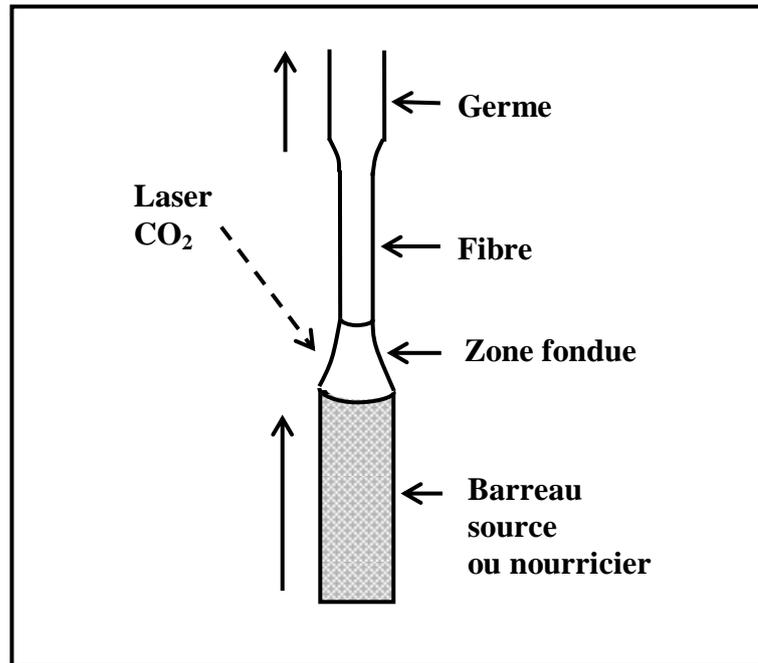
La technique LHPG (Laser Heated Pedestal Growth) a été mise au point par Feigelson au début des années 80s et elle a été décrite dans de nombreuses publications [47, 48, 49, 50]. Une zone fondue est créée au sommet d'un barreau céramique du matériau que l'on veut élaborer sous forme monocristalline de composition proche de celle du cristal attendu au moyen d'une source laser CO<sub>2</sub> infrarouge de forte puissance (200W). Le faisceau laser est dispersé puis focalisé en un point chaud à l'aide d'une série de miroirs réfléchissants. Un germe monocristallin ou céramique est alors plongé dans cette zone fondue qui est maintenue par les seules forces de tension superficielle. Une fois l'équilibre thermique établi entre le germe, le barreau source et la zone fondue, c'est-à-dire lorsque l'interface de cristallisation entre le germe et le liquide est parfaitement plane, le tirage peut alors commencer. Le tirage se fait en translatant à vitesse constante le germe hors de la zone chaude, ce qui entraîne la cristallisation du monocristal (figure II-6). La zone fondue doit être constamment alimentée par le déplacement du barreau source.

Afin d'obtenir des cristaux exploitables pour les applications optiques, il est indispensable de pouvoir contrôler et améliorer la qualité des cristaux obtenus. Il est en particulier important d'élaborer des fibres de diamètre constant, homogènes en composition à la fois au niveau des constituants de la matrice et du dopant et présentant un minimum de défauts macroscopiques (inclusions, bulles, fractures) et microscopiques (dislocations, macles). Ces phénomènes sont liés d'une part à la nature du matériau, mais aussi à la géométrie de la zone fondue.

Le montage mis en place au laboratoire a été réalisé par la société Cyberstar et est entièrement automatisé. Une vue générale du dispositif ainsi qu'une vue de l'intérieur de l'enceinte de tirage sont présentées en figures II-7 et II-8.

Le faisceau laser est rendu annulaire par un jeu de réflecteurs coniques disposés en vis à vis. Il est ensuite réfléchi successivement sur deux miroirs dont l'un, concave, permet une focalisation du faisceau sur la partie supérieure d'un barreau servant de

source. Ce dispositif, imaginé par Fejer [51], présente l'avantage d'assurer un chauffage annulaire homogène qui ne nécessite pas la rotation de l'échantillon pendant la croissance (figure II-9).



**Figure II-6** : Schéma de la technique de zone flottante



Figure II-7 : Vue générale du montage LHPG



Figure II-8 : Vue de l'intérieur de l'enceinte de tirage

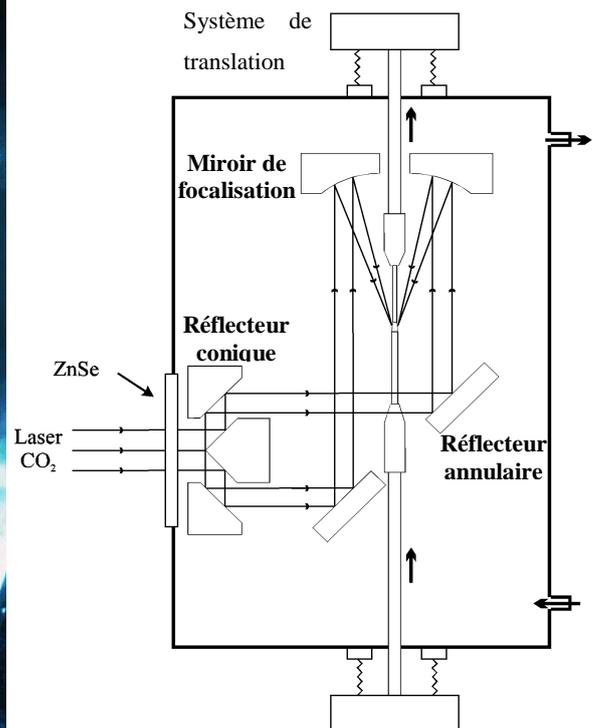


Figure II-9 : Dispositif de focalisation du chauffage laser

La qualité de la fibre dépend du contrôle de plusieurs paramètres :

- la composition et la densification du barreau source
- le centrage correct du barreau et du germe (centrage manuel)
- la puissance délivrée par le laser et sa stabilité
- les vitesses de tirage du germe et du barreau source.

Les barreaux sources sont des allumettes ( $1 \times 1 \times 30 \text{ mm}^3$ ) découpées, avec une scie à fil, à partir de pastille ou barreau de poudre de composition adéquate, compacté et densifié par un ou plusieurs frittages. Les frittages ont une durée d'environ 20h à la température la plus élevée possible ( $1250^\circ\text{C}$ ).

Le rapport des vitesses du barreau source et du germe fixe le diamètre de la fibre d'après la relation de conservation de la quantité de matière dans la zone fondue pendant le déplacement :

$$V_g = V_b \frac{r_b^2 \rho_b}{r_g^2 \rho_g} \quad (\text{II-8})$$

où  $V_g$  et  $V_b$  sont les vitesses du germe et du barreau source respectivement,  $r_g$  et  $r_b$  les rayons et le rapport  $\rho_b/\rho_g$  est le facteur de compacité.

Remarque : cette équation est une approximation car elle considère que le barreau source et la fibre sont de forme cylindrique, ce qui n'est pas le cas.

Chaque expérience doit s'effectuer avec le plus grand soin, car la moindre erreur de manipulation peut casser la fibre ou créer des cracks. Le principal problème que nous avons rencontré jusqu'à présent, et qui reste incontournable, est que nous ne pouvons pas contrôler directement l'échange thermique avec l'atmosphère qui entoure l'ensemble fibre/zone fondue/barreau. Ceci semble être la cause des problèmes d'homogénéité cristalline des fibres. De plus la présence de deux interfaces solide liquide complique énormément les échanges thermiques dans la zone fondue et avec le milieu extérieur, ce qui peut provoquer des variations non négligeables du rapport des gradients thermiques axiaux et transverses [52]. Les avantages de la méthode LHPG sont nombreux. C'est

une méthode d'élaboration rapide et peu coûteuse qui nécessite peu de matière première. L'absence de creuset évite toute contamination du cristal et l'utilisation de vitesses de déplacement rapides permet d'élaborer des cristaux de même composition que le barreau source (coefficient de ségrégation proche de un [46]). En revanche une vitesse de croissance trop élevée est préjudiciable à la qualité cristalline.

Conditions de croissance	LHPG
Matériaux de départ	Barreau céramique
Creuset	Non
Système de chauffage	Faisceau laser CO <sub>2</sub>
T° maximale d'utilisation	Très élevée (4000°C)
Atmosphère de croissance	Contrôlée
Vitesse de tirage	1 mm/h à 5 mm/min
Interface solide-liquide	Deux
Ajustement du germe	Oui
Contamination	Non
Type de fusion	Congruente ou non
Longueur de la fibre	Jusqu'à 15 cm (limitée par le barreau source)
Coefficient de ségrégation	Dépend de la vitesse de tirage
« After-heater »	Possible
Four de recuit	Non

**Tableau II-1** : Conditions pour la technique LHPG

### II-3 CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES FIBRES

Après tirage, les fibres BNN subissent un recuit à 700°C pendant 6h sous atmosphère d'oxygène (1 bar). Ce recuit a pour but de relaxer les contraintes thermiques dans le cristal et de rétablir la stœchiométrie en oxygène du niobium. Elles sont ensuite

caractérisées du point de vue de leur morphologie, leur composition chimique et leur structure.

### **II-3-1 Microscopie optique**

La morphologie interne et externe des cristaux est examinée en microscopie optique en réflexion et en transmission avec un microscope LEICA DMR-XRE. Les grossissements typiquement employés sont compris entre 250 et 1000 et permettent une exploitation à une échelle de l'ordre du micromètre. Nous pouvons ainsi nous assurer que les cristaux formés sont bien transparents et ne contiennent ni inclusion, ni crack ni tout autre défaut macroscopique.

