

Etude du verre d'oxydes LBG : des propriétés optiques non linéaires au comportement sous haute pression

Camille Coussa-Simon

▶ **To cite this version:**

Camille Coussa-Simon. Etude du verre d'oxydes LBG : des propriétés optiques non linéaires au comportement sous haute pression. Physique [physics]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2008. Français. NNT : . tel-00364507

HAL Id: tel-00364507
https://theses.hal.science/tel-00364507

Submitted on 17 Mar 2009

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

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

N°d'ordre 129 - 2008 Année 2008

THESE

ETUDE DU VERRE D'OXYDES LBG :
des propriétés optiques non linéaires au comportement sous haute pression

Présentée devant
l'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD-LYON 1

pour l'obtention
du DIPLOME DE DOCTORAT

Spécialité :
PHYSIQUE

par
Camille COUSSA-SIMON

Thèse soutenue le 12 septembre 2008 devant la Commission d'examen :

M. PAUL MCMILLAN	Professeur	Rapporteur
M. YOUCEF OUERDANE	Professeur	Rapporteur
M. ANDRÉ MONTEIL	Professeur	
MME MARIE-FRANCE JOUBERT	Directrice de recherche	
MME CHRISTINE MARTINET	Ingénieur de recherche	
MME DOMINIQUE VOUAGNER	Maître de Conférence	
M. BERNARD CHAMPAGNON	Professeur	

LPCML - UMR CNRS 5620 - Université Claude Bernard
10 rue A.M. Ampère, 69622 Villeurbanne Cedex (FRANCE)

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON I

Président de l'Université	**M. le Professeur L. COLLET**
Vice-président du Conseil Scientifique	M. le Professeur J.F. MORNEX
Vice-président du Conseil d'Administration	M. le Professeur J. LIETO
Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire	M. le Professeur D. SIMON
Secrétaire Général	M. G. GAY

SECTEUR SANTE

Composantes

UFR de Médecine Lyon R.T.H. Laënnec	Directeur : M. le Professeur P. COCHAT
UFR de Médecine Lyon Grange-Blanche	Directeur : M. le Professeur X. MARTIN
UFR de Médecine Lyon-Nord	Directeur : M. le Professeur J. ETIENNE
UFR de Médecine Lyon-Sud	Directeur : M. le Professeur F.N. GILLY
UFR d'Odontologie	Directeur : M. O. ROBIN
Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques	Directeur : M. le Professeur F. LOCHER
Institut Techniques de Réadaptation	Directeur : M. le Professeur MATILLON
Département de Formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine	Directeur : M. le Professeur P. FARGE

SECTEUR SCIENCES

Composantes

UFR de Physique	Directeur : Mme. le Professeur S. FLECK
UFR de Biologie	Directeur : M. le Professeur H. PINON
UFR de Mécanique	Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID
UFR de Génie Electrique et des Procédés	Directeur : M. le Professeur G. CLERC
UFR Sciences de la Terre	Directeur : M. le Professeur P. HANTZPERGUE
UFR de Mathématiques	Directeur : M. le Professeur A. GOLDMAN
UFR d'Informatique	Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE
UFR de Chimie Biochimie	Directeur : Mme. le Professeur H. PARROT
UFR STAPS	Directeur : M. C. COLLIGNON
Observatoire de Lyon	Directeur : M. le Professeur R. BACON
Institut des Sciences et des Techniques de l'Ingénieur de Lyon	Directeur : M. le Professeur J. LIETO
IUT A	Directeur : M. le Professeur M. C. COULET
IUT B	Directeur : M. le Professeur R. LAMARTINE
Institut de Science Financière et d'Assurances	Directeur : M. le Professeur J.C. AUGROS


SHOULD I WISH FOR MY PAPER TO GET ACCEPTED FOR PUBLICATION ..?
...OR SHOULD I WISH FOR THIS CAKE TO BE DOUBLE CHOCOLATE ..?
copyright © 1999 jorge cham

Remerciements

Ce travail de thèse s'est déroulé à l'Université Lyon 1, au Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents dirigés successivement par Christian Pédrini et Marie-France Joubert. Je les remercie chaleureusement de m'avoir accueillie au sein de leur unité.

Je souhaite adresser mes vifs remerciements au trio de l'équipe Verres, Nanostructures et Géomatériaux, qui a encadré ces travaux de recherche pendant trois années. Merci donc à Dominique Vouagner qui s'est toujours montrée pleine d'optimisme quant aux manips, à Christine Martinet pour sa constante douceur, et à Bernard Champagnon pour sa disponibilité et ses conseils avisés.

J'exprime ma reconnaissance à Paul McMillan et à Youcef Ouerdane qui ont accepté de rapporter ce manuscrit. Merci à tous les deux pour vos remarques enrichissantes et j'espère que nos collaborations seront fructueuses. Je tiens également à remercier André Monteil et Marie-France Joubert d'avoir participé à mon jury de thèse.

Et puis se dresse une liste impressionnante de personnes qui m'ont aidée au cours de ce travail, en y contribuant directement, ou/et en l'enrichissant de leurs qualités humaines. Alors merci à Vladimir Sigaev qui m'a fourni les échantillons de LBG de Russie, à Valéria Califano qui m'a préparé le terrain pour étudier ces verres. Merci à Jean-Paul Simon (D2AM), Marco Vaccari (BM29) et Angela Trapananti (ID24) pour m'avoir aidée à apprivoiser le faisceau et bien d'autres choses à l'ESRF. Merci à Thierry Deschamps et Dominique de Ligny de s'être autant impliqués dans mes manips haute pression. J'admire ta dexterité Thierry pour charger la cellule et la précision que tu déploies pour tes expériences. Dominique, merci d'avoir passé du temps à m'expliquer le mode de fonctionnement des déesses grecques Athena et Artemis. Un grand merci également à Alain Mermet pour sa gentillesse et ses réponses sur mes interrogations concernant le pic de Boson. Merci à Micheline Boudeulle de m'avoir expliqué certaines notions d'optique non linéaire et de cristallographie.

J'ai réquisitionné énormément de forces vives au laboratoire et je souhaite les remercier à présent : Merci à Cécile Leluyer, Anne Pillonnet et Vincent Le Bihan de m'avoir guidée pour les mesures d'indice et les expériences de Mline. Merci à Serge d'avoir su avec beaucoup de talent mettre sur papier et en forme les nombreux dispositifs mécaniques que j'imaginais vaguement pour mes manips. Merci aux inséparables compères Max et Bernard V. pour leur disponibilité, leur humour, leur discussion et leur virée grenobloise à coup d'abondance. Merci à Gérald et Hervé pour leur aide dans la programmation Labview, entre autre.

Enfin merci aux thésards de chimie : Didier et Benoît qui ont montré beaucoup d'imagination quant à l'élaboration de fours pour le poling thermique. Merci à Théo pour m'avoir initiée à Linux et aux plantes vertes...mais il y a encore beaucoup à faire ! Merci à Nayla pour son PM emprunté pendant des mois ! Merci aux thésards du 4ème : Bubu, Léna, Romain, Philippe, grand Sergeï, petit Sergey, Vincent pour leur discussions toujours animées. Un grand merci général à tous les membres de l'équipe Verres, Nanostructures et Géomatériaux qui ont installé une ambiance si chaleureuse de travail, ponctué de temps en temps par un goûter. Merci à Bruno, Laure et Julien pour nos parties endiablées de badminton, pour nos pauses thé et puis pour tant d'autres choses qui ont fait que ces années passées ensemble furent si riches. Merci Frfr (Françoise évidemment) de toujours te mettre à la portée des thésards et rigoler avec eux, la bouche (des thésards) pleine de chocobons et ferrerros ! Merci Valérie de m'avoir fait partager ta passion de l'IUT A avec autant de panache, merci Arnaud pour t'être amusé de mes « camillades » sans trop donner l'impression de te forcer, merci Clément, mon nouveau «roommate» pour tout ce qui va suivre et merci Eric pour tes explications footballistiques.

Grâce à cette thèse, j'ai pu faire la connaissance de Cécile. Rien que pour ça, je recommencerais. Merci à la bande habituelle du Parc d'être toujours présente et à Benoit de m'avoir soutenue le jour J. Au fait, j'ai toujours ton Grecias depuis 10 ans ! Merci à mes parents, mes soeurs et ma famille pour leur soutien et merci à Pierre de m'avoir poussée dans cette aventure ! Tu y crois ça ? !

Table des matières

Table des matières i

Liste des figures v

Liste des tableaux ix

Introduction Générale 1

I Le verre La_2O_3-B_2O_3-GeO_2 (LBG) : propriétés et caractérisations 5

1 Le verre LBG et ses propriétés 7
- 1.1 Définition des matériaux vitreux . . . 8
  - 1.1.1 Structure du verre . . . 8
  - 1.1.2 Différentes échelles dans le verre . . . 8
  - 1.1.3 Obtention du verre . . . 9
- 1.2 Le système $LaBGeO_5$ . . . 9
  - 1.2.1 Structure de la phase cristalline $LaBGeO_5$ . . . 9
  - 1.2.2 Eléments concernant la phase vitreuse . . . 10
- 1.3 Quelques propriétés physiques du verre LBG . . . 12
  - 1.3.1 Absorption . . . 13
  - 1.3.2 Masse volumique . . . 13
  - 1.3.3 Caractéristiques thermiques . . . 14
  - 1.3.4 Indice de réfraction . . . 14
  - 1.3.5 Vitesse du son . . . 16
  - 1.3.6 Conclusion . . . 18

2 Méthodes spectroscopiques utilisées sur le verre LBG 19
- 2.1 Spectroscopie Raman . . . 20
  - 2.1.1 Principe de la spectroscopie Raman . . . 20
  - 2.1.2 Dispositif expérimental . . . 21
  - 2.1.3 Spectres Raman des phases cristalline et vitreuses . . . 22
- 2.2 Spectroscopie d'absorption des rayons X . . . 27
  - 2.2.1 Origine du signal EXAFS . . . 27
  - 2.2.2 Spectre d'absorption X . . . 28
  - 2.2.3 Formulation de l'EXAFS . . . 30

2.2.4 Appareillage sur ID24 32
2.2.5 Caractérisation par EXAFS du verre LBG 33

II Les verres LBG pour l'optique non linéaire 37

3 Introduction à l'optique non linéaire 39
3.1 Définitions et exemples de phénomènes non linéaires 40
3.1.1 Polarisation de la matière 40
3.1.2 Origine de la non linéarité 40
3.1.3 Exemples de phénomènes non linéaires 42
3.2 Exemple de non linéarité du second ordre : le doublage de fréquence 43
3.2.1 L'expérience historique de Franken 43
3.2.2 Définition formelle de la polarisation non linéaire 43
3.2.3 Equation de propagation des ondes 44
3.2.4 Génération de seconde harmonique 45
3.2.5 Accord de phase en milieu biréfringent 48
3.3 Les Verres pour l'optique non linéaire ? 49
3.3.1 De la difficulté d'obtenir une non linéarité du second ordre dans un verre 49
3.3.2 Choix du système vitreux étudié : le verre LBG 51

4 Effet du «poling» thermique : caractérisation par SHG 53
4.1 Processus de «poling» thermique 54
4.1.1 Protocole expérimental 54
4.1.2 Premiers modèles proposés 54
4.1.3 Modèle de migration des cations : exemple de la silice 56
4.1.4 Expression de la susceptibilité $\chi^{(2)}$ dans un verre «polé» thermiquement . 57
4.1.5 Modèle d'orientation dipolaire : verres à base de bore et de germanium . 61
4.1.6 Conclusion 62
4.2 Dispositif expérimental 63
4.2.1 Mise en place du dispositif 63
4.2.2 Conditions expérimentales 66
4.2.3 La température de «poling» 66
4.3 Caractérisation expérimentale de l'anisotropie induite 66
4.3.1 Caractérisation par spectroscopie Raman 67
4.3.2 Caractérisation par SHG 70
4.4 Conclusion 82

5 Effets d'irradiations laser 85
5.1 Interaction laser/verre 86
5.1.1 Généralités 86
5.1.2 Etat de l'art sur les inscriptions de lignes par laser dans les verres 86
5.2 Irradiations par laser UV nanosecondes : expériences 90
5.2.1 Mise au point de l'expérience 90
5.2.2 Caractérisation de l'anisotropie dans les verres irradiés 93
5.2.3 Inscription de guides d'onde 97

5.3 Changements structuraux induits par irradiations 99
5.3.1 Introduction 99
5.3.2 Evaluation de l'augmentation de température 99
5.3.3 Caractérisation par spectroscopie Raman 100
5.3.4 Discussion 100
5.4 Conclusion 101

III Etude structurale du verre LBG soumis aux hautes pressions 103

6 Densification en cellule à enclumes de diamants 105
6.1 Dispositif expérimental 106
6.1.1 Description de la cellule à enclumes diamant 106
6.1.2 Le Rubis comme jauge de pression 107
6.1.3 Le milieu transmetteur de pression 109
6.2 Hydrostaticité du milieu transmetteur de pression 110
6.2.1 Dans la littérature 110
6.2.2 Expériences sur le méthanol 110
6.3 Spectroscopie *in situ* 112

7 Verre de silice soumis aux hautes pressions 115
7.1 Spectre Raman de la silice à pression atmosphérique 116
7.2 Déformation élastique 117
7.3 Déformation plastique et polyamorphisme 120
7.3.1 Déformation plastique 120
7.3.2 Polyamorphisme 123
7.4 Conclusion 124

8 Verre LBG sous hautes pressions 125
8.1 Etude bibliographique : verres GeO_2 et B_2O_3 sous pression 126
8.1.1 Verres GeO_2 sous pression 126
8.1.2 Verres B_2O_3 sous pression 128
8.2 Spectroscopie Raman *in situ* du verre LBG 129
8.2.1 Déformation élastique 129
8.2.2 Déformation plastique et polyamorphisme 129
8.2.3 Discussion 133
8.2.4 Conclusion 136
8.3 Spectroscopie d'absorption des rayons X 137
8.3.1 Expérimentation et analyse des données 137
8.3.2 Résultats et interprétations 137
8.4 Synthèse des informations 143
8.4.1 Les différentes étapes 143
8.4.2 Elaboration d'un modèle 144
8.5 Pic de Boson 147
8.5.1 Origine du pic de Boson 147
8.5.2 Expérience 147

8.5.3 Résultats et interprétation 148
8.6 Conclusion du chapitre 152

Conclusions et perspectives **153**

Bibliographie **157**

Liste des figures

1.1 Variation du volume spécifique du verre et du cristal en fonction de la température 9
1.2 Illustration de la structure du cristal de type stillwellite 11
1.3 Spectre d'absorption du verre LBG entre 200 et 1150 nm 13
1.4 Capacité thermique massique du verre LBG en fonction de la température 14
1.5 Principe de la technique de couplage par prisme. 15
1.6 Indice de réfraction du verre LBG en fonction de la longueur d'onde 16
1.7 Spectre de diffusion Brillouin sur un verre LBG 17
1.8 Représentation de la conservation du moment au cours de la diffusion inélastique 17

2.1 Représentation quantique des diffusions Rayleigh et Raman 20
2.2 Schéma d'un spectre Raman 21
2.3 Schéma du spectromètre Renishaw RM1000. 21
2.4 Spectres Raman du verre LBG et du cristal $LaBGeO_5$ de type stillwellite 23
2.5 Déconvolution de la bande Raman 25
2.6 Spectres Raman du verre LBG en polarisations HV et VV. 26
2.7 Représentation des anneaux de boroxol et des groupements pyroborate 26
2.8 Coefficient d'absorption μ en fonction de l'énergie pour Ge isolé 28
2.9 Illustration du mécanisme responsable du signal EXAFS 29
2.10 Spectre d'absorption X du verre LBG 30
2.11 Spectre EXAFS illustrant l'expression 2.2 31
2.12 Schéma d'une ligne de mesure d'absorption X 32
2.13 Représentation de la ligne ID24 33
2.14 Spectres d'absorption du verre et du cristal 34
2.15 TF du signal EXAFS du cristal 35
2.16 Ajustements des signaux EXAFS du cristal et du verre 35

3.1 Réponses linéaire et non linéaire de la polarisation au champ électrique 41
3.2 Première expérience d'optique non linéaire réalisée par Franken en 1961 43
3.3 Schéma de principe de l'expérience de doublage de fréquence 45
3.4 Evolution de l'onde de seconde harmonique en fonction du rapport $\frac{L}{L_c}$ 48
3.5 Accord de phase par biréfringence 49

4.1 Evolution de la température et de la tension lors du poling thermique 54
4.2 Migration des charges 55
4.3 Distribution des charges dans un échantillon vitreux 56
4.4 Profil du champ électrique dans la zone déplétée au voisinage de l'anode. 58

4.5 Représentation du champ électrique statique $\vec{E}_{DC}$ 58
4.6 Photographie de l'ensemble du dispositif expérimental de poling thermique . . . 63
4.7 Photographie de la cellule de poling thermique 64
4.8 Courants électriques mesurés pour différentes valeurs de haute-tension 65
4.9 Représentation des échantillons polés thermiquement 67
4.10 Géométrie des expériences Raman 68
4.11 Spectres Raman polarisés d'un verre polé et non polé 69
4.12 Propagation des ondes fondamentale et harmonique 70
4.13 Représentation des repères ad-hoc 72
4.14 Evolution de l'intensité de l'onde de seconde harmonique 74
4.15 Evolution du facteur de transmission 76
4.16 Schéma du montage expérimental de l'expérience des franges de Maker 77
4.17 Comparaison théorie et expérience sur le quartz 78
4.18 Franges de Maker expérimentales et théoriques 78
4.19 Franges de Maker calculées en tenant compte du facteur de transmission 79
4.20 Mesure des franges de Maker pour l'échantillon P20 80
4.21 Conditions des traitements de poling réalisés 81
4.22 Enregistrement des franges de Maker pour l'échantillon U2. 81
4.23 franges de Maker pour les échantillons U2 et U5 quelques jours après le poling . 82

5.1 Dispositif expérimental dédié aux irradiations UV. 90
5.3 Motifs observés au microscope optique 91
5.2 Photographies MEB 92
5.4 Photographie d'un Voxel au microscope polarisant. 93
5.5 Photographies au microscope polarisant de lignes inscrites à différentes puissances 94
5.6 Spectres Raman dans et hors voxel. 95
5.7 Schéma de principe de l'expérience SAXS 96
5.8 Profils SAXS enregistrés en dehors et sur un Voxel 96
5.9 Spectres d'absorption à l'intérieur et en dehors d'un voxel. 97
5.10 Dispositif expérimental utilisé pour guider la lumière dans les inscriptions. 98
5.11 Photographie de la lumière guidée dans le verre LBG 98

6.1 Schéma de principe de la cellule à enclumes diamant à membrane 106
6.2 Photographie de la cellule à membrane 107
6.3 Evolution ddes raies R_1 et R_2 en fonction de la pression 108
6.4 pectres Raman d'une huile de silicone et du mélange méthanol-éthanol-eau. . . . 109
6.5 Dispersion de la pression dans la cellule 111
6.6 Largeur à mi-hauteur de la raie R_1 en fonction de P. 111
6.7 Utilisation de la cellule lors de mesures *in situ* 112
6.8 Photographie du dispositif utilisé sur la ligne ID24 113

7.1 Spectre Raman de la silice à pression atmosphérique. 116
7.2 Spectres Raman de la silice jusqu'à 7,7 GPa. 117
7.3 Déplacements Raman des différentes bandes de la silice sous l'effet de la pression. 118
7.4 Spectres Raman de la silice du départ et à 8,6 GPa. 119
7.5 Evolution des spectres Raman de la silice jusqu'à 18 GPa. 120
7.6 Déplacement de la BP avec la pression jusqu'à 18 GPa. 121

7.7 Spectres Raman à pression ambiante de la silice de départ et de la silice densifiée. 122
7.8 Instabilité mécanique dans le verre lors de la compression. 124

8.1 Spectres Raman de v-GeO_2, q-GeO_2 et r-GeO_2. 127
8.2 Spectres Raman du verre LBG et evolution avec la pression 130
8.3 Evolution des spectres Raman du verre LBG en fonction de la pression. 131
8.4 Positions des bandes à 800 cm^{-1} et 280 cm^{-1} pour des chargements à 10 et 19 GPa 132
8.5 Spectres Raman montrant les structures non densifiée et densifiées du verre LBG. 134
8.6 Evolution des raies Raman du cristal $LaBGeO_5$ en fonction de la pression. 135
8.7 Evolution des spectres d'absorption X en fonction de la pression. 138
8.8 Influence des deux milieux transmetteurs de pression sur la raie blanche 139
8.9 Comparaison des spectres XANES du verre LBG et des standards q et r-GeO_2 . . 140
8.10 Modélisation des spectres XANES par une combinaison linéaire 141
8.11 Avancement de la transformation en fonction de la pression. 142
8.12 Spectres d'absorption X obtenus avant et après une compression à 17 GPa. 143
8.13 Simulation des spectres Raman du verre LBG lors de la compression 145
8.14 Simulation de la position de la bande Raman à 800 cm^{-1} en fonction de la pression 146
8.15 Evolution des spectres Raman obtenus entre 20 et 170 cm^{-1} 148
8.16 Positions du pic de Boson issues de l'ajustement 149
8.17 Evolution des spectres Raman basse fréquence pendant la décompression 150
8.18 Evolution de l'intensité du pic de boson 151

Liste des tableaux

1.1 Coordonnées des atomes dans la maille élémentaire du cristal $LaBSiO_5$ 10
1.2 Températures extraites d'expériences DSC réalisées par V. Califano [1] 14

2.1 Paramètres de modélisation du cristal et du verre $LaBGeO_5$ 34

3.1 Ordres de grandeur des non linéarités d'ordre 2 créées dans les verres 50

4.1 Représentation des indices j et k 60
4.2 Conditions du processus de poling thermique réalisé par l'équipe russe 67
4.3 Valeurs prises par χ^{eff} suivant les polarisations 72

6.1 Limites d'hydrostaticité de différents milieux transmetteurs de pression 110

Introduction Générale

L'idée de transmettre les informations avec la lumière remonte à la fin du 18ème siècle avec l'invention du sémaphore. Les informations étaient transmises en une dizaine de minutes sur quelques centaines de kilomètres, à condition que le ciel soit bien dégagé. Mais le développement de l'électricité a permis au télégraphe électrique de supplanter ce système de communication. C'est dans les années 60, avec le développement simultané des lasers et des fibres optiques que se réimplante l'idée de l'utilisation de la lumière dans les télécommunications. Les systèmes électroniques ont dû être convertis en systèmes optiques dont le principe repose sur l'utilisation des phénomènes d'optique non-linéaire.

Les cristaux inorganiques sont très largement utilisés pour ces applications, du fait de leur forte réponse non linéaire. Ils présentent cependant de nombreux inconvénients : leur mise en forme est difficile et coûteuse et les signaux sont en grande partie absorbés. La recherche s'est alors tournée vers des matériaux faciles à fabriquer, de compositions variables et présentant une bonne transmission dans une grande gamme de longueurs d'ondes. Les verres seraient de bons candidats s'ils ne présentaient pas le défaut de ne pas permettre de non linéarité d'ordre pair, en raison de leur centro-symétrie. Pourtant, en 1986, Österberg et Margulius [2] observent une non linéarité du deuxième ordre dans une fibre germano-silicate, après lui avoir injecté une onde laser à 1,064 μm. Cette découverte a suscité un grand intérêt dans la communauté des télécommunications et a alors ouvert un champ très vaste de recherches sur les moyens à développer pour induire une susceptibilité d'ordre deux dans les verres. Les études se sont concentrées principalement sur la silice de faible coût et bien maîtrisée du point de vue technologique. Néanmoins les performances obtenues restent insuffisantes par rapport aux matériaux cristallins et il devient nécessaire de se tourner vers d'autres compositions vitreuses.

Le choix du matériau s'est porté sur un verre d'oxydes de composition molaire 0,25 La_2O_3-0,25 B_2O_3-0,5 GeO_2 (LBG) dont l'étude avait été initiée lors de la thèse de V.Califano [1]. Le cristal correspondant de type stillwellite est fortement non linéaire ce qui laissait présager la possibilité d'induire une anisotropie en orientant à l'aide d'un champ électrique extérieur des structures non centro-symétriques polarisables, lors d'un traitement de «poling thermique».

Dans le but pragmatique d'inscrire des guides d'onde, nous avons également souhaité mettre en place et étudier des expériences d'irradiations ultraviolettes sur les verres LBG. Cette méthode rappelle les premiers composants d'optique intégrée qui ont vu le jour après la découverte de la photosensibilité des verres de silice [3]. Ce phénomène consiste à modifier l'indice de réfraction de façon permanente sous exposition ultraviolette.

Cette thèse est exploratrice dans le domaine optique puisque les dispositifs expérimentaux idoines du «poling thermique» et des irradiations laser doivent être mis en place, ainsi que la technique de caractérisation de la susceptibilité du deuxième ordre par la mesure des franges de Maker.

Ce travail s'inscrit donc dans un contexte de recherche appliquée. Cependant le laboratoire LPCML est attaché à des concepts plus fondamentaux qui visent à la compréhension des mécanismes impliqués. Parmi ces mécanismes, nous pouvons citer les effets optiques liés à des variations d'indice de réfraction et qui résultent souvent de réarrangements structuraux, comparables à ceux induits par les hautes pressions. Nous nous sommes donc attachés à étudier le même verre afin de relier propriétés optiques aux propriétés structurales.

L'étude du verre LBG sous hautes pressions est à lui seul un travail d'importance puisqu'elle permet d'étendre le champ de nos connaissances en science des matériaux, d'accéder à de nouveaux matériaux aux propriétés inconnues... La tache s'annonce difficile puisqu'aucune expérience en pression n'a été réalisée sur ces verres multicomposants auparavant. Cependant, le verre LBG est constitué d'unités tétraédriques, comme les verres de silice et contient une large part (50%) d'oxyde de germanium. Ces raisons nous laissent espérer pouvoir nous inspirer des verres SiO_2 et GeO_2 pour l'analyse des expériences. Les verres de silice, que nous aborderons, font en effet figure d'archétype et les études qui tentent d'aboutir à une meilleure compréhension du comportement de la silice sous haute pression abondent, portées par l'intérêt géophysique et par la complexité des phénomènes observés.

L'instrumentation pour la mesure en condition de haute pression a fait un chemin considérable depuis les travaux de Bridgman et Simon [4] en 1953 qui les premiers ont montré un phénomène de densification permanente dans les verres. L'avènement des sources laser, des sources de rayons X intenses, l'amélioration de la luminosité des spectromètres Raman ainsi que le développement des cellules à enclumes diamant ont permis des investigations structurales *in situ*. Ces cellules permettent d'atteindre de très hautes pressions et sont quasiment transparentes aux rayonnement laser et X, à partir d'une énergie de l'ordre de 10 keV. L'objectif de ce travail est d'étudier les changements de structure et d'essayer d'interpréter les modifications observées. Les méthodes de caractérisation structurale mises en oeuvre : spectroscopie Raman et spectroscopie d'absorption des rayons X, permettent d'accéder aux ordres à courte et moyenne distance.

Le manuscrit s'organise en trois parties :

La **première partie** introduit les notions utiles pour appréhender la structure vitreuse ainsi que les méthodes d'investigation utilisées lors de cette étude. Cette partie est composée de deux chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à une présentation du verre LBG et du cristal correspondant $LaBGeO_5$, après avoir rappelé quelques généralités sur les verres et leurs structures. Nous présentons plusieurs propriétés physiques que nous avons pu rassembler sur ce verre, très peu étudié par ailleurs. La détermination de certaines propriétés physiques est une étape préalable à l'exploitation des expériences suivantes.
- Le second chapitre introduit le formalisme et les dispositifs expérimentaux liés aux deux

méthodes de spectroscopie employées au cours de cette thèse : la spectroscopie Raman et la spectroscopie d'absorption des rayons X. Nous reportons pour chaque méthode, la caractérisation que nous avons pu réaliser sur le système $LaBGeO_5$ d'un point de vue structural en conditions ambiantes de température et de pression.

La **seconde partie** s'attache à montrer les moyens développés pour briser l'isotropie dans les verres LBG, afin d'induire des propriétés non linéaires du deuxième ordre. Cette partie comporte trois chapitres :

- Le troisième chapitre est une introduction à l'optique non linéaire. Nous présentons les aspects fondamentaux tels que la polarisation de la matière et la susceptibilité non linéaire. Nous nous attardons formellement sur le phénomène de doublage de fréquence, qui est un des phénomènes les plus simples du domaine de l'optique non linéaire et qui constitue la base de l'expérience des franges de Maker. Enfin nous revenons sur le choix d'un matériau vitreux pour générer une onde de seconde harmonique.
- Le quatrième chapitre reporte les résultats expérimentaux obtenus sur le verre LBG soumis au «poling» thermique. Après avoir décrit le protocole expérimental, nous énonçons les deux mécanismes susceptibles d'être à l'origine de la génération de seconde harmonique. Nous décrivons la cellule de «poling» que nous avons conçue au laboratoire et les conditions d'expérience. Nous caractérisons ensuite les effets du «poling» thermique par spectroscopie Raman et par l'expérience des franges de Maker. Nous nous attardons sur cette dernière expérience que nous avons développée spécialement au laboratoire.
- Le cinquième chapitre s'intéresse à l'effet d'un champ électrique alternatif issu d'une source laser ultraviolette, toujours en vue de briser l'isotropie du verre. Nous essaierons de caractériser expérimentalement cette anisotropie. Nous verrons que ces irradiations peuvent aussi être utilisées pour inscrire des guides d'onde dans le verre, en augmentant très localement son indice de réfraction. Le lien entre l'indice de réfraction, la densité et la polarisabilité du matériau sera alors donné et permettra de dégager des notions plus fondamentales relatives au mécanisme induisant ce changement d'indice. Ce chapitre est fortement lié au chapitre huit.

La **troisième partie** a pour objectif d'observer pour la première fois les effets de la pression sur le verre LBG. Cette partie s'articule en trois chapitres :

- Le sixième chapitre introduit la technique des hautes pressions et décrit la cellule à enclumes de diamant à membrane. Nous nous attardons sur le choix du milieu transmetteur de pression qui garantit à la fois des conditions de quasi-hydrostaticité et une faible luminescence, adaptée aux expériences de diffusion Raman.
- Le septième chapitre est consacré à l'étude de la silice sous pression. Ce verre est en effet un modèle pour les verres formés d'unités tétraédriques sur lequel il convient de s'attarder en vue de l'étude d'un verre plus complexe. De plus ces premières expériences nous ont permis de nous familiariser avec les hautes pressions et de valider notre dispositif expérimental.
- Le huitième chapitre traite des effets de la pression sur le verre LBG, caractérisés par spectroscopie. Des études de diffusion Raman et d'absorption X, qui nous apportent des résultats complémentaires, seront détaillées. Nous essaierons d'interpréter et de synthétiser les changements structuraux observés par ces deux techniques.

Nous terminerons ce manuscrit en donnant les conclusions et les perspectives.

Première partie

Le verre La_2O_3-B_2O_3-GeO_2 (LBG) : propriétés et caractérisations

Chapitre 1

Le verre LBG et ses propriétés

Nous abordons dans ce chapitre la définition des matériaux vitreux suivie de certaines propriétés structurales du verre LBG. Nous détaillons ensuite la manière dont ont été obtenues expérimentalement certaines propriétés physiques qui seront utiles dans la suite du manuscrit.

Sommaire

1.1 Définition des matériaux vitreux 8
1.1.1 Structure du verre 8
1.1.2 Différentes échelles dans le verre 8
1.1.3 Obtention du verre 9
1.2 Le système $LaBGeO_5$ 9
1.2.1 Structure de la phase cristalline $LaBGeO_5$ 9
1.2.2 Eléments concernant la phase vitreuse 10
1.3 Quelques propriétés physiques du verre LBG 12
1.3.1 Absorption 13
1.3.2 Masse volumique 13
1.3.3 Caractéristiques thermiques 14
1.3.4 Indice de réfraction 14
1.3.5 Vitesse du son 16
1.3.6 Conclusion 18

1.1 Définition des matériaux vitreux

1.1.1 Structure du verre

Une des premières définitions de l'état vitreux [5] était de considérer comme «verre» toute substance inorganique se trouvant dans un état analogue à celui du liquide mais ayant atteint une viscosité telle qu'elle peut être considérée comme rigide. Le terme de liquide «sous-refroidi» a aussi été utilisé, soulignant l'idée que le verre est obtenu par refroidissement du liquide. Le verre présente une structure désordonnée dépourvue d'ordre à longue distance, contrairement au cristal qui possède un arrangement structural périodique et selon les 3 directions de l'espace. Le verre ne présente qu'un ordre à courte distance traduisant l'arrangement des proches voisins par rapport à un atome donné (tétraèdres par exemple). Aucune direction n'étant privilégiée, le verre peut être qualifié de matériau isotrope, ce qui implique certaines propriétés que l'on verra ultérieurement. Ce modèle de la structure vitreuse a été introduit par Zachariasen en 1932 [6] et repose sur l'idée d'un réseau aléatoire et continu d'unités telles que les tétraèdres SiO_4 dans les verres de silicate. La dispersion des angles intertétraèdres aboutit au désordre à moyenne et longue distances. A l'intérieur de ce réseau continu, des liaisons ayant un caractère souvent mixte entre la liaison covalente et la liaison ionique se forment et sont distribuées aléatoirement, de façon à ne pas altérer l'homogénéité de la structure vitreuse.

Une autre idée opposée à celle du réseau continu désordonné, consiste à considérer le verre comme un assemblage de microcristallites [7], impliquant un ordre à moyenne distance (de quelques dizaines d'Angströms).

1.1.2 Différentes échelles dans le verre

Nous pouvons définir deux échelles d'ordre dans les verres [8] :

– l'ordre à courte distance :
ces distances s'étendent de 1 à 5 Å et concernent les unités structurales. Ces unités, appelées polyèdres sont définies par leur coordinence, la longueur et les angles de liaison au sein de ces polyèdres. Dans le cas de verres silicates par exemple, ces polyèdres sont des tétraèdres SiO_4.
– l'ordre à moyenne distance :

- autour de 5 Å, l'ordre est donné par l'arrangement de ces polyèdres de coordination et est caractérisé par une distribution de l'angle interpolyédral. Cet ordre varie suivant la façon dont sont associés les polyèdres (par leurs sommets, arêtes ou côtés). Dans le cas des verres à base de SiO_2 ou de GeO_2, la connection intertétraèdre se fait par les sommets.
- autour de 5 à 8 Å, l'ordre est caractérisé par des entités plus grandes dites superstructurales et qui proviennent de l'association de plusieurs polyèdres pour former des cycles. Les signes de l'existence de telles structures dans les verres de silice sont visibles en diffusion Raman et concernent les bandes D_1 et D_2 qui sont les signatures des cycles à quatre et trois tétraèdres (nous détaillerons ce point dans le chapitre 7).
- autour de 8 à 20 Å, le réseau peut présenter localement des chaînes, des feuillets ou une structure tridimensionnelle, des motifs à une, deux ou trois dimensions qui se répètent à cette échelle.

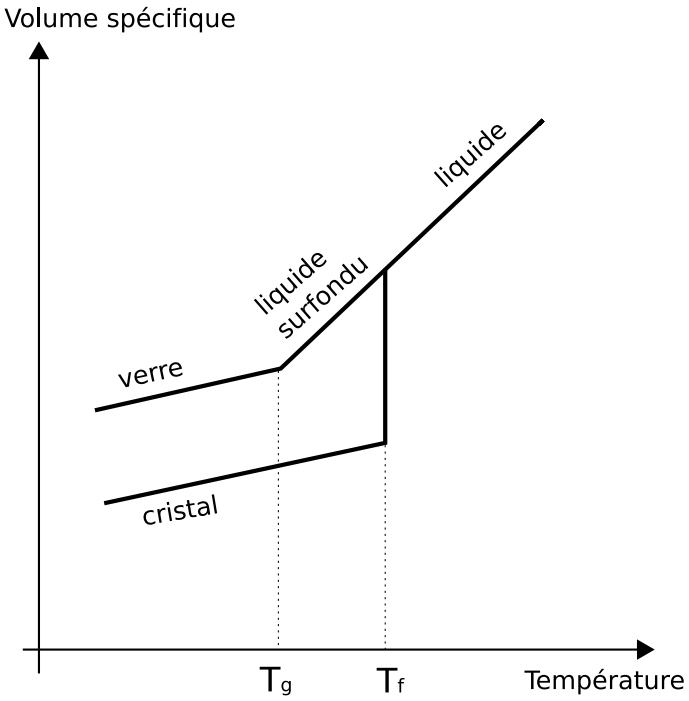


FIG. 1.1: Variation du volume spécifique du verre et du cristal en fonction de la température

1.1.3 Obtention du verre

L'état vitreux, dont les propriétés sont souvent proches de l'état liquide, est obtenu en figeant le liquide par un refroidissement brutal, appelé *trempe*. La vitesse de trempe doit être suffisamment élevée pour ne pas laisser le temps à la cristallisation de se produire. Ce phénomène peut être illustré par un diagramme représentant par exemple le volume spécifique en fonction de la température (figure 1.1). A partir d'un liquide à température élevée, la diminution de la température conduit à un abaissement du volume spécifique, jusqu'à un certain point, la température de solidification (T_f)[1]. A ce moment là, deux phénomènes peuvent se produire :

- le liquide cristallise, ce qui se traduit par une discontinuité dans le diagramme 1.1
- le liquide passe dans un état de surfusion et on n'observe pas de discontinuité de pente dans le diagramme 1.1. C'est seulement à partir d'une certaine température T_g, appelée *température de transition vitreuse* que la pente de la courbe diminue pour devenir voisine de celle du cristal . Ce changement de pente marque la transition entre l'état de liquide surfondu et l'état vitreux.

1.2 Le système $LaBGeO_5$

1.2.1 Structure de la phase cristalline $LaBGeO_5$

Le cristal $LaBGeO_5$ appartient à la famille stillwellite. De manière générale, cette famille regroupe les cristaux du type $LnBXO_5$ (avec Ln=La, Pr, Ce, Sm et X=Si, Ge) ou $RBPO_5$ (avec

[1] ou température de fusion si on prend le chemin inverse

Paramètres de la maille élémentaire :
$a = 6,8410$ Å
$b = 6,8410$ Å
$c = 6,7020$ Å

élément	x/a	y/b	z/c
La	0,4118	0,9998	0,0000
Si	0,4167	0,0001	0,4992
B	0,8896	0,0005	0,0060
O(1)	0,1416	0,6039	0,9958
O(2)	0,5340	0,3949	0,0038
O(3)	0,9963	0,0562	0,2175
O(4)	0,0543	0,9988	0,1194
O(5)	0,6571	0,8055	0,0214
O(6)	0,8493	0,1936	0,9758

TAB. 1.1: Coordonnées des atomes dans la maille élémentaire du cristal de type stillwellite $LaBSiO_5$ [10]

R=Ca, Sr, Ba, Pb) [9]. La structure du cristal $LnBXO_5$ a été reportée dans de nombreux papiers [10, 11, 12, 9, 13].

La structure stillwellite est constituée de tétraèdres BO_4^- connectés par l'intermédiaire des oxygènes à deux autres tétraèdres BO_4^- et à deux tétraèdres GeO_4^{2-}. Les anneaux à six membres (B_2GeO_3) ainsi formés s'enroulent en une chaîne hélicoïdale infinie le long de l'axe c (ou axe 3_1). Les données de diffraction de rayons X [11] montrent que les tétraèdres GeO_4^{2-} sont relativement réguliers, contrairement aux tétraèdres BO_4^- assez distordus. Le bore n'est lié qu'à des oxygènes pontants tandis que le germanium possède 2 oxygènes non pontants, disponibles pour participer aux liaisons ioniques entre l'ion La^{3+} et ces chaînes. L'atome de lanthane est entouré de neuf atomes d'oxygène dont six proviennent des tétraèdres GeO_4 et 3 des tétraèdres BO_4. La longueur de cette liaison de nature ionique varie de 2,412 à 2,762 Å avec une valeur moyenne de 2,591 Å [11]. Ces polyèdres LaO_9 lient les différentes chaînes et forment ainsi un réseau tridimensionnel.