L'examen en lumière polarisée, a permis en outre, une première appréciation des extinctions systématiques du cristal donnant un résultat préliminaire de la qualité de l'échantillon.

### **II-3-2 Emission plasma**

L'analyse élémentaire par émission plasma (ICP) apporte une grande précision du dosage mais s'accompagne de la perte de l'échantillon. Elle présente l'avantage de permettre d'évaluer l'erreur sur les résultats obtenus par micro sonde, en particulier dans le cas des éléments légers. Les analyses sont effectuées au service commun d'analyse du CNRS à Solaize par dissolution des échantillons dans de l'acide fluorhydrique à 150°C. L'incertitude sur les mesures est d'environ 2%.

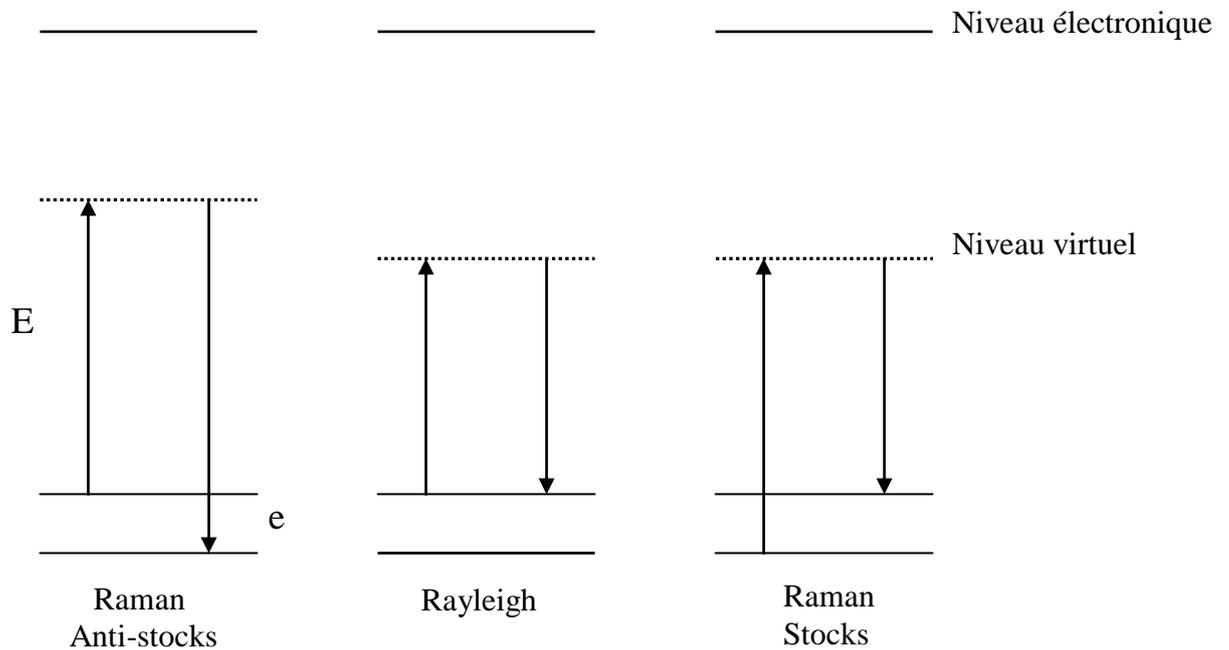
### **II-3-3 Microsonde électronique**

L'analyse quantitative des échantillons a été réalisée grâce à l'utilisation d'une microsonde EDX (pour Energy Dispersion of X rays) TRACOR couplée à un microscope électronique à balayage (JEOL 840 ALGS). L'angle de détection et la tension d'accélération ont été ajustés en fonction du matériau étudié. Les mesures ont été réalisées en utilisant des standards précalibrés et les corrections ont été faites par la méthode ZAF (calcul tenant compte de numéro atomique Z, du coefficient d'absorption A et de la fluorescence F). Malgré la précision des mesures, certains recouvrements de raies n'ont permis de déterminer que des variations relatives et non absolues. Néanmoins, la composition de chacun des échantillons a pu être vérifiée de cette manière.

### II-3-4 Microspectroscopie Raman

La spectroscopie Raman détecte les interactions élastiques entre les atomes dans la structure. Chaque pic correspond à un mode de vibration entre deux atomes de la structure. L'étalonnage puis l'étude de ces pics nous permet de détecter aussi bien les défauts intrinsèques comme la présence d'antisites de niobium, qu'extrinsèques comme les macles ou défauts ponctuels.

L'interaction entre un réseau cristallin et une excitation par un photon d'énergie  $E$ , peut se schématiser par l'introduction d'un état virtuel par lequel les atomes transiteraient, avant de retourner vers l'état fondamental ou vers un état vibronique. Le premier processus correspond à la diffusion élastique ou diffusion Rayleigh alors que le second, beaucoup moins intense, correspond à la diffusion Raman (figure II-10). La diffusion Raman révèle donc les différents modes vibratoires actifs du réseau.



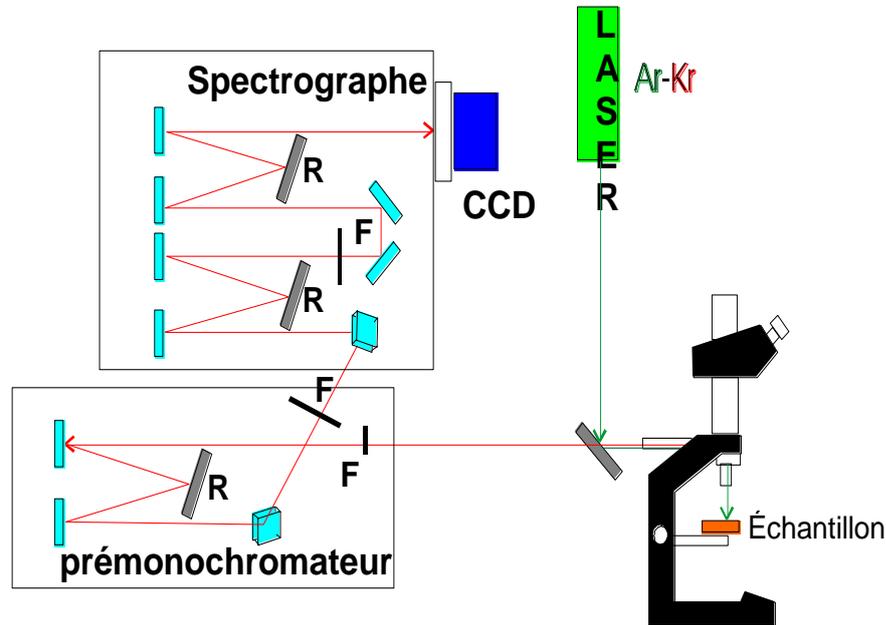
**Figure II-10** : Schématisation de l'effet Raman et des transitions mises en jeu

La diffusion élastique (Rayleigh) n'implique pas de changement de nombre quantique vibrationnel.

Le processus de diffusion faisant intervenir un photon diffusé d'énergie supérieure ( $E+e$ ) est dénommé diffusion anti-Stokes.

Le passage d'un niveau vibrationnel  $v$  à un niveau  $v+1$  conduisant à la diffusion Stokes s'accompagne de l'absorption d'un phonon ainsi que de la diffusion d'un photon d'énergie inférieure ( $E-e$ ).

Le dispositif utilisé au cours de ce travail est un spectrophotomètre Raman Dilor XY dont le schéma est exposé sur la Figure II-11, nous a permis de prouver la stabilité de structure de nos cristaux de BNN en prouvant l'absence de défauts.



**Figure II-11** : Schéma du spectromètre Raman XY Dilor

F symbolise les fentes, R les réseaux holographiques

Ce spectromètre à trois étages, est équipé d'un double monochromateur et d'un spectrographe muni de réseaux holographiques (R) à 1800t/mm. Le faisceau incident délivré par un laser Ar-Kr Spectra Physics est focalisé sur l'échantillon par l'intermédiaire de l'objectif du microscope Olympus BH20, celui-ci collecte également le faisceau rétrodiffusé. Après une analyse par le système dispersif, les photons collectés sont envoyés vers le détecteur CCD (Charge Coupled Device) refroidi à l'azote liquide.

Le dispositif confocal, composé de deux diaphragmes conjugués optiquement, permet de filtrer spatialement le faisceau laser, la résolution est ainsi de l'ordre de quelques  $\mu\text{m}^3$  (pour un objectif \*50). Grâce au triple étage, le spectromètre filtre

efficacement le faisceau laser, ce qui permet de travailler à des fréquences relativement basses ( $10\text{-}100\text{ cm}^{-1}$ ). Il offre également une bonne résolution spectrale, les fenêtres d'enregistrement couvrant une gamme de  $600\text{ cm}^{-1}$ .

Un filtre interférentiel adapté à chaque longueur d'onde du laser est disposé sur le trajet du laser afin d'éliminer les raies plasma du laser. Un polariseur peut être également placé en entrée et sortie du spectromètre pour analyser en polarisation parallèle (VV) ou croisée (HV ou VH). L'usage de la polarisation pour l'analyse des matériaux monocristallins est utile pour l'attribution des différents modes vibratoires de cette manière.