En résumé, au sein de la molécule $La_2O_3 - B_2O_3 - 2GeO_2$, quatre oxygènes sur dix sont liés à deux atomes de bore et six, dont quatre non pontants, sont liés à deux atomes de germanium.

Le tableau 1.1 reporte les données sur la structure du cristal stillwellite[10].

Les groupements BO_4 et GeO_4 contiennent des atomes interconnectés par des liaisons covalentes fortes, tandis que la liaison La-chaîne, de type ionique est de force bien plus faible [13]. Cette observation est primordiale dès lors qu'il s'agit d'analyser les spectres vibrationnels.

1.2.2 Eléments concernant la phase vitreuse

Elaboration des verres LBG Les verres LBG sont réalisés à l'Université Mendeleev à Moscou [14] et présentent la composition suivante :

$$25\%\ La_2O_3\text{-}25\%\ B_2O_3\text{-}50\%\ GeO_2$$

Les pourcentages se rapportent au nombre de moles. Les réactifs nécessaires à cette fabrication : La_2O_3, H_3BO_3 et GeO_2, sont mélangés dans un creuset de platine et portés à une température

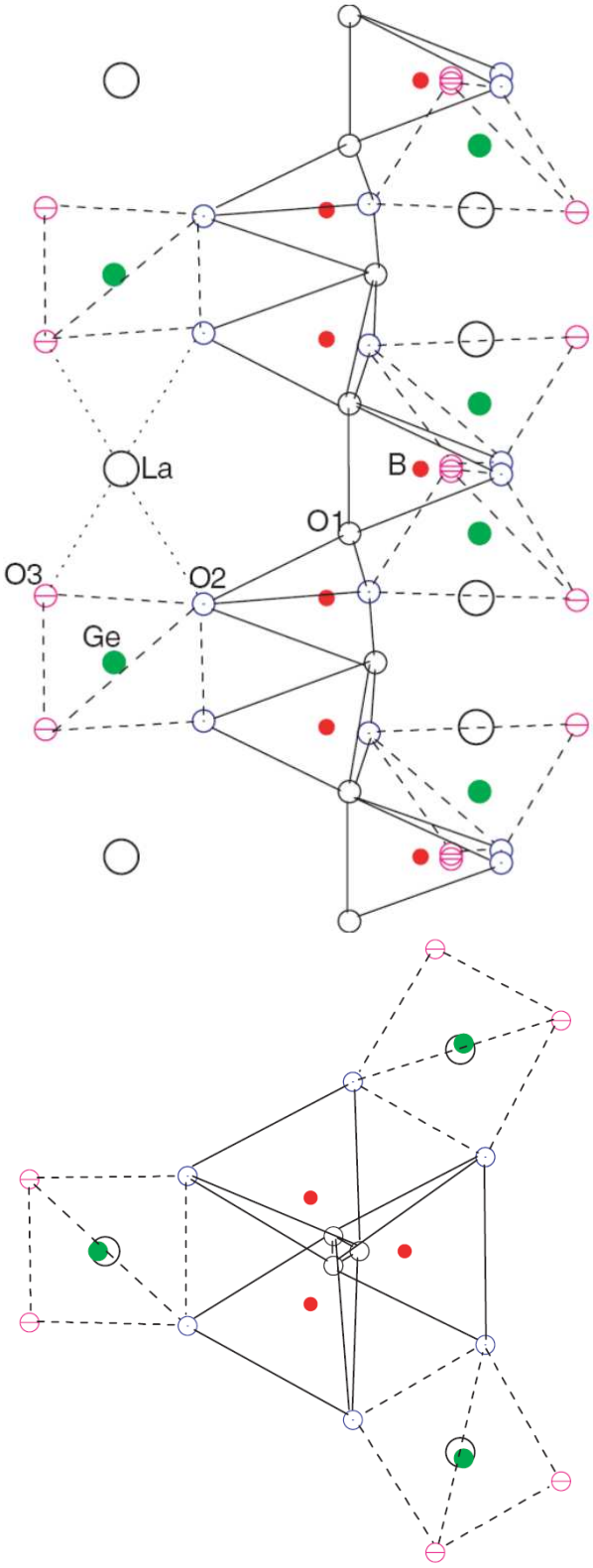


FIG. 1.2: Illustration de la structure du cristal de type stillwellite issue de la référence [13]. En haut, l'axe c est vertical, en bas, l'axe c est perpendiculaire au plan du dessin.

proche de 1300˚C pendant 40 minutes. Cette fusion des réactifs est suivie d'une trempe à température ambiante. Un faible excès de H_3BO_3 est introduit afin de compenser les pertes par évaporation du bore.

Les oxydes de bore et de germanium contenus dans le verre LBG font parti de la classe des oxydes formateurs de réseau [15]. Ces oxydes donnent naissance à un verre par refroidissement du composé fondu. Au sein de tels verres, les oxygènes sont pontants. L'exemple le plus important d'oxyde formateur de réseau est la silice SiO_2.

L'oxyde de lanthane fait parti de la classe des oxydes modificateurs de réseau [15]. Cette classe regroupe les oxydes dont l'introduction dans la composition conduit à une rupture des liaisons T–O–T, engendrant ainsi la formation d'oxygènes non pontants.

Structure du verre LBG Gupta et al. [16] ont effectué des expériences de RMN du ^{11}B sur le verre $LaBGeO_5$ et sur son cristal. Ils ont ainsi mis en évidence l'existence de bore en coordinences trois et quatre dans le verre, en proportions équivalentes, alors que dans le cristal, le bore se trouve exclusivement en coordinence quatre. Les mêmes auteurs supposent que le bore en coordinence trois est sous forme [2] $B\text{Ø}_2O^-$ plutôt que $B\text{Ø}_3$. Un oxygène non pontant est supposé être lié plus fortement au bore qu'il ne le serait au germanium en raison du plus faible encombrement et de la plus grande électronégativité du bore.

Nous verrons dans la partie 2.1.3, d'après les spectres de diffusion Raman relatifs aux phases cristalline et vitreuse que la structure du verre LBG est très proche de celle du cristal correspondant.

L'objectif de ce travail est de caractériser les modifications des propriétés optiques et mécaniques du verre LBG. L'interprétation des phénomènes observés implique la prise en compte des ordres à moyennes et courtes distances que nous sonderons à l'aide de deux techniques expérimentales : la spectroscopie Raman et la spectroscopie d'absorption des rayons X. Leur principe est expliqué dans le chapitre suivant.

1.3 Quelques propriétés physiques du verre LBG

Au cours de ce travail de thèse, nous avons eu besoin de connaître plusieurs propriétés physiques des verres LBG, non mentionnées dans la littérature et qu'il a fallu par conséquent mesurer. Ces différentes caractéristiques seront utilisées dans la suite du manuscrit.

[2] Ø désigne un oxygène pontant

1.3.1 Absorption

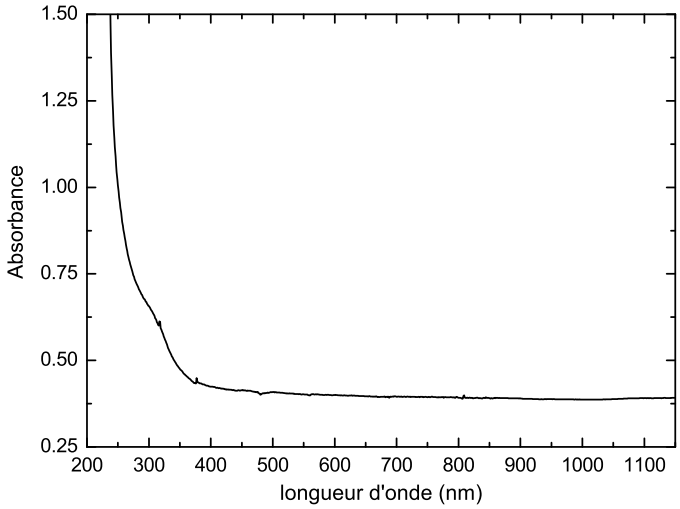


FIG. 1.3: Spectre d'absorption du verre LBG entre 200 et 1150 nm

Le spectre d'absorption représenté sur la figure 1.3 a été réalisé à l'aide d'un spectromètre PerkinElmer Lambda 900 sur des verres polis d'épaisseur 1 mm sur l'intervalle $[200-1200nm]$. En ordonnée du spectre d'absorption de la figure 1.3 est reportée l'absorbance définie par $A = log(\frac{I_0}{I})$ où I_0 et I sont les intensités des faisceaux passant respectivement à travers la référence et à travers l'échantillon.

Les verres LBG de composition 25/25/50 respectivement pour les oxydes de lanthane, bore et germanium sont transparents et relativement homogènes. Comme la plupart des verres, ceux-ci sont peu absorbants dans le visible et le proche infrarouge. En revanche, ces verres absorbent complètement le rayonnement incident en deça de 260 nm. L'absence de bande d'absorption entre 400 et 1100 nm montre que ces verres sont dépourvus de défauts ou d'impuretés.

1.3.2 Masse volumique

La masse volumique des verres LBG a été mesurée à l'aide d'une balance Mettler Toledo à double pesée : une première pesée est faite avec l'échantillon reposant sur un plateau dans l'air. Une deuxième pesée est faite avec l'échantillon immergé dans de l'eau distillée. Connaissant la masse volumique de l'eau à 19,5°C (ρ_{eau}(19,5°C)=0,9983g.cm^{-3}), température à laquelle ont été réalisées ces mesures, nous obtenons :

$$\rho_{LBG} = 5,01 \pm 0,02 g.cm^{-3} \tag{1.1}$$

En comparaison, la masse volumique du cristal correspondant de type stillwellite $LaBGeO_5$ est de 5,13 g/cm^3 [17].

1.3.3 Caractéristiques thermiques

1.3.3.1 Températures remarquables

Les verres LBG ont fait l'objet d'analyses thermiques différentielles lors d'un travail précédent [1]. La température de transition viteuse (T_g) et celle de début de cristallisation (T_x) ont pu être extraites de cette analyse pour la composition (25-25-50) adoptée. Les valeurs trouvées sont reportées dans le tableau 1.2 et sont comparées aux valeurs de la littérature.

	expérience	bibliographie	référence
T_g	685 ˚C	688 ˚C	[14]
T_x	930 ˚C	937 ˚C	[14]

TAB. 1.2: Températures extraites d'expériences DSC réalisées par V. Califano [1]

1.3.3.2 Capacité thermique massique

Des mesures de DSC (Differential Scanning Calorimetry) sur le verre LBG de composition 25/25/50 ont été réalisées à l'Institut de Physique du Globe de Paris par B. Cochain. L'évolution de la capacité thermique massique en fonction de la température est reportée sur la figure 1.4. La température varie de 29 à 720˚C et la vitesse de montée en température s'élève à 4K/min. Sur ce graphe nous pouvons voir une variation brutale de la capacité thermique massique correspondant à la transition vitreuse.

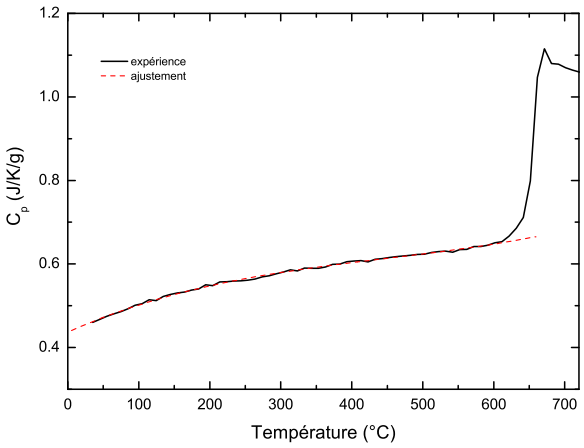


FIG. 1.4: Capacité thermique massique du verre LBG en fonction de la température

1.3.4 Indice de réfraction

Les mesures d'indices de réfraction ont été réalisées au laboratoire avec l'aide d'A. Pillonnet et V. Le Bihan de l'équipe «Films minces» grâce à une technique de couplage par prisme : une lame d'échantillon à analyser est maintenue en contact avec un prisme d'indice de réfraction connu

n_p et d'angle A_p. Le prisme est éclairé sur sa face d'entrée par un faisceau laser de longueur d'onde λ qui forme un angle i avec la normale au prisme. Le faisceau est focalisé à l'interface prisme-échantillon. Un goniomètre permet un balayage des angles. Après réfraction, le faisceau est réfléchi sur une deuxième face du prisme suivant un angle θ. Au-delà d'un angle critique θ_c, le faisceau n'est plus totalement réfléchi. Cela se traduit par l'apparition d'une zone assombrie sur un écran placé en sortie du prisme. A l'aide d'un réticule, nous pointons la limite de cette zone ce qui permet d'avoir la valeur de l'angle critique d'injection dans le prisme i_c.

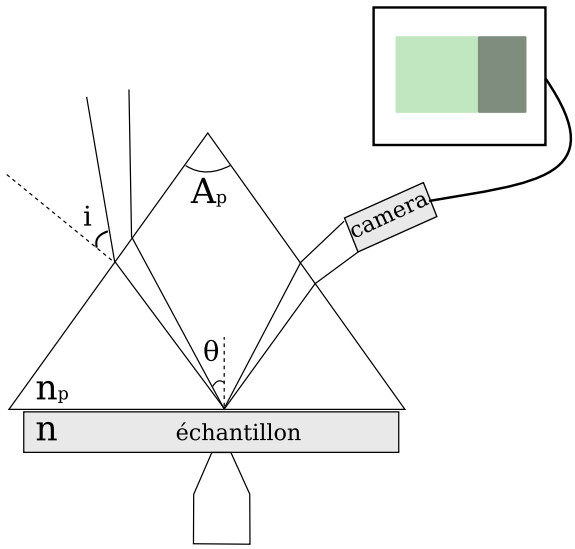


FIG. 1.5: Principe de la technique de couplage par prisme.

Nous accédons ensuite à l'indice de réfraction n(λ) de notre matériau par la formule (1.2).

$$n(\lambda) = n_p(\lambda).sin(A_p + sin^{-1}(\frac{sin(i_c(\lambda)}{n_p(\lambda)})) \tag{1.2}$$

Nous avons effectué les mesures à différentes longueurs d'onde allant de 488 à 830 nm. La figure 1.6 montre l'évolution de l'indice de réfraction, déduit de la mesure, en fonction de la longueur d'onde. Nous ajustons ces points expérimentaux à l'aide de la loi de Cauchy :

$$n(\lambda) = n_0 + \frac{B}{\lambda^2} \tag{1.3}$$

n : indice de réfraction linéaire

λ : longueur d'onde exprimée en μm

Nous déduisons de cet ajustement les valeurs de n_0 et de B :

$$\begin{aligned} n_0 &= 1,79162 \pm 0,00130 \\ B &= 0,01019 \pm 4.10^{-4} \mu m^2 \end{aligned}$$

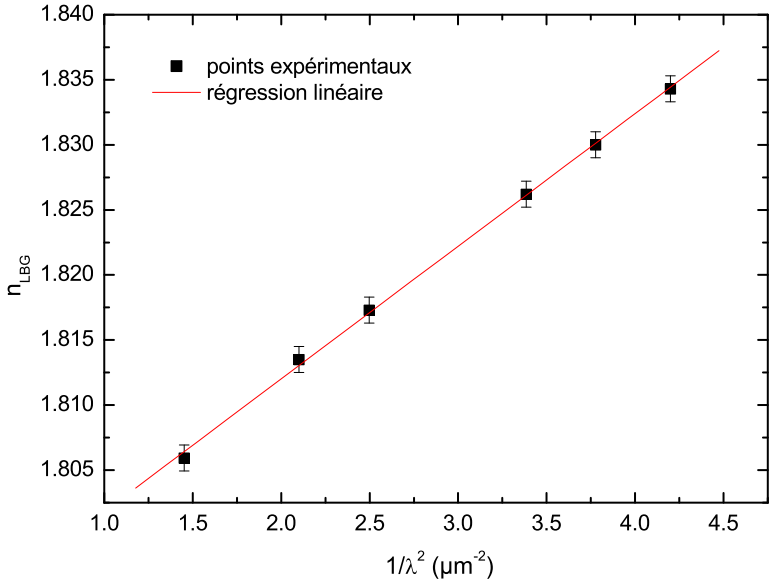


FIG. 1.6: Indice de réfraction du verre LBG en fonction de la longueur d'onde

Les valeurs de l'indice de réfraction du verre LBG aux longueurs d'onde 1,064 μm et 0,532 μm issues de cet ajustement vont être largement utilisées dans la section 4. Nous pouvons d'ores et déjà mentionner ces valeurs :

$$\begin{aligned} n_{LBG}(1,064) &= 1,801 \\ n_{LBG}(0,532) &= 1,828 \end{aligned}$$

1.3.5 Vitesse du son

La vitesse du son peut être déduite d'expériences de diffusion inélastique Brillouin. La diffusion Brillouin provient de la diffusion par les ondes acoustiques et donne des pics à très basse fréquence, tandis que la diffusion Raman résulte de la diffusion par les vibrations internes des molécules (voir chapitre 2). Les déplacements Brillouin sont au moins 100 fois plus faibles que les déplacements Raman et s'expriment pour cette raison en gigahertz [3]. Le laboratoire est doté d'un interféromètre de Fabry-Pérot (FP) multipassage développé par J.R. Sandercock [18], qui permet de réaliser de la spectroscopie basse-fréquence. L'utilisation de deux FP en tandem permet de faire des mesures avec un contraste suffisant pour observer les signaux Brillouin [19]. Ceux-ci sont en effet très peu intenses dans les verres, par rapport à la raie Rayleigh dont ils sont très proches. La longueur d'onde excitatrice est celle délivrée par un laser YAG doublé. Le spectre enregistré sur un verre LBG poli est montré sur la figure 1.7 et la position de la raie Brillouin est déterminée

[3] $1\ \mathrm{cm}^{-1} \equiv 30\ \mathrm{GHz}$

à l'aide d'un ajustement par une fonction lorentzienne. Nous obtenons ν= 37,25 ± 0,15 GHz ou encore 1,243 ± 0,005 cm^{-1}.

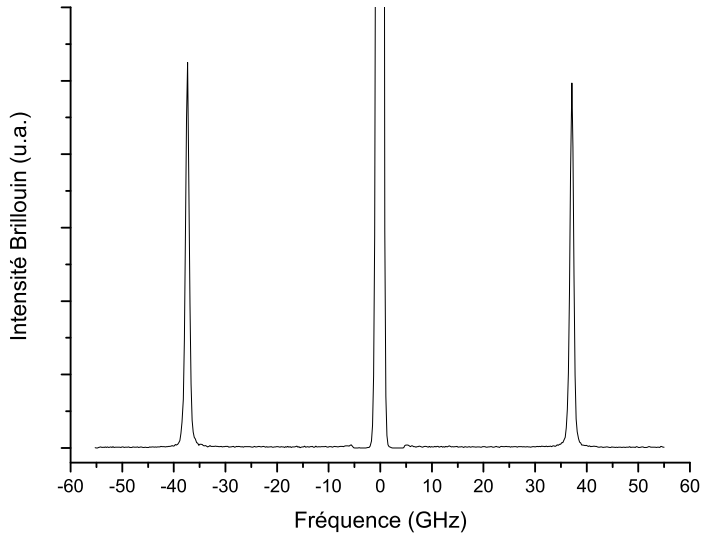


FIG. 1.7: Spectre de diffusion Brillouin sur un verre LBG

Au cours d'une diffusion inélastique, nous pouvons représenter la conservation du moment et de l'énergie par le schéma 1.8. Sur ce diagramme, $\vec{k_0}$, $\vec{k}$ et $\vec{q}$ sont les vecteurs d'onde respectivement d'un photon incident, d'un photon diffusé et d'un phonon créé ou annihilé de moment $\hbar\vec{q}$ tel que $\pm\vec{q}=\vec{k_0}-\vec{k}$. Nous obtenons alors la relation (1.4).

$$q^2 = k_0^2 + k^2 - 2k_0 k cos(\theta) \tag{1.4}$$

Dans notre cas, l'indice de réfraction n du milieu traversé par le photon incident est le même que celui du milieu traversé par le photon diffusé, donc $k_0=\omega_0 n/c$ et $k=\omega_0 - \omega\ n/c$. Si nous considérons de plus le cas où $\|\vec{k}\| \simeq \|\vec{k_0}\|$, alors nous obtenons la relation (1.5)

$$q = 2k_0 sin(\frac{\theta}{2}) = \frac{4\pi n}{\lambda_0} sin(\frac{\theta}{2}) \tag{1.5}$$

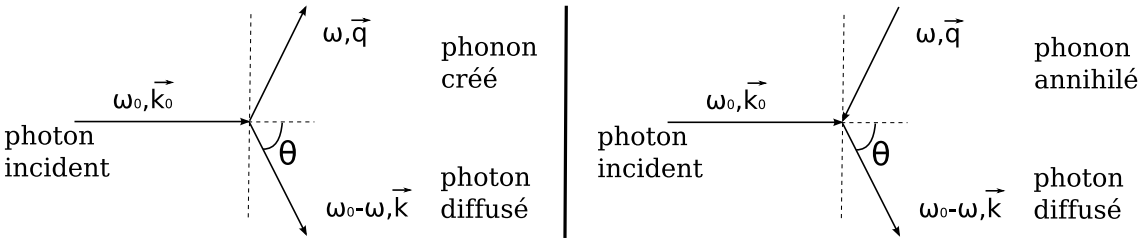


FIG. 1.8: Diagramme représentant la conservation du moment au cours de la diffusion inélastique d'un photon avec création (à gauche) ou annihilation (à droite) d'un phonon.

Pour nos échantillons isotropes, nous calculons ν, le déplacement Brillouin à partir de la relation (1.5) :

$$\nu = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{Vq}{2\pi} = \frac{2nV}{\lambda_0} sin(\frac{\theta}{2}) \tag{1.6}$$

où n est l'indice de réfraction du milieu, V la vitesse du son et λ_0 la longueur d'onde de la radiation incidente. En configuration de rétrodiffusion, $\theta=\pi$, la vitesse du son est donc obtenue par la relation (1.7)

$$V_{son} = \frac{\lambda_0 \nu}{2n} \tag{1.7}$$

D'après la loi de Cauchy dérivée pour le verre LBG dans la section 1.3.4, l'indice de réfraction à la longueur d'onde λ=532nm vaut : n(0,532)=1,828$\pm$0.001. L'expérience ayant été réalisée en configuration de rétrodiffusion uniquement, seul le mode longitudinal est observé. Nous obtenons la valeur de la vitesse longitudinale du son dans le verre LBG suivante :

$$V_L = 5420 \pm 25 m/s \tag{1.8}$$

1.3.6 Conclusion

Les différentes caractéristiques physiques mesurées seront utilisées par la suite :

- Le spectre d'absorption et l'indice de réfraction sont des caractéristiques incontournables lorsqu'il s'agit d'étudier les propriétés optiques du verre. L'absorption sera donc utilisée dans le chapitre 5 et la valeur de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde sera utile notamment au chapitre 4.
- Les températures de transition vitreuse et de début de cristallisation, mesurées lors d'un travail précédent [1] sur les verres LBG sont vraisemblablement les caractérisations les plus universelles d'un verre puisqu'elles conditionnent son élaboration. Tout expérimentateur se doit de connaître ces températures clefs pour maintenir ou pas le matériau à l'état vitreux. Lorsque nous chaufferons le verre LBG lors des expériences de poling thermique et d'irradiations UV, nous serons conscients de ne pas dépasser la température de transition vitreuse (chapitres 4 et 5).
- La capacité thermique sera utilisée dans le chapitre 5.
- La mesure de la vitesse du son sera utile pour des expériences futures.

Chapitre 2

Méthodes spectroscopiques utilisées sur le verre LBG

Ce chapitre est consacré aux deux principales techniques de caractérisation structurale utilisées lors de ce travail : la spectroscopie Raman et la spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS). Cette dernière technique sera utilisée exclusivement dans le chapitre 8 pour les études en pression. Les méthodes mises en oeuvre ont été choisies dans le but d'avoir accès à deux échelles d'ordre dans les verres : la spectroscopie Raman nous renseigne sur l'ordre à moyenne et courte distances tandis que la spectroscopie d'absorption des rayons X permet de sonder l'ordre à courte distance et nous apporte des informations complémentaires à la diffusion Raman.

Sommaire

2.1 Spectroscopie Raman 20
2.1.1 Principe de la spectroscopie Raman 20
2.1.2 Dispositif expérimental 21
2.1.3 Spectres Raman des phases cristalline et vitreuses 22
2.2 Spectroscopie d'absorption des rayons X 27
2.2.1 Origine du signal EXAFS 27
2.2.2 Spectre d'absorption X 28
2.2.3 Formulation de l'EXAFS 30
2.2.4 Appareillage sur ID24 32
2.2.5 Caractérisation par EXAFS du verre LBG 33

2.1 Spectroscopie Raman

2.1.1 Principe de la spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est un moyen rapide et non destructif d'obtenir des informations sur la structure d'un matériau. Elle repose sur l'effet Raman qui résulte de l'interaction entre les photons d'une source lumineuse incidente et les modes de vibration des molécules du matériau. Lorsque cette onde monochromatique de fréquence ν_0 arrive sur le matériau, elle donne naissance à deux types d'ondes diffusées :

- une onde diffusée élastiquement, c'est-à-dire à la même fréquence ν_0 que l'onde incidente. Cette diffusion appelée diffusion Rayleigh est de très loin la plus probable.
- des ondes diffusées inélastiquement qui sont :
  - l'onde Stokes, de fréquence $\nu_0 - \nu_{vib}$. Ce décalage résulte du transfert d'énergie du photon incident vers la molécule.
  - l'onde anti-Stokes, de fréquence $\nu_0 + \nu_{vib}$. Ce décalage résulte du transfert d'énergie inverse du précédent.

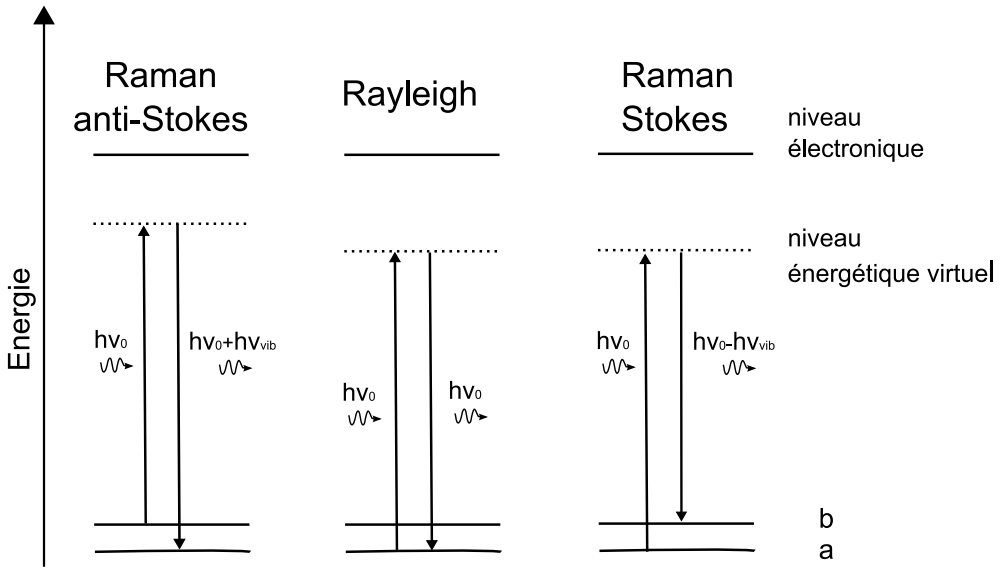


FIG. 2.1: Représentation quantique des diffusions Rayleigh et Raman

Ces différents processus sont schématisés sur les figures 2.1 et 2.2. Sur un spectre Raman sera reportée en abscisse le déplacement Raman (en cm^{-1}), obtenu en mesurant le décalage en fréquence par rapport à la fréquence laser excitatrice.

Nous pouvons remarquer d'après la figure 2.2 que l'intensité de la raie Stokes est plus importante que celle de la raie anti-Stokes. Cette différence de populations entre les niveaux de vibration a et b (voir figure 2.1) est proportionnelle au facteur de Maxwell-Boltzmann $e^{\frac{-\hbar\omega}{k_B T}}$. Les niveaux de plus basses énergies sont par conséquent les plus peuplés à une température donnée.

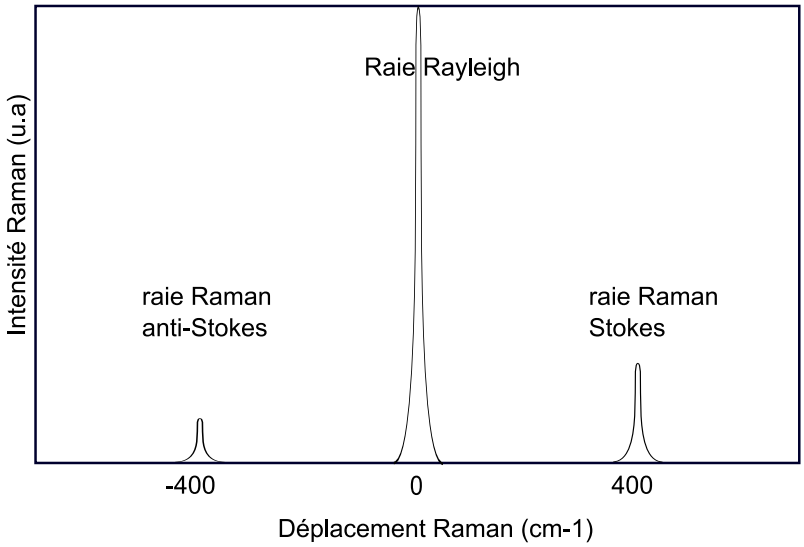


FIG. 2.2: Schéma d'un spectre Raman

2.1.2 Dispositif expérimental

Les spectres Raman ont été réalisés à l'aide du micro-spectromètre Renishaw RM1000, équipé d'un laser à Argon comme source excitatrice à la longueur d'onde 514,5 nm. Le schéma de cet appareil est présenté sur la figure 2.3.

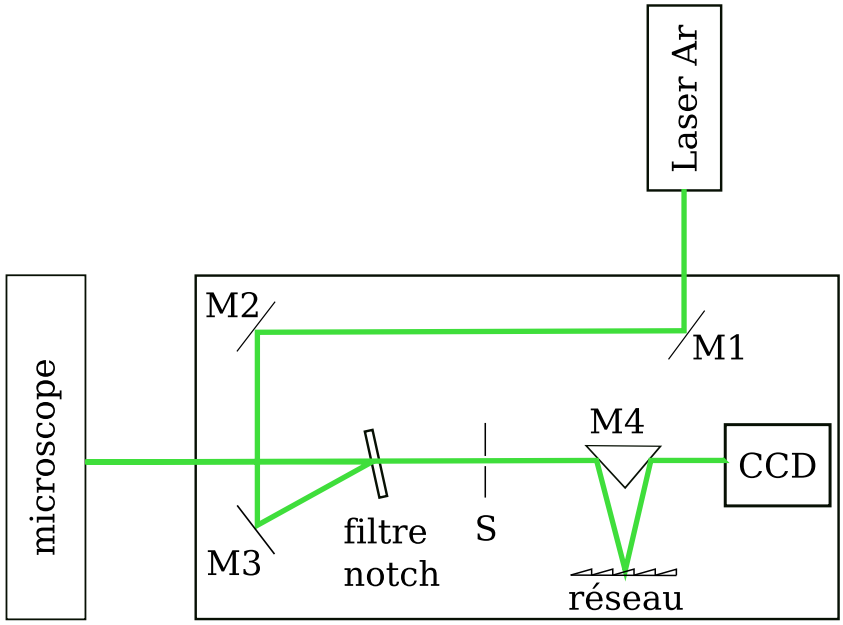


FIG. 2.3: Schéma du spectromètre Renishaw RM1000.

Les miroirs M1 et M2 sont mobiles et sont utilisés pour aligner le faisceau avec les optiques. Le miroir M3 est fixe et permet de renvoyer le faisceau sur un filtre «notch» qui joue aussi le

rôle de miroir. Ce filtre coupe les fréquences comprises entre -100 et 100 cm^{-1} par rapport à la longueur d'onde excitatrice. Il permet ainsi de s'affranchir de la diffusion Rayleigh, beaucoup plus importante que la diffusion Raman et qui gênerait son observation et d'empêcher le détecteur de voir le faisceau incident. Le faisceau incident, polarisé ou non est envoyé vers un microscope Olympus. Après interaction avec l'échantillon, la lumière diffusée est renvoyée sur la fente S qui est la fente d'entrée du spectromètre [1]. Un miroir M4 de forme triangulaire renvoie le faisceau vers le réseau ayant 1800 traits/mm. La lumière dispersée est finalement détectée par une caméra CCD refroidie par effet Peltier.

Le faisceau laser peut être focalisé sur un diamètre de $5\mu m$ sur l'échantillon à l'aide d'un objectif 50 $\times$. Les spectres sont enregistrés dans une fenêtre allant de 200 à 1200 cm^{-1}. Les spectres peuvent être polarisés HV ou VV [2] grâce à un polariseur et à une lame $\frac{\lambda}{2}$ intercalés entre le filtre «notch» et la fente S de la figure 2.3. Le réseau a une meilleure réponse en polarisation verticale qu'horizontale.

Démarche

Dans les matériaux cristallins, les bandes Raman sont étroites et la théorie des groupes permet d'attribuer les bandes aux différents modes de vibration. Au contraire, dans les matériaux amorphes, les bandes s'élargissent en raison du désordre structural rendant impossible cette approche théorique. L'identification des modes de vibration repose donc sur la comparaison des cristaux de même composition [3]. Cette dernière approche admet le postulat qui est de considérer qu'à courte et moyenne distances, un verre présente une structure similaire à celle du cristal. Nous présentons donc dans un premier temps le spectre Raman de la phase cristalline qui nous permettra d'attribuer les modes de vibration de la phase vitreuse.

2.1.3 Spectres Raman des phases cristalline et vitreuses

Les spectres Raman du cristal $LaBGeO_5$ et du verre LBG, de même composition stoechiométrique, sont présentés figure 2.4. Les données bibliographiques [13, 9, 12] vont nous permettre d'identifier les modes de vibration de ces spectres.

2.1.3.1 Spectre Raman du cristal

Le cristal $LaBGeO_5$ présente des bandes fines principalement à 200, 230, 296, 385, 625, 800, 822 et 864 cm^{-1} [9].

Selon Smirnov et al. [13], les modes d'étirement impliquant les liaisons B–O et Ge–O sont situés à des hautes fréquences tandis que ceux impliquant les déformations angulaires sont situés à des fréquences plus faibles. Les modes d'étirement sont localisés dans la fenêtre $\left[750-950cm^{-1}\right]$ et ceux de déformation angulaire dans la fenêtre $\left[250-550cm^{-1}\right]$.

[1] En configuration non confocale, cette fente est ouverte de 50μm.

[2] En polarisation HV, l' onde incidente est polarisée horizontalement et la composante verticale de l'onde diffusée est détectée. En polarisation VV, l'onde incidente est cette fois polarisée verticalement.

[3] Cette démarche n'est pas toujours possible car elle nécessite une grande similitude entre le verre et le cristal. Dans le cas de la silice par exemple, les spectres Raman du verre et du quartz sont très différents.

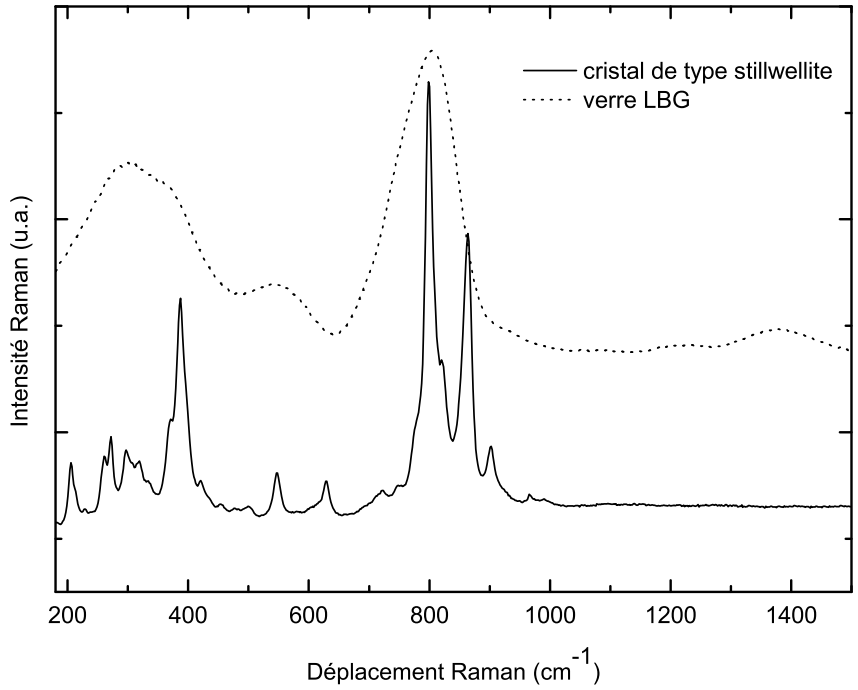


FIG. 2.4: Spectres Raman du verre LBG et du cristal $LaBGeO_5$ de type stillwellite

En comparant le spectre du cristal $LaBGeO_5$ à celui du composé Li_2O-GeO_2, dans lequel le germanium est uniquement en coordinence quatre [20], le pic à 864 cm^{-1} dans le cristal $LaBGeO_5$ est l'analogue de celui à 853 cm^{-1} dans le composé Li_2O-GeO_2 et peut donc être attribué aux modes d'élongation des liaison Ge–O non pontantes. Les bandes Raman intenses localisées entre 800 et 900 cm^{-1} sont donc attribuées aux modes d'étirement des liaisons B–O (à 800 cm^{-1}) et Ge–O (à 864 cm^{-1}) dans les tétraèdres BO_4 et GeO_4 [9, 12].

Les bandes entre 500 et 700 cm^{-1} sont de faible intensité et pourraient être attribuées aux vibrations des chaînes de tétraèdres BO_4 [9], ayant un caractère mixte étirement et déformation angulaire.

Aux fréquences plus faibles les modes sont plus difficiles à interpréter car ils résultent du couplage de différentes vibrations. Nous pouvons simplement ajouter qu'en dessous de 220 cm^{-1}, les modes observés impliquent des transitions vibrationnelles du lanthane et des modes de torsion des chaînes hélicoïdales.

Le fait qu'aucune bande ne soit visible au delà de 1100 cm^{-1}, corrobore le fait que le bore se trouve uniquement en coordinence 4 dans le cristal[4].

2.1.3.2 Spectre Raman du verre

Le spectre Raman du verre fait apparaître principalement trois bandes, qui correspondent à l'élargissement des fines bandes visibles dans le cristal. Les trois bandes sont centrées à 280, 550 et 800 cm^{-1}. Nous pouvons dans certains cas distinguer des bandes vers 1200 cm^{-1} de faible intensité. L'attribution des modes de vibration s'inspire largement de ce qui a été vu précédemment pour le cristal.