### **II-3-5 Analyse thermique différentielle - Thermogravimétrie**

L'analyse thermique différentielle consiste à étudier, lors du chauffage un échantillon, les effets thermiques entre l'échantillon et le milieu extérieur, avec ou sans variation de masse. Ces effets thermiques concernent les transitions structurales, les changements d'état et les transitions du second ordre.

L'appareil utilisé est un TAG 24 Setaram associant l'analyse thermique et thermogravimétrie. Il est constitué des éléments suivants :

- une microbalance symétrique.
- deux nacelles symétriques (échantillon actif et témoin inerte).
- deux fours identiques avec la même consigne de température.
- un ensemble de thermocouples pour les mesures de températures.
- un système de vannes permettant d'avoir l'atmosphère désirée et d'en changer à n'importe quel moment lors d'une analyse.

Les vitesses de chauffage et de refroidissement ont été fixées à  $5\text{ °C/min}$ . La précision des mesures de température est de l'ordre de  $1\text{ °C}$ .

### **II-3-6 Diffraction de rayons X**

La diffraction des rayons X sur monocristal nous a permis de vérifier les structures, déterminer les paramètres de maille et orienter les germes afin de contrôler l'axe de croissance des fibres. Ces mesures ont été réalisées au Centre Commun de Diffractométrie H. LONGCHAMBON de l'Université Claude BERNARD Lyon1 et le diffractomètre utilisé est un ENRAF-NONIUS CAD4, les radiations employées sont  $K_{\alpha}$  du Molybdène et  $K_{\alpha}$  de Cuivre.

Les fibres ont été directement montées sur le diffractomètre. Les paramètres de maille et les matrices d'orientation ont été trouvées à partir de la méthode des moindres carrés après recherche aléatoire sur 25 réflexions complètes aux grands angles, en utilisant les raies  $K_{\alpha}$  du Molybdène. Comme les fibres sont des monocristaux très stables, le temps de mesure a été de 90 secondes après le balayage préliminaire de  $8^{\circ}/\text{min}$ . Des contrôles d'intensité ont été faits toutes les 100 réflexions et toutes les heures. Les calculs ont été réalisés sur un VAX 3100. Les corrections d'absorption ont été réalisées à l'aide des programmes PSI et EAC du logiciel SDP développé par ENRAF NONIUS.

## **CHAPITRE III**

### **CROISSANCE CRISTALLINE**

### III LE NIOBATE DE BARYUM ET DE SODIUM

Comme nous l'avons vu précédemment, le BNN est un matériau qui possède de très bonnes propriétés électro-optiques. Cependant, il demeure difficile à l'obtenir sous forme monocristalline en raison de sa transition allotropique autour de 260°C ainsi que sa tendance à former des stries au cours de la croissance.

Cette étude a donc pour but de sonder les conditions de croissance nécessaires à l'obtention d'un cristal de BNN de bonne qualité optique pour pouvoir être utilisé dans un système optique. Pour cela, nous nous sommes intéressées à l'ingénierie de la procédure de tirage.

Des monocristaux ont été tirés par la technique L.H.P.G. Cette technique a permis d'obtenir des fibres de petit diamètre (inférieur au mm). Ces fibres n'ont pas été faciles à obtenir et toute une stratégie de tirage a dû être mise au point. Nous avons dû en effet optimiser la croissance des fibres en régulant les vitesses de croissance et d'alimentation, tout en contrôlant la puissance du chauffage afin de minimiser la surchauffe au niveau de l'interface de cristallisation.

Les conditions thermiques doivent être optimisées pour faire croître des matériaux de bonne qualité optique exempts de fissures et de stries. L'apparition des stries au cours du procédé de tirage provoque une fluctuation de la transparence et génère une distribution inhomogène de l'indice de réfraction le long de l'axe de croissance.

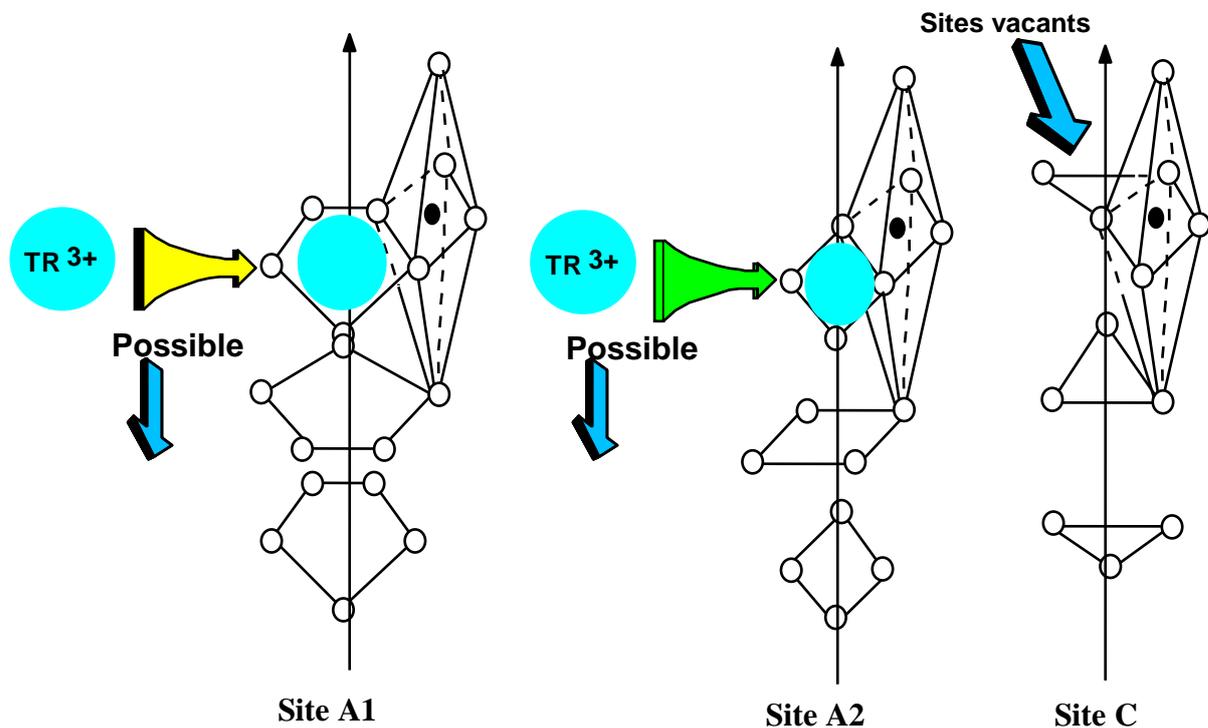
#### III-1 STABILISATION DE LA PHASE QUADRATIQUE A TEMPERATURE AMBIANTE AVEC UN DOPAGE PAR DES IONS TERRES RARES

Pour éviter la formation de défauts de structure dans nos fibres de BNN, nous avons décidé de les doper par des ions terres rares afin de stabiliser la phase haute température et ainsi éviter la transition allotropique responsable de la formation de ces défauts. Des études menées par Foulon et al [53] ainsi par El-Hassouni et al [54] ont permis de voir les effets du dopage respectivement par l'ion  $\text{Nd}^{3+}$  et  $\text{Gd}^{3+}$  sur la structure cristalline du BNN. Ces études ont permis de prouver la stabilité de la phase quadratique du BNN dopé  $\text{Nd}^{3+}$  et  $\text{Gd}^{3+}$  à température ambiante. Nous avons donc

entrepris de continuer cette étude et de la confirmer en dopant nos matériaux avec d'autres terres rares.

### III-1-1 Fibres de BNN dopées par des ions $\text{Yb}^{3+}$ tirées par LHPG

Les ions terres rares peuvent aisément se substituer aux ions baryum et sodium car ils ont des rayons proches de ceux des terres rares. Cependant, les sites C resteront vacants car ils ne sont pas assez grands pour accueillir des ions aussi grands. Les possibilités de substitution sont représentées ci-dessous en Figure III-1.



**Figure III-1** : Possibilités de substitutions d'une terre rare dans la matrice BNN

### III-1-2 Protocole de tirage par LHPG

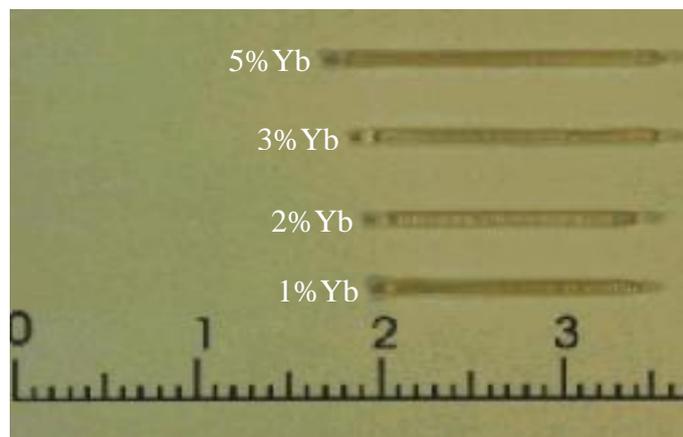
Nous avons synthétisé des céramiques de BNN dopées par les ions terre rare  $\text{Yb}^{3+}$  en différentes proportions puis préparé les barreaux pour le tirage par LHPG

Nous avons fait un protocole de tirage pour chacune des compositions de départ qui est donné dans le Tableau III-1.