Bande centrée à 800 cm^{-1} En regardant attentivement la bande à 800 cm^{-1} sur la figure 2.4, nous remarquons que celle-ci est la combinaison d'au moins deux composantes. Ceci est de plus fortement suggéré par le spectre Raman du cristal. Une déconvolution par deux gaussiennes de cette bande (voir la figure 2.5) donne des positions de ces bandes centrées à 780 et 820 cm^{-1}.

Par comparaison, le verre gallogermanate de lanthane de composition x La_2O_3-GeO_2-y Ga_2O_3, étudié par Hwa et al. [21] et qui présente des spectres Raman tout à fait similaires à ceux du verre LBG dans la gamme de fréquences $\left[200-1200 cm^{-1}\right]$, montre également trois bandes, centrées autour de 330, 530 et 800 cm^{-1}. La déconvolution de la bande à 800 cm^{-1} est obtenue à partir de deux gaussiennes centrées à des positions (750 et 820 cm^{-1}) tout à fait analogues de celles obtenues dans le verre LBG. Cette bande est attribuée aux deux modes de vibration d'étirement du bore et du germanium en coordinence quatre, par analogie avec les bandes centrées à 800 et 864 cm^{-1} dans le cristal $LaBGeO_5$.

[4] Cette observation a été faite par ailleurs en RMN [16]

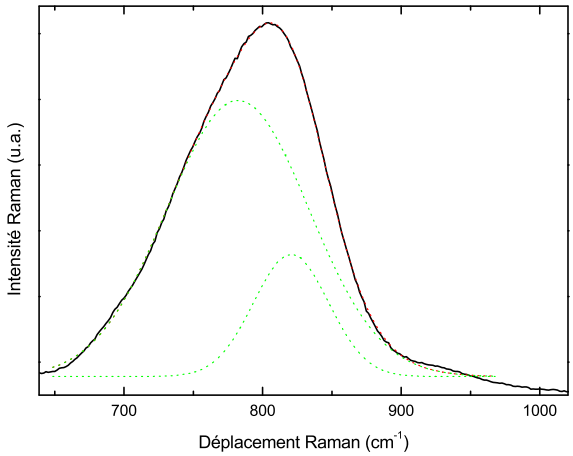


FIG. 2.5: Déconvolution de la bande Raman du verre LBG autour de 800 cm^{-1} par deux gaussiennes.

Le bore peut participer à des groupements sous différentes formes. Ainsi dans les verres B_2O_3, les anneaux boroxol (anneaux à six branches ne comprenant que des oxygènes pontants), dans lesquels le bore est en coordinence trois (voir figure 2.7), sont connus pour leur mode de respiration. Cette vibration qui est découplée du réseau, est pour cette raison très intense. Elle est caractérisée par une bande à 806 cm^{-1} fine, intense et polarisée [22]. Nous ne pouvons pas exclure la présence de tels anneaux dans les verres LBG, mais en faible quantité. En effet, d'après le spectre de la figure 2.6, la largeur de la bande à 800 cm^{-1} varie peu d'un spectre HV à VV et ne laisse pas apparaître un pic localisé à 806 cm^{-1} dont les vibrations sont découplées de celles du réseau.

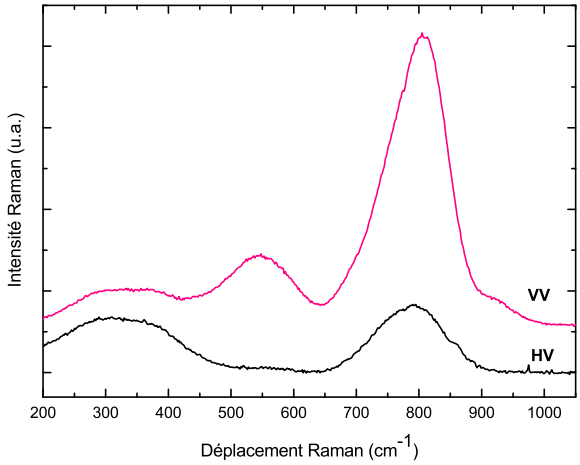


FIG. 2.6: Spectres Raman du verre LBG en polarisations HV et VV.

En revanche, le bore tri-coordonné pourrait être présent sous forme de groupements pyroborate [22] (voir figure 2.7). Ces groupements sont caractérisés par des bandes de vibration autour de 820 cm^{-1} et 1210 cm^{-1} qui proviennent des vibrations d'étirement respectivement des liaisons B–O–B et B–O^{-}.

Enfin la bande centrée autour de 780 cm^{-1}, issue de la déconvolution de la figure 2.5, peut aussi comprendre les modes de respiration des anneaux à six tétraèdres qui comportent un ou deux atomes de bore en coordinence 4 [22].

Bande centrée à 550 cm^{-1} La région entre 400 et 580 cm^{-1} est généralement attribuée aux modes de déformation angulaire impliquant des oxygènes pontants Ge–O–Ge ou O–Ge–O [23].

Cependant la largeur de cette bande suggère fortement un mélange de vibrations, dont probablement celles liées aux vibrations des chaînes de tétraèdres BO_4 à caractère mixte : étirement et déformation angulaire [12].

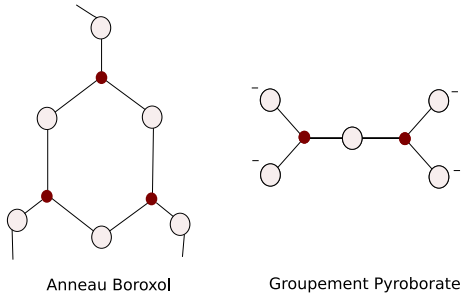


FIG. 2.7: Représentation des anneaux de boroxol et des groupements pyroborate. Les atomes de bore sont représentés par des disques noirs. Les autres disques représentent les atomes d'oxygène.

Bande centrée à 280 cm^{-1} Cette bande est attribuée aux modes de vibration du lanthane, de manière analogue à ce qui est observé dans le cristal. D'après Hwa et al. [21], lorsque la quantité d'oxyde de lanthane La_2O_3 augmente, l'intensité des bandes centrées autour de 330 et 800 cm^{-1} augmente relativement à celle centrée à 530 cm^{-1}. Le phénomène inverse se produit lors d'une augmentation de l'oxyde Ga_2O_3. Coon et Shelby [21] ont montré que lorsque la quantité d'ions La^{3+} augmente (supérieure à 3% molaire), cet ion se comporte comme un modificateur de réseau et fait apparaître des oxygènes non pontants pour former des liaisons La–O. Ce dernier point explique donc l'augmentation observée [24] de la bande à 280 cm^{-1} avec l'augmentation d'oxyde de lanthane.

Bandes à plus hautes fréquences A des fréquences supérieures à 1100 cm^{-1}, nous pouvons observer des bandes qui résultent de la présence de bore en coordinence 3. Nous pouvons ajouter qu'aucune bande ne révèle la présence de germanium en coordinence 6. Celle-ci se trouve généralement vers 700 cm^{-1} [20]. Nous ne pouvons cependant pas exclure la présence de telles unités qui pourrait être masquée par la large bande autour de 800 cm^{-1}.

2.2 Spectroscopie d'absorption des rayons X

La spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) est relativement récente puisqu'elle dépend fortement du développement des sources de rayons X et plus particulièrement de celui du rayonnement synchrotron. Cette technique est pourtant de nos jours largement utilisée pour les études structurales locales[5]. Elle présente l'avantage d'être adaptée à l'étude de matériaux amorphes sur lesquels les expériences de diffraction sont impuissantes. Ces méthodes sont complémentaires de la spectroscopie Raman. Dans cette partie, nous présentons le principe général du XAS et nous donnerons une formulation de l'EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) utilisée dans la suite du chapitre.

2.2.1 Origine du signal EXAFS

Le signal EXAFS se déduit de la mesure du coefficient d'absorption des rayons X, noté μ. Ce coefficient, qui est fonction de l'énergie des rayons X incidents est celui qui intervient dans la loi de Beer-Lambert

$$I(x) = I_0 e^{-\mu x} \tag{2.1}$$

où

x est l'épaisseur de l'échantillon,

I_0 est l'intensité du faisceau incident

I est l'intensité du faisceau transmis après avoir traversé l'échantillon.

Si nous traçons pour un type d'atome (figure 2.8) ce coefficient en fonction de l'énergie, nous observons plusieurs discontinuités (d'énergie notée E_0) qui correspondent à des transitions électroniques depuis les niveaux du coeur (couches K, L_I, L_{II}...) vers les états vides situés au-dessus du niveau de Fermi. Ces seuils d'absorption sont accessibles aux rayons X ($1 \leq E \leq 500$ keV). A faible énergie, la transition d'un niveau de coeur n'est pas possible. Au-delà de ce seuil, l'énergie

[5] Le lecteur trouvera plus de détails en se reportant à la référence [25]

du photon incident est suffisamment élevée pour éjecter un électron (appelé photo-électron) vers le continuum.

La spectroscopie d'absorption des rayons X consiste donc à mesurer ce coefficient d'absorption μ en fonction de l'énergie du faisceau incident au voisinage du seuil d'absorption d'un élément sélectionné.

La figure 2.8 montre l'évolution de μ pour l'atome de Germanium isolé (cas d'un gaz monoatomique)[26]. Dans le cas où l'atome n'est pas seul, l'évolution de μ avec l'énergie présente des oscillations au niveau du seuil d'absorption. Ces oscillations résultent de la présence des atomes voisins et nous comprenons alors que ce sont elles qui vont permettre d'obtenir des informations sur l'environnement local de l'atome absorbant.

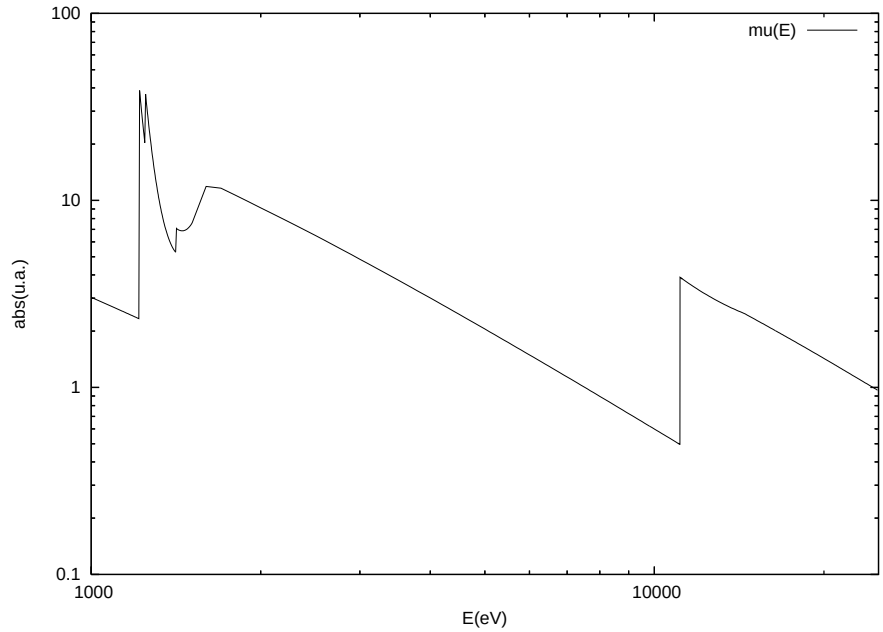


FIG. 2.8: Coefficient d'absorption μ en fonction de l'énergie pour l'atome de Germanium seul. Les seuils K, LI, LII et LIII sont respectivement situés aux énergies 11,1031 keV, 1,4143 keV, 1,2478 keV et 1,2167 keV d'après la référence [26]

En effet, lorsqu'un photon incident a une énergie au moins égale à l'énergie de seuil de l'atome cible, un photo-électron est émis avec une énergie cinétique valant E_{photon}-E_{seuil}. Si l'atome absorbant est isolé, l'onde du photoélectron se propage de façon isotrope, mais dans la plupart des cas, l'atome absorbant est entouré d'autres atomes qui vont alors diffuser cette onde, comme illustré sur la figure 2.9. Les ondes émises par l'atome absorbant et celles diffusées par les atomes voisins vont interférer et sont à l'origine des oscillations visibles sur un spectre EXAFS. Ce phénomène d'interférences dépend notamment de la distance entre les atomes absorbants et diffusants et du nombre d'atomes diffusants.

2.2.2 Spectre d'absorption X

Le spectre du verre LBG réalisé au seuil du germanium est donné sur la figure 2.10. Un tel spectre d'absorption des rayons X se décompose en trois parties :

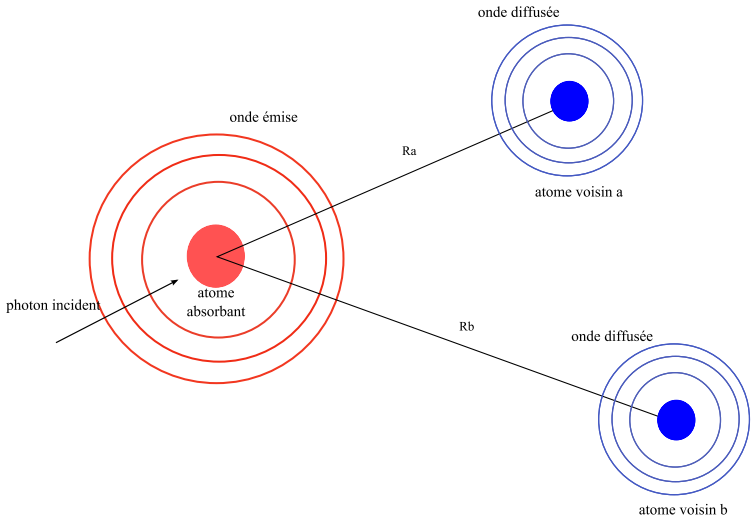


FIG. 2.9: Illustration du mécanisme responsable du signal EXAFS. Les ondes associées au photoélectron émis interfèrent avec les ondes diffusées par les atomes voisins de l'atome absorbant. Ces interférences dépendent de la distance R_i entre l'atome absorbant et l'atome diffuseur.

1. Un domaine de quelques dizaines d'électron-Volts situé avant le seuil et appelé *préseuil*, correspond aux transitions vers les états liés.
2. Le domaine suivant commence au niveau du seuil où l'absorption est très grande. Le photo-électron éjecté juste au-dessus du niveau de Fermi est caractérisé par une faible énergie donc une grande longueur d'onde. Par conséquent le libre parcours moyen du photo-électron est important et celui-ci est alors diffusé au-delà des premières couches atomiques. Ce domaine est nommé XANES (X-ray Absorption Near Edge Structures) et est très complexe.
3. Environ 50eV au-delà du seuil d'absorption s'étend le domaine EXAFS qui correspond à la diffusion du photo-électron par les couches atomiques proches. En effet celui-ci ayant une énergie élevée, son libre parcours moyen est limité. Ce domaine est à présent bien compris et permet par le biais de simulations d'accéder aux informations structurales à courtes distances (distances interatomiques, nombre de coordinence).

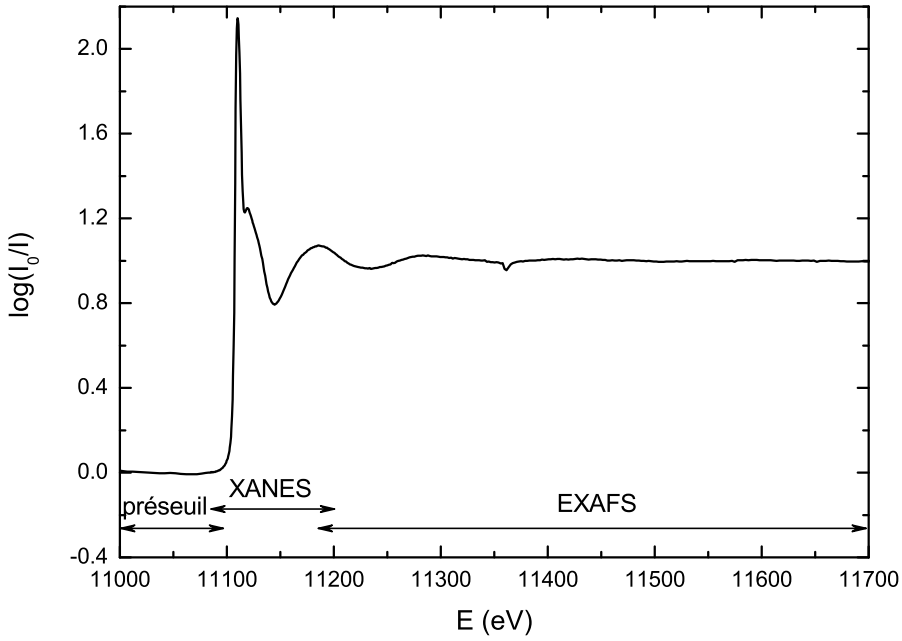


FIG. 2.10: Spectre d'absorption X au seuil K du germanium du verre LBG, montrant les domaines de préseuil, XANES et EXAFS

2.2.3 Formulation de l'EXAFS

Le signal EXAFS a pour expression :

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0(E_0)} \tag{2.2}$$

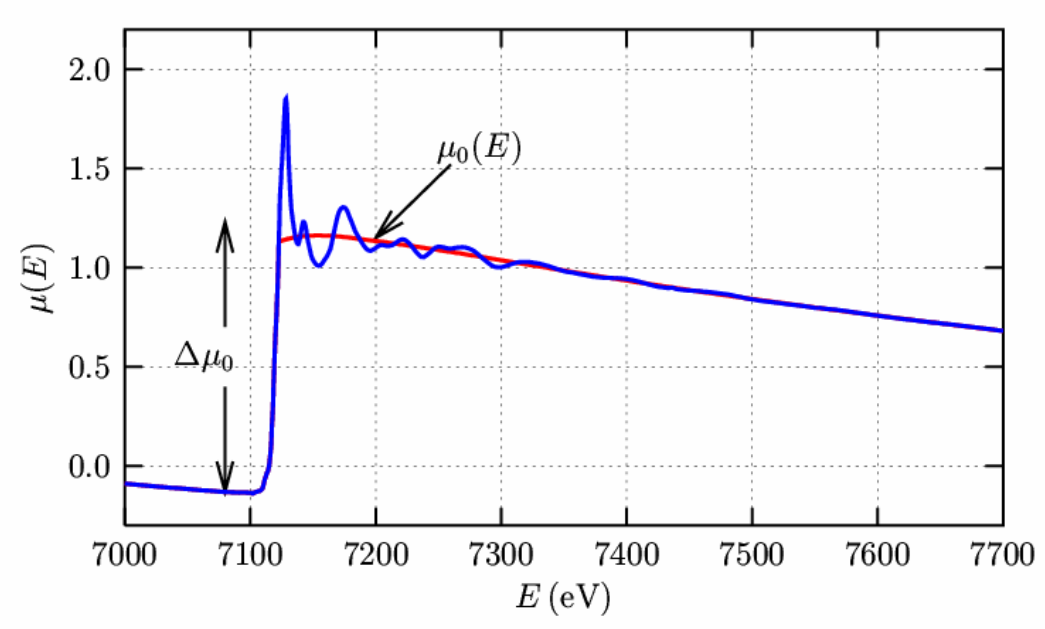


FIG. 2.11: Spectre EXAFS issu de la référence [27] et illustrant l'expression 2.2.

où $\mu_0(E)$ est le coefficient d'absorption de l'atome isolé et $\Delta\mu_0(E_0)$ est le saut au niveau du seuil d'absorption à l'énergie E_0 (voir figure 2.11).

Le coefficient d'absorption est donné par la règle d'or de Fermi[28] :

$$\mu(E) \sim |\langle i|H|f\rangle|^2 \tag{2.3}$$

$\langle i \mid$ est l'état initial de l'électron, non perturbé par les atomes voisins

H est l'hamiltonien d'interaction onde-matière

$\mid f\rangle$ est l'état final du photo-électron.

Nous nous plaçons dans le cadre de l'approximation dipolaire électrique et nous considérons que la propagation du photo-électron se fait avec des ondes sphériques. Si nous définissons une couche atomique i comme l'ensemble des atomes N_j situés à la distance R_j de l'atome central, alors le signal EXAFS s'écrit comme la somme sur toutes les couches j des signaux EXAFS partiels [29, 27], soit :

$$\chi(k) = -S_0^2 \sum_j \frac{N_j f_j(k)}{kR_j^2} e^{-2R_j/\lambda(k)} e^{-2k^2\sigma_j^2} sin(2kR_j + 2\delta_j(k) + \phi_j(k)) \tag{2.4}$$

Dans cette équation, S_0^2 représente les pertes inélastiques. Nous pouvons distinguer dans cette formulation deux groupes de paramètres :

- Les paramètres structuraux :

  R_j, qui est la distance entre l'atome absorbant et l'atome diffusant j.

  N_j, qui est le nombre de coordination de l'atome voisin j.

  σ_j, qui est le facteur de Debye-Waller.

  $\lambda(k)$, qui est le libre parcours moyen du photo-électron de vecteur d'onde k= $\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E-E_0)}$.

- Les paramètres électroniques :

  $f_j(k)$, qui est l'amplitude de rétrodiffusion

  $\delta_j(k)+\phi_j(k)$ est un déphasage lié à l'interaction coulombienne.

Cette formulation suppose une distribution gaussienne des distances R_j, centrée autour de la valeur moyenne R et de variance σ qui est engendrée par un désordre d'origines thermique et structurale. La représentation adoptée en couches n'est pas forcément adaptée au cas des systèmes désordonnés. En effet, la notion de couche peut y être difficile à définir. Cette représentation permet néanmoins de décrire dans les verres la sphère de coordinence, formée par les atomes d'oxygène.

Notre analyse des spectres EXAFS s'appuie sur le code FEFF, mis au point par Rehr et Albers [30] et qui consiste à développer tous les chemins de diffusion multiple.

2.2.4 Appareillage sur ID24

Le coefficient d'absorption est mesuré en enregistrant l'intensité de faisceau avant et après la traversée de l'échantillon. Le montage expérimental de base est représenté sur la figure 2.12 pour des expériences réalisées en transmission. L'énergie incidente est sélectionnée par le monochromateur.

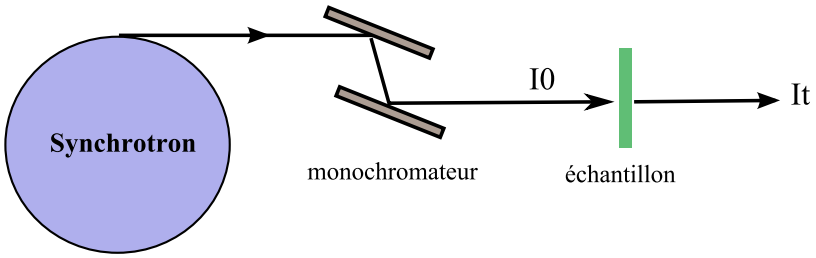


FIG. 2.12: Schéma d'une ligne de mesure d'absorption X.

Nous avons réalisé nos expériences sur la ligne ID24 à l'ESRF (Grenoble) avec l'aide d'A. Trapananti. Une représentation de la ligne est donnée sur la figure 2.13. Il s'agit d'un montage en mode dispersif de mesure de l'absorption X. Contrairement au mode pas à pas pour lequel un faisceau monochromatique est envoyé sur l'échantillon et la mesure de l'intensité transmise est réalisée tous les pas en énergie, le mode dispersif utilise un faisceau qui contient tout le spectre en énergie autour du seuil de l'élément sélectionné. Ce faisceau polychromatique est focalisé au moyen d'un cristal courbé de silicium sur l'échantillon et dispersé après avoir traversé ce dernier pour être mesuré sur un panneau de détecteurs. La position du faisceau sur le détecteur est corrélée à l'énergie. Le faisceau ainsi focalisé sur l'échantillon est de faibles dimensions (il peut atteindre

5 μm $\times$ 5 μm) permettant l'utilisation de la cellule à enclumes diamants qui limite la taille des échantillons à 100 μm de diamètre, comme nous le verrons dans la partie 8.

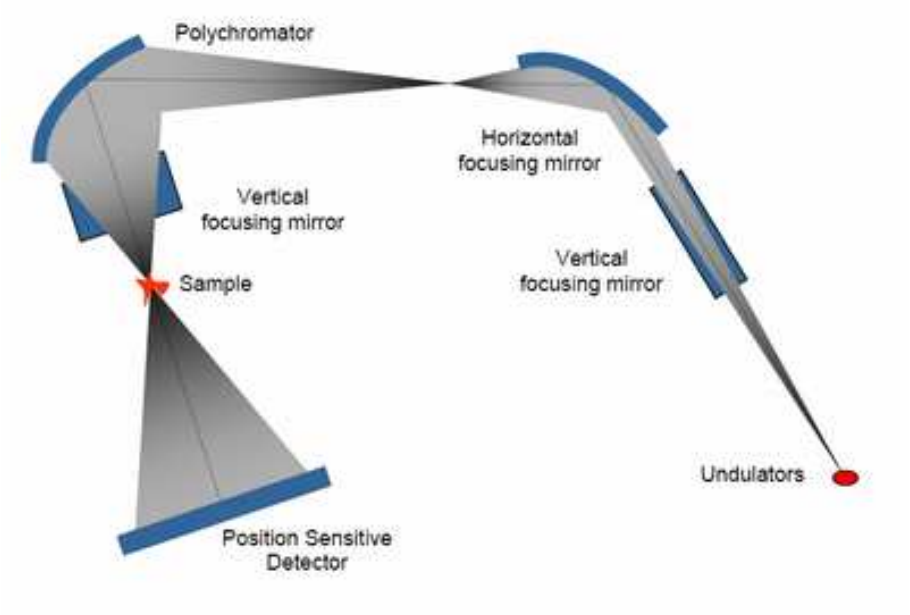


FIG. 2.13: Représentation des éléments de la ligne ID24 à l'ESRF. Cette ligne travaille en mode dispersif.

2.2.5 Caractérisation par EXAFS du verre LBG

Les spectres d'absorption des rayons X du verre et du cristal $LaBGeO_5$ aux conditions ambiantes de température et pression sont donnés figure 2.14. Le domaine XANES laisse apparaître des résonances bien marquées et plus nombreuses pour le cristal. La diffusion du photo-électron est en effet moins efficace dans le verre que dans le cristal à cause du désordre.

Nous ne possédons aucune donnée concernant le verre LBG, aussi nous supposons que l'ordre de grandeur du facteur S_0^2 du verre sera identique à celui du cristal $LaBGeO_5$. A l'aide des positions atomiques connues pour le cristal de stillwellite et données dans le tableau 1.1, nous utilisons le programme IFEFFIT pour ajuster le signal EXAFS du cristal. Ce signal s'étend sur l'intervalle 3,7 à 12 $Å^{-1}$ et est montré figure 2.16. Il laisse apparaître de façon prépondérante une période d'oscillations qui correspond à la distance Ge-O de la première sphère de coordinence. Sur la figure 2.15 est représentée la transformée de Fourier du signal EXAFS du cristal obtenue sur l'intervalle 3,7 à 12 $Å^{-1}$. Plusieurs pics sont visibles sur cette figure. Ils correspondent aux contributions des plus proches voisins du germanium : celle des atomes d'oxygène situés sur la première sphère de coordinence et celle du bore, second voisin. Aux distances plus élevées apparaissent les contributions des atomes de lanthane et de germanium qui se mélangent aux contributions précédentes.

Les fonctions de phase et d'amplitude au seuil K du germanium sont calculées par le programme FEFF. Nous ajustons le signal EXAFS expérimental en considérant seulement les contributions des atomes d'oxygènes plus proches voisins et celles des atomes de bore seconds voisins. Le nombre de coordinence du germanium est fixé à 4 dans le cristal. Le résultat de cet ajustement

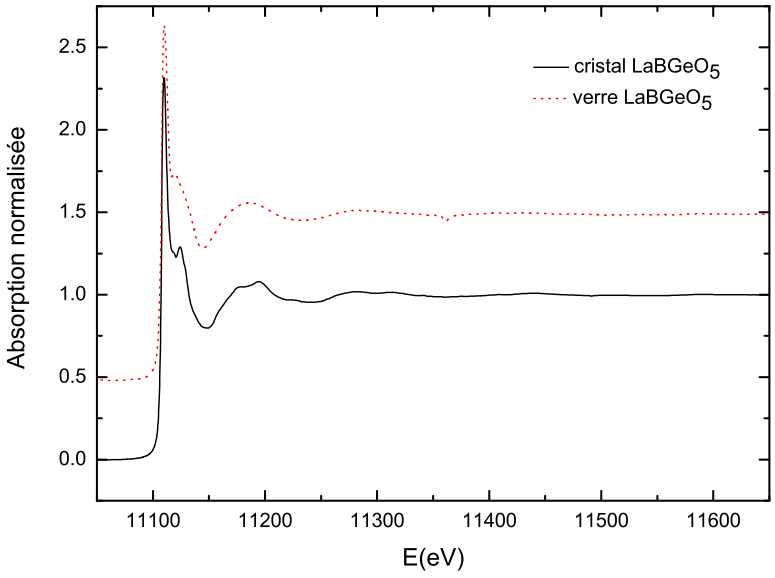


FIG. 2.14: Spectres d'absorption des rayons X du verre et du cristal $LaBGeO_5$.

	Nombre de coordinence	σ (Å)	R (Å)
Cristal	4	0,024	1,743
Verre	3,9 ± 0,5	0,054	1,760

TAB. 2.1: Paramètres obtenus après l'ajustement de la couche Ge-O du signal EXAFS du cristal et du verre $LaBGeO_5$.

est montré figure 2.16 et les paramètres qui en découlent sont donnés dans le tableau 2.1. Dans le cristal de type stillwellite, la distance moyenne Ge–O est alors de 1,743 Å (entre 1,737 et 1,741Å dans le cristal GeO_2 de structure quartz selon Micoulaut et al. [31]).

En ce qui concerne le verre LBG, nous fixons le facteur S_0^2 à la valeur trouvée lors de l'ajustement du cristal. Nous avons donc S_0^2=0,98 et nous laissons libre le nombre de coordinence N. Les valeurs trouvées par l'ajustement de la couche de coordinence Ge-O sont rassemblées dans le tableau 2.1. La distance Ge–O trouvée est en accord avec celle couramment reportée dans les verres germanates [32, 33]. Nous retrouvons le fait que le germanium est en coordinence quatre dans le verre LBG.

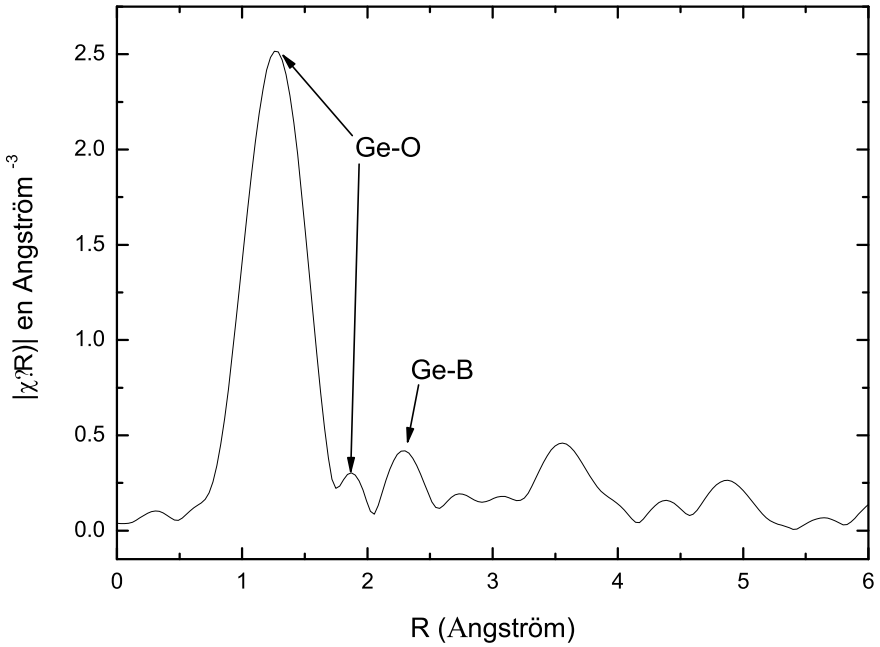


FIG. 2.15: Module de la transformée de Fourier du signal EXAFS du cristal $LaBGeO_5$. Les contributions des atomes voisins sont reportées.

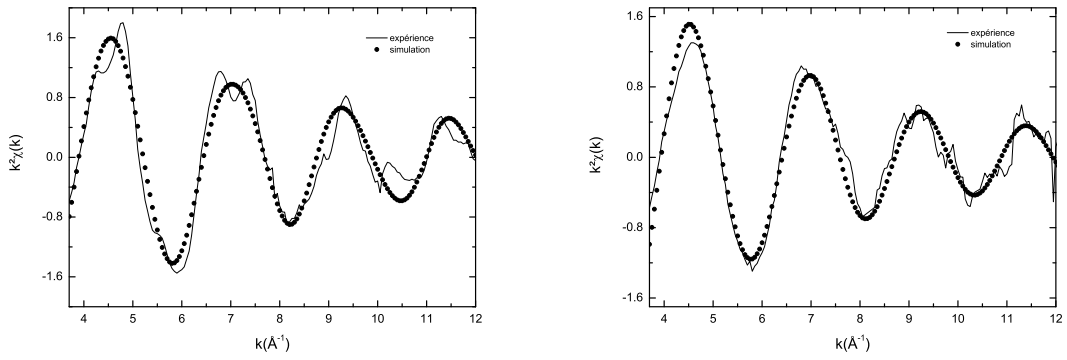


FIG. 2.16: Ajustements des signaux EXAFS du cristal (à gauche) et du verre (à droite) $LaBGeO_5$ qui conduisent aux valeurs récapitulées dans le tableau 2.1.

Deuxième partie

Les verres LBG pour l’optique non linéaire

Chapitre 3

Introduction à l'optique non linéaire

La réponse non linéaire d'un matériau à un processus physique quel qu'il soit est la réponse la plus générale. L'approximation d'une réponse linéaire est cependant très fréquente car la non linéarité, pour être décelable, nécessite une excitation intense. La non linéarité en optique est donc apparue avec les premiers lasers (Maiman en 1960)[1]. Ces sources lumineuses intenses, cohérentes, directives et monochromatiques sont capables d'induire dans le matériau un champ électrique d'amplitude similaire à celle des champs internes des atomes et molécules, modifiant ainsi ses propriétés et rendant accessible la réponse non linéaire. Dans ce premier chapitre, nous introduirons la polarisation de la matière qui permet de faire émerger la notion de non linéarité, puis nous nous attarderons sur les non linéarités quadratiques et enfin nous verrons dans quelle mesure les verres peuvent constituer des matériaux intéressants pour l'optique non linéaire.

Sommaire

3.1 Définitions et exemples de phénomènes non linéaires 40
3.1.1 Polarisation de la matière 40
3.1.2 Origine de la non linéarité 40
3.1.3 Exemples de phénomènes non linéaires 42
3.2 Exemple de non linéarité du second ordre : le doublage de fréquence 43
3.2.1 L'expérience historique de Franken 43
3.2.2 Définition formelle de la polarisation non linéaire 43
3.2.3 Equation de propagation des ondes 44
3.2.4 Génération de seconde harmonique 45
3.2.5 Accord de phase en milieu biréfringent 48
3.3 Les Verres pour l'optique non linéaire ? 49
3.3.1 De la difficulté d'obtenir une non linéarité du second ordre dans un verre . 49
3.3.2 Choix du système vitreux étudié : le verre LBG 51

[1] l'apparition des non-linéarités aux fréquences optiques a été tardive en comparaison avec d'autres phénomènes physiques telles que la mécanique, l'acoustique ou l'électronique (B=μ(H)H)

3.1 Définitions et exemples de phénomènes non linéaires

3.1.1 Polarisation de la matière

Un matériau diélectrique, utilisé en général en optique, possède des particules chargées (ions et électrons) qui sont très fortement liées les unes aux autres et contrairement aux matériaux conducteurs, ces particules ne se déplacent que très légèrement de leur position initiale sous l'effet d'un champ électrique[2]. Ces petits déplacements conduisant à une distorsion du nuage électronique (charges positives d'un côté et négatives de l'autre) induisent au niveau microscopique un moment dipolaire électrique $\vec{p}$ tel que :

$$\vec{p} = \alpha \vec{E} \tag{3.1}$$

où α est la polarisabilité linéaire et $\vec{E}$ le champ électrique associé à l'onde lumineuse incidente.

Au niveau macroscopique, la réponse du matériau s'exprime à l'aide de la polarisation $\vec{P}$ par la relation :

$$\vec{P} = N\vec{p} = \varepsilon_0 \chi^{(1)} \vec{E} \tag{3.2}$$

où N est la densité d'entités polarisables et $\chi^{(1)}$ la susceptibilité linéaire du matériau. La polarisation n'est en général pas la même suivant les 3 directions de l'espace. En effet si le champ électrique est appliqué suivant une direction x, la polarisation sera affectée suivant les 3 directions orthogonales. La susceptibilité doit être représentée par un tenseur [34].

La relation 3.2 peut être retrouvée en considérant l'électron comme élastiquement lié à l'ion (de masse bien plus élevée donc considéré immobile). Dans ce modèle simple, l'électron de masse *m* et de charge *-e* est lié à l'ion par l'intermédiaire d'un ressort. Le déplacement de l'électron sous l'effet du champ électrique obéit à l'équation suivante :

$$\frac{\partial^2 x}{\partial t^2} + \Gamma \frac{\partial x}{\partial t} + \omega_A^2 x + (\zeta^{(2)} x^2 + \zeta^{(3)} x^3 + ...) = -\frac{e}{m} E(t) \tag{3.3}$$

où ω_A est la fréquence de résonance de l'électron, Γ est relié à l'amortissement du mouvement de l'électron (dû au rayonnement dipolaire) et les termes $\zeta^{(i)}$ permettent de décrire le potentiel anharmonique dans lequel est plongé l'électron. La réponse du matériau est linéaire tant que le déplacement de l'électron reste faible. Pour connaître cette réponse harmonique, il suffit de négliger les termes $\zeta^{(2)} x^2$ et $\zeta^{(3)} x^3$ dans l'équation (3.3). Nous montrons ainsi que la réponse du matériau est proportionnelle à l'amplitude de champ électrique E. Au delà, la force de rappel exercée par l'ion sur l'électron devient non linéaire.

3.1.2 Origine de la non linéarité

Dès lors que l'onde lumineuse incidente est suffisamment intense pour produire un champ électrique d'intensité comparable à celle du champ électrique assurant la cohésion entre l'ion et l'électron, des effets non linéaires apparaissent. Par exemple un laser pulsé émettant 0,1 J/ns focalisé sur 1 μm^2 induit un champ électrique $E_R \approx 3.10^{11} V/m$ comparable au champ de Coulomb $E_{Coul} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{e}{a_0^2} \approx 3.10^{11} V/m$ avec a_0 le rayon de l'atome de Bohr[3].

[2] L'onde lumineuse est une onde électromagnétique mais l'effet du champ magnétique sur les particules chargées par rapport à celui du champ électrique peut être négligé.

[3] La puissance par unité de surface de la radiation lumineuse est $\Pi = \frac{1}{2}\varepsilon_0 c E^2$

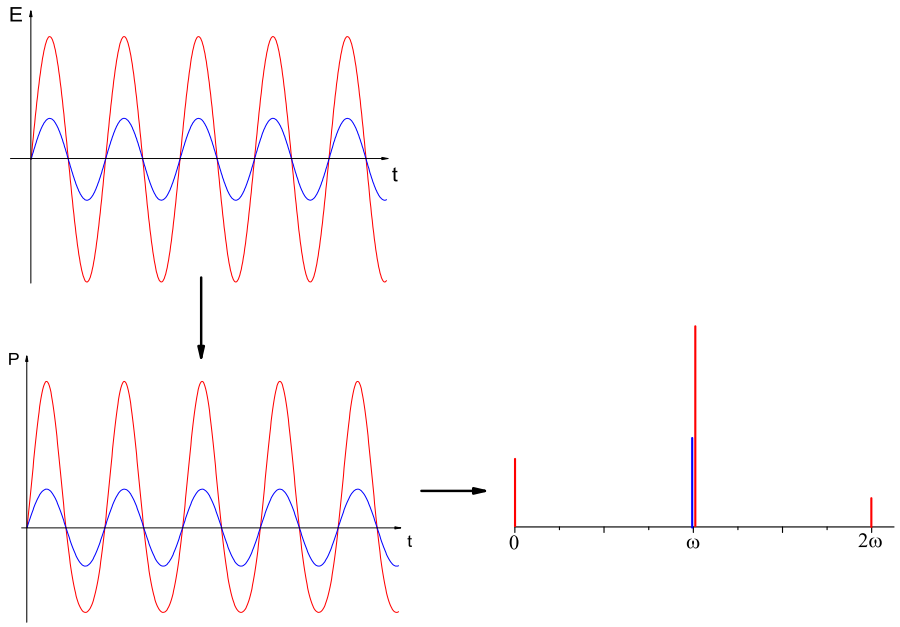


FIG. 3.1: Réponses linéaire (en bleu) et non linéaire (en rouge) de la polarisation P au champ électrique E : lorsque l'excitation est trop intense, la réponse devient non linéaire (signal disymétrique de la polarisation P). Une analyse de Fourier de cette réponse (à droite) met en évidence l'apparition de fréquences différentes de la fréquence excitatrice (fréquences nulle et 2ω).

La figure 3.1 illustre la distorsion de la réponse du matériau à une excitation importante à la fréquence ω. Une analyse de Fourier de la réponse montre l'apparition d'autres harmoniques de ω.

Pour tenir compte de l'anharmonicité de la réponse du matériau, on peut développer la polarisation P du milieu en puissances de $\vec{E}$ comme suit :

$$\vec{P} = \varepsilon_0(\chi^{(1)}\vec{E} + \frac{1}{2}\chi^{(2)}\vec{E}^2 + \frac{1}{6}\chi^{(3)}\vec{E}^3...) \tag{3.4}$$

Dans cette expression, $\chi^{(1)}$ est le tenseur de susceptibilité linéaire, introduite précédemment, tandis que les termes $\chi^{(2)}$, $\chi^{(3)}$...désignent les susceptibilités non linéaires d'ordre 2 et 3.

3.1.3 Exemples de phénomènes non linéaires

Les effets non linéaires sont très divers et nous donnons ici seulement quelques exemples.

- **Phénomènes non linéaires du $2^{ème}$ ordre :**
  - La génération de seconde harmonique (SHG [4]) est l'effet sur lequel nous nous attarderons dans la section suivante. Cet effet qui est responsable de l'apparition d'une onde à la fréquence 2ω est largement exploité pour réaliser des doubleurs de fréquence. Nous pouvons citer l'exemple du laser YAG :Nd^{3+} dont la radiation fondamentale est à 1064 nm mais qui peut émettre à une pulsation 2ω (λ=532 nm) grâce à un cristal non linéaire. Ce phénomène de conversion de fréquence permet d'obtenir un rayonnement cohérent jusqu'à 266 nm dans le cas de ce laser, en utilisant à nouveau un cristal «doubleur».
  - Il est possible de réaliser plus généralement la somme de deux fréquences ω_1 et ω_2 pour en faire émerger une troisième. Ce processus est là encore utilisé dans les lasers YAG :Nd^{3+} pour obtenir la $3^{ème}$ harmonique à 355 nm : la $1^{ère}$ et la $2^{ème}$ harmoniques sont additionnées...et ainsi de suite. La somme de fréquences est aussi utilisée pour obtenir l'accordabilité en fréquence des oscillateurs paramétriques optiques (OPO) dans lesquels la relation $\omega_{signal} + \omega_{complementaire} = \omega_{pompe}$ est satisfaite. L'OPO est une source cohérente et accordable sur une large gamme spectrale.
  - Ces phénomènes de mélange d'ondes incluent également la différence de fréquences dont un cas particulier est la rectification optique, se traduisant par la création d'un champ électrique statique à partir d'une onde lumineuse à la fréquence ω.
- **Phénomènes non linéaires du $3^{ème}$ ordre :**
  - L'effet Kerr optique : éclairé par une onde laser d'amplitude E, un matériau non linéaire voit son indice de réfraction se modifier. Il peut se mettre sous la forme : $n = n_0 + n_2|\mathrm{E}|^2$. Le premier terme n_0 est l'indice de réfraction linéaire et le second terme modifie l'indice en fonction de l'intensité incidente. L'indice non linéaire n_2 est relié à la susceptibilité d'ordre 3 par la relation (3.5) :

$$n_2 = \frac{3}{4\varepsilon_0 n_0^2 c}\chi^{(3)} \tag{3.5}$$

    Cet effet peut donner lieu au phénomène d'autofocalisation, intéressant pour le guidage mais qui peut aussi endommager le matériau par des effets thermiques.
  - Les mélanges de plusieurs ondes trouvent notamment leurs applications dans les diffusions Raman et Brillouin stimulées.

[4] Second Harmonic Generation en anglais

3.2 Exemple de non linéarité du second ordre : le doublage de fréquence

3.2.1 L'expérience historique de Franken

Il aura fallu attendre l'invention du laser[5] pulsé pour voir émerger la première expérience d'optique non linéaire réalisée par Franken et al. en 1961 [35]. Cette expérience de génération de seconde harmonique consiste à envoyer la radiation à 694,3 nm d'un laser à rubis sur une lame de quartz, cristal optiquement non linéaire. Le faisceau généré à 347,2 nm, de faible intensité, est séparé du fondamental à l'aide d'un spectromètre à prisme.

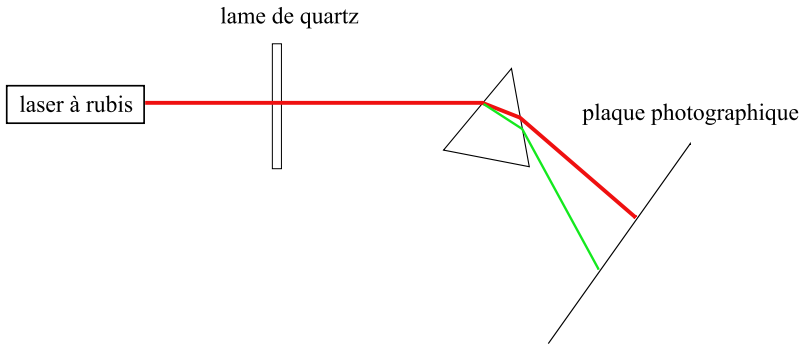


FIG. 3.2: Première expérience d'optique non linéaire réalisée par Franken en 1961

3.2.2 Définition formelle de la polarisation non linéaire

Nous précisons dans ce paragraphe la façon dont sont définis formellement le champ électrique et la susceptibilité dans un milieu non linéaire. La susceptibilité a un rôle majeur en optique non linéaire puisque c'est elle qui caractérise complètement la réponse du milieu (la polarisation) au champ électrique. Le champ électrique peut s'écrire sous la forme d'une somme discrète d'ondes planes progressives monochromatiques se propageant à la pulsation ω_n :

$$\vec{E}(\vec{r},t) = \sum_n \vec{E}_n(\vec{r},t) \tag{3.6}$$

avec

$$\vec{E}_n(\vec{r},t) = \sum_{i=x,y,z} A_{n,i}\vec{e}_i e^{j(\omega_n t - \vec{k}_n.\vec{r})} \tag{3.7}$$

où $\vec{e}_i$ est le vecteur unitaire pointant dans la direction i. Pour alléger les notations, nous utiliserons la notation : $A_{n,i} = A_i(\omega_n)$. La non linéarité se traduit par l'existence d'une polarisation qui n'est pas une fonction linéaire du champ électrique. Cette polarisation est représentée par une somme de composantes de Fourier :

$$\vec{P}(\vec{r},t) = \sum_m \sum_{i=x,y,z} P_i(\omega_m)\vec{e}_i e^{j(\omega_m t - \vec{\kappa}_m.\vec{r})} \tag{3.8}$$

[5] plus précisément du maser en 1960

Exprimons à présent la relation entre la polarisation non linéaire d'ordre p ($P^{(p)}_{m,i}$) à l'aide du tenseur de susceptibilité d'ordre p ($\chi^{(p)}$) et des p composantes du champ électrique :

$$P_i^{(p)}(\omega_m) = \varepsilon_0 \sum_{n_1,\ldots,n_p} \sum_{i_1,\ldots,i_p} \sigma_p \chi^{(p)}_{i,i_1,\ldots,i_p}(\omega_m;\omega_{n_1},\ldots,\omega_{n_p}) A_{i_1}(\omega_{n_1})\ldots A_{i_p}(\omega_{n_p}) \tag{3.9}$$

où les relations suivantes sont vérifiées [36] :

$$\omega_m = \sum_{j=1}^{p} \omega_{n_j} \tag{3.10}$$

$$k_m = \sum_{j=1}^{p} k_{n_j} \tag{3.11}$$

et où σ_p est un facteur de dégénérescence qui tient compte des permutations distinguables des fréquences $\{\omega_{n_1},\ldots,\omega_{n_p}\}$.

L'équation (3.9) montre que la polarisation non linéaire contient des composantes de fréquence qui sont absentes du champ électrique incident. Les dipôles induits dans le matériau vont donc rayonner un champ qui est à l'origine de la génération d'ondes nouvelles.

3.2.3 Equation de propagation des ondes

Pour décrire la propagation de l'onde à travers le milieu non linéaire, nous avons recours aux équations de Maxwell qui permettent de prendre en compte l'interaction entre les ondes lumineuses et la polarisation induite. Le milieu considéré est non magnétique et il ne contient ni densité de charges ni courant macroscopique. Les équations de Maxwell sont donc de la forme :

$$div\vec{B}(\vec{r},t) = 0 \tag{3.12}$$

$$div\vec{D}(\vec{r},t) = 0 \tag{3.13}$$

$$r\vec{o}t\vec{E}(\vec{r},t) = -\frac{\partial \vec{B}(\vec{r},t)}{\partial t} \tag{3.14}$$

$$r\vec{o}t\vec{B}(\vec{r},t) = \frac{1}{c^2}\frac{\partial \vec{E}(\vec{r},t)}{\partial t} + \frac{1}{\varepsilon_0 c^2}\frac{\partial \vec{P}(\vec{r},t)}{\partial t} \tag{3.15}$$

En combinant ces équations, nous retrouvons l'équation de propagation des ondes dans un milieu matériel :

$$\Delta\vec{E}(\vec{r},t) - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 \vec{E}(\vec{r},t)}{\partial t^2} = \frac{1}{\varepsilon_0 c^2}\frac{\partial^2 \vec{P}(\vec{r},t)}{\partial t^2} \tag{3.16}$$

Nous pouvons alors effectuer une décomposition de Fourier temporelle du champ électrique et de la polarisation du milieu. Chaque composante en fréquence de la polarisation peut s'écrire :

$$\vec{P}(\omega) = \varepsilon_0 \chi^{(1)}(\omega)\vec{E}(\omega) + \vec{P}_{nl}(\omega) \tag{3.17}$$

En reportant l'équation (3.17) dans (3.16) on obtient :

$$\Delta\vec{E}(\omega)+n^2(\omega)\frac{\omega^2}{c^2}\vec{E}(\omega)=-\frac{\omega^2}{\varepsilon_0 c^2}\vec{P}_{nl}(\omega) \tag{3.18}$$

où $n(\omega)=\sqrt{1+\chi^{(1)}(\omega)}$ est l'indice linéaire de réfraction du milieu pour la fréquence ω. L'équation d'ondes (3.18) montre que la polarisation non linéaire joue le rôle d'un terme source. Cette équation d'onde fait intervenir un nombre parfois conséquent d'équations couplées qui rendent ainsi compte de l'interaction qu'il existe entre les différentes composantes du champ électrique total. Des simplifications sont heureusement souvent possibles. Nous nous limitons ici au terme non linéaire d'ordre 2.

3.2.4 Génération de seconde harmonique

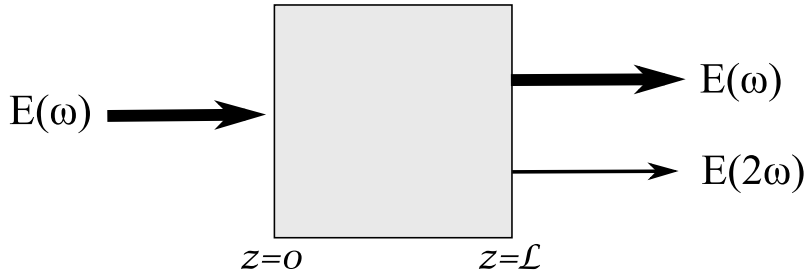


FIG. 3.3: Schéma de principe de l'expérience de doublage de fréquence dans un cristal de longueur L.

La génération de seconde harmonique (SHG) ou doublage de fréquence est un effet du second ordre qui n'implique qu'une seule onde laser. Le système étudié est schématisé sur la figure 3.3 : un cristal non linéaire de longueur L et de susceptibilité $\chi^{(2)}$ est éclairé par une onde pompe plane intense de fréquence ω se propageant suivant l'axe Oz. Le champ électrique à l'entrée du cristal peut se mettre sous la forme :

$$E(z,t)=A(\omega)e^{-i(\omega t-k_\omega z)}+cc \tag{3.19}$$

où $k_\omega=n(\omega)\frac{\omega}{c}$ et où cc désigne le complexe conjugué.

3.2.4.1 Hypothèses simplificatrices

- Interaction non linéaire faible :
  Nous négligeons la diminution d'amplitude du champ incident de forte intensité lors de sa propagation dans le milieu non linéaire et nous considérons l'amplitude des champs générés faible. Les équations d'évolution du champ incident peuvent par conséquent être négligées tandis que celles faisant intervenir les nouveaux champs deviennent linéaires.
- Approximation de l'enveloppe lentement variable :
  Les ondes laser incidentes et la polarisation ont une structure de type onde plane. Nous cherchons les solutions de l'équation (3.18) sous la forme d'un produit d'une fonction enveloppe $A(\omega)$ et d'une onde plane :

$$\vec{E}(\omega) = \vec{A}(\omega)e^{i(k_\omega z - \omega t)} \tag{3.20}$$

où le vecteur d'onde $\vec{k_\omega}$ a pour module : $||\vec{k_\omega}||=n(\omega)\frac{\omega}{c}$. La dépendance spatiale rapide du champ électrique par rapport à l'échelle de la longueur d'onde, est entièrement contenue dans le terme en exponentielle de l'équation (3.20) alors que l'évolution à grande échelle du champ sous l'effet du couplage non linéaire est contenue dans la fonction enveloppe. La fonction enveloppe variant très lentement à l'échelle de la longueur d'onde optique, nous pouvons faire l'approximation suivante :

$$|\frac{\partial^2 A}{\partial z^2}| << |k_\omega \frac{\partial A}{\partial z}| \tag{3.21}$$

- Conditions aux limites :
  Nous supposons qu'à l'entrée du cristal n'existe que le champ incident à la fréquence ω. En réalité le phénomène de réflexion implique l'existence de champs rayonnés à des fréquences différentes qui restent négligeables en première approximation.

3.2.4.2 Résolution de l'équation de propagation des ondes

Un champ électrique de fréquence ω fait naître dans un matériau non linéaire une polarisation non linéaire $P^{(2)}(2\omega)$ qui est à l'origine du rayonnement d'une onde lumineuse à la fréquence 2ω, appelée «seconde harmonique». La polarisation d'ordre 2 s'écrit :

$$P^{(2)}(2\omega) = \frac{1}{2}\varepsilon_0 \chi^{(2)}(2\omega;\omega,\omega)E(\omega)^2 \tag{3.22}$$

Nous avons supposé pouvoir négliger la variation de $A(\omega)$ lors de la traversée du milieu non linéaire. Nous utilisons alors l'expression (3.22) de la polarisation non linéaire dans l'équation (3.18). En tenant compte de toutes les simplifications énoncées dans le paragraphe 3.2.4.1, nous montrons que :

$$\Delta E(2\omega) = \frac{d^2E(2\omega)}{dz^2} = (2ik_{2\omega}\frac{dA(2\omega)}{dz} - k_{2\omega}^2 A(2\omega))e^{-i(2\omega t - k_{2\omega}z)} \tag{3.23}$$

Sachant que $k_{2\omega} = \frac{n(2\omega)2\omega}{c}$, nous obtenons l'équation suivante en utilisant les équations (3.18) et (3.22) :

$$2ik_{2\omega}\frac{dA(2\omega)}{dz}e^{-i(2\omega t - k_{2\omega}z)} = i^2(\frac{2\omega}{c})^2\frac{1}{\varepsilon_0} \times \frac{1}{2}\varepsilon_0\chi^{(2)}A(\omega)^2 e^{-2i(\omega t - k_\omega z)} \tag{3.24}$$

Finalement, nous obtenons :

$$\frac{dA(2\omega)}{dz} = \frac{i\omega}{2cn_{2\omega}} \times \chi^{(2)}A(\omega)^2 e^{i(2k_\omega - k_{2\omega})z} \tag{3.25}$$

Après intégration et en tenant compte des conditions aux limites, l'expression du champ à la sortie du matériau non linéaire de longueur L devient :

$$A(2\omega)[z=L] = \frac{\omega}{2cn_{2\omega}}\frac{\chi^{(2)}A(\omega)^2}{(2k_\omega - k_{2\omega})}(e^{i(2k_\omega - k_{2\omega})L} - 1) \tag{3.26}$$

Dans le cadre de l'approximation des ondes planes utilisée pour le calcul, nous pouvons exprimer l'intensité $I(\omega)$ dans le verre, en fonction de l'amplitude de l'onde par la relation :

$$I(\omega) = \frac{1}{2}\varepsilon v|E(\omega)|^2 \tag{3.27}$$

Dans l'équation (3.27), v est la vitesse de la lumière dans le milieu et ε est la permittivité du milieu. A l'aide des relations v=c/n_ω et n=$\sqrt{(}\varepsilon/\varepsilon_0)$, nous obtenons la relation suivante :

$$I(\omega) = \frac{1}{2}\varepsilon_0 n_\omega c|A(\omega)|^2 \tag{3.28}$$

En utilisant les équations (3.26) et (3.27) et à l'aide de la relation $\Delta k = 2k_\omega - k_{2\omega}$, nous exprimons l'intensité lumineuse de sortie de l'onde de fréquence 2ω, $I(2\omega)$, en fonction de l'intensité du faisceau de pompe $I(\omega)$ par la relation :

$$I(2\omega)\,[z=L] = \frac{2\omega^2}{\varepsilon_0 c^3 n_{2\omega} n_\omega^2} I(\omega)^2 \left[\frac{\chi^{(2)}}{\Delta k} sin(\frac{\Delta k L}{2})\right]^2 \tag{3.29}$$

La relation (3.29) montre que l'intensité de la seconde harmonique est proportionnelle au carré de l'intensité de l'onde pompe, ce qui est la signature d'un phénomène de deuxième ordre. Nous remarquons également qu'il existe des conditions sur la longueur L qui permettent d'optimiser cette intensité. Il convient à présent de définir la longueur de cohérence.

3.2.4.3 La longueur de cohérence

L'intensité de seconde harmonique est une fonction oscillante qui présente des maxima lorsque la longueur du matériau traversé satisfait la relation suivante :

$$\frac{\Delta k L}{2} = (2p+1)\frac{\pi}{2}, p \in \mathbb{N} \tag{3.30}$$

Cette relation est illustrée sur la figure 3.4 : l'intensité de seconde harmonique est maximale lorsque la longueur du matériau L est un multiple impair de L_c et elle s'annule lorsque L est un multiple pair de L_c.

La longueur de cohérence est donc définie par la relation :

$$\frac{\Delta k L_c}{2} = \frac{\pi}{2} \tag{3.31}$$

Nous pouvons écrire la relation (3.31) en fonction des indices de réfraction n_ω et $n_{2\omega}$, sachant que k_ω=ωn_ω/c et $k_{2\omega}$=2ω$n_{2\omega}/c$:

$$L_c = \frac{\lambda_\omega}{4.(n_{2\omega} - n_\omega)} \tag{3.32}$$

La longueur de cohérence est la longueur au delà de laquelle l'intensité de seconde harmonique n'augmente plus, du fait des interférences destructives entre les champs rayonnés à la fréquence 2ω par les différents points du cristal. Ce phénomène limite l'épaisseur utilisable (l'intensité de seconde harmonique peut s'annuler pour certaines longueurs de cristal) et donc la quantité de seconde harmonique générée. Il est cependant possible de s'affranchir de ce phénomène et d'obtenir un taux de conversion optimal en se plaçant dans les conditions d'accord de phase : $\Delta k = 0$.

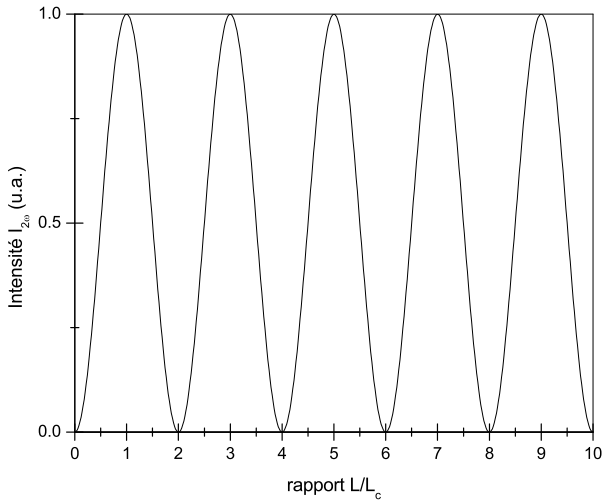


FIG. 3.4: Evolution de l'onde de seconde harmonique en fonction du rapport $\frac{L}{L_c}$

3.2.5 Accord de phase en milieu biréfringent

La condition d'accord de phase s'écrit $2k_\omega = k_{2\omega}$ ce qui revient à écrire $n(\omega) = n(2\omega)$. Cette condition n'est pas réalisée naturellement dans les matériaux, puisque l'indice de réfraction varie de façon monotone avec la fréquence[6]. Une méthode couramment employée pour contourner cette difficulté, consiste à utiliser un cristal biréfringent. Cette solution porte le nom d'*accord de phase par biréfringence* et elle est schématisée sur la figure 3.5. La condition d'accord de phase peut par exemple être satisfaite de la manière suivante :

$$n_o(\omega) = n_e(2\omega) \tag{3.33}$$

où les indices n_o et n_e se rapportent respectivement aux ondes ordinaire et extraordinaire.

[6] lorsque l'on est loin des fréquences de résonance du milieu

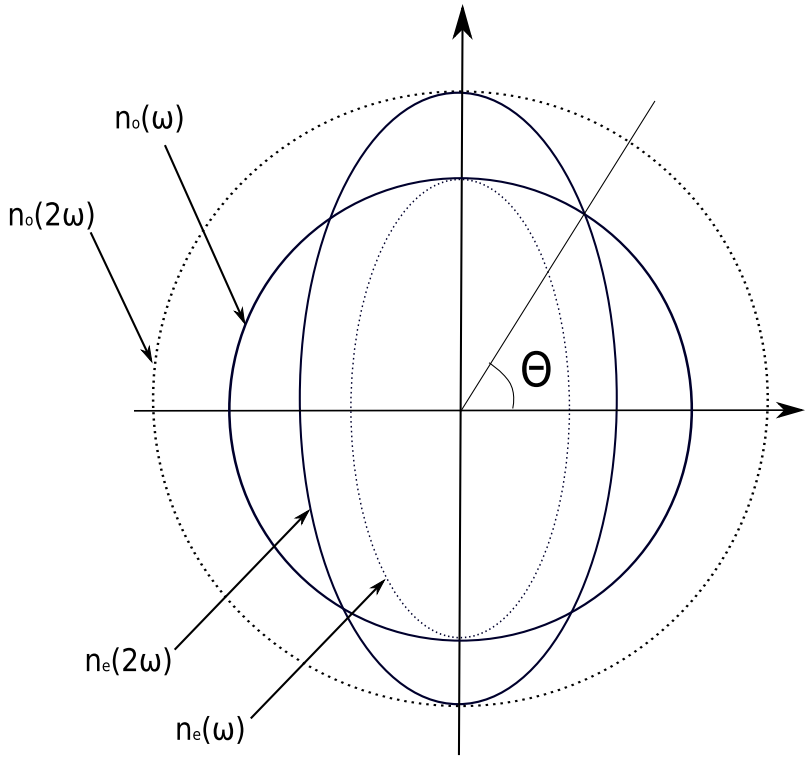


FIG. 3.5: Projections de la surface des indices pour les ondes ordinaires et extraordinaires d'un cristal uniaxe. L'angle Θ indique la direction de propagation de l'onde pompe qui satisfait l'accord de phase.

Etant donné que la valeur de l'indice de réfraction extraordinaire dépend de l'angle d'incidence[7], il suffit de tourner le cristal par rapport au faisceau incident afin de remplir la condition d'accord de phase (angle Θ sur la figure 3.5).

3.3 Les Verres pour l'optique non linéaire ?

3.3.1 De la difficulté d'obtenir une non linéarité du second ordre dans un verre

Comme nous l'avons défini précédemment, le verre est un matériau isotrope, possédant un centre de symétrie macroscopique. Par conséquent, les propriétés du milieu doivent rester inchangées lors de la transformation : $\vec{r} \rightarrow -\vec{r}$. La polarisation macroscopique doit donc vérifier la relation suivante :

$$\vec{P}^{(2)}_{nl}(\vec{E}) = -\vec{P}^{(2)}_{nl}(-\vec{E}) \tag{3.34}$$

La conséquence immédiate de cette relation est l'annulation du tenseur de susceptibilité d'ordre 2 ($\chi^{(2)}$) dans les matériaux centrosymmétriques. Il en est de même pour tous les tenseurs de susceptibilté d'ordre pair $\chi^{(2n)}$.

En brisant la centro-symétrie des verres, il est possible de créer une susceptibilité non linéaire du second ordre. Différentes techniques ont été développées dans ce but. Elles peuvent être

[7] La surface des indices est une ellipse

Verre	Type de «poling»	$\chi^{(2)}$	Références
Silice	poling thermique	1pm/V	[41]
Verres germanosilicates	poling UV	3pm/V à 12 pm/V	[37]
Silice	poling tout optique	10^{-4} pm/V	[42][38][43]
Silice au plomb	implantation d'électrons	0.7pm/V	[39]
Silice	implantation de protons	1pm/V	[40]

TAB. 3.1: Récapitulatif des ordres de grandeur des non linéarités d'ordre 2 créées dans les verres par différentes techniques de poling.

regroupées sous le terme de «poling». Ainsi dans la suite de ce mémoire, l'emploi du verbe «poler» permettra de désigner l'action de créer une susceptibilité non linéaire du deuxième ordre.

Différentes techniques de «poling» sont récapitulées dans le tableau 3.1.

- Le **poling thermique** consiste à appliquer un champ électrique statique à un matériau amorphe tout en le chauffant à une température dont le choix reste empirique mais qui reste inférieure à la température de transition vitreuse. L'échantillon est ensuite refroidi jusqu'à la température ambiante et le champ électrique est alors supprimé. Les non linéarités créées restent assez faibles.
- Le **poling UV** consiste à exposer l'échantillon à une radiation lumineuse ultraviolette tout en appliquant un champ électrique externe, à température ambiante cette fois. Les non linéarités créées par cette méthode sont importantes puisque certains coefficients non linéaires sont même comparables à ceux du cristal de $LiNbO_3$ [37]. Cependant ces résultats laissent la communauté scientifique sceptique puisqu'ils n'ont pu être reproduits.
- Le **poling «tout optique»** consiste à irradier un échantillon avec l'onde laser fondamentale et sa deuxième harmonique. Stolen et Tom [38] ont par exemple développé cette technique sur des fibres de silice dopées germanium avec des radiations à 1064 et 532 nm. Les deux ondes se mélangent suivant un processus du troisième ordre, analogue au phénomène de rectification optique du deuxième ordre, pour donner naissance à une polarisation continue. Les défauts sont orientés de façon permanente et sont à l'origine de l'apparition d'une non linéarité du second ordre.
- Le **poling par implantation de charges** permet également de créer une anisotropie dans le matériau en l'exposant à un faisceau de charges. En irradiant avec un faisceau d'électrons des verres de silice au plomb, Kazansky et al. [39] ont fait apparaître une couche optiquement non linéaire. L'épaisseur de cette couche est toutefois limitée par la profondeur de pénétration des électrons (ordre de grandeur de quelques μm) qui est proportionnelle à l'intensité du faisceau incident.
  L'implantation de protons a également été réalisée sur des verres de silice [40] pour aboutir à des $\chi^{(2)}$ de l'ordre de 1 à 1,6 pm/V.

C'est la méthode de poling thermique qui est à l'origine des travaux les plus abondants et les plus reproductibles qui a retenu notre attention.

3.3.2 Choix du système vitreux étudié : le verre LBG

L'observation d'un phénomène non linéaire du deuxième ordre dans un matériau vitreux a été faite pour la première fois par Sasaki et al. en 1981, lors de l'injection d'une onde lumineuse de longueur d'onde $\lambda = 1064$ nm dans une fibre de silice dont le coeur était dopé au germanium [43]. Le taux de conversion de seconde harmonique était alors de l'ordre de 10^{-3}. Österberg et al. [2] ont ensuite amélioré ce rendement de conversion sur des fibres de silice dopées au germanium [2] et au phosphore [44] en illuminant le coeur de la fibre pendant plusieurs heures à l'aide d'une radiation infrarouge de forte puissance. Le taux de conversion atteint est alors de l'ordre de 5%.

Stolen et al. [38] ont proposé d'expliquer ce phénomène par l'interaction entre l'onde fondamentale et l'onde de seconde harmonique, selon un processus non linéaire d'ordre trois. Ceci conduit à l'apparition d'une polarisation statique à laquelle est associé un champ électrique statique E_{DC} (10^4 à 10^5V/m) qui brise la centrosymétrie du verre en orientant les entités polarisables du milieu. Un champ électrique permanent est alors créé et est à l'origine de la susceptibilité non linéaire d'ordre 2.

La possibilité d'élaborer des matériaux vitreux présentant des propriétés non linéaires a donc vu le jour dans les années 1980. Les travaux ont abondé depuis, portés par l'intérêt qu'offre l'utilisation du verre. En effet, le verre se révèle être un matériau de choix pour des applications dans les télécommunications. Ce dernier possède de nombreuses qualités telles que sa transparence dans un grand domaine de longueurs d'onde, sa grande résistance à l'endommagement, sa stabilité chimique et thermique, sa variabilité de compositions, sa facilité de mise en forme et son faible coût. Ces critères font du verre un matériau bien adapté pour l'optique intégrée, même si les non linéarités du second ordre observées jusqu'à présent demeurent bien inférieures à celles mesurées dans les cristaux. La synthèse de monocristaux étant délicate et coûteuse, celle-ci reste dissuasive.

La communauté scientifique s'est donc intéressée à des verres de compositions diverses. Les cas les plus étudiés sont des verres de silice et des verres à base d'oxydes. Les mécanismes envisagés peuvent être très différents et ils seront abordés dans le chapitre 4.

Au cours de cette thèse, nous avons choisi de travailler sur un verre assez peu étudié, constitué d'oxydes de bore, de germanium et de lanthane [14]. Ce choix repose essentiellement sur les propriétés du cristal correspondant $LaBGeO_5$ de structure type stillwellite. Ce cristal est connu pour ses propriétés ferroélectriques [45, 46, 47] et présente une température de Curie autour de 521 °C. Il présente également des propriétés non linéaires du second ordre [16, 48, 49]. Gupta et al. [16] ont notamment fait croître de manière homogène dans plusieurs verres ($LaBGeO_5$, $LiBGeO_4$, $Ba_2TiGe_2O_8$) des nanocristaux à l'aide de traitements thermiques. Ils ont alors pu mesurer des susceptibilités non linéaires s'élevant respectivement à 0,26, 1,4 et 14 pm/V. En comparaison, celle du quartz s'élève à environ 0,6 pm/V.

Une hypothèse clef de ce travail est de penser que ces verres LBG présentent des fragments anisotropes, semblables à ceux présents dans le cristal, et que ce sont ces fragments qui sont susceptibles d'être orientés lors du «poling». Une collaboration franco-russe lors d'un travail précédent [1] avait laissé entrevoir la possibilité de créer des non linéarités dans ces verres.

Chapitre 4

Effet du «poling» thermique : caractérisation par SHG

La première méthode envisagée pour briser la symétrie du milieu est celle du poling (ou polarisation) thermique. Cette technique, très largement répandue et mise en oeuvre pour la première fois en 1991 [41], consiste à appliquer simultanément un champ électrique statique externe et une haute température afin de faire apparaître une susceptibilité non-linéaire d'ordre 2. Nous présentons dans ce chapitre les différents mécanismes microscopiques responsables de cette non-linéarité d'ordre 2 dans les verres d'oxydes, puis nous détaillons la mise en place d'une cellule de poling thermique au laboratoire. Enfin nous montrons les premiers résultats obtenus sur les verres LBG polés thermiquement par différentes techniques. Nous nous attardons en dernier lieu sur l'expérience des franges de Maker, méthode adaptée à la caractérisation de la susceptibilité non linéaire et que nous avons développée au laboratoire.

Sommaire

4.1 Processus de «poling» thermique 54
4.1.1 Protocole expérimental 54
4.1.2 Premiers modèles proposés 54
4.1.3 Modèle de migration des cations : exemple de la silice 56
4.1.4 Expression de la susceptibilité $\chi^{(2)}$ dans un verre «polé» thermiquement . . 57
4.1.5 Modèle d'orientation dipolaire : verres à base de bore et de germanium . . 61
4.1.6 Conclusion 62
4.2 Dispositif expérimental 63
4.2.1 Mise en place du dispositif 63
4.2.2 Conditions expérimentales 66
4.2.3 La température de «poling» 66
4.3 Caractérisation expérimentale de l'anisotropie induite 66
4.3.1 Caractérisation par spectroscopie Raman 67
4.3.2 Caractérisation par SHG 70
4.4 Conclusion 82

4.1 Processus de «poling» thermique

4.1.1 Protocole expérimental

Le protocole expérimental consistant à polariser thermiquement un verre massif fut proposé pour la première fois par Myers et al. [41]. Les étapes sont les suivantes :

- L'ensemble électrode-échantillon est portée à une température élevée, inférieure toutefois à la température de transition vitreuse du verre. La température est généralement comprise entre 250 et 350˚C.
- Lorsque la température s'est stabilisée, une haute-tension est appliquée entre les électrodes pendant une durée t_p.
- Après cette durée t_p, le chauffage est arrêté et le retour à la température ambiante est amorcé. La haute tension n'est arrêtée que lorsque l'ensemble est refroidi à température ambiante.

Le schéma de la figure 4.1 résume les évolutions temporelles de la haute-tension et de la température lors du poling thermique. Les valeurs typiques de la température et du champ électrique sont respectivement de l'ordre de 300˚C et quelques kV/mm.

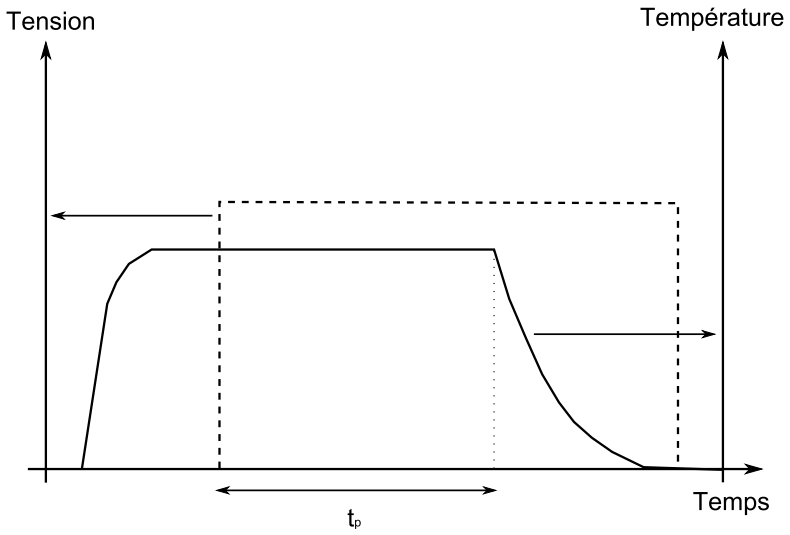


FIG. 4.1: Evolution de la température (trait plein) et de la tension (traits pointillés) lors du processus de poling thermique. La durée t_p représente le temps pendant lequel haute-tension et haute température sont appliquées simultanément.

4.1.2 Premiers modèles proposés

Myers et al. [41] ont proposé un modèle microscopique permettant de rendre compte de la création d'une susceptibilité d'ordre 2 dans un verre de silice. Ils ont également montré que cette susceptibilité était permanente et localisée à la surface de l'échantillon, du côté de l'anode. Par une expérience des franges de Maker (voir section 4.3.2) suivie d'une attaque chimique de l'anode, ils ont pu estimer l'épaisseur de la zone non-linéaire à environ 3 μm.

En 1994, Kazansky et al. [50] ont proposé à leur tour un modèle permettant d'expliquer le

confinement de la non-linéarité sur la surface de l'échantillon en contact avec l'anode. Ce modèle est basé sur la migration de cations alcalins tels que Na^+, K^+ et de protons H^+, principaux porteurs de charges dans la silice, vers la cathode (électrode négative) sous l'effet du champ électrique et de la température. La plupart des cations sont neutralisés par l'apport d'électrons de la part du générateur de haute tension. Cette migration de charges positives se traduit par l'apparition d'une couche chargée négativement près de l'anode. Cette couche chargée induit un champ électrostatique très important, sur une faible épaisseur. A la fin du processus de poling, la face anodique, chargée négativement et libérée de son électrode, interagit selon ces auteurs avec les ions présents dans l'atmosphère. Les cations s'accumulent alors sur cette surface anodique, tandis qu'une couche négative subsiste plus en profondeur. Ces phénomènes d'apparition d'espaces chargés sont schématisés sur la figure 4.2.

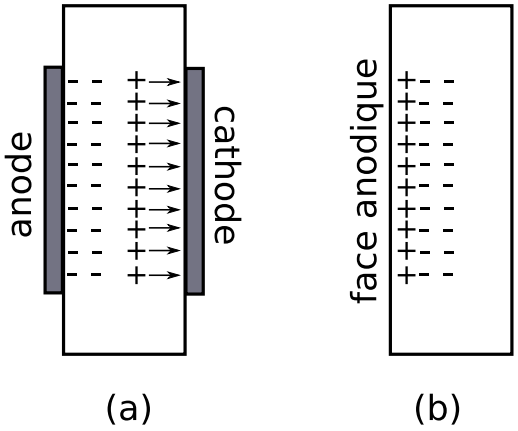


FIG. 4.2: (a) Schématisation de la migration des charges positives faisant apparaître une couche chargée négativement près de l'anode et (b) de la neutralisation partielle de cette région par des ions positifs provenant de l'atmosphère

Un autre modèle, basé lui aussi sur la formation d'une zone chargée du côté anodique, a été proposé par Mukherjee et al. [51]. Ce modèle est plus complexe puisqu'il prend en compte les orientations des liaisons Si–O dans la silice sous l'effet du champ électrostatique E_{DC} créé au voisinage de la surface anodique, en plus du phénomène de migration des charges. La susceptibilité $\chi^{(2)}$ se déduit de la relation (4.1) [1] :

$$\chi^{(2)} \approx \chi^{(3)} E_{DC} + \frac{N\mu\beta}{5k_B T} E_{DC} \tag{4.1}$$

Dans cette équation, le premier terme représente le couplage entre le champ électrostatique avec la susceptibilité non-linéaire d'ordre 3 et le second terme représente l'orientation des liaisons Si–O dans la silice. Dans l'équation (4.1), β est l'hyperpolarisabilité, μ le moment dipolaire permanent associé à la liaison, N est la densité volumique de dipôles, k_B la constante de Boltzmann et T la température du matériau.