Composition des barreaux sources	Vitesse du germe (mm/h)	Vitesse du barreau source (mm/h)	Température de la zone fondue (°C)
Pur	40	30	1400
1% Yb	40	30	1420
2% Yb	40	30	1420
3% Yb	30	30	1380
5% Yb	15	15	1400

**Tableau III-1** : Protocole de tirage des fibres par LHPG

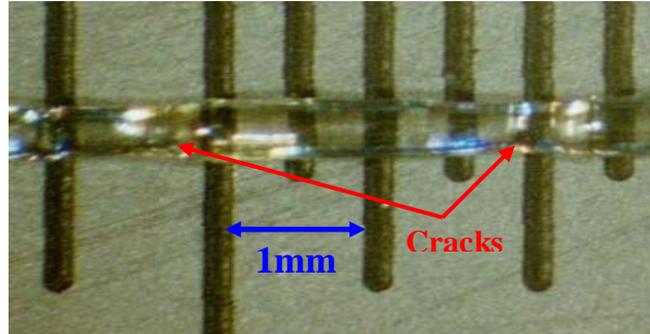
Ces conditions ont été très difficiles à mettre en œuvre car les fibres fortement dopées  $\text{Yb}^{3+}$  présentaient beaucoup de cracks à cause de la différence de rayons entre les ions baryum et la terre rare. Ce phénomène a pu être maîtrisé en diminuant les vitesses de tirage et ainsi réduire le gradient thermique le long de la fibre. Ceci a permis de faciliter l'incorporation du dopant dans le cristal sans former trop de stress sur la structure comme montré en Figure III-2.



**Figure III-2** : Fibres de BNN dopées  $\text{Yb}^{3+}$  et tirées par LHPG

Il est aussi important de noter que les fibres non dopées, présentent une inhomogénéité de diamètre due à la forte réaction exothermique au moment de la

crystallisation qui entraîne de fortes contraintes sur le matériau et surtout la présence de cracks (voir Figure III-3).

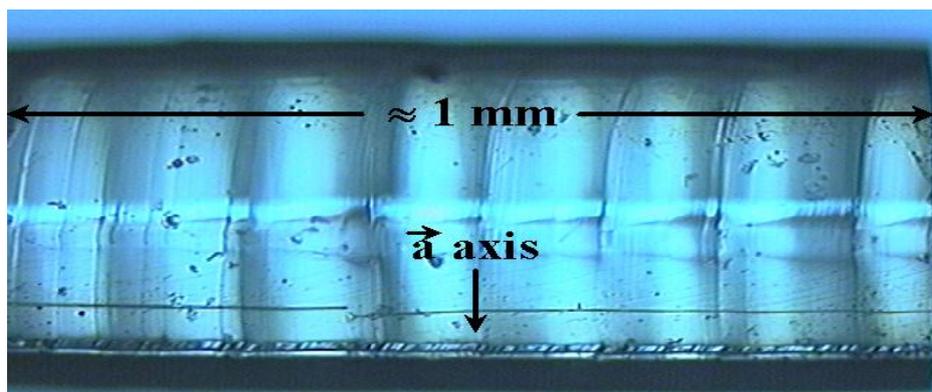


**Figure III-3** : Fibre de BNN non dopée

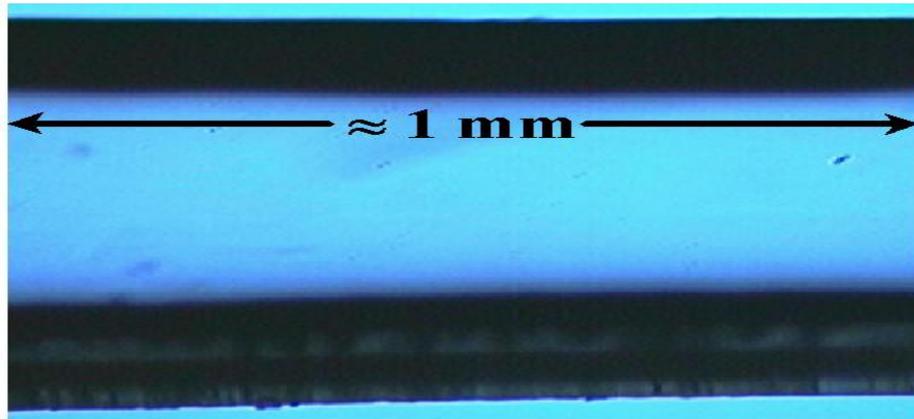
### III-2 ANALYSE GENERALE DE LA FORME DES FIBRES

Une analyse microscopique a été entreprise pour vérifier la qualité (régularité du diamètre, absence de cracks et de macles) des fibres produites. Ainsi, nous voyons que les fibres de  $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$  dopées terres rares présentent toutes les caractéristiques morphologiques décrites dans la littérature avec la présence de stries de croissance (figure III-4). Nous pouvons aussi remarquer que les fibres polies ne présentent plus de stries de croissance et l'axe optique est parfaitement visible (figure III-5). Les fibres sont donc d'une excellente qualité microscopique et ne présentent ni cracks, ni macles.

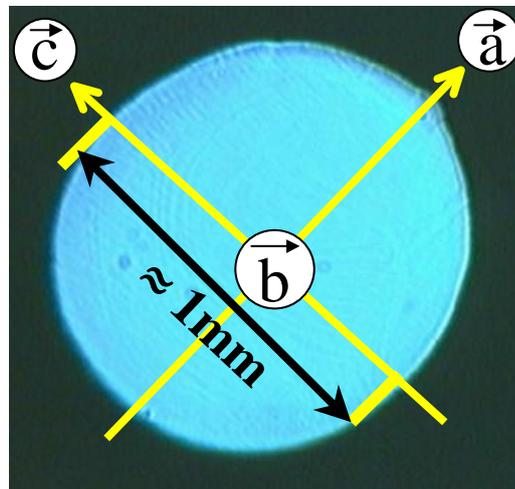
Enfin, nous voyons que la section de la fibre a une forme particulière qui correspond à la forme indiquée par Feigelson et al [55] avec une petite excroissance le long de l'axe  $a$  (figure III-6).



**Figure III-4** : Fibre de BNN dopée avec ses stries de croissance



**Figure III-5 :** Fibre dopée polie parallèlement à l'axe de croissance



**Figure III-6 :** Fibre dopée polie perpendiculairement à l'axe de croissance

### III-2-1 Analyse par émission plasma

Afin de connaître la composition exacte de nos cristaux, nous avons fait des analyses de composition chimique par émission plasma. Le tableau III-2 montre que leur composition correspond tout à fait à celle des barreaux sources utilisés, aussi bien pour la fibre pure que pour celles dopées.

<b>Composition initiale</b>	<b>Ba</b>	<b>Na</b>	<b>Nb</b>	<b>Dopant</b>
<b>BNN pur</b>	1.965	0.982	4.953	0
<b>BNN 2% Yb</b>	1.943	0.954	4.992	0.019
<b>BNN 5% Yb</b>	1.953	0.968	4.882	0.049

**Tableau III-2** : Compositions relatives des fibres BNN obtenues par spectroscopie d'émission plasma.

En outre, ces mesures prouvent qu'il n'y a aucune ségrégation globale au cours du tirage et que la vitesse de tirage est suffisante pour que la composition mise à l'intérieur des matériaux sources se retrouve dans les fibres cristallines. Bien que cette technique d'analyse soit très précise, elle ne permet pas de conclure sur les variations locales de composition au cours du tirage.

### III-2-2 Etude par microsonde électronique

Des mesures supplémentaires de la répartition des éléments chimiques le long des fibres ont été effectuées par microsonde EDX sur un microscope électronique à balayage. Les mesures ont été réalisées au GEMPPM par C. Olagnon.

L'analyse par microsonde consiste à mesurer l'énergie des photons X émis par les éléments constituant le matériau soumis à un bombardement d'électrons de haute énergie. Le spectre X émis est caractéristique de chaque élément et permet ainsi une analyse qualitative. Un étalonnage préliminaire permet également d'obtenir des résultats quantitatifs. Dans notre cas, l'analyse a été réalisée tout au long de la fibre afin de suivre l'évolution des différents constituants au cours du processus de tirage. Les résultats montrent que la concentration en dopant, reste bien la même tout le long de la fibre et que cette concentration correspond à celle du barreau source (figure III-7).