Alley et al. [52] ont ensuite amélioré ce modèle en supposant l'existence de deux types de porteurs de charge : des cations très mobiles (cations alcalins) et des cations de mobilité plus faible.

[1] Nous reviendrons sur l'établissement de cette relation dans la partie 4.1.4.2.

Ces auteurs postulent que des cations lents peuvent être injectés pendant le processus de poling, au niveau de l'anode, et ce sous l'effet du champ électrique local intense qui règne dans cette région. Ce modèle mettant en jeu différentes mobilités permet d'expliquer les différentes échelles de temps rencontrées lors du processus de poling thermique. Des mesures de spectroscopie de masse réalisées par Alley et al. [53] ont mis en évidence l'existence d'une zone appauvrie en ions alcalins Na^+ et Li^+ et ont confirmé ainsi le phénomène de migration de charges. Ils ont de plus montré la présence de cations sous la surface anodique, dans une région d'autant plus profonde que la durée de poling augmente. Ceci laisse présumer que ces charges sont injectées de l'extérieur.

Ce dernier modèle permet également d'expliquer les observations faites en 1996 par Takebe et al. [54]. Ceux-ci ont polé deux échantillons de silice, l'un sous atmosphère ambiante et l'autre sous vide ($1{,}2\times10^{-5}$mbars) à une température de 280°C. Dans le premier cas, le signal harmonique augmente avec le temps de poling jusqu'à un niveau de saturation, tandis que dans le deuxième cas, le maximum est atteint pour des durées plus courtes. Ces observations corroborent [2] le fait que des espèces chimiques contenues dans l'atmosphère (hydrogène ou oxygène) sont impliquées lors du traitement de poling.

4.1.3 Modèle de migration des cations : exemple de la silice

Les phénomènes de migration des charges ont été étudiés dans les cristaux par Von Hippel et al. [55] puis dans les amorphes par Proctor et al. [56]. Une revue détaillée de ce modèle est proposée dans la référence [57]. Comme nous venons de le voir, les cations en migrant vers la cathode (mobilité accrue par la température de travail élevée) laissent derrière eux une région déplétée située sous la surface anodique (région I figure 4.3) et fait également apparaître les régions notées II et III : la région II est neutre et la région III est chargée positivement. Ce modèle suppose cependant que l'épaisseur de la région III est faible par rapport à celle de la région I. Ceci implique que la plupart des cations ayant migré vers la cathode ont été neutralisés par un apport d'électrons. Des simulations numériques [57] ont par ailleurs confirmé que l'épaisseur de cette zone chargée positivement est en général un à deux ordres de grandeur inférieure à celle de la couche chargée négativement.

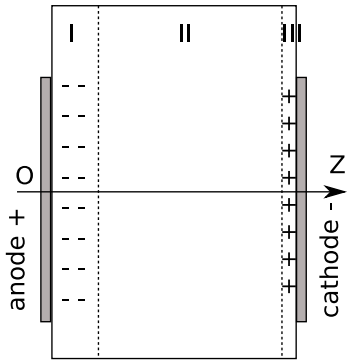


FIG. 4.3: Schématisation de la distribution des charges dans un échantillon vitreux. L'axe (OZ) est représenté.

[2] même si elles ont eu lieu à un époque antérieure au modèle énoncé par Alley et al.

Cette redistribution de charges est à l'origine d'un champ électrostatique interne E, intense (de l'ordre de 10^9 V/m) qui écrante le champ appliqué. Le champ électrique E est colinéaire à l'axe (Oz) et son amplitude varie avec z. Il est supposé suffisamment intense pour compenser le champ électrique appliqué [57]. Soit ρ la densité volumique de charges dans le milieu. La première équation de Maxwell se met sous la forme :

$$\frac{dE}{dz} = \frac{\rho}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} = \frac{N_0(-e)}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \tag{4.2}$$

où N_0 est le nombre total d'entités susceptibles de libérer des cations par unité de volume, e est la charge élémentaire et ε_0 et ε_r sont respectivement les permittivités électriques du vide et relative du matériau.

L'intégration de la relation (4.2) est immédiate et permet de retrouver le profil du champ électrique interne (voir sur la figure 4.4) :

$$E(z) = \begin{cases} \frac{-N_0 e}{\varepsilon_0 \varepsilon_r}(z-\ell) & \text{si z} < \ell \\ O & \text{sinon} \end{cases} \tag{4.3}$$

Dans cette équation, ℓ représente l'épaisseur de la région I. Pour déterminer cette épaisseur, il suffit d'écrire que :

$$\int_0^{\ell} E(z)dz = V_0 \tag{4.4}$$

où V_0 est la tension appliquée aux bornes de l'échantillon. On obtient les relations suivantes :

$$E_{max} = \frac{N_0 e}{\varepsilon_0 \varepsilon_r}\ell \tag{4.5}$$

$$\ell = \sqrt{\frac{2\varepsilon_0 \varepsilon_r V_0}{N_0 e}} \tag{4.6}$$

Le profil du champ électrostatique interne est donné figure 4.4.

A partir des équations (4.5) et (4.6) , il est possible de déterminer un ordre de grandeur du champ électrique interne et de l'épaisseur ℓ de la région non-linéaire. Pour un verre de silice ayant une concentration en impuretés alcalines de l'ordre de 1ppm (10^{22} ions/m^3), soumis à une tension de 4 kV, l'épaisseur de la couche[3] serait d'environ 13 μm et E_{max} de l'ordre de 10^9 V/m. En supposant la susceptibilité d'ordre 3 égale à 2.10^{-22} m^2/V^2 [58], la relation 4.1 permet de déduire une valeur de $\chi^{(2)}$ de l'ordre de 0,2 pm/V, ce qui est de l'ordre de grandeur des valeurs trouvées dans la littérature.

4.1.4 Expression de la susceptibilité $\chi^{(2)}$ dans un verre «polé» thermiquement

Nous avons vu précédemment que l'apparition d'une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux dans un matériau vitreux peut en partie s'expliquer par la création d'un champ électrique $\vec{E}_{DC}$ pendant le processus de poling et qui perdure ensuite. La figure 4.5 présente les conventions utilisées par la suite. Le repère (OXYZ) est choisi de telle sorte que la direction du champ $\vec{E}_{DC}$ soit suivant l'axe (OZ). D'après les modèles développés dans la littérature, ce champ est localisé sous la surface anodique.

[3] nous prenons ε_r=3,8 pour le calcul

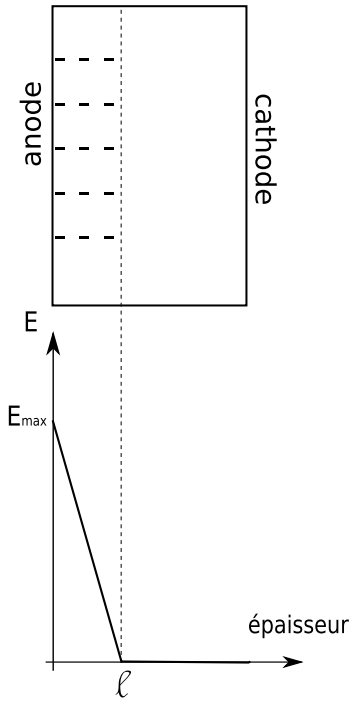


FIG. 4.4: Profil du champ électrique dans la zone déplétée au voisinage de l'anode.

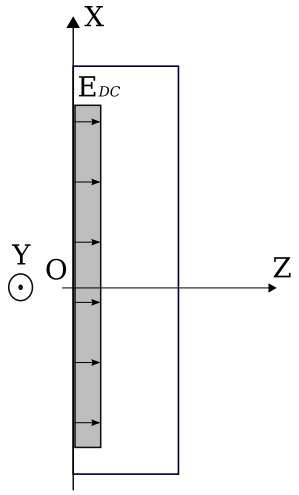


FIG. 4.5: Représentation du champ électrique statique $\vec{E}_{DC}$ présent dans un verre polé. Le repère (OXYZ) est associé à l'échantillon.

$\chi^{(2)}$ est un tenseur de rang 3 possédant donc 27 composantes. L'expression de la polarisation à la fréquence 2ω résultant de l'expression (3.9) est :

$$P_i(2\omega) = \varepsilon_0 \sigma \chi^{(2)}_{ijk}(-2\omega;\omega,\omega) A_j(\omega) A_k(\omega) \tag{4.7}$$

De façon très générale, ces tenseurs de rang n présentent une symétrie par rapport aux n ! permutations des couples (i,ω_i). Dans le cas d'un matériau amorphe tel que le verre, le tenseur

$\chi^{(2)}$ est identiquement nul, tant que la symétrie d'inversion n'a pas été brisée. Comme le suggère la relation (4.1), les effets non-linéaires étudiés jusqu'ici, proviennent du tenseur de susceptibilité d'ordre trois $\chi^{(3)}$. Ce tenseur de rang quatre possède en général 81 composantes. Cependant les propriétés de symétrie du verre permettent de réduire considérablement ce nombre. Le lecteur pourra se reporter à la réference [59] pour plus d'explications.

4.1.4.1 Symétrie du tenseur de susceptibilité $\chi^{(3)}$ dans les verres

Symétrie liée au verre Les tenseurs de susceptibilité doivent rendre compte de l'isotropie du verre. Par conséquent ils doivent rester identiques lorsque les axes de coordonnées du repère cartésien subissent une rotation quelconque. Les composantes du tenseur $\chi^{(3)}$ vérifient alors les relations suivantes :

$$\chi^{(3)}_{iijj} = \chi^{(3)}_{kkll} \tag{4.8}$$
$$\chi^{(3)}_{ijij} = \chi^{(3)}_{klkl} \tag{4.9}$$
$$\chi^{(3)}_{ijji} = \chi^{(3)}_{kllk} \tag{4.10}$$
$$\chi^{(3)}_{iiii} = \chi^{(3)}_{jjjj} \tag{4.11}$$
$$\chi^{(3)}_{iiii} = \chi^{(3)}_{iijj} + \chi^{(3)}_{ijij} + \chi^{(3)}_{ijji} \tag{4.12}$$

où les indices i,j,k et l vérifient i≠j et k≠l.

Symétrie de Kleinman Lorsque les longueurs d'onde des champs optiques sont situées en dehors des bandes d'absorption du matériau, nous pouvons admettre que les relations de symétrie de Kleinman sont vérifiées. Ces relations consistent à négliger la dispersion des tenseurs de susceptibilité aux fréquences mises en jeu [59]. Ces relations s'écrivent :

$$\chi^{(3)}_{iiii} = 3\chi^{(3)}_{iijj} = 3\chi^{(3)}_{ijij} = 3\chi^{(3)}_{ijji} \tag{4.13}$$

4.1.4.2 Expression de la susceptibilité non-linéaire $\chi^{(2)}$

Lorsqu'un champ électrostatique $\vec{E}_{DC}$ est présent dans le verre, la polarisation non-linéaire d'ordre trois à la pulsation 2ω se met, d'après l'équation (3.9) sous la forme [57] :

$$P_i^{(3)}(2\omega_0) = \frac{3}{2}\varepsilon_0\chi^{(3)}_{ijkl}(-2\omega_0;\omega_0,\omega_0,0)A_j(\omega_0)A_k(\omega_0)E_{DC} \tag{4.14}$$

La relation (4.14) montre que la polarisation est équivalente à une polarisation non-linéaire d'ordre deux qui s'écrirait, d'après la relation 3.9 :

$$P_i^{(2)}(2\omega_0) = \frac{1}{2}\varepsilon_0\chi^{(2)}_{ijk}(-2\omega_0;\omega_0,\omega_0)A_j(\omega_0)A_k(\omega_0) \tag{4.15}$$

Par identification des équations (4.14) et (4.15), il est possible de définir un tenseur effectif de susceptibilité non-linéaire d'ordre deux qui est à l'origine de la génération de seconde harmonique dans le verre polé :

$$\chi^{(2)}_{ijk}(-2\omega_0;\omega_0,\omega_0) = 3\chi^{(3)}_{ijkl}(-2\omega_0;\omega_0,\omega_0,0)E_{DC} \tag{4.16}$$

indices (j,k)	indice m équivalent
(1,1)	1
(2,2)	2
(3,3)	3
(2,3) et (3,2)	4
(1,3) et (3,1)	5
(1,2) et (2,1)	6

TAB. 4.1: Représentation des indices j et k

4.1.4.3 Représentation contractée du tenseur $\chi^{(2)}$

La susceptibilité reste invariante lors des permutations de j et k, ce qui revient à écrire :

$$\chi^{(2)}_{ijk} = \chi^{(2)}_{ikj} \tag{4.17}$$

Nous faisons alors appel à une nouvelle notation, reportée dans le tableau 4.1 et qui permet de regrouper les indices j et k en un indice m.

Nous représentons alors le tenseur χ^2 par 18 coefficients d'une matrice 3×6 :

$$\chi^{(2)} = \begin{bmatrix} \chi_{11} & \chi_{12} & \chi_{13} & \chi_{14} & \chi_{15} & \chi_{16} \\ \chi_{21} & \chi_{22} & \chi_{23} & \chi_{24} & \chi_{25} & \chi_{26} \\ \chi_{31} & \chi_{32} & \chi_{33} & \chi_{34} & \chi_{35} & \chi_{36} \end{bmatrix}$$

L'hypothèse de symétrie de Kleinman permet de réduire à un le nombre de termes indépendants de la matrice 3×6 :

$$\chi^{(2)} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{31} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \chi_{31} & 0 & 0 \\ \chi_{31} & \chi_{31} & \chi_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

La forme de la matrice obtenue est alors analogue à celle qui caractérise le tenseur de susceptibilité non-linéaire d'ordre deux d'un cristal tetragonal de symétrie 4*mm* ou hexagonal de symétrie 6*mm* ou encore un cristal axial de symétrie ∞mm [59].

Dans le repère cartésien (OXYZ) associé à l'échantillon, la polarisation $P^{(2)}(2\omega_0)$ peut s'exprimer sous forme matricielle par :

$$\begin{bmatrix} P_X(2\omega_0) \\ P_Y(2\omega_0) \\ P_Z(2\omega_0) \end{bmatrix} = \varepsilon_0 \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & \chi_{31} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \chi_{31} & 0 & 0 \\ \chi_{31} & \chi_{31} & \chi_{33} & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A^2_X(\omega_0) \\ A^2_Y(\omega_0) \\ A^2_Z(\omega_0) \\ 2A_Y(\omega_0)A_Z(\omega_0) \\ 2A_X(\omega_0)A_Z(\omega_0) \\ 2A_X(\omega_0)A_Y(\omega_0) \end{bmatrix}$$

Les composantes de la polarisation non-linéaire d'ordre deux sont ainsi exprimées :

$$P^{(2)}_X(2\omega_0) = \varepsilon_0 \chi^{(2)}_{31} A_X(\omega_0) A_Y(\omega_0) \tag{4.18}$$

$$P^{(2)}_Y(2\omega_0) = \varepsilon_0 \chi^{(2)}_{31} A_Y(\omega_0) A_Z(\omega_0) \tag{4.19}$$

$$P^{(2)}_Z(2\omega_0) = \frac{\varepsilon_0}{2} \chi^{(2)}_{31} (A^2_X(\omega_0) + A^2_Y(\omega_0)) + \frac{\varepsilon_0}{2} \chi^{(2)}_{33} A^2_Z(\omega_0) \tag{4.20}$$

4.1.4.4 Conclusion

A l'aide des propriétés de symétrie dans les verres, nous sommes finalement parvenus à réduire considérablement le nombre de coefficients qui donnent accès à la susceptibilité non linéaire d'ordre deux. Nous insistons néanmoins sur le fait que le processus de «poling» thermique ne crée pas véritablement une susceptibilité $\chi^{(2)}$, mais permet l'apparition d'une non-linéarité d'ordre deux par l'intervention de la susceptibilité $\chi^{(3)}$, associée au champ électrique induit : $\vec{E}_{DC}$. Comme le montrent les équations (4.18) à (4.20), la réponse du verre «polé» thermiquement à une excitation dépend seulement de deux coefficients : $\chi^{(2)}_{31}$ et $\chi^{(2)}_{33}$.

4.1.5 Modèle d'orientation dipolaire : verres à base de bore et de germanium

Nous avons évoqué section 4.1.2 le modèle d'orientation dipolaire qui vient s'ajouter au modèle précédent de migration des charges. Dans ce modèle, les entités polaires et/ou polarisables du milieu s'orientent sous l'effet du champ électrique [60, 50, 51]. Ce dernier, très intense, interagit avec le moment dipolaire permanent et/ou déforme le nuage électronique des molécules, induisant ainsi un moment dipolaire $\vec{p}$. Ce vecteur est l'équivalent microscopique de la polarisation volumique macroscopique $\vec{P}$ définie au chapitre 1. L'expression du vecteur $\vec{p}$ en fonction du champ électrique est donnée dans l'équation (4.21) en se limitant à l'ordre trois :

$$\begin{aligned} p_i(\omega_n) =& \alpha_{ij}(\omega_n).E_j(\omega_n) \\ &+\beta_{ijk}(\omega_n = \omega_p + \omega_q, \omega_p, \omega_q).E_j(\omega_p).E_k(\omega_q) \\ &+\gamma_{ijkl}(\omega_n = \omega_p + \omega_q + \omega_r, \omega_p, \omega_q, \omega_r).E_j(\omega_p).E_k(\omega_q).E_l(\omega_r) \end{aligned} \tag{4.21}$$

Dans l'équation (4.21), α_{ij} représente le tenseur de polarisabilité moléculaire, β_{ijk} et γ_{ijkl} désignent les tenseurs d'hyperpolarisabilité moléculaires d'ordre deux et trois. En se référant à l'équation (3.9), nous remarquons que les tenseurs de polarisabilité α_{ij} et d'hyperpolarisabilité β_{ijk} et γ_{ijkl} sont les équivalents microscopiques des tenseurs de susceptibilité macroscopiques respectivement d'ordre un, deux et trois, $\chi^{(1)}$, $\chi^{(2)}$ et $\chi^{(3)}$.

L'orientation des entités polaires suivant le champ électrique appliqué est en compétition avec le phénomène d'agitation thermique, qui tend à désaligner les dipôles et qui s'accroît pour les hautes températures. La contribution de cette orientation des dipôles à la susceptibilité $\chi^{(2)}$ dépend de la population des molécules susceptibles d'être orientées ainsi que du moment dipolaire induit et de leur l'hyperpolarisabilité β, comme le montre l'équation (4.1).

La silice est le verre le plus étudié et les mécanismes proposés plus haut ont été proposés en vue d'expliquer le comportement de ce verre lors d'un processus de poling thermique. Le verre LBG est dépourvu de silice mais contient des oxydes de bore et germanium. Des verres à base de ces oxydes ont aussi fait l'objet d'expériences de poling thermique et nous reportons à présent quelques uns des résultats de la littérature.

4.1.5.1 Verres à base de Bore

Des verres PbO-B_2O_3 soumis au poling thermique ont fait l'objet d'une étude par une équipe chinoise [61, 62]. Ces verres montrent une non-linéarité d'ordre deux qui persiste malgré un polissage des faces anodique et cathodique de l'échantillon sur une épaisseur de 200 μm [61]. Cette

observation signifie que la non linéarité n'est pas confinée au voisinage des surfaces de l'échantillon mais qu'elle existe dans tout le volume de l'échantillon. Cependant la diminution rapide de la non linéarité lors du polissage de la surface anodique montre que la région anodique influence la distribution de la non-linéarité. Les auteurs proposent un modèle qui explique cette distribution non uniforme dans le volume.

Les mêmes auteurs [62] ont montré l'existence d'une relation entre la température de poling optimale et la température de transition vitreuse, pour différentes compositions du verre (proportions de PbO par rapport à B_2O_3 différentes) : T_g-$T_{poling} \simeq 50^{\circ}C$. Ce phénomène suggère que la création d'une non-linéarité est associée à la relaxation structurale dans un domaine de températures proche de celui de la transition vitreuse. En comparaison, la température de poling optimale (300˚C) dans les verres de silice est largement inférieure à la température de transition vitreuse (1250˚C). Ceci suggère donc des mécanismes très différents pour ces deux verres.

Nazabal et al. [63] se sont intéressés aux verres d'oxydes (1-x)$LaMgB_5O_{10}$ - xTiO_2 ou Nb_2O_5. L'introduction de l'oxyde TiO_2 (ou Nb_2O_5) a pour conséquence d'augmenter rapidement la non-linéarité d'ordre deux passé un certain seuil (x=0,2). La variation de la susceptibilité d'ordre trois $\chi^{(3)}$ avec la concentration est aussi mesurée. Les auteurs ont trouvé une variation linéaire pour les faibles concentrations en ions métalliques. Ces deux observations tendent à écarter le modèle de migration des charges comme étant responsable de la non-linérité d'ordre deux. En effet ce modèle implique l'interaction entre un champ électrique induit localement et le coefficient de susceptibilité d'ordre 3, $\chi^{(3)}$. Or les évolutions constatées pour $\chi^{(2)}$ et $\chi^{(3)}$ ne peuvent être corrélées ainsi. Les entités BO_3, créées lors de l'ajout des oxydes TiO_2 ou Nb_2O_5, génèrent des oxygènes non pontants, qui sont supposées induire une telle variation du $\chi^{(2)}$ dans ces verres. Une fois de plus le modèle d'orientation des dipôles semble prendre le pas sur celui de migration de charges.

4.1.5.2 Verres à base de Germanium

Gu et al. ont réalisé des expériences de poling thermique sur des verres de chalcogène de composition (100-x)GeS_2-x(0.5Ga_2S_3-0.5CdS) [64]. Ce verre est formé de tétraèdres GeS_4 et GaS_4, reliés entre eux par des atomes S pontants. Les auteurs ont cherché quel était le mécanisme responsable de l'importante non-linéarité du second ordre observée : $\chi^{(2)}$ atteint 4,36 pm/V pour une certaine composition (x=30). La dépendance de $\chi^{(2)}$ vis à vis de la composition (maximum atteint pour x=30 pour x variant de 10 à 40) et l'absence de dommages sur les surfaces de l'échantillon visibles en SEM conduisent les auteurs à penser que le mécanisme d'orientation de liaisons polaires ou d'entités polarisables est celui qui domine lors du processus de poling thermique. En effet l'augmentation de x dans la composition du verre va de pair avec une augmentation du nombre de défauts qui peuvent alors être orientés par le champ électrique. Cependant si la quantité de défauts augmente trop par rapport à celle d'espèces GeS_2 formateurs de réseau, ce dernier alors plus libre, aura du mal à retenir les dipôles alignés une fois le processus de poling achevé. Ceci explique la présence d'un maximum en fonction de la composition pour $\chi^{(2)}$.

4.1.6 Conclusion

Le mécanisme de migration des charges est celui qui est prépondérant lors de la création d'une non-linéarité du second ordre dans la silice. Cependant aucune généralité ne peut être faite. En effet, le mécanisme d'orientation des dipôles s'avère être à l'origine de la création de non linéarité

dans de nombreux autres verres, en particulier certains verres à base de bore et de germanium.

L'étude expérimentale du rapport $\chi_{33}^{(2)}/\chi_{31}^{(2)}$ donne souvent des indications sur la nature du mécanisme microscopique à l'origine de la création d'une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux. Lorsque le matériau est dépourvu d'entités polaires et/ou polarisables, ce rapport est égal à trois. Lorsque ce rapport s'avère supérieur à trois, les effets d'orientation des molécules sont supposés être prépondérants [57].

4.2 Dispositif expérimental

Au cours de cette thèse, nous avons d'abord travaillé sur des échantillons LBG élaborés et ayant été soumis au processus de poling thermique en Russie, à l'Université Mendeleev de Moscou. Puis nous nous sommes attelés à développer un dispositif capable de poler thermiquement les verres LBG. Une des motivations était de pouvoir réaliser des mesures *in-situ* SAXS (Small Angle X-ray Scattering) lors du traitement de poling thermique.

4.2.1 Mise en place du dispositif

4.2.1.1 La cellule de «poling»

Le dispositif de poling thermique photographié sur la figure 4.6 est constitué de la cellule de poling, d'une régulation de température, d'une alimentation haute-tension, d'une pompe à vide et d'un circuit électrique permettant la mesure du courant électrique.

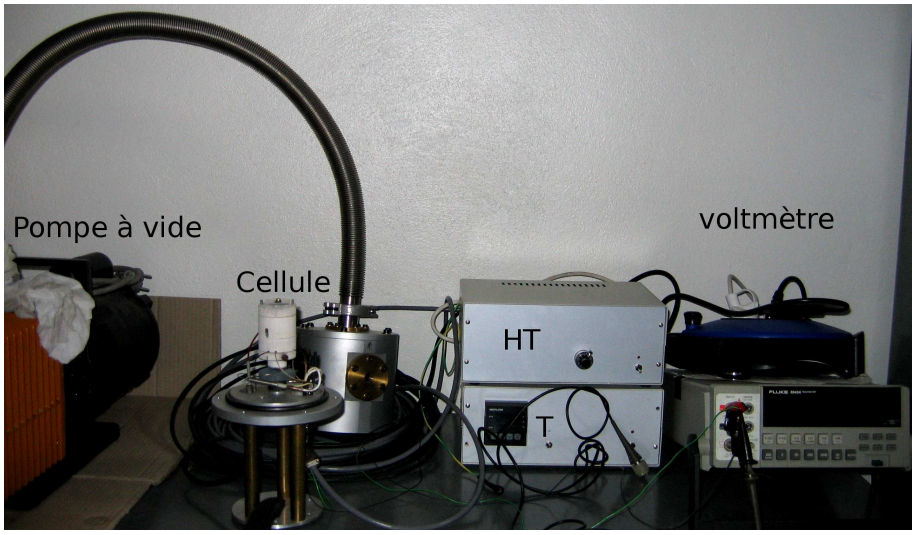


FIG. 4.6: Photographie de l'ensemble du dispositif expérimental de poling thermique, comprenant le générateur de haute tension (HT), le régulateur de température (T), la pompe à vide et la cellule.

La cellule de poling La cellule est une enceinte hermétique, qui existait déjà au laboratoire pour une fonction différente. Elle a été adaptée à nos besoins avec l'aide de S. Orival et J.Y. Rivoire. L'enceinte avait l'avantage de présenter trois fenêtres dont deux diamétralement opposées. Un socle en cuivre (∅=18mm), autour duquel s'enroule un cable thermocoaxe a été usiné et introduit

dans cette enceinte. Ce socle permet de chauffer l'échantillon, posé à son contact et joue en même temps le rôle de la cathode. Un thermocouple de type K est inséré dans le socle et permet de mesurer et réguler la température au voisinage de l'échantillon.

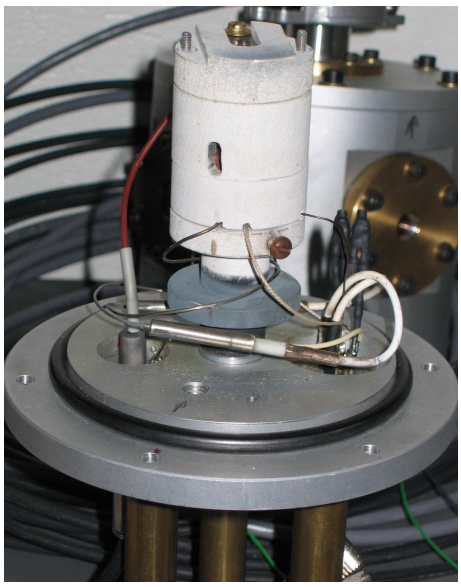


FIG. 4.7: Photographie de la cellule de poling thermique montrant le petit four réalisé en carbonate de calcium.

L'anode est en acier inoxydable (∅=5mm). Elle est nettoyée aux ultrasons dans de l'éthanol et polie avant chaque expérience. Elle prend en éteau l'échantillon contre la cathode. Une légère pression exercée à l'aide d'un ressort permet d'assurer le contact entre l'échantillon et les électrodes.

L'enceinte étant assez volumineuse, un petit cylindre usiné en carbonate de calcium [4] ($\varnothing_{int}$=27 mm, $\varnothing_{ext}$=40 mm, hauteur=86 mm) est fixé autour de la base en cuivre (constituée du socle et du fil thermocoaxe), afin d'isoler thermiquement l'échantillon. L'enceinte est montrée sur la photographie de la figure 4.7. L'ensemble {échantillon+électrodes} est contenu dans ce volume. Deux trous diamétralement opposés sont percés afin de laisser passer les rayons X. Ce cylindre permet en plus la fixation de l'anode sur son couvercle amovible. Grâce à ce petit cylindre, la température de consigne est atteinte plus rapidement, ce qui permet d'utiliser une puissance de chauffage moins importante.

L'ensemble est enfermé dans une enceinte en acier inoxydable, de façon hermétique afin de pouvoir réaliser des expériences sous vide primaire (0,1 mbar). Le rôle de ce vide est double :

- diminuer les arcs électriques dans l'air qui surviennent lors de l'application de la haute-tension,
- éviter que le socle en cuivre s'oxyde lorsque la température dépasse 300˚C.

Les deux fenêtres diamétralement opposées de cette enceinte sont en kapton, matériau transparent aux rayons X. La troisième qui permet de visualiser l'expérience est en verre.

[4] bon isolant thermique et électrique

Les appareillages La régulation de la température est assurée par l'ensemble {thermocouple + régulateur Watlow} et l'application de la haute-tension par un appareil pouvant délivrer jusqu'à 10kV.

La tension aux bornes des électrodes est visualisée sur un oscilloscope analogique. Dès qu'un claquage survient, la tension chute brutalement. Les «éclairs» sont de plus visibles par les hublots de diamètre 12mm.

4.2.1.2 Mesure du courant

Nous avons mesuré le courant lors du processus de poling en fonction de la température et pour différentes valeurs du champ électrique appliqué. Pour cela nous avons mesuré la tension aux bornes d'une résistance de 100 kΩ montée en série dans le circuit. Les courbes sont reportées sur la figure 4.8

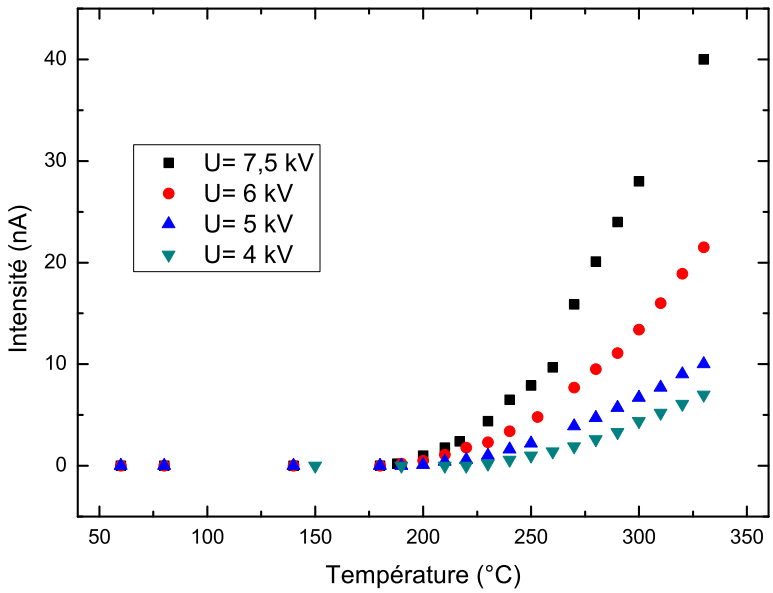


FIG. 4.8: Courants électriques mesurés pour différentes valeurs de haute-tension aux bornes d'une résistance de 100 kΩ.

Le courant mesuré augmente avec la température, ce qui s'explique par le fait que la mobilité des espèces chargées augmente aussi avec la température. Toutefois ce courant reste faible en comparaison avec ceux mesurés dans des verres borophosphates [65]. Ceci montre que la migration de charges existe mais reste limitée en comparaison avec celle d'autres verres.

Cette mesure de courant nous permet de choisir le point optimal pour appliquer le champ électrique en fonction de la température.

4.2.2 Conditions expérimentales

4.2.2.1 Déroulement de l'expérience

Les échantillons de LBG utilisés sont d'épaisseur variable comprise entre 0,5 et 2mm. Avant chaque expérience, ils sont polis puis nettoyés aux ultrasons dans de l'éthanol, en même temps que l'anode qui est démontable de son bâti. Les échantillons sont mis en place entre les électrodes et le vide primaire est amorcé. Nous pouvons suivre à l'aide d'une jauge de pression la diminution de la pression jusqu'à 0,1 mbar. Le chauffage est mis en route pendant ce temps [5] et la température de consigne (autour de 330˚C) est atteinte au bout d'une dizaine de minutes. Une attente d'une heure avant d'appliquer la haute tension permet une thermalisation correcte de l'ensemble.

La haute-tension est appliquée pendant 30 minutes. Un oscilloscope qui visualise la tension aux bornes des électrodes permet de régler celle-ci à la limite du claquage. Dans l'idéal, il s'agit du claquage diélectrique, mais dans la pratique, il se produit des arcs électriques entre les deux électrodes dans l'air, malgré le vide primaire.

L'échantillon est ensuite refroidi jusqu'à température ambiante, simplement en arrêtant le système de chauffage. Cette redescente en température est donc assez lente (en moyenne 3˚C/min). L'alimentation haute-tension est finalement coupée et l'échantillon retiré de l'enceinte.

4.2.3 La température de «poling»

Le paramètre température joue deux rôles antagonistes : l'agitation thermique qui tend à désaligner les dipôles limite l'orientation des molécules selon le champ électrique appliqué. En revanche, la température permet aussi aux liaisons de s'orienter plus rapidement. Il existe donc un optimum dans le choix de la température. Par exemple, dans le cas de la silice, l'optimum est obtenu pour des températures situées entre 270 et 290˚C [57].

Notre système de chauffage permet d'atteindre des températures de l'ordre de 550˚C. Cependant une température voisine de 300˚C semble suffisante pour induire une non-linéarité d'ordre deux dans les verres LBG, puisque de telles conditions ont été utilisées par l'équipe de Moscou. Sauf exception, nous choisissons une température de poling proche de 330˚C.

4.3 Caractérisation expérimentale de l'anisotropie induite

Au début de ce travail, le dispositif de poling thermique n'était pas monté au laboratoire. Nous avons dans un premier temps travaillé sur les échantillons LBG fournis par l'équipe russe et polés suivant les conditions données dans le tableau 4.2. Nous avons d'abord tenté de retrouver les résultats obtenus par V. Califano lors de sa thèse [1] par des mesures de spectroscopie Raman. Après avoir mis en place l'expérience des franges de Maker, nous avons pu tester l'efficacité de notre propre cellule de poling thermique dont la conception a été guidée par la volonté de pouvoir réaliser des expériences de poling thermique *in-situ*. Nous avons également effectué des expériences de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) à l'ESRF. Celles-ci n'ayant pas abouti à des résultats probants, nous n'en parlerons plus.

[5] lorsque la température augmente, les éléments dans l'enceinte dégazent et la pression augmente légèrement avant de diminuer de nouveau et se stabiliser

échantillon	T_{poling}	tension appliquée	épaisseur	t_{poling}
P10	300˚C	16 kV	2mm	30 minutes
P5	300˚C	10 kV	5mm	30 minutes
P20	300˚C	10 kV	1mm	60 minutes

TAB. 4.2: Conditions du processus de poling thermique réalisé par l'équipe russe

4.3.1 Caractérisation par spectroscopie Raman

4.3.1.1 Géométrie de l'expérience

La figure 4.9 représente les échantillons polés thermiquement par l'équipe russe et qui ont servi pour la caractérisation par spectroscopie Raman. Les électrodes d'argent utilisées pour appliquer la haute tension ont été déposées sur les faces opposées notées S_1. Une fois les électrodes supprimées par polissage, l'échantillon est analysé par spectroscopie Raman, le faisceau laser étant envoyé perpendiculairement sur les deux types de faces S_1 et S_2.

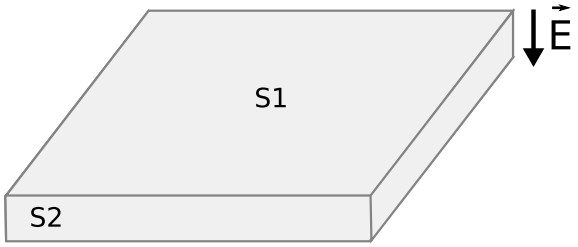


FIG. 4.9: Représentation des échantillons polés thermiquement et de la direction du champ électrique appliqué $\vec{E}$.

La figure 4.10 donne la géométrie de l'expérience pour chacune des faces. Le faisceau laser est focalisé en surface puis à différentes profondeurs. Les spectres Raman sont effectués en configuration VV et HV. Dans le cas où la surface S_2 est sondée (schéma de droite sur la figure 4.10), l'échantillon est disposé de telle sorte que la direction du champ électrique $\vec{E}$ de poling est à 0 ou 45˚de l'axe de la polarisation du faisceau laser incident.

4.3.1.2 Mesures Raman

Les résultats sont présentés figure 4.11 [6]. La figure du haut montre les différences entre les spectres Raman polarisés HV et VV, enregistrés en focalisant le laser sur la surface du verre LBG non polé, quelle que soit la configuration (0 ou 45˚) adoptée. La principale différence concerne l'inversion d'intensité relative entre la bande centrée à 280 cm^{-1} et celle centrée à 800 cm^{-1}. De plus, la bande large centrée vers 550 cm^{-1} croît de façon significative d'un spectre HV à VV.

Les spectres Raman en bas de la figure 4.11 ont été enregistrés sur un LBG polé thermiquement lorsque le faisceau laser incident est focalisé sur la surface S_2. Ces spectres montrent que lorsque l'échantillon est orienté à 45˚des axes de polarisation, le spectre HV évolue avec

[6] Une étude plus complète est faite dans la référence [1]

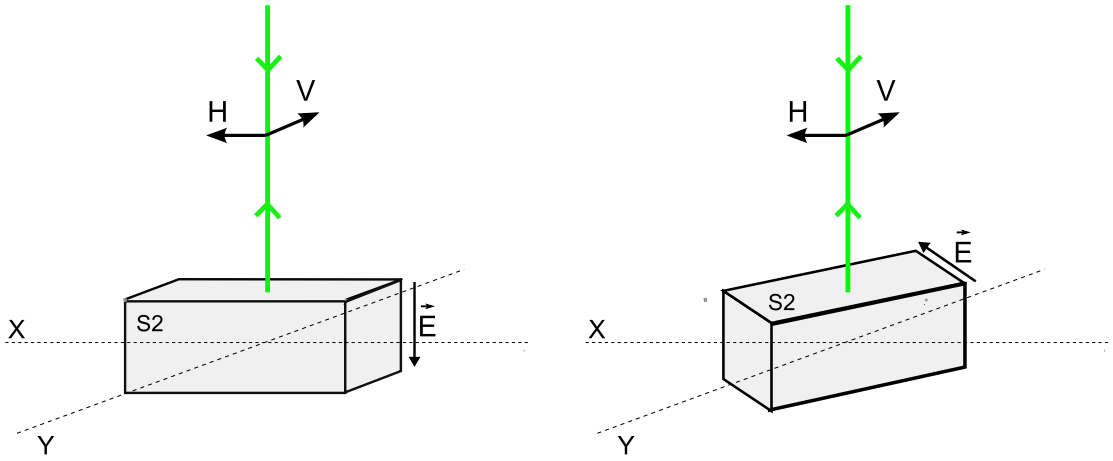


FIG. 4.10: Géométrie des expériences Raman lorsque le faisceau est focalisé sur la surface S_1 à 0˚(à gauche) ou sur S_2 à 45˚(à droite)

l'épaisseur de verre traversé par le faisceau incident et ressemble de plus en plus au spectre VV [7].

D'autre part, ajoutons qu'aucune évolution n'est visible sur les spectres Raman lorsque le faisceau laser est focalisé sous la surface S_1.

Nous pouvons expliquer ces observations de la manière suivante :
- lorsque le faisceau est focalisé sur la surface S_1, quelle que soit l'orientation de l'échantillon, la lumière ne peut percevoir d'anisotropie induite par le champ électrique lors du poling puisque celui-ci est perpendiculaire à la polarisation du faisceau incident. Par conséquent, la polarisation de la lumière ne change pas pendant la traversée du verre.
- lorsque le faisceau est focalisé sur la surface S_2, la polarisation de la lumière diffusée tourne progressivement avec l'épaisseur de verre traversé. Cette propriété est propre aux milieux anisotropes.

Nous pouvons donc conclure que la spectroscopie Raman nous renseigne sur l'anisotropie du matériau sondé. L'anisotropie décelée résulte de la direction du champ électrique appliqué lors du poling thermique. De plus ces observations sont faites quel que soit le point sondé dans le verre, loin des surfaces au contact des électrodes. Ceci porte donc à croire que le phénomène de poling thermique s'étend dans tout le volume de l'échantillon, ce qui induit une prépondérance du mécanisme d'orientation des dipôles.

La question qui se pose alors concerne la nature des dipôles mis en jeu. Il pourrait s'agir de morceaux de chaînes hélicoïdales de tétraèdres GeO_4 et BO_4, semblables à celles qui composent le cristal $LaBGeO_5$. Afin de mettre en évidence la présence de structures microscopiques anisotropes, nous avons souhaité réaliser des expériences de diffusion des rayons X aux faibles angles (SAXS)

[7] Le choix de la position à 45˚est motivé par le fait qu'entre polariseur et analyseur croisés, un matériau biréfringent présente un maximum d'intensité lorsque ses axes lent et rapide sont à 45˚des axes des polariseurs. On s'attend donc à avoir un effet maximum de l'anisotropie de notre échantillon, lorsque celui-ci est orienté à 45˚des polarisations H et V

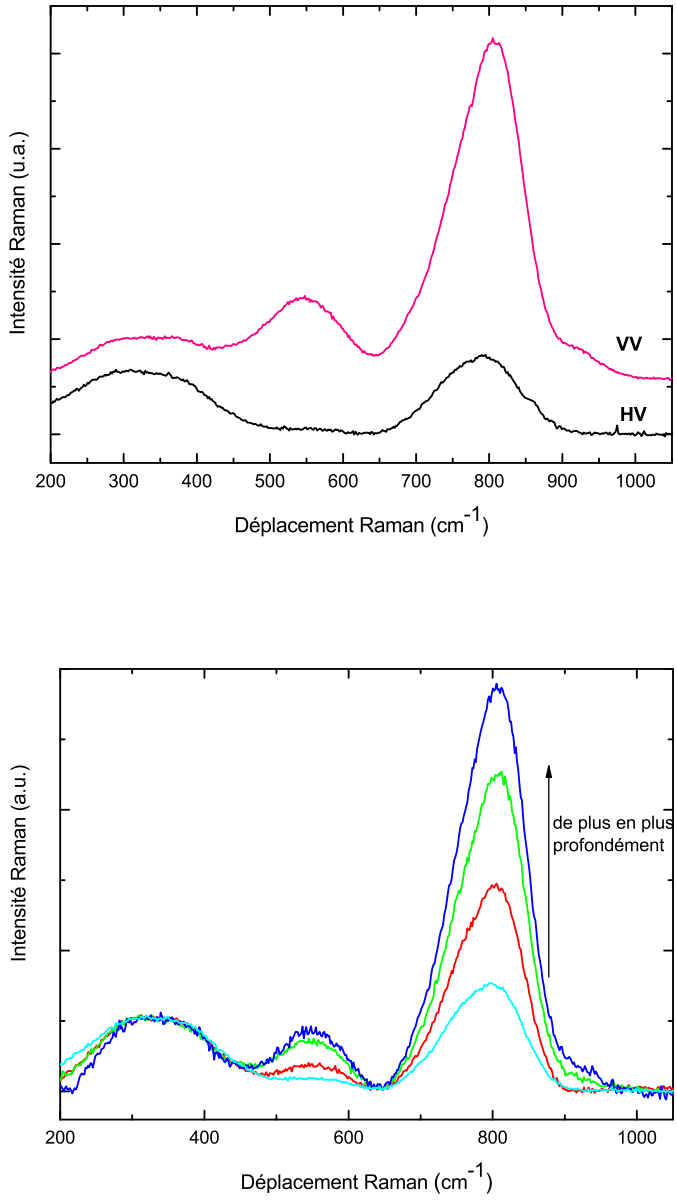


FIG. 4.11: *haut* : Spectres Raman polarisés HV et VV d'un verre LBG non polé, *bas* : Spectres HV d'un verre LBG polé thermiquement à 45 degrés des axes de polarisation (échantillon P5 (voir tableau 4.2)), enregistrés pour des focalisations du laser de plus en plus éloignées de la surface S_2 du verre.

qui n'ont malheureusement rien révélé.

4.3.2 Caractérisation par SHG

Comme nous l'avons vu dans la partie 3.2.4.3, l'intensité de la seconde harmonique varie sinusoïdalement avec la longueur de matériau non linéaire traversé. Une façon judicieuse de faire varier la longueur traversée par l'onde de pompe dans le milieu non linéaire est de modifier l'angle de propagation du faisceau dans l'échantillon. Lorsque la longueur d'interaction de l'onde de pompe avec le milieu non linéaire varie, on observe des oscillations de l'intensité de la seconde harmonique. Les franges observées sont appelées *franges de Maker*, en référence à P.D. Maker et son équipe [66] qui énoncèrent cette méthode pour la première fois en 1962.

4.3.2.1 Expérience des franges de Maker

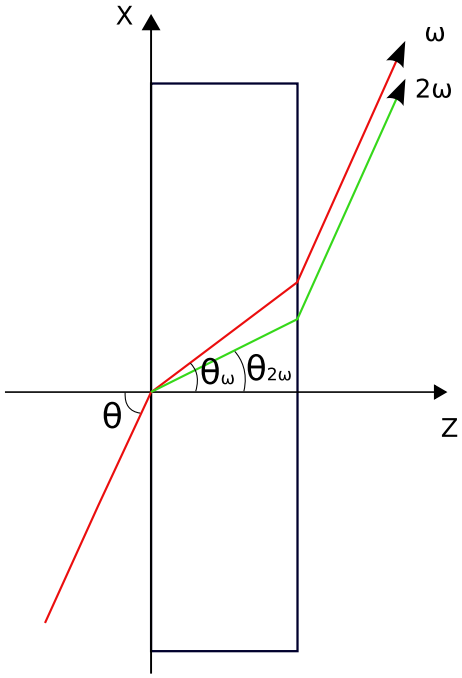


FIG. 4.12: Propagation des ondes fondamentale et harmonique dans le milieu non linéaire

Principe de la méthode La figure 4.12 représente l'onde incidente et l'onde harmonique qui se propagent dans le matériau non linéaire. Nous appelons θ l'angle d'incidence de l'onde de pompe par rapport à la normale de l'échantillon. Cette onde pénètre dans le milieu non linéaire et une onde à la pulsation double est générée. Dans ce milieu, l'onde fondamentale se propage suivant la direction θ_ω et l'onde harmonique suivant la direction $\theta_{2\omega}$. Les angles θ_ω et $\theta_{2\omega}$ sont définis par la relation de Snell-Descartes :

$$\theta_\omega = arcsin(\frac{sin(\theta)}{n_\omega}) \tag{4.22}$$

$$\theta_{2\omega} = arcsin(\frac{sin(\theta)}{n_{2\omega}}) \tag{4.23}$$

La différence maximale entre les angles θ_ω et $\theta_{2\omega}$ est atteinte lorsque $\theta = 90^\circ$. D'après la loi de Cauchy (voir partie 1.3.4), les indices du verre LBG aux pulsations ω et 2ω sont respectivement égaux à 1,801 et 1,828 pour les longueurs d'onde 1,064 μm et 0,532 μm. La différence maximale atteinte entre les 2 angles est de 0,5°. Nous considérons donc par la suite que les ondes fondamentale et harmonique se propagent suivant le même angle θ_i.

Cette méthode des franges de Maker a pour objectif la détermination des coefficients non linéaires du second ordre. Pour une description détaillée du modèle utilisé, le lecteur pourra se reporter à l'article fondamental de Jerphagnon et Kurtz [67].

Expression des coefficients χ^{eff} dans un verre polé thermiquement Le repère (OXYZ) a été défini précédemment comme étant lié à l'échantillon, alors que le repère (Oxyz) est lié aux faisceaux qui se propagent dans l'échantillon, comme le montre la figure 4.13. Le passage du repère (OXYZ) au repère (Oxyz) se fait par une rotation d'angle θ_i et d'axe (Oy). Nous supposons que l'onde de pompe est polarisée rectilignement selon la direction (Ox) ou (Oy), ce qui correspond respectivement aux polarisations appelées *p* et *s*. La longueur d'interaction de l'onde de pompe qui arrive sur l'échantillon avec un angle θ, avec le milieu non-linéaire est alors multipliée par $\frac{1}{cos(\theta_i)}$. Nous devons alors définir le tenseur $\chi^{eff(2)}$ dans le repère (Oxyz) associé à la propagation du faisceau de pompe. La matrice de passage de la base (Oxyz) à la base (OXYZ) a pour expression :

$$R = \begin{bmatrix} cos(\theta_i) & 0 & sin(\theta_i) \\ 0 & 1 & 0 \\ -sin(\theta_i) & 0 & cos(\theta_i) \end{bmatrix}$$

L'expression du tenseur de susceptibilité $\chi^{eff(2)}$ dans le repère (Oxyz) se déduit du tenseur $\chi^{(2)}$ dans le repère (OXYZ) par la relation suivante [57] :

$$\chi^{eff(2)}_{ijk} = R_{iL} R_{jM} R_{kN} \chi^{(2)}_{LMN} \tag{4.24}$$

Les valeurs prises par χ^{eff} sont fonctions des directions de polarisation des ondes de pompe et de seconde harmonique et sont données dans le tableau 4.3. Rappelons la relation 4.25 qui permet de déduire ces valeurs :

$$P_i(2\omega) = \frac{\varepsilon_O}{2} \begin{bmatrix} \chi^{eff}_{i1} & \chi^{eff}_{i2} & \chi^{eff}_{i3} & \chi^{eff}_{i4} & \chi^{eff}_{i5} & \chi^{eff}_{i6} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} A^2_X(\omega) \\ A^2_Y(\omega) \\ A^2_Z(\omega) \\ A_Y(\omega)A_Z(\omega) \\ A_Z(\omega)A_X(\omega) \\ A_X(\omega)A_Y(\omega) \end{bmatrix} \tag{4.25}$$

Il suffit alors d'exprimer les valeurs prises par ces quatre composantes dans le repère (Oxyz) en fonction des seules composantes non nulles χ_{31} et χ_{33} du tenseur de susceptibilité $\chi^{(2)}$ exprimé dans le repère (OXYZ) à l'aide de la relation 4.24. Ces valeurs sont données ci-dessous [57] :

$$\chi^{eff}_{11} = \chi_{33} sin(\theta_i).(sin^2(\theta_i) + 3\frac{\chi_{31}}{\chi_{33}} cos^2(\theta_i)) \tag{4.26}$$

$$\chi^{eff}_{21} = 0 \tag{4.27}$$

$$\chi^{eff}_{12} = \chi_{31} sin(\theta_i) \tag{4.28}$$

$$\chi^{eff}_{22} = 0 \tag{4.29}$$

Direction de polarisation de l'onde de pompe	Direction de polarisation de l'onde harmonique	χ_{eff}
p (suivant (Ox))	p (suivant (Ox))	χ_{11}^{eff}
p (suivant (Ox))	s (suivant (Oy))	χ_{21}^{eff}
s (suivant (Oy))	p (suivant (Ox))	χ_{12}^{eff}
s (suivant (Oy))	s (suivant (Oy))	χ_{22}^{eff}

TAB. 4.3: Valeurs prises par χ^{eff} en fonction des polarisations des ondes de pompe et harmonique.

Dans l'hypothèse où la susceptibilité non linéaire d'ordre 2 résulte d'un phénomène de migration des charges prépondérant devant celui d'orientation d'entités polarisables [8], le rapport $\chi_{33}^{(2)}/\chi_{31}^{(2)}$ est égal à trois [57] et les relations 4.26 et 4.28 deviennent :

$$\begin{aligned} \chi_{11}^{eff} &= \chi_{33} sin(\theta_i) \\ \chi_{12}^{eff} &= \frac{1}{3}\chi_{33} sin(\theta_i) \end{aligned}$$

Nous déduisons de ce qui précède que la direction de polarisation de l'onde de seconde harmonique créée dans un verre polé thermiquement est toujours polarisée *p*. Dans certains cas, la non-linéarité induite peut être multipliée par trois suivant la polarisation de l'onde de pompe.

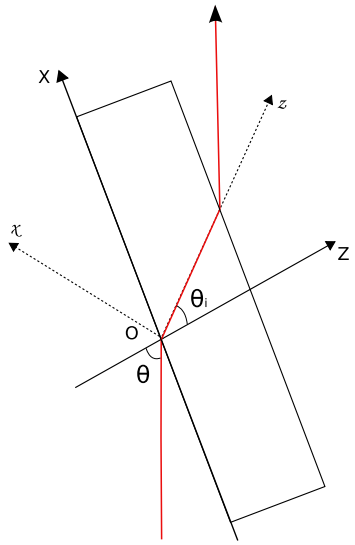


FIG. 4.13: Représentation des repères (Oxyz) et (OXYZ).

Expression de l'intensité de seconde harmonique dans un verre polé Dans ce paragraphe, nous supposons que le milieu non-linéaire est homogène. Dans le chapitre précédent, nous avons donné avec l'équation (3.29), l'expression de l'intensité de seconde harmonique en fonction de l'intensité de l'onde de pompe.

[8] cas des verres de silice

La longueur d'interaction de l'onde de pompe avec le milieu non linéaire d'épaisseur L vaut :

$$z = \frac{L}{cos(\theta_i)} \tag{4.30}$$

Cette couche non-linéaire est typiquement de l'ordre de quelques dizaines de micromètres dans des verres de silice. Il se peut aussi dans le cas de nos verres que la non-linéarité soit dans tout le volume [9]. Dans ce cas la couche non linéaire serait de l'ordre du millimètre.

L'équation 3.29 peut être réécrite sous la forme :

$$I(2\omega) = \frac{2\omega^2}{\varepsilon_0 c^3 n_{2\omega} n_\omega^2} I(\omega)^2 \left[\frac{\chi^{eff(2)}}{\Delta k} sin(\frac{\Delta k L}{2cos(\theta_i)}) \right]^2 \tag{4.31}$$

avec

$$\chi^{eff} = \begin{cases} \chi_{33} sin(\theta_i).(sin^2(\theta_i) + 3\frac{\chi_{31}}{\chi_{33}} cos^2(\theta_i)) & \text{si l'onde de pompe est polarisée } p \\ \chi_{31} sin(\theta_i) & \text{si l'onde de pompe est polarisée } s \end{cases} \tag{4.32}$$

et

$$\Delta k = \frac{\pi}{L_c} \tag{4.33}$$

Le cas d'une polarisation *s* de l'onde de pompe est illustré sur la figure 4.14 pour différentes valeurs de l'épaisseur L du milieu non-linéaire traversé, dans le verre LBG. Cette intensité a été normalisée afin d'être égale à 1 lorsque θ_i tend vers $\pi/2$. Si nous négligeons la dépendance de χ_{eff} avec l'angle de propagation interne θ_i, les maxima apparaissent pour des angles vérifiant la relation :

$$\theta_{i,max} = arccos(\frac{L}{(2k+1)L_c}) \tag{4.34}$$

Effets d'interfaces : coefficients de Fresnel I(2ω) et I(ω) sont limitées par les pertes induites au niveau des interfaces verre/air et air/verre. Ces pertes sont caractérisées par les facteurs de transmission du milieu 1 vers le milieu 2 pour les polarisations s et p. Les expressions de ces coefficients de transmission sont calculées à partir des formules de Fresnel [68] :

$$t_p^{1\to2} = \frac{2cos(\theta_1)sin(\theta_2)}{cos(\theta_1-\theta_2)sin(\theta_1+\theta_2)} \tag{4.35}$$

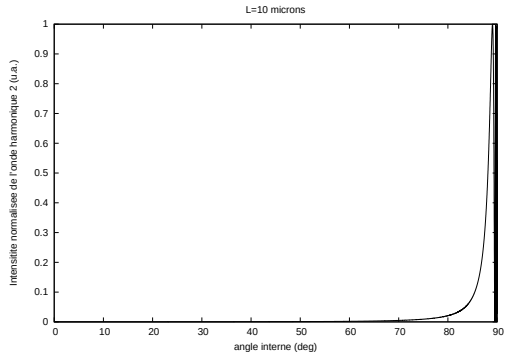
$$t_s^{1\to2} = \frac{2cos(\theta_1)sin(\theta_2)}{sin(\theta_1+\theta_2)} \tag{4.36}$$

Le facteur de transmission en puissance T(θ) se déduit des coefficients précédents et a pour formule :

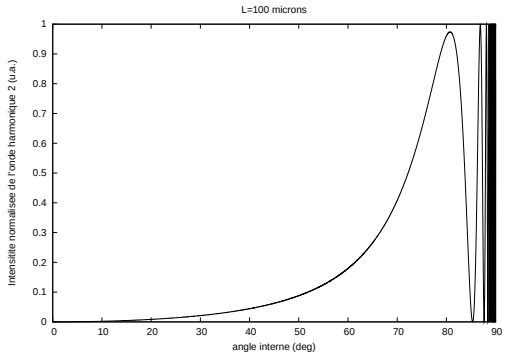
$$T^{1\to2} = (t^{1\to2})^2 . \frac{n_2 cos(\theta_2)}{n_1 cos(\theta_1)} \tag{4.37}$$

[9] C'est ce que tendent à montrer les expériences de caractérisation par spectroscopie Raman polarisée.

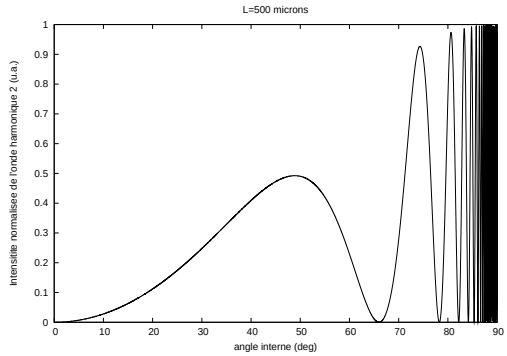
L=10 μm



L=100 μm



L=500 μm



L=1000 μm

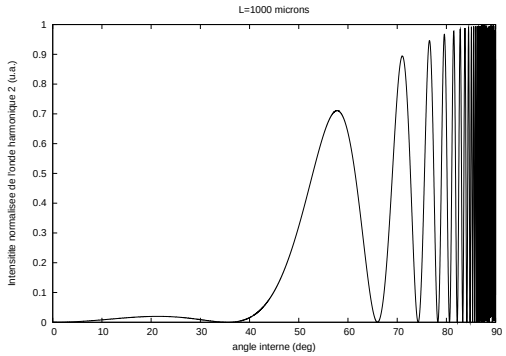


FIG. 4.14: Simulations de l'évolution de l'intensité de l'onde de seconde harmonique en fonction de l'angle de propagation interne θ_i pour L=10, 100, 500 et 1000μm pour une polarisation s de l'onde de pompe.

Dans notre cas, nous devons tenir compte du facteur de transmission de l'onde de pompe sur l'interface air/verre et de celui de l'onde harmonique sur l'interface verre/air. L'expression du facteur de transmission total est de la forme [10] :

$$T(\theta_i) = (T_{\omega}^{air \to verre})^2 . (T_{2\omega}^{verre \to air}) = \begin{cases} T_p(\theta_i) & \text{si l'onde de pompe est polarisée p} \\ T_s(\theta_i) & \text{si l'onde de pompe est polarisée s} \end{cases} \tag{4.38}$$

avec $T_p(\theta_i)$ et $T_s(\theta_i)$ qui ont pour expression [11] :

$$T_p(\theta_i) = \frac{n_{\omega}}{n_{2\omega}} . \left[\frac{sin(2\theta).sin(2\theta_i)}{sin^2(\theta+\theta_i).cos^2(\theta-\theta_i)} \right]^3 \tag{4.39}$$

$$T_s(\theta_i) = \frac{n_{\omega}}{n_{2\omega}} . \left[\frac{sin(2\theta).sin(2\theta_i)}{sin^2(\theta+\theta_i)} \right]^3 \tag{4.40}$$

Ce coefficient de transmission T est tracé en fonction de l'angle θ pour les polarisations s et p de l'onde de pompe sur la figure 4.15. La transmission pour la polarisation p est efficace aux petits angles et atteint son maximum pour un angle d'incidence de $\pm 60^{\circ}$environ. En revanche ce coefficient chute rapidement à partir de cette valeur. L'onde de pompe polarisée s est transmise au mieux aux petits angles avec un maximum proche de 75% dans le cas de notre verre LBG.

[10] rappelons que I(2ω) est proportionnel à $I(\omega)^2$

[11] On utilise la loi de Descartes pour arriver à ces expressions : $sin(\theta) = n_{\omega} sin(\theta_i)$

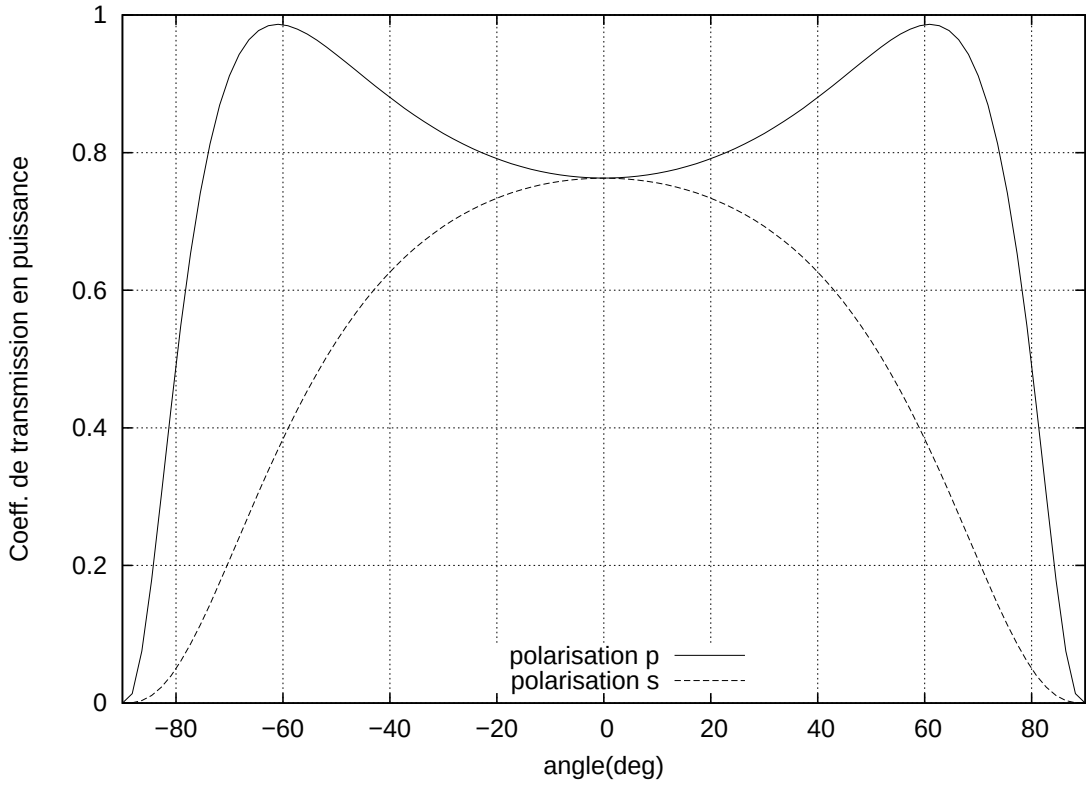


FIG. 4.15: Evolution du facteur de transmission en fonction de l'angle d'incidence θ du faisceau de pompe sur l'échantillon, pour les polarisations s et p.

Ces résultats de simulation nous montrent que les effets liés aux interfaces sont importants et qu'une polarisation p de l'onde de pompe semble préférable afin d'obtenir le maximum de signal de seconde harmonique.

Dispositif expérimental Le schéma du dispositif de mesure des franges de Maker est représenté sur la figure 4.16. Un laser Nd^{3+} :YAG pulsé (f=10 Hz et τ=10 ns) émet l'onde fondamentale à 1064 nm. La puissance moyenne en sortie du laser est de l'ordre de 0,4 mW et peut être diminuée en jouant sur le Q-switch du mode. La puissance incidente n'endommage pas l'échantillon. Ce laser est de plus polarisé verticalement et une lame $\frac{\lambda}{2}$ permet de faire tourner cette polarisation qui est *p* (horizontale) ou *s* (verticale). Avant d'atteindre l'échantillon, le faisceau passe par un filtre qui permet d'éliminer les longueurs d'ondes différentes de 1064 nm. Le faisceau est réfléchi sur un miroir et passe à travers un diaphragme. Nous n'utilisons pas de lentille pour focaliser ce faisceau, pour ne pas détériorer l'échantillon et afin d'avoir un faisceau incident parallèle. Le faisceau arrive sur l'échantillon placé sur une table de rotation motorisée. L'angle d'incidence θ que fait le faisceau laser avec la normale à la surface de l'échantillon varie et est commandé par un programme Labview. L'onde transmise passe au travers d'un filtre passe-haut[12] qui coupe l'onde fondamentale à 1064 nm puis à travers un filtre interférentiel centré autour de 532 nm, longueur d'onde de la seconde harmonique. Cette onde est enfin collectée par un photomultiplicateur (PM)

[12] en terme d'énergie

précédé d'un analyseur. Le courant électrique issu du PM traverse une résistance de charge égale à 10kΩ. La tension aux bornes de cette résistance est dirigée vers un amplificateur de gain variable puis vers l'oscilloscope. La détection du signal se fait sur l'oscilloscope, synchronisé sur le trigger externe du laser. Nous relevons l'intensité de l'onde harmonique en fonction de l'angle θ par pas de 1 ou 2 °.

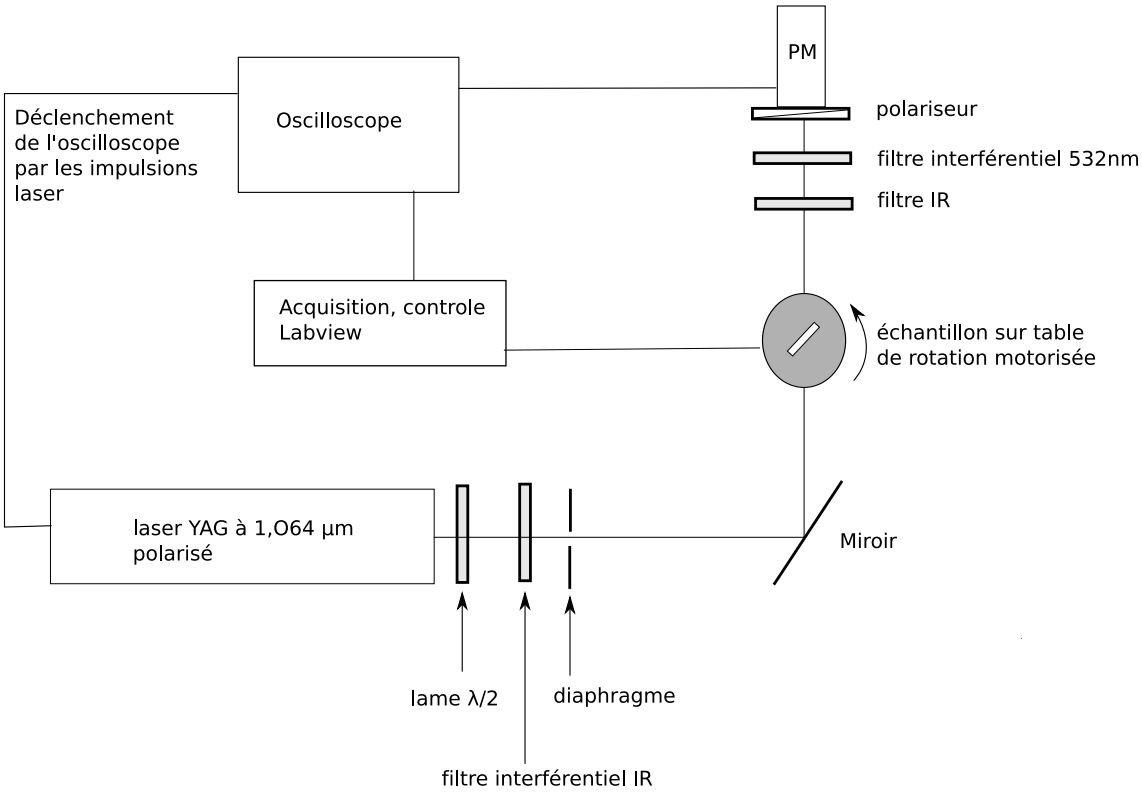


FIG. 4.16: Schéma du montage expérimental de l'expérience des franges de Maker

Validation du dispositif Le dispositif mis en place a été testé sur une lame de quartz Z-cut d'épaisseur 400 μm et dont la seconde harmonique est intense. Nous comparons le signal obtenu pour une onde de pompe en polarisation *s* avec la formule 4.31 et en tenant en plus compte du coefficient de transmission de Fresnel. La figure 4.17 permet de comparer théorie et expérience. Les paramètres $n_\omega, n_{2\omega}$ et L issus de cet ajustement sont donnés dans le tableau 4.18 et comparés avec les valeurs théoriques.

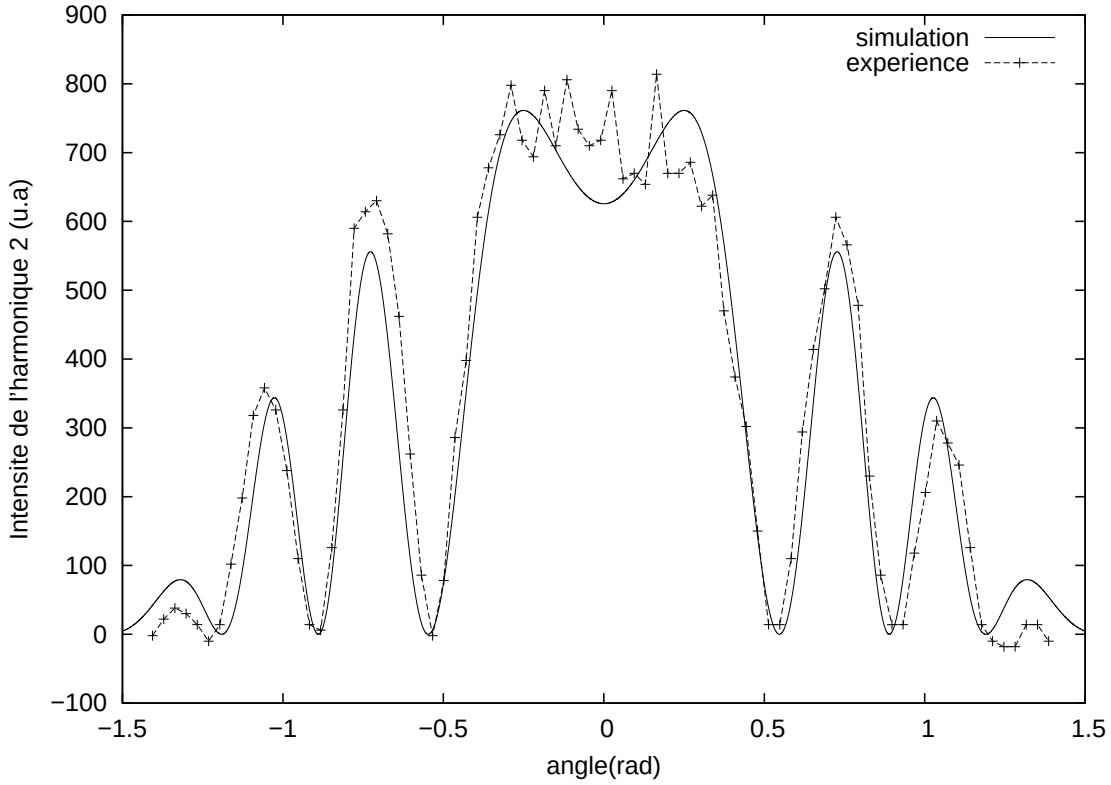


FIG. 4.17: Comparaison théorie et expérience de l'expérience des franges de Maker réalisée sur un cristal de quartz orienté d'épaisseur 400μm.

	Ajustement	Littérature [67]
n_ω	1,53427	1,53413
$n_{2\omega}$	1,54716	1,54702
L	427,18 μm	

FIG. 4.18: Franges de Maker expérimentales et théoriques enregistrées avec le cristal de quartz.

Limites de la méthode des franges de Maker La principale limitation de cette méthode provient des effets d'interface air/verre et verre/air. Pour se rendre compte de cet effet, nous traçons sur la figure 4.19 les franges de Maker calculées dans le verre LBG en fonction de l'angle interne de propagation, sans tenir compte des coefficients de Fresnel (traits pointillés) et en en tenant compte (trait plein). Pour le calcul, nous avons considéré une couche non-linéaire d'épaisseur 500μm.

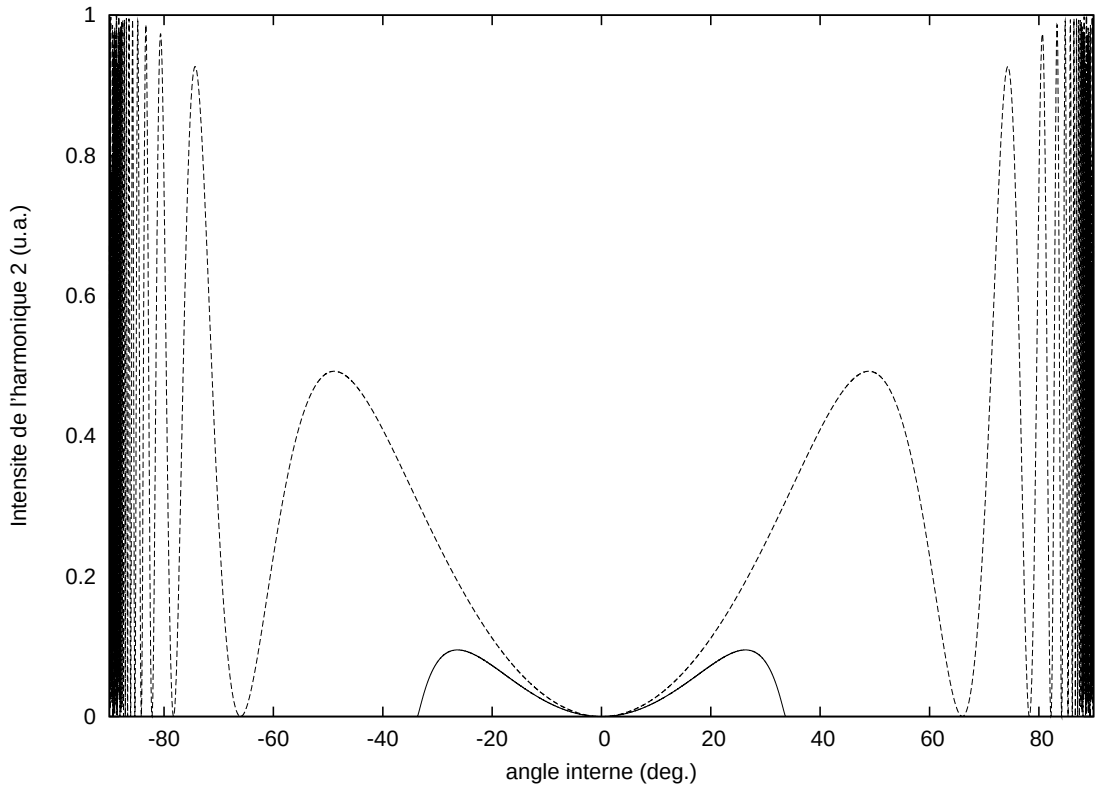


FIG. 4.19: Franges de Maker calculées en tenant compte du facteur de transmission (trait plein) et en s'en affranchissant (traits pointillés), pour une épaisseur non-linéaire de 500μm.

Pour déterminer l'épaisseur de la couche non-linéaire, il est indispensable que l'onde harmonique parcoure une distance au moins égale à 2Lc, ce qui implique que la couche non-linéaire parcourue doit au moins être égale à $2Lc \times \cos(\theta_i)$=18 μm pour un angle θ_i maximal égal à 33,4°.

Améliorations du dispositif Des modifications simples sont à envisager sur ce dispositif des franges de Maker. Nous pouvons en énumérer quelques unes :

1. l'introduction d'un laser He-Ne pour faciliter la procédure d'alignement délicate et qui doit respecter les points suivants :
   - l'axe du faisceau de pompe doit être perpendiculaire à l'axe de rotation de la table.
   - le faisceau de pompe doit être centré sur l'axe de rotation de la table.
   - dans le cas où la non linéarité est confinée du côté anodique, la face d'entrée de la lame doit contenir l'axe de rotation de la table.
2. la mesure en temps réel de la puissance incidente de l'onde de pompe, à l'aide d'un diviseur de faisceau, afin de diminuer l'impact des fluctuations de la puissance laser sur le profil des franges de Maker.
3. la calibration du détecteur afin de pouvoir extraire les valeurs de susceptibilité non-linéaire d'ordre deux.

4.3.2.2 Résultats sur les Verres LBG polés par l'équipe russe

L'échantillon P20 (voir tableau 4.2) a été analysé par SHG et les franges de Maker enregistrées sont montrées sur la figure 4.20 ainsi que son ajustement. La fenêtre utilisée s'étend de -85˚à 0˚, car les amplitudes des franges enregistrées ne sont pas symétriques. Ceci est certainement lié à notre détecteur car le déséquilibre observé se trouve toujours du même côté.

Le maximum de l'amplitude se situe vers -68˚. L'ajustement de cette courbe donne une longueur de cohérence Lc=9,8564 μm, très proche de la valeur trouvée à partir des mesures réalisées dans le paragraphe 1.3.4 s'élevant à 9,8518 μm. L'épaisseur L trouvée par cet ajustement est de 1066 μm, ce qui est très supérieur aux valeurs trouvées dans des verres de silice (de l'ordre de la centaine de micromètres). Cependant la mauvaise qualité de nos courbes expérimentales nous imposent de considérer cette valeur avec beaucoup de prudence.