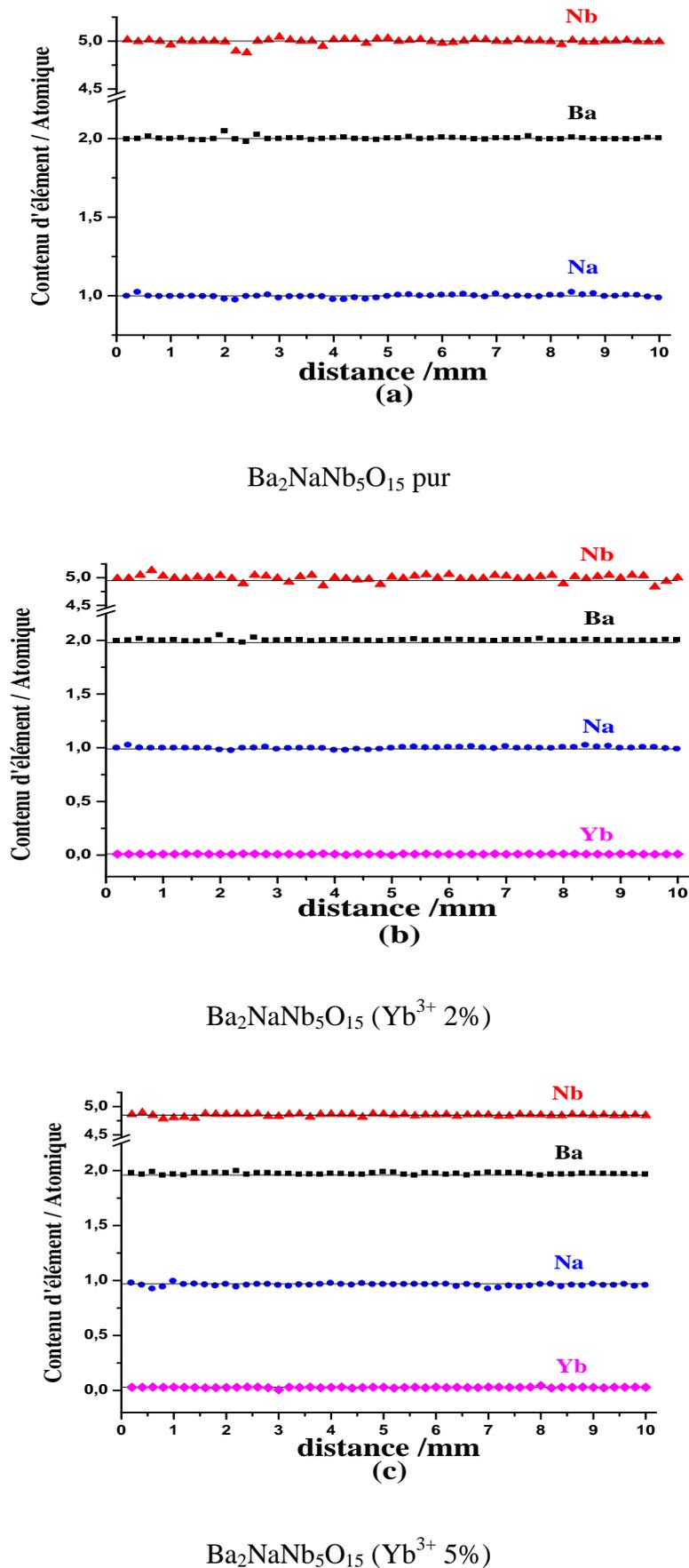
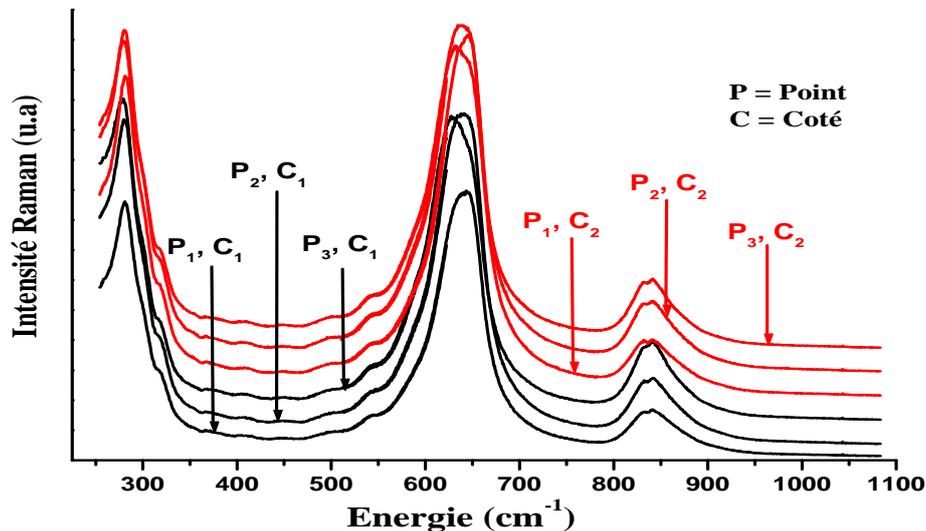


Figure III-7 : Etude par microsonde le long des fibres (pures et dopées)

Ces mesures dont nous présentons ici une petite partie seulement, permet de considérer que la croissance par la technique LHPG conserve la composition initiale du matériau source. Nous pouvons donc conclure que la ségrégation est quasiment nulle au cours du tirage. Des mesures relatives données ci-dessus (figure III-4) montrent que la fluctuation de la composition est minime (comprise dans la gamme d'erreur de la mesure de 2%).

### III-2-3 Analyse par micro Raman

Afin de vérifier l'homogénéité de la structure le long de la fibre, une analyse micro Raman a été faite sur des fibres polies des deux faces. Les résultats sont donnés sous la forme d'un spectre dont les pics sont caractéristiques des constantes de force entre chaque atome et donc de la disposition des atomes dans le réseau. Elle nous permet donc de détecter la présence de défauts structuraux qui se manifesterait par l'apparition de nouveau pic ou l'élargissement du spectre (figure III-8).



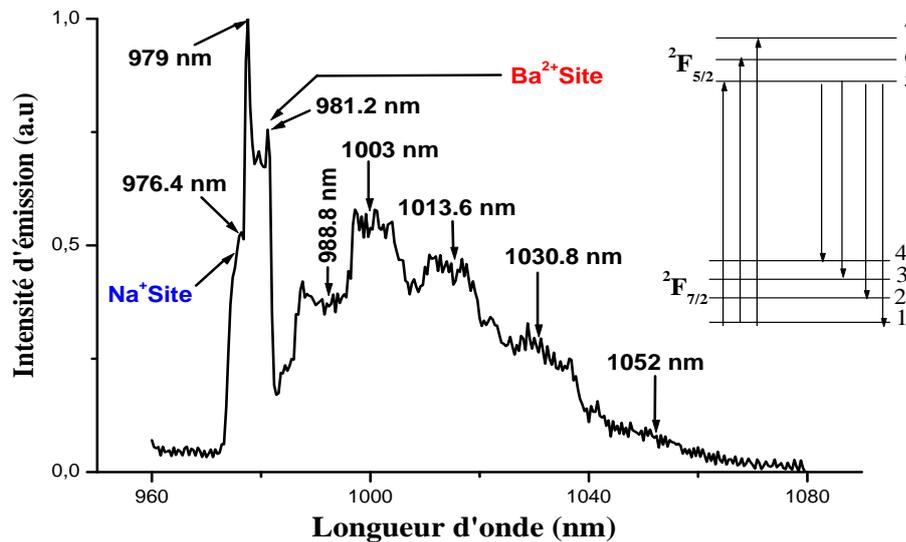
**Figure III-8** : Spectre micro Raman d'une fibre BNN dopée 3%Yb<sup>3+</sup>

Ces résultats montrent que quel que soit l'endroit de la fibre où l'on prend la mesure, les bandes vibrationnelles sont identiques et donc que la structure reste la même. On peut donc conclure en disant que la répartition du dopant est homogène à

l'intérieur de la fibre, que le cristal est bien monophasé et qu'il n'y a pas de défauts structuraux (macles, dislocations, ...).

### III-2-4 Analyse spectroscopique

Nous avons utilisé les propriétés luminescentes des ions terres rares introduits comme sonde structurale afin de détecter le positionnement des dopants dans la structure. En effet la luminescence est fortement dépendante du voisinage de l'ion émetteur et la longueur d'onde d'émission est caractéristique de son site de substitution. L'étude a été menée sur l'émission des ions  $\text{Yb}^{3+}$  qui est relativement simple car cet ion ne présente qu'un seul niveau excité. L'étude s'effectue à basse température afin d'affiner les pics et pouvoir différencier chacun d'eux. Le spectre obtenu (figure III-9) révèle plusieurs pics qui correspondent à la même transition, ce qui est la caractéristique de la présence de multisites occupés par l'ion ytterbium. Les mesures ont été faites sur des fibres monocristallines et nous montrent que l'ion terre rare peut se placer aussi bien dans les sites baryum que sodium de la matrice.