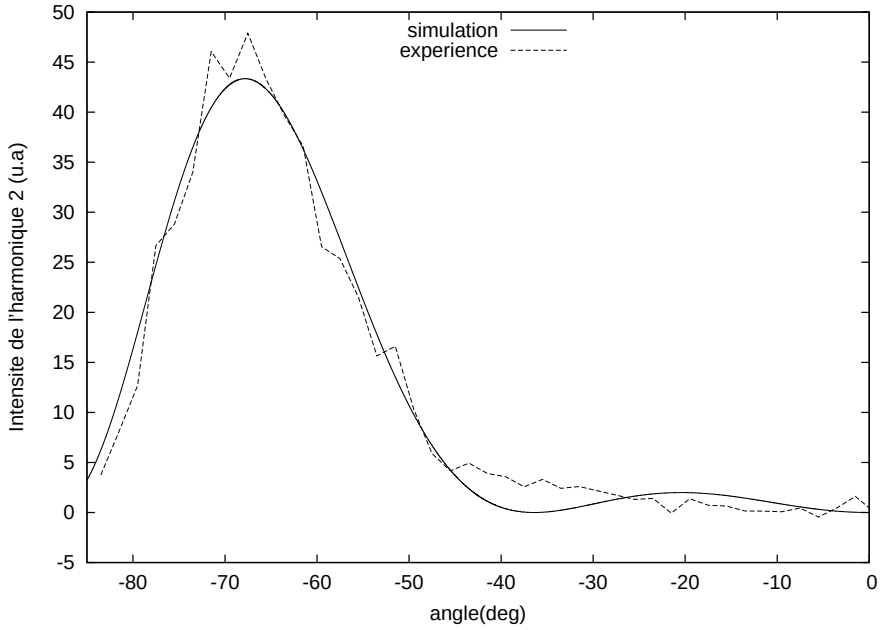


FIG. 4.20: Mesure des franges de Maker pour l'échantillon P20 : les courbe expérimentale et simulée sont superposées.

4.3.2.3 Résultats sur les Verres LBG polés au laboratoire

Des verres LBG ont été polés thermiquement dans notre cellule développée au laboratoire sous les conditions données dans le tableau 4.21.

	T_{poling}	U	durée de poling
U1	330˚C	2,5 kV	30 minutes
U2	330˚C	7,5 kV	30 minutes
U3	330˚C	7,5 kV	60 minutes
U4	330˚C	6 kV	60 minutes
U5	330˚C	5 kV	60 minutes
U6	330˚C	4 kV	60 minutes

FIG. 4.21: Conditions des traitements de poling réalisés grâce à la cellule développée au laboratoire.

Ces échantillons ont été polis auparavant jusqu'à une épaisseur de 1,84 mm. L'échantillon U1 n'a montré aucun signal avec l'expérience des franges de Maker. Les échantillons U2, U3, U4 et U5 ont tous montré un signal de seconde harmonique. Néanmoins, le signal le plus intense, a été obtenu avec l'échantillon U2, lorsque l'onde de pompe est polarisée *p* et est montré sur la figure 4.22.

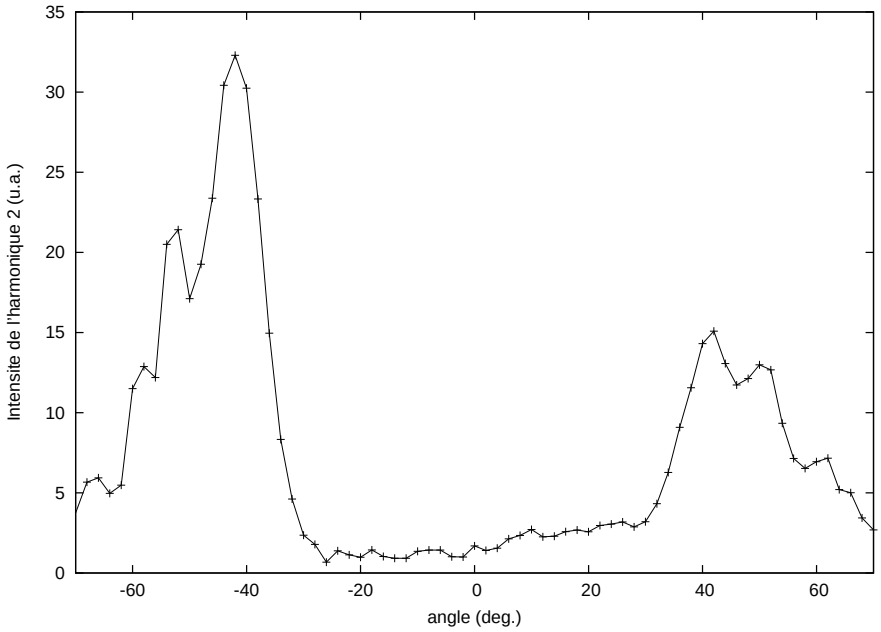


FIG. 4.22: Enregistrement des franges de Maker pour l'échantillon U2.

L'intensité de seconde harmonique est nulle pour un angle d'incidence nul et croît jusqu'à atteindre sa valeur maximale pour $\theta \approx$ -42˚. Nous devinons sur ce spectre une légère surmodulation. La qualité optique de nos échantillon est la même avant et après le processus de poling. Au microscope optique, nous ne pouvons constater aucun endommagement des surfaces.

Nous n'avons pas pu déceler de non-linéarité sur l'échantillon U6 à cause de la trop faible tension de poling appliquée. Le paramètre temps que nous avons fait passer de 30 minutes à 60 minutes n'a pas permis de voir la moindre amélioration du signal.

Au bout d'un certain temps (de l'ordre de plusieurs jours), le signal obtenu sur l'expérience

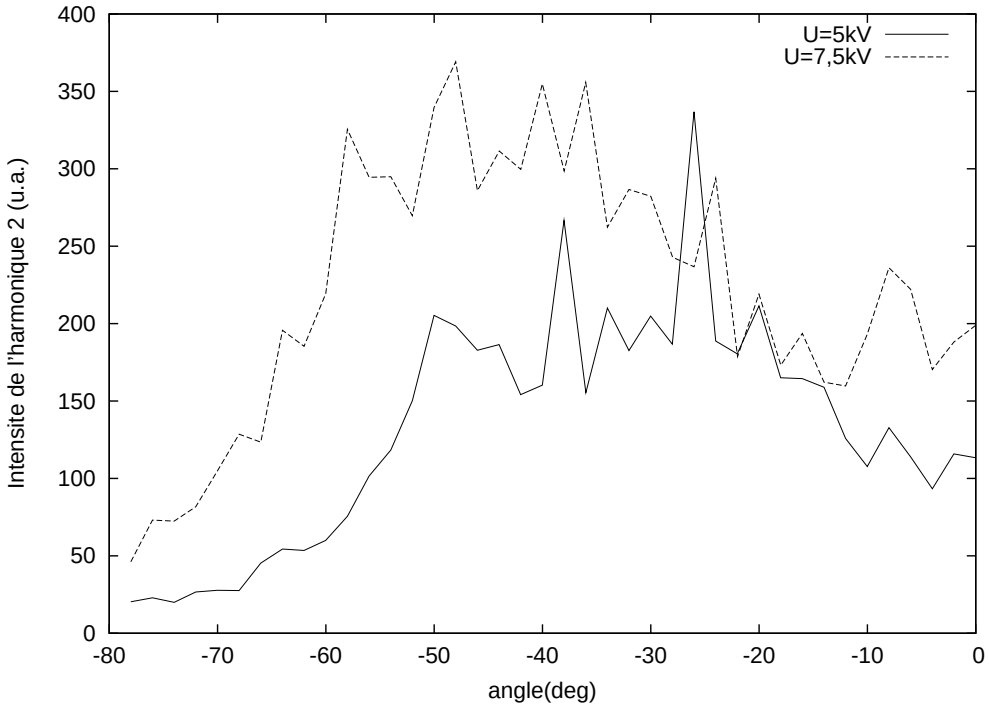


FIG. 4.23: Enregistrement des franges de Maker pour les échantillons U2 et U5 quelques jours après le poling.

des franges de Maker a fortement diminué et n'est visible que sur les échantillons U2 et U5. Ces signaux sont reportés sur la figure 4.23.

La diminution du signal de SHG observée en fonction du temps, ne nous a pas permis de vérifier, par polissage de la surface anodique, l'existence d'une région non-linéaire et d'en mesurer l'épaisseur. A cause du paramètre «temps écoulé depuis le traitement de pling thermique» que nous n'avons pas pris en compte, nous ne pouvons pas tirer de conclusion sur les paramètres tension et durée de poling. Une étude systématique qui prend en compte ces trois paramètres doit être réalisée afin de trouver les conditions les plus favorables à l'apparition d'un signal de seconde harmonique intense.

4.4 Conclusion

Au cours de ce travail sur le «poling» thermique, nous avons montré que la diffusion Raman polarisée était un moyen de rendre compte d'un point de vue qualitatif des effets induits par ce traitement. Afin de contrôler entièrement la reproductibilité des expériences de poling, nous avons construit notre cellule de poling, qui pourra par la suite être utilisée pour des mesures *in situ* ou pour des expériences d'irradiations laser couplées au poling thermique.

Dans la perspective d'analyser le poling thermique de façon quantitative, nous avons mis en place l'expérience des franges de Maker, que nous avons testée sur un cristal de quartz et qu'il faudra continuer de développer pour réaliser des mesures de susceptibilité. Cette expérience effectuée sur les verres LBG a montré que le phénomène de poling, pouvait être transitoire. Le fait

que l'anisotropie induite ne soit pas toujours permanente explique en partie la difficulté que nous avons eue à observer cet effet. Pour cette raison, nous n'avons pu entreprendre d'analyse de la région non-linéaire, ni de simulation sur ces échantillons. Dans la littérature sont reportés très peu de phénomènes de génération de seconde harmonique transitoires. Nous pouvons citer le cas des verres GeS_2-In_2S_3-CsI dont la non-linéarité induite disparaît moins de vingt-quatre heures après le traitement de poling [69].

Toutefois, ce phénomène transitoire soulève la question du mécanisme qui en est à l'origine. En effet, il semble surprenant qu'une relaxation puisse se produire à température ambiante, très inférieure à la température de transition vitreuse. Une hypothèse envisageable serait une recombinaison des molécules des faces anodiques et/ou cathodiques avec les molécules de l'atmosphère.

Des perspectives d'étude s'ouvrent alors sur le rôle joué par la température dans ce mécanisme et sur la possibilité de pouvoir effacer puis réenregistrer l'information par une succession de «poling» et «depoling».

Chapitre 5

Effets d'irradiations laser

L'utilisation d'irradiations laser comme moyen d'induire des modifications permanentes dans les matériaux vitreux tels qu'une cristallisation, un changement d'indice de réfraction ou une densification s'est très largement accrue ces dernières années, du fait de l'apparition de lasers à impulsions ultrabrèves. Ce procédé s'est révélé très attrayant puisqu'il permet d'induire des modifications dans des zones bien localisées et pourrait donc être utilisé pour produire des composants d'optique intégrée. Les diverses recherches font intervenir des laser pulsés ou continus travaillant soit dans le domaine infra-rouge, soit dans celui de l'ultra-violet. Au cours de notre travail, nous nous sommes intéressés aux effets induits par une onde laser ultraviolette sur les propriété optiques des verres LBG. Pour cela nous avons mis en place un dispositif expérimental capable d'irradier très localement le verre, sans dégrader son état de surface. Les effets induits sont caractérisés par différentes techniques. Nous donnons les principaux mécanismes proposés dans la littérature.

Sommaire

5.1 Interaction laser/verre 86
5.1.1 Généralités 86
5.1.2 Etat de l'art sur les inscriptions de lignes par laser dans les verres 86
5.2 Irradiations par laser UV nanosecondes : expériences 90
5.2.1 Mise au point de l'expérience 90
5.2.2 Caractérisation de l'anisotropie dans les verres irradiés 93
5.2.3 Inscription de guides d'onde 97
5.3 Changements structuraux induits par irradiations 99
5.3.1 Introduction 99
5.3.2 Evaluation de l'augmentation de température 99
5.3.3 Caractérisation par spectroscopie Raman 100
5.3.4 Discussion 100
5.4 Conclusion 101

5.1 Interaction laser/verre

5.1.1 Généralités

La réponse d'un matériau à un rayonnement laser incident peut prendre diverses formes, suivant la nature du matériau (métal, conducteur, isolant...) et les caractéristiques de l'onde électromagnétiques (longueur d'onde, durée des impulsions, taux de répétition, polarisation, intensité...). Les mécanismes sont variés et nous pouvons citer parmi eux le claquage diélectrique, l'apparition d'effets thermiques (fusion, évaporation), photolytiques ou de contraintes mécaniques (ondes de choc). Dans le cas d'une longueur d'onde dans le domaine de l'infra-rouge, le mécanisme privilégié sera d'origine thermique, alors que dans le cas d'une radiation incidente ultraviolette, il s'agira plutôt d'un effet photolytique.

Effets thermiques Dans le cas des lasers émettant dans l'infra-rouge, qu'ils soient continus ou impulsionnels (laser à CO_2, laser YAG), les effets induits sont essentiellement thermiques : vibrations du réseau ou des liaisons chimiques. L'irradiation peut conduire à une fusion ou une vaporisation rapides du matériau. Les vapeurs ainsi créées sont susceptibles d'être ionisées et de former un plasma. Ce plasma peut chauffer le matériau et interagir avec l'onde incidente. Des précurseurs de ces effets thermiques sont souvent des défauts. En effet, les matériaux transparents ne sont pas parfaits et contiennent des défauts, sous forme d'impuretés dans le volume ou de particules déposées en surface lors du polissage par exemple. L'endommagement sera alors localisé au voisinage de ces défauts.

Effets photolytiques Des ruptures de liaisons ou des déplacements d'atomes peuvent être initiés par l'absorption de l'énergie incidente par des défauts pré-existants ou des ions dopants. De nouveaux défauts peuvent ainsi être créés sous exposition UV [70, 71]. Une modification permanente et très locale du matériau irradié peut être constatée.

Effets mécaniques Un plasma se forme par vaporisation d'une partie de la surface et engendre lors de sa détente des ondes de compression qui se transforment en ondes de choc.

L'enjeu de modifier localement sous exposition laser les propriétés optiques d'un matériau vitreux est de pouvoir inscrire des guides d'onde. Pour cela, l'indice de réfraction doit varier localement, au niveau du point focal. Les recherches abondent dans cette perspective afin de mettre au point des composants d'optique intégrée peu coûteux, stables et variés. Nous détaillons dans le paragraphe suivant les principaux résultats concernant l'inscription de lignes dans des matériaux vitreux au moyen d'un laser.

5.1.2 Etat de l'art sur les inscriptions de lignes par laser dans les verres

5.1.2.1 Inscription de lignes cristallines

L'irradiation laser des verres est une méthode récente qui permet de faire cristalliser très localement le matériau, lors d'un recuit par exemple en-dessous de la température de cristallisation du verre [72, 73]. Des arrangements périodiques de nanocristaux peuvent donc être créés. Des lignes (d'épaisseur 5 μm et de profondeur 15 μm) formées de monocristaux ont ainsi été fabriquées à la

surface du système vitreux $10Sm_2O_3$-$35Bi_2O_3$-$55B_2O_3$ [74] à l'aide d'un laser Nd :YAG continu de longueur d'onde λ=1064 nm. La phase cristalline, identifiée par diffraction de rayons X est à l'origine du phénomène de génération de seconde harmonique enregistré. Ces mêmes auteurs sont parvenus avec ce procédé à inscrire des lignes cristallines dont l'axe c est orienté suivant la direction de croissance cristalline (donc parallèle au déplacement du laser) [75]. Ce sont les effets thermiques qui sont à l'origine des phénomènes observés : des transitions électroniques des ions terres rares (Sm^{3+}) contenus dans ces verres permettent un couplage électron-phonon. En d'autres termes, les régions au voisinage des ions terres-rares sont chauffées de façon sélective. Dans le cas des laser à CO_2, tous les atomes sont chauffés simultanément, du fait de la longueur d'onde (λ=10,6 μm) et de l'absorption élevée des verres dans ce domaine. L'utilisation d'un laser à CO_2 continu a permis de cristalliser le verre $40BaO$-$45B_2O_3$-$15TiO_2$ [76]. La puissance laser ainsi que le temps d'irradiation sont des facteurs déterminants pour induire de telles modifications.

5.1.2.2 Inscription de guides d'ondes

L'effet photo-sensible sur lequel repose cette inscription dépend étroitement des caractéristiques du laser et des compositions et géométries de l'échantillon. De nombreux travaux rapportent les variations de l'indice de réfraction obtenues lors d'irradiations continues à 244 nm et sont résumés dans la référence [77]. Ces variations sont de l'ordre de 10^{-3} dans les verres silicates, germano-boro silicates, fluorophosphate...L'évaluation du Δn se fait à l'aide de mesures d'ouverture numérique. Les inscriptions peuvent être réalisées en surface ou dans le volume de l'échantillon et peuvent être transversales (l'échantillon est translaté perpendiculairement à la direction de propagation du faisceau incident) ou longitudinales (l'échantillon est translaté parallèlement à la direction de propagation du faisceau incident).

D'un point de vue microscopique, les liaisons se brisent et les atomes se déplacent sous l'effet de l'excitation des défauts ou sous l'effet d'un échauffement intense local, lié à l'importante absorption de la radiation incidente par le matériau [77].

Les verres germano-silicates sont souvent employés à cause de la photosensibilité de l'oxyde de germanium. Ainsi des verres de compositions variées ont permis l'inscription de guides d'onde en surface avec un laser UV [78, 79].

Un phénomène d'expansion photothermique est souvent observé : cet effet conduit à la formation d'une protubérance (d'une hauteur de l'ordre de 0,5 μm) à la surface de l'échantillon, le long du tracé du guide et au sein de laquelle l'indice de réfraction a diminué. L'expansion du volume constatée lors de la création de guides d'onde est possible d'après la relation de Lorenz-Lorentz (équation 5.2). Il est nécessaire que la variation de polarisabilité électronique excède la variation de volume. Nous détaillons ce point dans le paragraphe suivant.

Les lasers femto-secondes émettant une radiation à 800 nm sont récemment utilisés pour l'écriture de guides d'onde. Grâce à leurs impulsions très courtes, les puissances crêtes atteintes sont très élevées au niveau du point focal, ce qui peut alors donner naissance à des phénomènes optiques non-linéaires.

L'objectif d'inscrire des guides d'ondes dans les verres, ne pourra être obtenu qu'à la condition d'induire une élévation de l'indice de réfraction. La relation de Lorenz-Lorentz, qui fait l'objet du paragraphe suivant, nous renseigne sur les paramètres dont dépend la variation de l'indice Δn.

5.1.2.3 Lien entre l'indice de réfraction et la densité

Relation de Lorenz-Lorentz La relation de Lorenz-Lorentz permet de relier explicitement l'indice de réfraction n à la densité ρ et à la polarisabilité α du milieu [80]. Cette relation s'exprime de la façon suivante :

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = \frac{\rho A}{W} \tag{5.1}$$

où

A est la réfractivité molaire, proportionnelle à la polarisabilité α et au nombre d'Avogadro N_A :

$$A = \frac{4}{3}\pi N_A \alpha$$

W est le poids moléculaire

La dérivée logarithmique de l'équation 5.1 permet d'exprimer la variation de l'indice de réfraction en fonction de n, α et ρ :

$$\frac{\Delta n}{n} = \frac{\Delta\rho}{\rho}(1+\frac{\Delta\alpha/\alpha}{\Delta\rho/\rho})\frac{(n^2-1)(n^2+2)}{6n^2} \tag{5.2}$$

L'équation 5.2 montre que la variation de l'indice de réfraction résulte de la variation simultanée de la polarisabilité α et de la densité ρ. Pour cette raison, une densification n'induit pas forcément une élévation de l'indice de réfraction et inversement, une expansion peut donner lieu à une élévation de l'indice, si la variation de la polarisabilité α compense la diminution de la densité.

Constantes de Grüneisen L'étude se rapporte alors à celle du paramètre $\alpha\rho$. Dans la théorie de la dispersion [80], la polarisabilité α d'un système composé d'un ensemble de molécules est associée aux fréquences de résonance ω_k par la relation :

$$\alpha = \frac{e^2}{m}\sum_k \frac{f_k}{\omega_k^2-\omega^2} \tag{5.3}$$

où f_k représente la «force» de l'oscillateur et peut être considérée comme indépendante de la densité du verre, si dans le domaine des densités, aucune transition de phase ne se produit.

Expérimentalement, le déplacement des fréquences de résonance sous l'effet des hautes pressions est observé sur les spectres infra-rouges et Raman [81, 82]. Cette variation des fréquences de résonance lorsque la pression augmente peut être décrite par l'utilisation des constantes de Grüneisen [83]. Pour un mode k, la constante de Grüneisen est définie par la relation 5.4.

$$\gamma_k = \frac{dln(\omega_k)}{dln(\rho)} = -\frac{dln(\omega_k)}{dln(V)} \tag{5.4}$$

Ces constantes peuvent s'exprimer à l'aide du module de compressibilité K défini par la relation :

$$K = -V\frac{dP}{dV} \tag{5.5}$$

La constante de Grüneisen associée à un mode k se met alors sous la forme :

$$\gamma_k = \frac{K}{\omega_k}\frac{d\omega_k}{dP} \tag{5.6}$$

Les propriétés physiques telles que la densité, l'indice de réfraction, la polarisabilité et les constantes de Grüneisen sont étroitement liées. Tan et *al.* [83] ont proposé une relation qui découle des relations (5.3) et (5.4) et qui permet de relier la polarisabilité à la densité et à la constante moyenne de Grüneisen. Cette relation s'écrit :

$$\frac{\partial\alpha}{\partial\rho} = -\frac{<\gamma>}{\rho}(2\alpha + \omega\frac{\partial\alpha}{\partial\omega}) \tag{5.7}$$

où $<\gamma> = \frac{1}{N}\sum_{k=1}^{N}\gamma_k$

Finalement, la variation de l'indice de réfraction avec la densité peut être exprimée sous la forme [84] :

$$\frac{\partial n}{\partial\rho} = \frac{n^2-1}{2n\rho} - <\gamma>(\frac{n^2-1}{n\rho} + \frac{\omega}{\rho}\frac{\partial n}{\partial\omega}) \tag{5.8}$$

Cette équation montre que si la constante de Grüneisen moyenne est négative, l'indice de réfraction augmente lors d'une densification, puisque la grandeur $\partial n/\partial\omega$ est positive en dehors des fréquences de résonance. En revanche, si la constante de Grüneisen est positive, une densification ne conduit pas forcément à une élévation de l'indice de réfraction. Dans le cas d'une expansion pendant l'irradiation, une constante de Grüneisen moyenne positive est une condition nécessaire mais non suffisante pour conduire à une augmentation de l'indice de réfraction.

Les constantes de Grüneisen sont accessibles expérimentalement en regardant l'évolution de tous les modes de vibrations en fonction de la pression. Dans les verres, certains modes proches donnent naissance à des bandes larges et il est par conséquent difficile de suivre précisément cette évolution. Nous estimons de cette façon le paramètre de Grüneisen moyen $<\gamma>$.

Exemples extraits de la littérature La constante de Grüneisen moyenne est négative dans les domaines infra-rouge et ultraviolet pour les verres de silice [84], donc une densification implique une augmentation de l'indice de réfraction, d'après ce qui précède. Le système gallium-lanthane-sulfide [85] montre également une densification induite par irradiations à 244 nm. La structure tri-dimensionnelle s'est réarrangée de façon plus compacte sous exposition laser UV.

Parfois le phénomène opposé se produit : les verres As_2S_3 montrent par exemple une photo-expansion [86]. Les verres de silice au plomb [87] ont montré une augmentation de l'indice de réfraction, malgré un phénomène d'expansion, en raison de la variation de la polarisabilité électronique, également induite par les irradiations laser et qui compense l'augmentation de volume.

Selon Sramek et al. [88], ce phénomène a lieu lorsque les verres ont une structure proche de celle du cristal correspondant. Si le rapport des densités $r=\rho_{verre}/\rho_{cristal}$ est inférieur à l'unité, les irradiations conduisent à une densification, en raison de l'espace libre disponible dans la matrice vitreuse (cas de la silice). Si ce rapport est proche de l'unité, il se produira plutôt une expansion. Une densité du verre proche de celle du cristal ($r \gtrsim 0{,}9$) laisse supposer que la structure vitreuse est relativement bien ordonnée et que l'irradiation a par conséquent l'effet d'accentuer le désordre structural, conduisant à une expansion du volume [86]. Le rayonnement UV peut induire la rupture des liaisons les plus faibles [88]. Les verres de silice (r=0,83) illustrent ce mécanisme : la liaison Si–O est brisée et est remplacée par un défaut Si–E'. Pour se stabiliser, ce défaut a besoin d'être englobé d'une micro-cavité. La présence de telles cavités de dimension de l'ordre de 5 Å a été montrée par spectroscopie Raman [89]. Un autre défaut apparaît sous l'effet de l'irradiation et se lie chimiquement au défaut précédent et ainsi de suite, de sorte que la micro-cavité disparaît. La densité du verre de silice augmente ainsi de 2,2 jusqu'à 3 $g.cm^{-3}$ [88].

5.2 Irradiations par laser UV nanosecondes : expériences

5.2.1 Mise au point de l'expérience

5.2.1.1 Dispositif expérimental

Pour réaliser les études sous irradiations, nous avons mis en place le dispositif représenté figure 5.1. Le laser employé est un laser Nd :YAG polarisé, émettant une onde pulsée à 355 nm. Le taux de répétition est de 10 Hz et la durée des impulsions de 10 ns. L'énergie émise par le laser atteint 100 mJ par impulsion. Nous travaillons à une énergie de 60 μJ grâce à l'utilisation d'un atténuateur. Le faisceau laser est focalisé sur l'échantillon à l'aide d'un microscope équipé d'un objectif UV (15$\times$). L'échantillon est placé dans un système régulé à une température comprise entre la température ambiante et 600˚C. Les échantillons d'épaisseur 1 mm sont polis avant d'être irradiés.

La cellule chauffante est fixée à une platine mobile, qui peut être translatée dans le plan XY. Son mouvement est piloté par ordinateur. De cette façon, l'échantillon se déplace perpendiculairement au faisceau incident et des lignes sont ainsi inscrites. La vitesse de déplacement de la platine est ajustable entre 40 μm/s et 4800 μm/s.

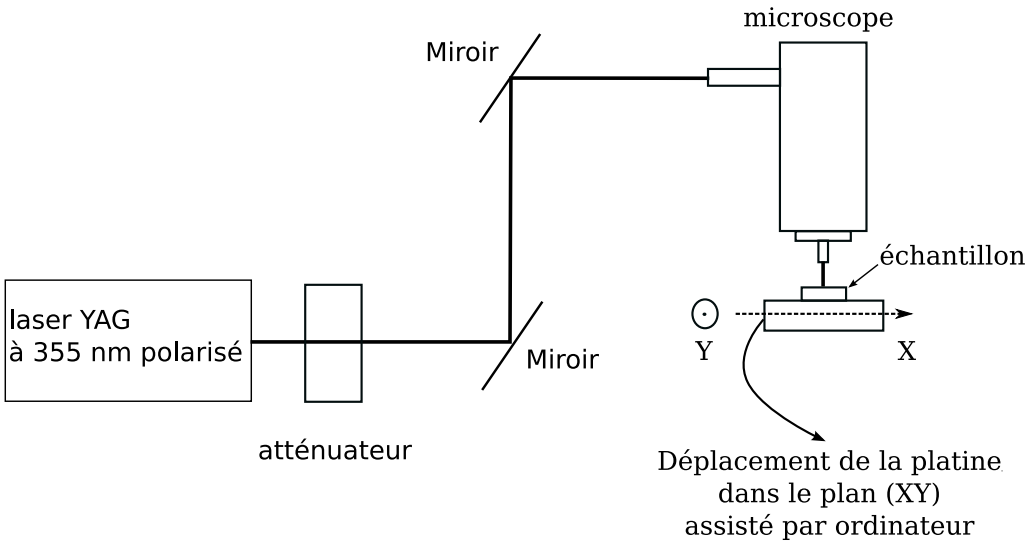


FIG. 5.1: Dispositif expérimental utilisé pour irradier un échantillon à l'aide d'un laser pulsé à 355 nm. Le faisceau est focalisé sur l'échantillon, placé dans une cellule chauffante.

5.2.1.2 Optimisation des conditions expérimentales

L'énergie déposée dans le milieu peut conduire à un endommagement du matériau, soit en surface, à cause d'une intensité trop grande du champ incident qui entraîne un phénomène d'ablation, soit à cause d'effets optiques, comme celui de l'autofocalisation, dans le volume de l'échantillon. Ce phénomène d'optique non-linéaire, mentionné au paragraphe 3.1.3 transforme le milieu en une lentille qui focalise le faisceau de lumière. Au cours de nos expériences, nous avons ajusté les paramètres de focalisation et de puissance, afin de laisser la surface de l'échantillon intacte. Les photographies montrées figure 5.2 prises au microscope électronique à balayage montrent les dom-

mages causés à la surface du verre par des irradiations trop intenses : nous pouvons distinguer un profil de rupture fragile (un éclat de verre est détaché de la surface, sans qu'il y ait de déformation plastique) et des zones au relief présentant de nombreuses aspérités, qui laissent supposer qu'une fusion du verre a eu lieu.

Les conditions d'irradiations choisies laissent la surface de l'échantillon intacte. L'intensité adéquate utilisée est de l'ordre de plusieurs dizaines de kilowatts par centimètre carré (ou quelques dixièmes de millijoules par impulsion et par centimètre carré).

Le faisceau laser est focalisé légèrement sous la surface (430 μm en dessous) de l'échantillon. Différentes températures inférieures à 600˚C (la température de transition vitreuse est de 680˚C) ont été utilisées [1] mais n'ont révélé aucune influence sur les observations. La photographie de la figure 5.3 prise au microscope optique montre les impacts tracés sous la surface. Sur cette image, les motifs ont une forme allongée et sont tous orientés perpendiculairement à la direction de déplacement du laser par rapport à l'échantillon. Alors que le laser est focalisé à -430 μm en dessous de la surface, nous observons des plans espacés régulièrement d'environ 40 μm suivant l'axe Z. L'orientation de tous les motifs change suivant les plans. Nous remarquons que si la puissance augmente, de plus en plus de plans apparaissent. Nous pensons donc qu'un phénomène d'autofocalisation se produit dans le verre pour de telles énergies (de l'ordre de 60 μJ par impulsion).

Nous nous sommes interrogés sur la forme allongée des motifs, laissant supposer qu'un lien pouvait exister entre leur orientation et la polarisation incidente du laser. Mais l'utilisation d'une lame $\lambda/2$ permettant de faire tourner la polarisation incidente nous a démontré le contraire : l'orientation des motifs ne dépend pas de la polarisation du faisceau laser incident. Nous attribuons donc la forme ellipsoïdale des motifs à un phénomène d'astigmatisme.

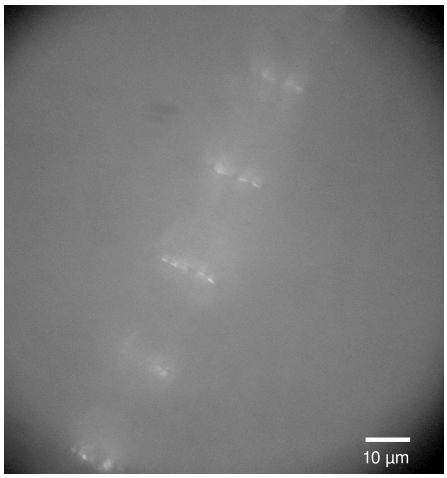


FIG. 5.3: Motifs observés au microscope optique et montrant une forme allongée, perpendiculaire à la direction de déplacement du laser.

5.2.1.3 Tracé de «Voxels»

Les motifs inscrits dans l'échantillon ont une dimension de l'ordre de 10 μm. Le laser étant pulsé, ces motifs sont plus ou moins espacés suivant la vitesse de translation de l'échantillon. Afin

[1] L'idée initiale était de reproduire les conditions utilisées lors du poling thermique, donc de chauffer l'échantillon pendant l'irradiation.

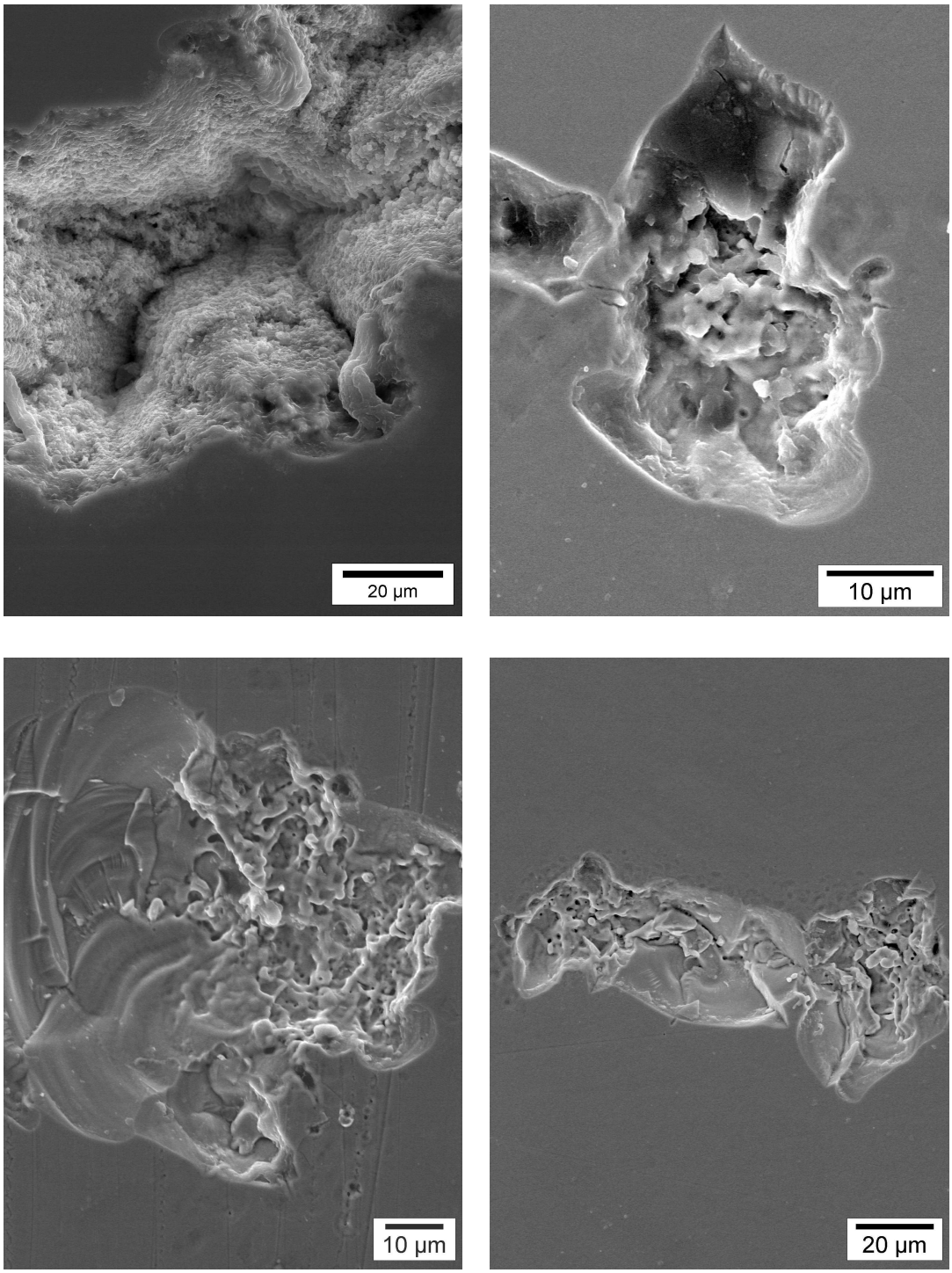


FIG. 5.2: Photographies prises au microscope électronique à balayage d'impact laser en surface du verre LBG pour des intensités laser dépassant le seuil d'endommagement.

d'augmenter considérablement le volume irradié par rapport au volume laissé intact, nous avons tracé ce que Chan et al. [90] nomment «voxels». Ces éléments peuvent être décrits comme des «pixels» en trois dimensions : un carré composé de 100 lignes espacées les unes des autres de 20 μm est dessiné. En variant manuellement la focalisation du faisceau laser, nous inscrivons plusieurs carrés de dimension 2mm$\times$2mm et espacés de 100 μm. L'ensemble forme un parallélépipède appelé «voxel». Les lignes sont tracées à une vitesse de 240 μm/s.

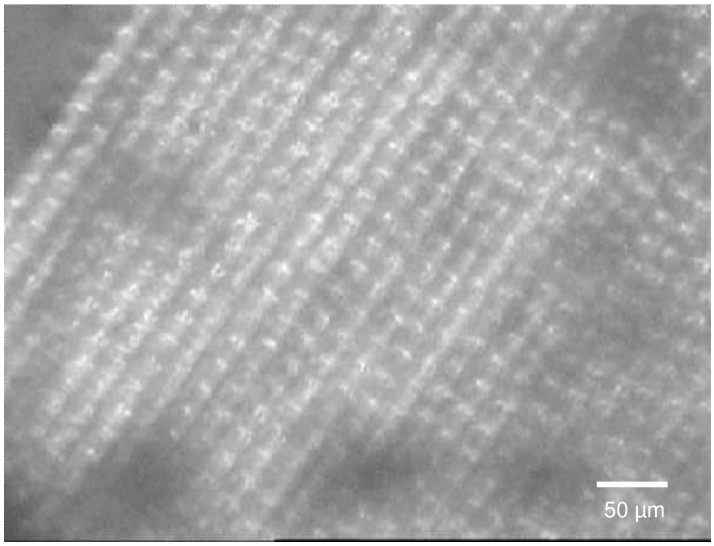


FIG. 5.4: Photographie au microscope polarisant d'un carré irradié. Ce carré fait parti d'un «voxel» d'extension 2mm$\times$2mm$\times$400μm.

5.2.2 Caractérisation de l'anisotropie dans les verres irradiés

5.2.2.1 Au microscope polarisant

Les motifs inscrits sont biréfringents et donc visibles au microscope polarisant, comme le montrent les figures 5.4 et 5.5. Nous observons ainsi quatre maxima et quatre minima (extinctions) d'intensité pour une rotation de l'échantillon de 360°dans le plan XY [2]. La biréfringence est permanente et ne disparaît pas, même après un recuit à 600°C pendant deux heures. C'est en se basant sur les observations faites au microscope optique polarisant que nous avons déterminé les conditions optimales d'irradiations permettant d'éviter l'ablation. Des lignes ont été tracées à des énergies incidentes différentes et sont montrées figure 5.5. L'énergie est croissante de la gauche vers la droite et varie de 11 μJ à 80 μJ par impulsion. Les trois photographies sont prises à des profondeurs différentes et montrent que la focalisation obtenue pour une faible puissance est localisée plus profondément que celle obtenue pour une puissance élevée. Les motifs correspondant aux énergies extrêmes sont focalisés dans des plans distants de 240 μm.

[2] Pour cette raison, les lignes photographiées sont orientées à 45°des axes du polariseur et analyseur croisés (qui coïncident avec la direction de déplacement de l'échantillon) afin de visualiser le maximum d'intensité.