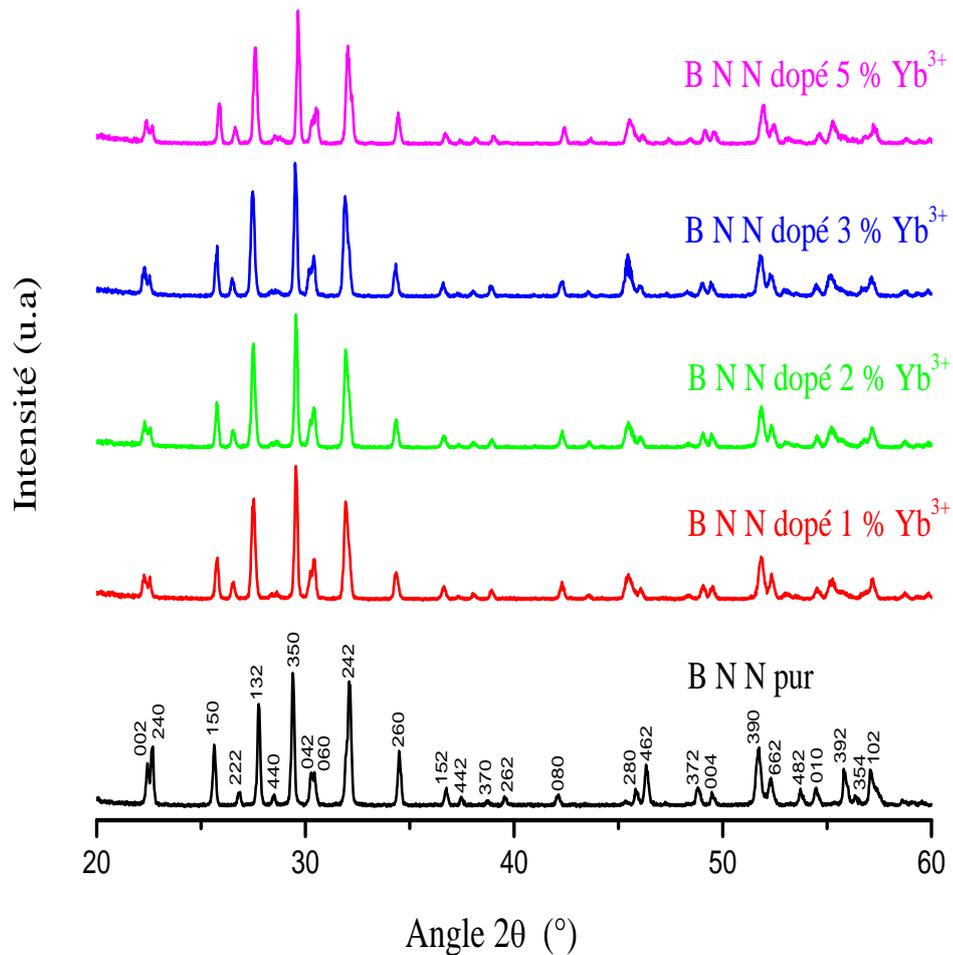


**Figure III-9 :** Spectre d'émission de la fluorescence à 9K de l' $\text{Yb}^{3+}$  dans une matrice BNN

### III-2-5 Etude par diffraction des rayons X

Nous avons aussi étudié la cristallographie des fibres obtenues en effectuant des mesures de diffraction des rayons X sur fibres broyées afin de déterminer la phase

stable à température ambiante. Sur la figure III-10, nous pouvons voir les spectres réalisés à température ambiante sur poudres (fibres broyées) entre 20 et 60°, des phases pures et dopées à différentes concentrations en ions  $\text{Yb}^{3+}$ .



**Figure III-10** : Spectres de rayons X sur fibres broyées de BNN dopées  $\text{Yb}^{3+}$   
(Pures et dopées)

Ces diffractogrammes montrent que les matériaux dopés ont une structure quadratique bronze de tungstène alors que le produit pur a une structure orthorhombique. Ces résultats sont conformes à la littérature dans laquelle Foulon et al [53] rapportent ce phénomène. Cependant il est très difficile de déterminer le bon

groupe d'espace du  $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$  car l'affinement structural est très difficile et n'est toujours pas terminé.

En effet, l'ajout d'un dopant agit sur la structure du BNN pour stabiliser la structure quadratique à haute température en empêchant la transition de phase à  $560^\circ\text{C}$  ( $\sim$  température de curie).

Cette stabilisation de la phase quadratique résulte de la différence entre la taille des ions baryum et sodium et celle des ions terres rares. En effet, l'ajout d'un dopant terre rare diminue la température de curie en rendant la structure moins rigide. La taille des ions terres rares étant plus petite que celle des ions baryum et sodium, nous pouvons assister à une déformation des sites A1 et A2 occupés par les ions dopants lors de la rétractation de l'axe c au cours du refroidissement. Cette déformation a pour effet de diminuer cet axe cristallographique à température ambiante, permet ainsi d'amortir la compression de la structure et stabilise la phase quadratique en empêchant la transition de phase.

Il est important de noter que la substitution pouvant être faite aussi bien dans les sites baryum que sodium, l'effet du dopage ne sera pas complètement équivalent si l'on substitue l'un ou l'autre des cations. En effet l'ion baryum étant plus gros que l'ion sodium, une substitution de  $\text{Ba}^{2+}$  permettra de rendre la structure beaucoup plus flexible et les paramètres de maille seront donc plus petits.

**CONCLUSION**  
**&**  
**PERSPECTIVES**

L'objectif de cette étude était d'élaborer des monocristaux fibrés doubleurs de fréquence par la technique LHPG (Laser Heated Pedestal Growth), en exploitant :

- La stabilisation de la phase quadratique de  $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$  par addition d'un ion dopant  $\text{Yb}^{3+}$ .

La substitution pouvait se faire aussi bien dans les sites baryum que sodium et entraîner une amélioration de la qualité cristalline.

- La croissance par LHPG s'est avérée assez difficile mais l'analyse macroscopique montre une grande homogénéité du diamètre, l'absence de fissures, macles ou lignes de dislocation et la présence d'un axe optique en lumière polarisée. Dans les conditions de tirage utilisées, il a été possible d'incorporer jusqu'à 5% d'ytterbium de manière très homogène sur toute la longueur de la fibre.

- La diffraction des RX sur les fibres broyées ne permet pas de conclure avec certitude sur la structure, mais l'absence de macles et de cracks semble indiquer que les cristaux sont quadratiques.

En perspective, il serait intéressant d'étudier les points suivants :

- Contrôler la composition sur la section de la fibre.
- Mesurer la section de gain de luminescence dans les matrices.
- Tests de génération du second harmonique afin de qualifier les monocristaux fibrés comme convertisseurs fréquentiels ainsi que les tests laser.

- 
- [1] T.H. Maiman, “Stimulated optical in ruby” Nature Vol 187 (1960) 493.
- [2] U. Keller « Ultrashort pulse generation » in “Advances in lasers and applications” (Ed. D. Finlayson and B. Sinclair), IOP-SUSSP 52 (1998) 83-115.
- [3] F. Balembois, Thèse (2002), Laboratoire C. Fabry de l’Institut d’optique d’Orsay.
- [4] W. F. Krupke, “New laser materials for diode pumped solid state lasers” Current opinion in solid state and materials science Vol 4 (1999) 197-201.
- [5] L. D. DeLoach, S. A. Payne, L. L. Chase, L. K. Smith, W. L. Kway, W. F. Krupke, “Evaluation of absorption and emission properties of Yb<sup>3+</sup> doped crystals for laser applications” J. of Quantum Elect. Vol 29, NO 4 (1993) 1179-1191.
- [6] A. Brenier, G. Boulon, “Overview of the best Yb<sup>3+</sup>-doped laser crystals” J. Alloys Comp. Vol 323-324 (2001) 210-213.
- [7] A. Brenier, G. Boulon, “New criteria to choose the best Yb<sup>3+</sup>-doped laser crystals” Europhysics Letters Vol 55 (5) (2001) 647-652.
- [8] Burns G., Giess E. A., O’Kane D. F., Proc. 2nd Int. Mtg. on ferroelectrics, Kyoto Japan (1969) 153
- [9] Guesic J.E., Leveinstein H.J., Rubin J.J., Singh S., Van Uitert L.G., Appl. Phys. Lett. 11 (1967) 269
- [10] S. Singh, D.A. Draeger, J.E. Guesic, Phys. Rev. B 2, 2709, (1970).
- [11] Guesic J.E, Leveinstein H.J, Singh S, Smith R.G, Van Uitert L.G, Appl Phys Lett 12 (1968) 306
- [12] Smith R.G, Guesic J.E, Leveinstein H.J, J.J. Rubin, Singh S, , Van Uitert L.G, Appl Phys Lett 12 (1968) 308
- [13] Fukuda T., Jpn. J. Appl. Phys., 8 (1969) 122
- [14] Scott B.A, Giess E.A, Olson B.L, Burns G., Smith A.W., O’Kane D.F Mat. Res. Bull 5 (1970) 47
- [15] Van Uitert L.G., Levinstein H.J., Rubin J.J., Mater. Res. Bull. 3 (1968) 49
- [16] Schneck J., Denoyer F., Phys. Rev. B 23 (1998) 383
- [17] Ikeda T., Jpn. J. Appl. Phys. 13 (1974) 1065
- [18] Abell J.S., Barraclough. Harris I.R., Vere A.W., Cockayne B., J. Matt. Sc. 6 (1971) 1084
- [19] Giess E.A., Scott B.A., Burns G., O’Kane D.F., Segmuller A., J. Am. Chem. Soc. 52 (1969) 276
- [20] Barns R.L., J. Appl. Crystallogr. I (1968) 290

- 
- [21] Bonner W.A., J. Electrochem. Soc. 117 (1970) 849
- [22] O’Kane D.F., Burns G., Giess A.A., J. Electrochem. Soc. 116 (1970) 1555
- [23] Zharikov E.V., Kalabukhova V.F., Kuz’minov Yu. S., Osiko V.V. Crystal Growth 12 ( 1977) 255
- [24] Scott B.A., Giess E. A. and O’Kane D.F. Mater. Res. Bull. 4 (1969) 107
- [25] Zupp R.R., Nielsen J. W., Vittorio P.V., J. Crystal Growth 5 (1969) 269
- [26] Bonner W A , Carruthers J R , O’Bryan H M, J. Mater. Res. Bull. 5 (1970) 243
- [27] Ballman A.A., Carruthers J.R., O’Bryan J. Crystal Growth 6 (1970) 184
- [28] Foulon G., Ferriol M., Brenier A., Cohen-Adad M.-Th. and Boulon G. Chem. Phys. Lett. 245 (1995) 555
- [29] Lebbou K., Itagaki H., Yoshikawa A., Fukuda T., Carillo-Romo F., Boulon G., Brenier A., Cohen-Adad M.-Th. J. Crystal Growth 210 (2000) 655
- [30] Burns G., Giess E. A., O’Kane D. F., Proc.2nd Int. Mtg. on ferroelectrics, Kyoto Japan (1969) 153
- [31] Rice R.R, Fay H, Dess H.M, Alford W.J J.Electrochem Soc 116 (1969) 839
- [32] Giess E.A., Scott B.A., Burns G., O’Kane D.F., Segmuller A., J. Am. Chem. Soc. 52 (1969) 276
- [33] Guesic J.E.,Leveinstein H.J., Rubin J.J., Singh.S., Van Uitert L.G., Appl. Phys. Lett. 11 (1967) 269
- [34] Abrahams S.C, Kurtz S K, Jamieson P.B Phys.Rev 172 (1968) 555
- [35] Bell Lab. Rec. Rapport 45 N°9 (1967) 304
- [36] Singh S. Draeger D.A., Geusic J.E., Phys. Rev. B, 10 (1970) 2709
- [37] Foulon G., Brenier A., Ferriol M., Cohen-Adad M.-Th. and Boulon G. Chem. Phys. Lett. 249 (1996) 381
- [38] Judd B.R.. Phys. Rev. 127 (1962), pp. 750-761
- [39] Ofelt G.S. J. Chem. Phys. 37 (1962), pp. 511-520
- [40] Romero J. J., Brenier A., Bausá L. E., Boulon G., García Solé J. and Kaminskii A. A. Optics Communications, 191, 3-6, 8 (2001) 371
- [41] Foulon G., Ferriol M., Brenier A., Cohen-Adad M.-Th., Boudeulle M. and Boulon G. Optical Materials, 8, 1-2, (1997) 65
- [42] Dimitriev V.G., Gruzadyan G.G. Nikogosyan D.N. “Handbook of non linear optical crystals” Springer Verlag, (1991)
- [43] Kapitza T, P., the Study of the Specific Resistance of Bismuth Crystals and its

- 
- Change in Strong Magnetic Fields and Some Allied Problems: I. Growth of Crystal Rods with a Definite Orientation of the Crystal Planes and the Specific Resistance of Bismuth Crystals, Proc. Roy. Soc.(London) A119 (1928) 358
- [44] Pfann, K.M. Olsen, Purification and Prevention of Segregation in Single crystals of Germanium, W.G., Phys. Rev. 89 (1953) 322
- [45] W.G. Pfann , Zone Melting, , Wiley, New York (1959)
- [46] Burton J.A., Prim R.C. and Slichter W.P. J. Chem. Phys. 21 (1953), 1987
- [47] Feigelson R.S., Kway W.L. and Route R.K. Proc. SPIE 484 (1984) 133
- [48] M. Fejer, J.L. Nightingale, G.A. Magel, R.L. Byer, Rev. Sci. Instrum. 55 (1984) 1791
- [49] R.S. Feigelson. J. Crystal Growth, 79, 669 (1986)
- [50] M. Fejer, PhD Thesis de Stanford USA (1986)
- [51] Laser Heated Miniature Pedestal Growth Apparatus for Single Crystal Optical Fibers, M. Fejer, J.L. Nightingale, G.A. Magel, R.L. Byer, Rev. Sci. Instrum. 55 (1984) 1791
- [52] Goutaudier C., Ermeneux F.S., Cohen-Adad M.T., Moncorgé R., J. Cryst. Growth 210 (2000) 694
- [53] Foulon G, Thèse de doctorat Université Claude Bernard-Lyon1 (1996) 88
- [54] El-Hassouni A, Thèse de doctorat Université Claude Bernard-Lyon1 (2004)
- [55] Feigelson R.S, Luh Y. S, Fejer M. M and Byer R. L, J. Cryst. Growth, (1), (1986), 135

# **Annexe**

## Génération du second harmonique

Est un processus d'optique non-linéaire dans lequel des photons interagissant avec un matériau non-linéaire sont combinés pour former de nouveaux photons avec le double de l'énergie, donc avec le double de la fréquence ou la moitié de la longueur d'onde des photons initiaux

Quand on injecte de la lumière dans un matériau, sa réponse peut être décrite mathématiquement par le vecteur polarisation  $P$  qui montre du point de vue macroscopique la façon dont les électrons oscillent en présence de l'onde électromagnétique. L'oscillation de ces charges est responsable de la propagation de la lumière dans le milieu et contrôle les fréquences optiques observées.

Pour de faibles intensités de lumière et de faibles champs électriques, le potentiel associé aux électrons est parabolique et est simplement proportionnel au champ électrique total  $E$ . On peut alors écrire :

$$P = \epsilon_0 \chi^1 E \quad (1)$$

où  $\epsilon_0$  représente la constante diélectrique.

$\chi^1$  : la susceptibilité linéaire du premier ordre.

La susceptibilité  $\chi^1$  est reliée d'une part à l'absorption du matériau (partie imaginaire) et de l'autre à son indice de réfraction (partie réelle).

Dès que l'intensité d'entrée est grande, la réponse du milieu n'est plus linéaire et le potentiel qui lie les électrons est modifié par rapport à sa forme parabolique originelle. Le tenseur de la fonction polarisation peut être développé en une série de puissances du champ électrique, tant qu'on travaille loin des régions de résonances :

$$P_i = \epsilon_0 (\chi_{ij}^1 E_j + \chi_{ijk}^2 E_j E_k + \chi_{ijkl}^3 E_j E_k E_l + \dots) \quad (2)$$

La susceptibilité  $\chi^2$  décrit les effets non linéaires de deuxième ordre telle que :

- Le doublage de fréquence.
- la génération du deuxième harmonique (SHG)

- l'addition ou la différence de fréquence, l'effet opto-électrique
- la rectification optique

Un matériau dit «  $\chi^2$  » soumis à un champ intense  $E_\omega$  de fréquence  $\omega$  a une polarisation  $E\omega E\omega$  qui oscille avec une fréquence  $2\omega$ , c'est à dire que le matériau est capable de doubler la fréquence de la radiation d'entrée. Dans le cas de cristaux artificiels biréfringents l'efficacité de conversion peut excéder facilement les 50%. Actuellement le phénomène optique observé dans les matériaux biréfringents naturels est connu sous le nom d'«accord de phase biréfringent » (biréfringence phase matching) ou «génération du deuxième harmonique » (second harmonic generation).

On remarque également que les premiers effets optiques non linéaires, en particulier le doublage de fréquence ont été découverts dès 1875, mais que les applications potentielles n'ont été possibles qu'avec la découverte des lasers de fortes puissances et de longueurs d'ondes monochromatiques.

### **Quasi-accord de phase**

En contraste avec l'accord de phase biréfringent qui se présente dans certains matériaux où la dispersion de la lumière dépend de la structure cristalline naturelle, il existe actuellement la possibilité de construire des matériaux dont les propriétés optiques sont le résultat de conditions imposées pendant la fabrication.

La démarche la plus prometteuse pour obtenir un matériau homogène et capable d'assurer l'égalité de propagation d'une onde fondamentale et de son doublage de fréquence (accord de phase) semble être la méthode appelée «quasi-accord de phase » ou QPM (quasi-phase matching) qui consiste en une interférence constructive d'ondes à l'aide de domaines ferroélectriques dont la polarisation est alternativement inversée.

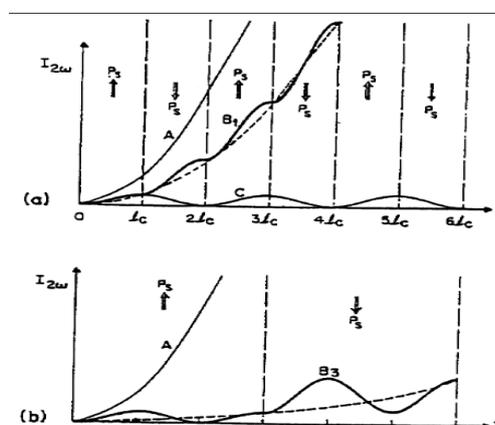
Pour générer le deuxième harmonique, une onde de fréquence  $\omega_1$  appelée onde fondamentale de longueur d'onde  $\lambda_1$  traverse un cristal de susceptibilité non linéaire  $\chi^2$  ce qui produit une onde de polarisation P à la fréquence du deuxième harmonique de telle sorte que  $\omega_2=2\omega_1$ . Comme l'onde de polarisation est entraînée par l'onde fondamentale, elle va se propager à une vitesse déterminée par l'indice de réfraction  $n_1$

de l'onde fondamentale. L'onde de polarisation va rayonner une onde de deuxième harmonique qui va se propager à la vitesse déterminée par l'indice de réfraction  $n_2$  de cette onde harmonique. En général  $n_2 > n_1$  à cause de la dispersion normale dans le matériau, induite par la différence entre les vitesses de phase des ondes fondamentale et de deuxième harmonique traversant le milieu.

Comme la direction et l'intensité des deux ondes sont contrôlées par leurs phases relatives, le décalage entre les phases créé par la différence des vitesses donne lieu à une alternance de l'intensité. Cette situation est présentée dans la courbe C de la figure I (a). On peut noter l'alternance du signe de l'intensité comme le résultat de la croissance et de la décroissance du deuxième harmonique dans toute la longueur de l'interaction.

La distance au bout de laquelle la phase relative entre deux ondes change d'une valeur de  $\pi$  est appelée la longueur de cohérence  $l_c$  et correspond à une demi-période de croissance et décroissance du deuxième harmonique. Si par un moyen quelconque les indices de réfraction peuvent s'accorder, par exemple en utilisant la biréfringence d'un matériau anisotrope, le deuxième harmonique grandira de façon linéaire par rapport à la distance et l'intensité augmentera à la puissance deux comme il est montré dans la courbe A. Cette condition est appelée accord de phase.

Une autre méthode pour obtenir l'amplification de l'onde harmonique tout au long du matériau a été découverte par Bloembergen, Franken et Ward. Elle consiste à inverser de manière répétitive la différence de phase entre les ondes à chaque longueur



**Figure 1** : Effet de l'accord de phase biréfringent sur l'intensité du deuxième harmonique par rapport à la longueur

de cohérence. De cette façon, la phase est «relancée» périodiquement pour maintenir le deuxième harmonique.

Une possibilité pour inverser la phase est de changer le signe du coefficient non linéaire. Ceci peut être réalisé en créant des domaines ferroélectriques alternés dans un matériau ferroélectrique comme  $\text{LiNbO}_3$  en inversant alternativement la polarisation diélectrique P.

L'amplification la plus importante du deuxième harmonique et l'efficacité de conversion la plus grande est obtenue en changeant le signe de la polarisation à chaque longueur de cohérence. Cette situation appelée quasi-accord de phase du premier ordre est montrée par la courbe  $B_1$  de la figure 1(a). Un quasi-accord de phase (QPM) de troisième ordre est obtenu lorsque la polarisation est inversée toutes les  $3l_c$ , il est représenté par la courbe  $B_3$  de la figure 1 b. On observe que n'importe quel ordre de QPM peut être observé quand on mélange des domaines de différentes longueurs par exemple, un QPM de deuxième ordre peut être obtenu en utilisant des domaines alternés de longueurs  $l_c$  et  $3l_c$ .

La description précédente est une description spatiale, mais une autre approche peut être proposée en utilisant la notion de vecteur d'onde associé aux ondes de lumière. Par exemple, l'accord de phase est obtenu quand l'addition des vecteurs d'onde fondamentale et non linéaire est égale au vecteur d'onde du deuxième harmonique. Il est facile de montrer du point de vue mathématique que n'importe quelle structure périodique non linéaire possédant une harmonique spatiale avec le vecteur d'onde propre peut donner lieu à un QPM.

On peut quantifier la performance du SHG d'un matériau ou d'une orientation particulière dans un cristal en introduisant les coefficients non linéaires  $d_{ij} = \frac{1}{2} \chi^2_{ij}$  dans la partie correspondant aux termes de deuxième ordre de l'équation 2 pour parvenir à :

$$\begin{bmatrix} Px(2\omega) \\ Py(2\omega) \\ Pz(2\omega) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} d11 & d12 & d13 & d14 & d15 & d16 \\ d21 & d22 & d23 & d24 & d25 & d26 \\ d31 & d32 & d33 & d34 & d35 & d36 \end{bmatrix} * \begin{bmatrix} Ex(\omega)Ex(\omega) \\ Ey(\omega)Ey(\omega) \\ Ez(\omega)Ez(\omega) \\ Ey(\omega)Ez(\omega) \\ Ex(\omega)Ez(\omega) \\ Ex(\omega)Ey(\omega) \end{bmatrix}$$

La matrice peut être simplifiée lorsque la symétrie permet l'effacement ou l'égalisation de certains coefficients. Par exemple, pour LiNbO<sub>3</sub>, la matrice se réduit à:

$$\begin{bmatrix} Px(2\omega) \\ Py(2\omega) \\ Pz(2\omega) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d31 & -d22 \\ -d22 & d22 & 0 & d33 & 0 & 0 \\ d31 & d31 & d33 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} * \begin{bmatrix} Ex(\omega)Ex(\omega) \\ Ey(\omega)Ey(\omega) \\ Ez(\omega)Ez(\omega) \\ Ey(\omega)Ez(\omega) \\ Ex(\omega)Ez(\omega) \\ Ex(\omega)Ey(\omega) \end{bmatrix}$$

Les coefficients varient très largement d'un matériau à l'autre et les plages des valeurs sont de :

- 3.4-6.7 pm. V<sup>-1</sup> pour le coefficient d<sub>22</sub>,
- 4.76 à 8.6-10 pm V<sup>-1</sup> pour le coefficient d<sub>31</sub>,
- 30.8 à 32.2 pm V<sup>-1</sup> pour le coefficient d<sub>33</sub>.

Le signe des coefficients non linéaires détermine le sens de la polarisation et l'efficacité totale de la génération de l'harmonique appelée efficacité de conversion est donnée par :

$$\eta = \frac{P_{2\omega}}{P_{\omega}} = 2 \left( \frac{\mu}{\epsilon_0} \right)^{\frac{3}{2}} = \frac{\omega^2 d^2 l^2 \sin^2(\Delta k l / 2) P_{\omega}}{n_3(\Delta k l / 2) A}$$

P<sub>ω</sub> et P<sub>2ω</sub>: intensités du fondamental et du deuxième harmonique

d: coefficient non linéaire

$l$  : longueur d'interaction

$n_3 = n_{\omega}^2 n_{2\omega}$  indice de réfraction

$k$ : vecteur de l'onde fondamentale dans le milieu

$A$ : aire de la section transversale du faisceau de pompage

Parce que l'efficacité augmente avec la densité de la puissance, il semble avantageux de centrer le faisceau dans le cristal. L'expression de l'efficacité montre que  $\Delta k=0$  est la condition optimale, ce qui implique  $2k(\omega) = k(2\omega)$ . Le fait de ne pas pouvoir minimiser  $\Delta k$  indique qu'il y aura une interférence entre les ondes en différents points du cristal. Par conséquent, il existe une longueur de cohérence donnée par :

$$l_c = \frac{2\pi}{\Delta k} = \frac{\lambda}{4(n_{2\omega} - n_{\omega})}$$

Pour des cristaux non linéaires comme  $\text{LiNbO}_3$ , nous pouvons utiliser les indices naturels de biréfringence  $n_e$  et  $n_c$  pour les deux polarisations de la lumière car ces longueurs d'onde varient d'un facteur deux quand l'onde de pompage est de 1100nm et ainsi trouver la longueur de cohérence  $l_c$ .

Finalement, comme on peut le voir dans la figure 1(a), l'intensité du deuxième harmonique augmente plus lentement avec les QPM d'ordre inférieur qu'avec l'accord de phase biréfringent. L'atout du QPM réside dans la possibilité d'obtenir toujours l'accord de phase même dans des conditions défavorables : par exemple dans le cas de matériaux isotopes ou de matériaux qui ont une grande ou une petite biréfringence à la longueur d'onde intéressante ou bien en utilisant des coefficients non linéaires qui chevauchent avec des ondes de polarisation semblables. Un autre grand avantage c'est la possibilité de fabriquer des matériaux capables de travailler à des longueurs d'onde ou à des températures très variables.

### **Diffusion Raman**

Est la diffusion inélastique d'un photon par un milieu. Le fait que la diffusion soit inélastique implique qu'il y a un échange d'énergie entre le photon incident et la

molécule via la création ou l'annihilation d'un phonon optique. Ainsi, la lumière diffusée n'a pas la même longueur d'onde que la lumière incidente. On distingue deux cas :

décalage Stokes : la lumière est décalée vers le rouge (plus grande longueur d'onde, plus petite énergie) avec la création d'un phonon.

décalage anti-Stokes : la lumière est décalée vers le bleu (plus courte longueur d'onde, plus grande énergie) avec l'absorption d'un phonon.

S'il n'y a pas d'échange d'énergie entre la molécule et le photon incident, alors la diffusion est élastique et la longueur d'onde du photon diffusé n'est pas décalée. On parle alors de diffusion Rayleigh.

Le décalage en longueur d'onde dépend de la matière et lui est caractéristique : il ne dépend pas de la longueur d'onde d'excitation, ce qui rend possible une analyse de la composition chimique d'un échantillon à partir de la façon dont il diffuse la lumière (voir #Application à la spectroscopie Raman).

L'intensité des raies Raman dépend seulement du nombre de molécules dans les différents modes vibrationnels qui leur sont associés. L'utilisation de la distribution de Boltzmann permet de rendre compte correctement du rapport d'intensité entre les raies 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.

Les photons incidents peuvent être diffusés mais peuvent aussi modifier les vibrations dans l'échantillon étudié, en créant (processus Stokes) ou en détruisant (processus anti-Stokes) des phonons. Les raies Raman (Stokes et anti-Stokes) sont caractéristiques de la composition chimique du matériau, de sa structure cristalline ainsi que de ses propriétés électroniques. L'utilisation concerne alors la chimie, l'œnologie, la bijouterie... C'est une des rares méthodes qui permet, à température ambiante, d'obtenir une caractérisation vibrationnelle ou chimique d'un objet. De plus, elle est non destructive et nécessite une très petite portion de matériau. Dans certains cas particuliers, il est également possible d'estimer des concentrations relatives à l'aide d'une référence connue.

Son inconvénient majeur est la faible intensité de ses raies qui est très inférieure à celle des raies Rayleigh. Il existe cependant un effet Raman en résonance qui fait appel à la théorie vibronique, ce phénomène s'explique plus simplement par le fait que lorsque la fréquence de l'excitatrice est proche des fréquences de transition électronique des atomes il y a un accroissement de l'intensité observée. Cet effet peut être recherché afin de réaliser de meilleures observations.

### **Application à la spectroscopie Raman**

La spectroscopie Raman, ou spectrométrie Raman, est une méthode non-destructive permettant de caractériser la composition moléculaire et la structure d'un matériau. Cette technique est complémentaire de la spectroscopie infrarouge qui permet également d'étudier les modes vibrationnels d'un matériau.