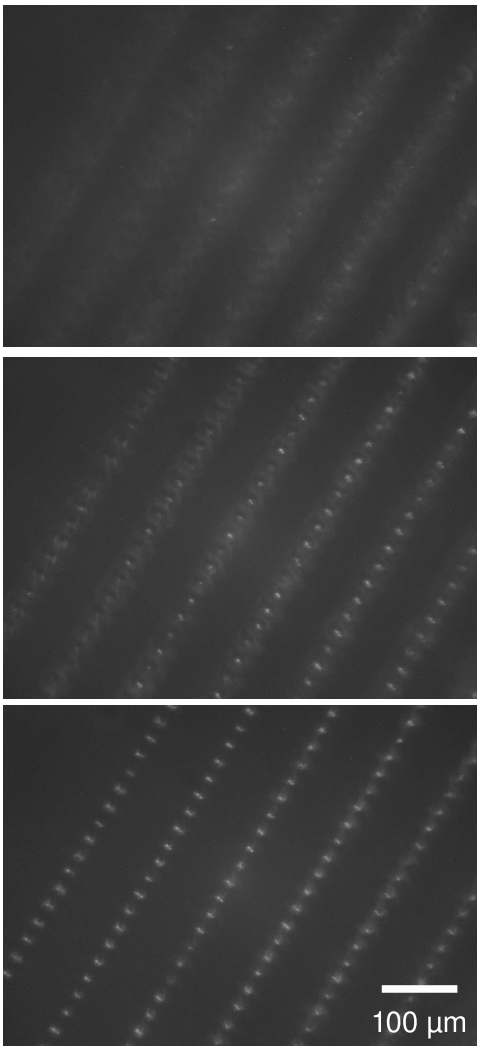


FIG. 5.5: Photographies au microscope polarisant de lignes inscrites avec des énergies croissantes de gauche à droite comprises entre 11 et 80μJ par impulsion. Les trois photographies sondent un plan de plus en plus éloigné de la surface et montrent que le point de focalisation varie avec la puissance incidente.

5.2.2.2 Par spectroscopie Raman

La dimension d'un motif étant seulement de 10 μm, nous ne pouvons déceler aucun changement par micro-spectroscopie Raman d'une ligne isolée. En revanche, le tracé d'un «Voxel» permet d'exacerber le signal. Nous avons ainsi pu mettre en évidence une anisotropie en réalisant de la spectroscopie Raman polarisée de façon similaire à celle qui a été réalisée sur les échantillons «polés» thermiquement (section 4.3.1). Comme le montrent les spectres de la figure 5.6, le signal obtenu en configuration HV lorsque le laser est focalisé sur un «voxel» évolue vers le signal VV du verre non irradié. Ceci est surtout perceptible en regardant les bandes Raman centrées autour de 550 cm^{-1} et 800 cm^{-1} qui augmentent d'intensité. En comparaison, le spectre Raman d'une région non irradiée, située à la même profondeur, est donné en normalisant sur la bande à 280

cm^{-1}. Par la dépolarisation du signal Raman, nous mettons en évidence l'anisotropie induite par irradiations dans un «voxel».

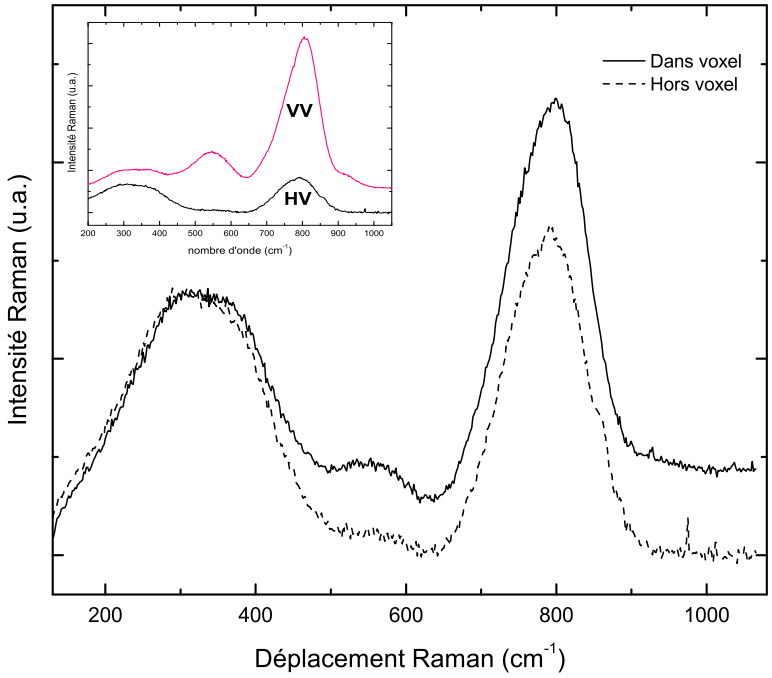


FIG. 5.6: Spectres Raman enregistrés en configuration HV dans le «voxel» et dans une zone non irradiée d'un verre LBG. Dans l'insertion sont rappelés les spectres HV et VV du verre LBG non irradié.

Ces spectres de diffusion Raman ne montrent pas d'affinement des bandes, ce qui nous informe sur le fait qu'aucun phénomène de cristallisation ne se produit lors des irradiations.

5.2.2.3 Par diffusion des rayons X aux petits angles

Une autre caractérisation de l'anisotropie induite dans nos échantillons LBG irradiés a été effectuée par des expériences de SAXS (Small Angle X-ray Scattering) réalisées sur la ligne CRG D2AM à l'ESRF avec l'aide de J.P. Simon [91]. La diffusion aux petits angles est utilisée pour sonder la structure à une échelle de l'ordre du nanomètre. Le détecteur bidimensionnel est une caméra CCD (1340×1300 pixels de 50×50 μm). L'énergie incidente est de 19,4 keV ce qui correspond à une longueur d'onde de 0,64 Å. La diffusion aux petits angles est réalisée avec une distance échantillon-détecteur de 1,30 m. Le schéma de principe de l'expérience est donné figure 5.7. Lorsque le faisceau est en pleine puissance (flux>5.10^{11} ph/s), la dimension de son point de focalisation est maximale et vaut 300μm × 300μm.

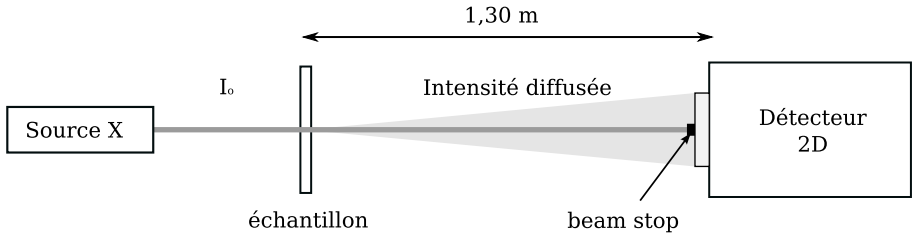


FIG. 5.7: Schéma de principe de l'expérience de diffusion aux petits angles réalisée sur la ligne D2AM de l'ESRF.

Le verre LBG étant très absorbant vis à vis des rayons X (à cause des atomes de lanthane), l'échantillon initial contenant un voxel a dû être aminci jusqu'à une épaisseur d'environ 300 μm de façon à laisser émerger en surface un carré irradié.

Les profils de diffusion enregistrés par les détecteurs bidimensionnels sont corrigés par la réponse du détecteur sans faisceau X (dark) et par la diffusion de l'air. Le traitement des images est réalisé à l'aide des logiciels développés à l'ESRF. Des profils sont donnés figure 5.8. Le disque au centre de cette figure correspond au faisceau direct de rayons X qui est absorbé par le «beam stop» placé devant la caméra CCD. L'échantillon est orienté à environ 45˚de l'axe vertical. Cette figure met en évidence le caractère anisotrope de la distribution de l'intensité diffusée. Un échantillon non irradié montre un profil de diffusion à symétrie de révolution. Cette figure montre l'existence d'entités susceptibles de s'orienter sous l'effet des irradiations, telles des liaisons polarisables.

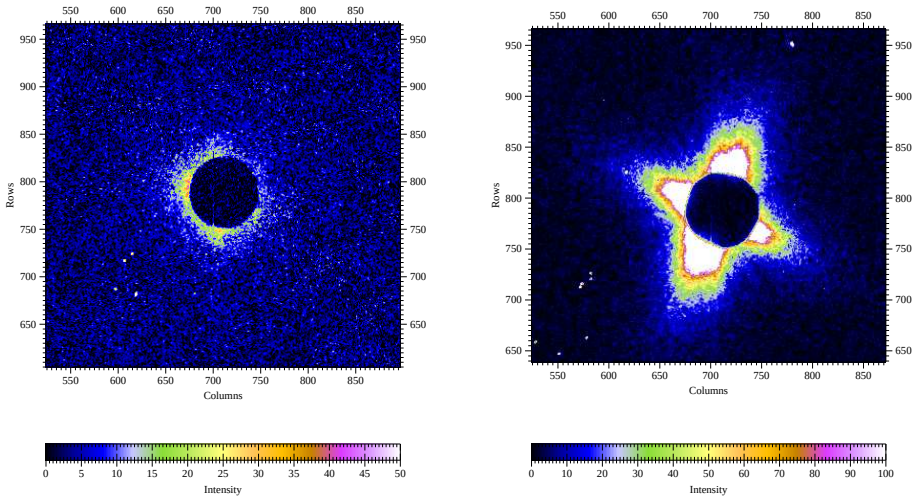


FIG. 5.8: Profils de diffusion des rayons X aux petits angles enregistrés sur une région non irradiée du verre LBG (à gauche) et sur un «voxel» inscrit sur ce même verre (à droite). Le profil anisotrope obtenu sur la zone irradiée contraste avec celui obtenu sur la zone non irradiée.

5.2.2.4 Apparition de défaut(s)

L'inscription d'un voxel nous a également permis d'étudier l'effet de l'irradiation UV sur l'absorption de l'échantillon. Le spectre mesuré après l'irradiation laser UV est représenté figure 5.9 avec celui du verre non irradié. Une bande centrée autour de 456 nm naît sous cette exposition UV, ce qui laisse supposer l'apparition d'un défaut lors de l'irradiation. Ces défauts sont parfois sensibles à l'état de polarisation de la lumière et peuvent donc être orientés selon la polarisation incidente [92, 93, 71]. Nous n'avons pas eu l'occasion de vérifier par des mesures SAXS si la direction de la polarisation incidente influençait l'orientation du profil d'anisotropie de la figure 5.8.

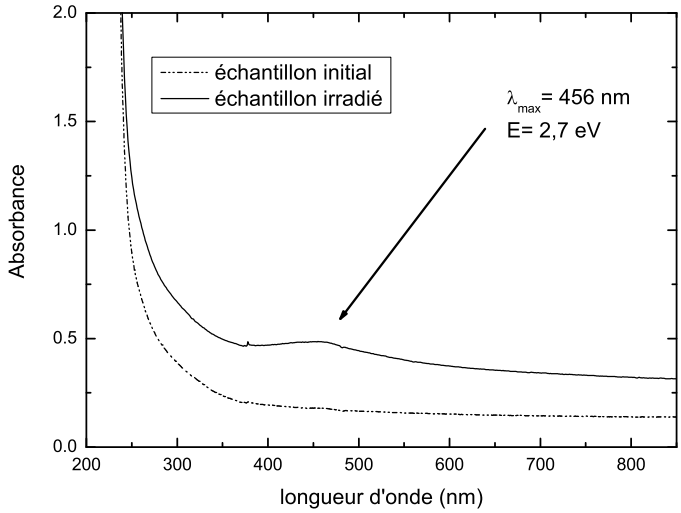


FIG. 5.9: Spectre d'absorption du verre LBG enregistré sur un «voxel» et comparé à celui du verre initial. Ce spectre fait apparaître une bande située à une longueur d'onde de 456 nm. Le décalage vertical constant existant entre les deux spectres résulte de la diffusion de la lumière sur le voxel.

Cependant l'apparition de la biréfringence sur les échantillons irradiés ne peut pas être expliquée par la création de ce type de défauts. Nous avons en effet remarqué que l'intensité de la bande associée à ce défaut diminuait d'intensité pour finalement disparaître complètement au bout de quatre jours à température ambiante. Pourtant, l'anisotropie observée au microscope optique polarisant, en spectroscopie Raman ou par diffusion de rayons X reste inchangée.

5.2.3 Inscription de guides d'onde

Pour démontrer la variation d'indice résultant de l'irradiation UV, nous avons réalisé le guidage de la lumière dans nos lignes inscrites sous la surface. Pour cela, avec l'aide de C. Leluyer, nous avons injecté par couplage par prisme la lumière à 633 nm issue d'un laser hélium-néon dans des lignes inscrites par irradiations UV. Le schéma de l'expérience est représenté figure 5.10. Les lignes inscrites dans le verre sont ramenées en surface auparavant par polissage. Nous constatons effectivement que la lumière est guidée sur quelques millimètres, ainsi que le montre la photographie figure 5.11.

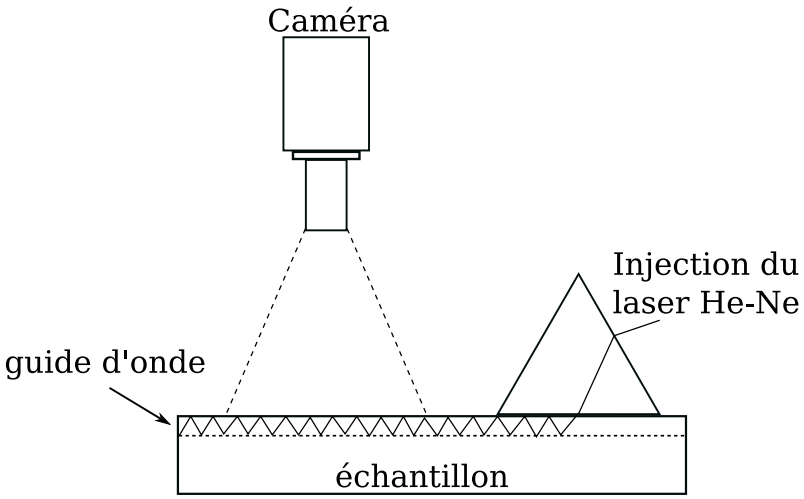


FIG. 5.10: Représentation schématique de l'injection par couplage de prisme de la lumière dans les inscriptions qui s'avèrent guidantes.

La nature guidante de ces inscriptions nous renseigne sur la variation positive de l'indice de réfraction. D'après ce qui précède, un Δn positif ne signifie pas obligatoirement qu'une densification s'est produite. Le rapport des densités du verre et du cristal correspondant s'élève d'après la section 1.3.2 à 0,98, valeur très proche de l'unité donc qui joue plutôt en faveur d'une expansion dans le verre. Si un tel phénomène a lieu dans le verre lors des irradiations, le seul moyen d'obtenir un Δn positif est d'avoir un coefficient de Grüneisen moyen $<\gamma>$ positif, ce que nous verrons dans le chapitre 8. La section suivante est consacrée aux changements structuraux induits par les irradiations. Nous cherchons à savoir si de tels changements peuvent être caractérisés par spectroscopie Raman.

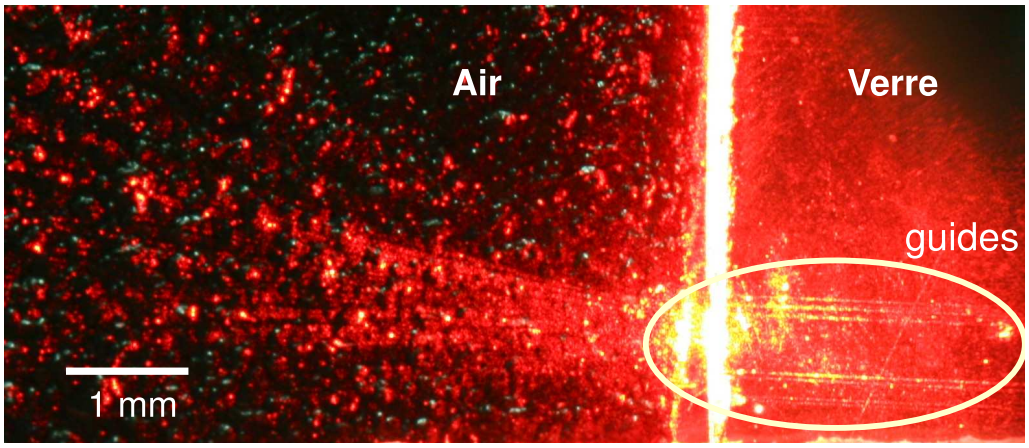


FIG. 5.11: Photographie de la lumière guidée par plusieurs lignes inscrites dans les verres LBG par irradiations laser.

5.3 Changements structuraux induits par irradiations

5.3.1 Introduction

Les irradiations UV sur les verres de silice [94, 95] et les verres germanosilicates [96, 97] permettent d'augmenter l'indice de réfraction par un phénomène de densification, résultat d'un réarrangement structural du verre, analogue à ce qui se produit lorsque l'échantillon est densifié par des hautes pressions [98]. Les changements structuraux qui ont lieu dans les verres de silice soumis à des contraintes hydrostatiques [3] sont nettement visibles par spectroscopie Raman et ceci incite des auteurs à observer les changements induits par irradiations UV par cette méthode. Dianov et al. [98] ont de cette façon constaté des changements significatifs et stables (à l'échelle de l'année) sur le coeur germanosilicaté de fibres sous exposition UV. Ces auteurs ont émis l'hypothèse que ces changements pouvaient être expliqués par une rupture des plus grands anneaux formés de tétraèdres GeO_4 et SiO_4, et par l'apparition d'anneaux de plus petites tailles.

L'effet d'irradiations laser UV sur la silice fait l'objet de nombreuses simulations de dynamique moléculaire. L'énergie est transférée au réseau par la radiation lumineuse sous forme d'énergie cinétique des atomes de silicium et d'oxygène [99, 100]. Les observations expérimentales montrant l'apparition de cratères d'impact lors d'une irradiation UV (355nm) de verres de silice [101] conduisent certains auteurs à modéliser les impulsions lasers par des ondes de choc [102]. Des changements structuraux apparaissent lors de ces simulations et se traduisent par une diminution de l'ordre à une échelle intermédiaire. Les atomes de silicium et d'oxygène augmentent leur coordinence et les angles moyens $Si\widehat{-Si-}Si$, $O\widehat{-Si-}O$ et $Si\widehat{-O-}Si$ diminuent [99, 100]. Ces modifications sont associées à l'émergence d'anneaux de petite taille (formés de deux ou trois tétraèdres) [99, 100], ainsi que de plus grands formés de sept à dix tétraèdres [102]. Des mesures de tomographie X, réalisées au niveau des impacts constitués d'une région centrale fondue et entourée de matériau fracturé, ont montré l'existence d'une couche d'épaisseur 10 μm sous le cratère, densifiée à 20%. Des mesures Raman prises au niveau de ces sites [103] ont montré une évolution des bandes D_1 et D_2 de la silice [4] similaire à celle observée lors d'une indentation [104]. Une densification maximale de 60% a été trouvée lors de simulations par une onde de choc, immédiatement après le passage de l'onde [102]. Cependant, ce phénomène est suivi d'une relaxation pendant laquelle les atomes de silicium en coordinence cinq diminuent très largement. Après la relaxation, le taux de densification s'élève à 20%, ce qui est en accord avec les données expérimentales [104]. Les effets d'une contrainte hydrostatique sur la silice seront détaillés au chapitre 7.

Un autre mécanisme proposé pour expliquer ces modifications structurales consiste à considérer qu'une fusion locale se produit, suivie immédiatement d'une trempe [105]. La densification ainsi induite dépend directement de la vitesse de trempe. La densité du verre de silice sera d'autant plus faible que la vitesse de trempe sera élevée [15].

5.3.2 Evaluation de l'augmentation de température

Nous pouvons estimer un ordre de grandeur de l'élévation de température ΔT dans le verre lors du passage du laser, afin de tester l'hypothèse d'un phénomène de fusion locale précédemment évoqué [105]. Pour cela, nous utilisons la formule 5.9 :

$$\Delta E = \rho(S \times l) C_p \Delta T \tag{5.9}$$

[3] Cet aspect sera traité dans la partie suivante.

[4] Se reporter au chapitre 7 pour connaître l'attribution de ces bandes.

où
- C_p est la capacité thermique massique, évaluée dans la section 1.3.3.2 en fonction de la température. A température ambiante, C_p vaut 450 J.K^{-1}.kg^{-1}.
- ρ est la masse volumique du verre LBG évaluée dans la section 1.3.2 à 5,01 g/cm^3.
- $\Delta E/S$ est l'intensité du laser incident, dont l'ordre de grandeur est de 0,5 mJ/cm^2
- l est la longueur caractéristique sur laquelle la lumière est absorbée. Cette longueur est évaluée à partir du spectre d'absorption donné section 1.3.1, figure 1.3 pour un verre d'épaisseur 1 mm. Cette longueur est définie par l=$\frac{1}{\alpha}$ où α est le coefficient d'atténuation intervenant dans la loi de Beer-Lambert : I=I$_0$exp(-αx). A la longueur d'onde λ=355 nm, l est de l'ordre de 0,1 cm.

L'application numérique de la formule 5.9 donne une augmentation de la température de l'ordre de quelques K, valeur faible qui montre que les modifications induites dans le verre ne sont pas d'origine thermique [96].

5.3.3 Caractérisation par spectroscopie Raman

Verres LBG Afin de déceler des changements sur les spectres Raman non polarisés, révélateurs de modifications structurales induites par les irradiations UV, nous avons sondé les «voxels». Nous avons augmenté le nombre et diminué l'espace entre les lignes de chaque carré et les plans afin d'augmenter la proportion de matériau irradié au sein de ce volume, sans toutefois endommager la surface. Avant de poursuivre l'explication de notre façon de procéder, nous devons anticiper sur la suite du manuscrit et faire référence au comportement sous pression du verre LBG. Ce comportement étudié au chapitre 8 montrera que c'est essentiellement la bande située à 800 cm^{-1} qui est la plus sensible aux variations de pression. Cette bande Raman est aussi la plus intense et la plus fine, ce qui nous garantit une bonne précision lors de l'évaluation de sa position dans le spectre Raman. Sur différents «voxels», irradiés dans les mêmes conditions de focalisation, intensité laser, vitesse de déplacement et température, nous avons ajusté le sommet de la bande à 800 cm^{-1} par une gaussienne. La position du maximum est relevée suivant une procédure identique sur un voxel et sur une région non irradiée voisine du même échantillon. L'écart maximal entre ces deux positions s'élève à 1,9 cm^{-1} ce qui est de l'ordre de la résolution du spectromètre Raman. Nous pensons donc qu'un spectromètre de meilleure résolution est nécessaire pour pouvoir mettre en évidence une quelconque modification structurale liée à la densification des verres LBG.

Verres de silice Dans le cas des verres de silice, ces modifications ont au contraire pu être facilement mises en évidence à l'aide de notre spectromètre Raman. Des expériences réalisées par T. Deschamps [106] sur des verres de silice irradiés ont montré un déplacement de la bande principale [5] vers les hautes fréquences. Ceci suggère que les angles intertétraèdres $Si\widehat{-O-}Si$ deviennent plus petits, ce qui constitue une signature de la densification.

5.3.4 Discussion

La faible élévation de température constatée lors des irradiations laser, nous conduit à écarter un mécanisme d'origine thermique. Le mécanisme envisagé repose donc sur des processus photolytiques, conduisant à un réarrangement structural. Des variations très locales de volume au niveau des points irradiés sont susceptibles de se produire. Le verre est alors soumis à des contraintes de

[5] Se reporter au chapitre 7

traction élevées [96] qui peuvent parfois donner naissance à des micro-craquelures [107]. Ces contraintes participent à la biréfringence observée au microscope polarisant.

Nous devons également analyser les résultats précédents à la lumière de ceux obtenus dans la partie 8, consacrée au comportement du verre LBG sous pression.

Le fait que nous n'ayons pas pu observer par spectroscopie Raman de modification structurale sur les zones irradiées montre que si celles-ci existent, elles se manifestent en diffusion Raman dans une moindre mesure et restent indécelables avec la résolution de notre spectromètre. Or nous observons dans la partie 8 que la bande centrée à 800 cm^{-1} est très sensible à la pression qui augmente (figure 8.4) et donc aux modifications structurales ainsi induites.

De plus, le rapport des densités $\frac{\rho_{verre}}{\rho_{cristal}}$, très proche de l'unité, nous conduit à penser qu'un phénomène d'expansion plutôt que celui de densification a lieu lors de l'irradiation. Les spectres Raman obtenus *in situ* sur les verres comprimés (figure 8.4), montrent que la constante de Grüneisen moyenne $<\gamma>$ est positive dans le domaine de fréquences considéré. Or dans cette configuration, il est possible d'après la relation 5.2 d'obtenir une élévation de l'indice de réfraction aussi bien au cours d'une densification que d'une expansion. Nous n'avons donc pas pu montrer avec l'étude menée partie 8 qu'une expansion se produisait lors des irradiations, mais seulement que ce phénomène était envisageable. Seule une constante de Grüneisen $<\gamma>$ négative nous aurait permis de conclure qu'une densification avait lieu.

Par conséquent, même si des éléments nous incitent à penser qu'un phénomène d'expansion se produit, nous ne pouvons pas exclure celui de densification dont la signature spectroscopique serait noyée dans le reste du matériau non irradié ou qui resterait imperceptible du fait des pressions trop faibles engagées.

5.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré que les verres LBG, sous certaines conditions d'irradiations, sont favorables à l'inscription de structures biréfringentes. Si la proportion de volume irradié est accrue par le tracé de «voxels», il est alors possible de déceler l'anisotropie induite par les irradiations, au moyen de la spectroscopie Raman polarisée et de diffusion de rayons X. Des entités (liaisons polarisables, défauts, molécules, chaînes de molécules...) peuvent s'orienter sous l'effet du champ incident polarisé. Une étude des profils SAXS obtenus pour des échantillons irradiés suivant plusieurs polarisations est envisagée afin d'établir la corrélation entre l'orientation de l'anisotropie et la direction de la polarisation.

Un résultat qui doit être souligné est le fait que les structures inscrites se soient révélées guidantes. Ceci met en effet en évidence une augmentation de l'indice de réfraction par les irradiations UV. Le rapport des densités $\frac{\rho_{verre}}{\rho_{cristal}}$ est très proche de l'unité pour le verre LBG, contrairement au cas de la silice. L'hypothèse d'une expansion au cours des irradiations est par conséquent privilégiée [88]. L'étude par spectroscopie Raman du comportement du verre LBG sous pression ne nous a pas permis de lever l'ambiguité entre un phénomène d'expansion et celui de densification. En effet, le signe de la constante de Grüneisen moyenne peut dans certains cas être déterminant. Il apparaît néanmoins que sous l'effet d'irradiations UV, des variations très locales de volume se

produisent et imposent au verre de fortes contraintes qui participent à la biréfringence. Ce chapitre souligne donc l’intérêt d’étudier pour la première fois le comportement des verres LBG sous hautes pressions, ce qui fait l’objet de la partie suivante.

Troisième partie

Etude structurale du verre LBG soumis aux hautes pressions

Chapitre 6

Densification en cellule à enclumes de diamants

La cellule à enclumes diamant est un instrument très largement utilisé pour étudier les matériaux sous très hautes pressions. En permettant d'atteindre des pressions de l'ordre du mégabar, cette cellule permet de reproduire en laboratoire des conditions extrêmes telles que celles des fluides dans la croûte et le manteau terrestre. Outre son intérêt géophysique primordial, ce dispositif permet d'approcher des notions plus fondamentales et aide à la compréhension des mécanismes relatifs aux changements structuraux induits sous hautes pressions et qui resteraient inaccessibles par ailleurs. Cet instrument tire en effet parti de la transparence de ses diamants sur une large bande de fréquences, s'étendant de l'infrarouge aux rayons X, lui permettant d'être employé pour des expériences *in situ* de diffraction, d'absorption, de fluorescence, de spectroscopies Raman, Brillouin, IR... Nous présentons dans ce chapitre les aspects techniques liés à cette cellule et les conditions expérimentales choisies. Nous essaierons notamment d'apprécier le caractère hysdrostatique du méthanol utilisé comme milieu transmetteur de pression.

Sommaire

6.1 Dispositif expérimental 106
6.1.1 Description de la cellule à enclumes diamant 106
6.1.2 Le Rubis comme jauge de pression 107
6.1.3 Le milieu transmetteur de pression 109
6.2 Hydrostaticité du milieu transmetteur de pression 110
6.2.1 Dans la littérature 110
6.2.2 Expériences sur le méthanol 110
6.3 Spectroscopie *in situ* 112

6.1 Dispositif expérimental

6.1.1 Description de la cellule à enclumes diamant

Nous utilisons une cellule, dite à «membrane», dont le schéma de principe est donné sur la figure 6.1. Elle est composée de deux diamants qui prennent en étau au niveau de leur culasse un joint métallique. Sous l'action d'une membrane métallique qui se déforme avec un gaz sous pression, le diamant supérieur, solidaire du piston, est poussé contre le diamant inférieur fixe. La force exercée sur la membrane est répercutée sur la culasse des diamants. Le rapport des surfaces mises en jeu permet l'application de fortes pressions dans la chambre de compression. Les pointes des diamants sont taillées très précisément de façon à obtenir deux faces perpendiculaires à l'axe de coulissement du piston [1]. Les différents éléments qui constituent la cellule sont photographiés figure 6.2.

Le joint est en métal très résistant, généralement en acier ou en rhénium. Comme le montre la photographie (figure 6.2), les joints que nous utilisons sont des pastilles d'acier inoxydable, d'épaisseur 200μm. Avant chaque expérience, les joints sont indentés avec les enclumes en appliquant une pression de quelques gigapascals et l'épaisseur est alors réduite à environ 50μm. Cette indentation permet d'augmenter la limite de plasticité du joint (écrouissage). La pression exercée sur le piston est transmise sur la culasse des diamants, et déforme plastiquement ce joint. Un trou (typiquement de diamètre 200μm) qui délimite le volume expérimental est percé ensuite par électroérosion sur chaque joint indenté.

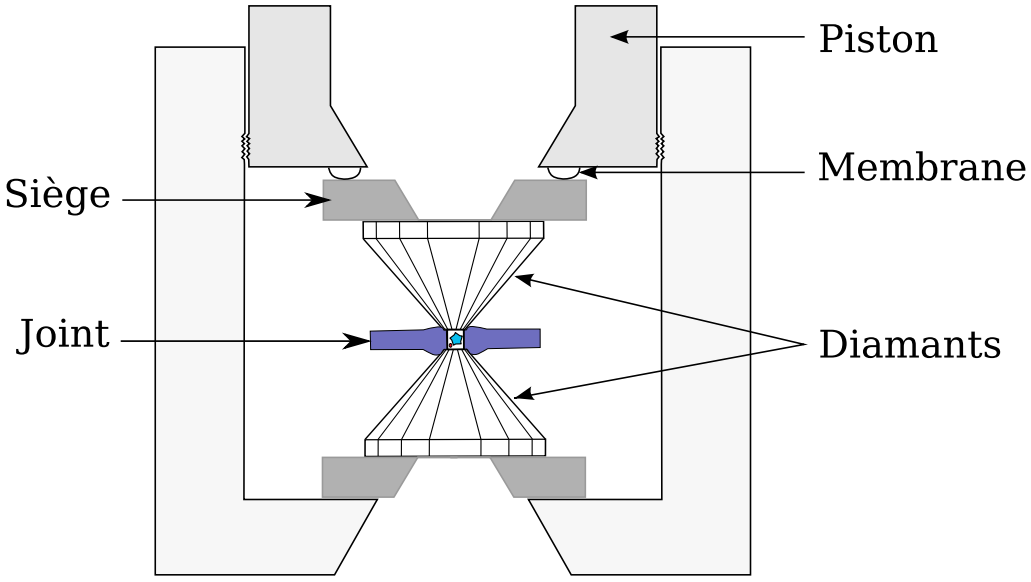


FIG. 6.1: Schéma de principe de la cellule à enclumes diamant à membrane : le diamant inférieur est fixe et le diamant supérieur, sous l'effet du gonflement de la membrane, vient s'appuyer contre le joint.

Ce système de cellule permet d'atteindre des pressions très élevées, de quelques dizaines (voire centaines) de gigapascals. Nous nous limitons à une vingtaine de gigapascals avec nos cellules

[1] Le lecteur est invité à consulter la référence [108] pour trouver des informations complémentaires.

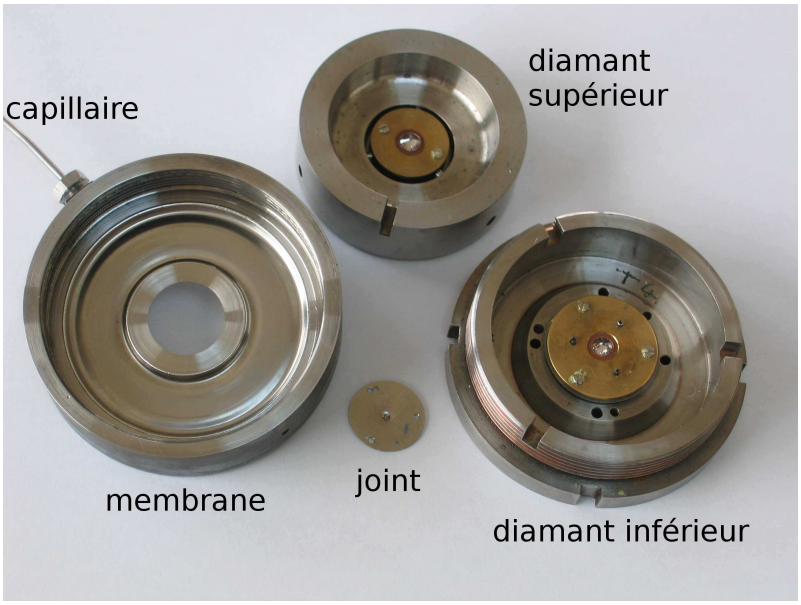


FIG. 6.2: Photographie de la cellule à membrane «Tara».

«Sidoine» ou «Tara» développées par J.C. Chervin et al. [109]. L'inconvénient cependant de ce système est de ne pouvoir travailler que sur des échantillons dont la taille est limitée par la dimension des culasses[2]. Nos échantillons sont introduits dans le volume expérimental constitué de l'ensemble $\{joint + culasses\}$ au moyen d'une aiguille. Ils sont soit sous forme de poudre, soit en grain de taille de l'ordre de 50 μm. Un ou plusieurs rubis ($\varnothing \simeq$ quelques μm) sont insérés pour avoir la mesure de la pression (voir le paragraphe 6.1.2). De plus, afin de transformer la contrainte uniaxiale exercée par les diamants, en pression hydrostatique, un milieu transmetteur de pression est ajouté à ce volume expérimental (voir le paragraphe 6.1.3). Les diamants utilisés pour la spectroscopie Raman ont été choisis en tenant compte de leur luminescence qui doit être faible afin de ne pas perturber les mesures [3].

6.1.2 Le Rubis comme jauge de pression

La méthode utilisée pour mesurer la pression repose sur la fluorescence du rubis. Cette méthode est la plus répandue, très facile à mettre en oeuvre (surtout si l'échantillon est analysé par spectroscopie Raman). Une autre méthode, utilisée avec les rayons X, consisterait à mesurer la variation des paramètres de maille d'un cristal, préalablement calibré (par exemple l'or, MgO).

Le rubis est de l'oxyde d'aluminium dopé au chrome ($Al_2O_3 : Cr^{3+}$) qui possède deux raies de fluorescence très intenses appelées R_1 et R_2, associées aux transitions $^2E \longrightarrow {}^4A_2$ de l'ion chrome. Les deux bandes de fluorescence se déplacent avec la pression, comme le montre la figure 6.3. En effet, l'environnement local de l'ion chrome varie avec la pression et donc les niveaux énergétiques impliqués dans ces transitions électroniques aussi. La loi à partir de laquelle la pression du milieu est déterminée en fonction de la longueur d'onde du maximum d'émission de la bande R_1 a été déterminée empiriquement jusqu'à 80 GPa par Mao *et al.* [110]. La relation est la suivante :

[2] le diamètre du trou central est inférieur au diamètre des culasses ($\varnothing = 400\mu$m)
[3] Les diamants sont de type IA-Raman Ultra Low Flourescence.

$$P = 380,8 \times \left[\left(\frac{\lambda}{\lambda_0} \right)^5 - 1 \right] \tag{6.1}$$

Dans l'équation (6.1), la pression est exprimée en GPa et la longueur d'onde en nanomètres. λ_0 est la longueur d'onde correspondant au maximum d'émission de la bande R_1 à pression atmosphérique.

La fluorescence étant sensible à l'environnement local de l'ion chrome, des composantes uniaxiales de la contrainte imposée au milieu influence la position spectrale de cette émission, de la même manière que la composante hydrostatique. Expérimentalement, la présence de contraintes non hydrostatiques est révélée par l'élargissement des raies R_1 et R_2 comme nous pouvons le constater sur la figure 6.3. Dans les cas extrêmes, ce doublet n'est plus résolu.

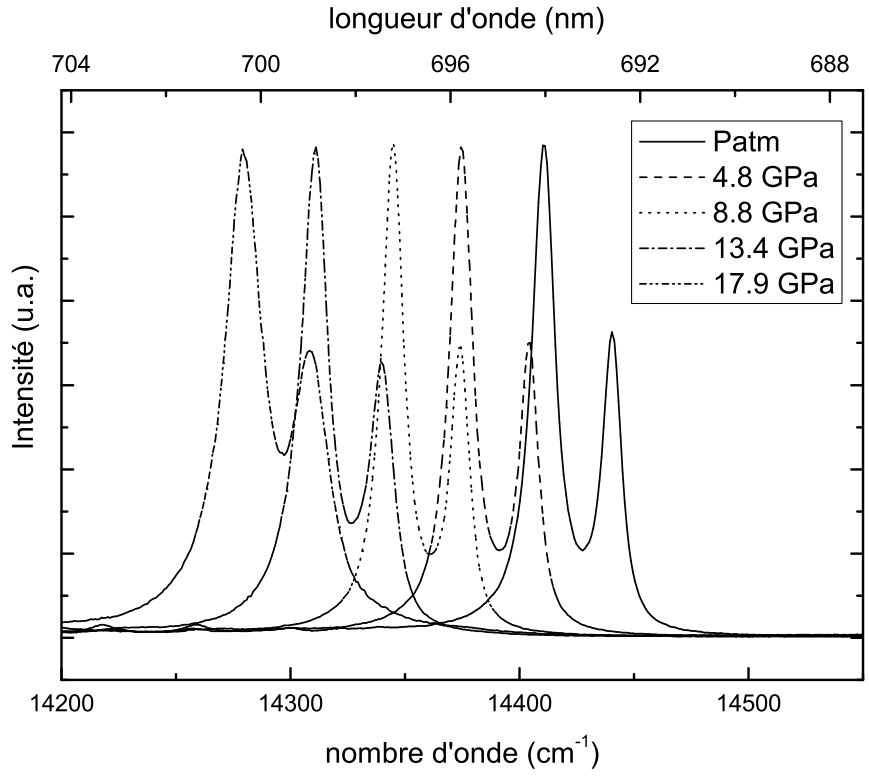


FIG. 6.3: Evolution de la position des raies R_1 et R_2 du rubis en fonction de la pression avec l'utilisation de méthanol comme milieu transmetteur de pression. L'élargissement du doublet traduit l'augmentation du déviateur des contraintes.

6.1.3 Le milieu transmetteur de pression

L'objectif de notre travail est d'étudier le comportement des échantillons dans des conditions de contraintes hydrostatiques. Nous avons donc utilisé un milieu transmetteur de pression qui transforme la contrainte uniaxiale exercée par les diamants en une contrainte hydrostatique. Ces milieux sont variés. Citons à titre d'exemples le bromure de potassium (KBr) qui est solide, les mélanges liquides méthanol-éthanol-eau ou encore les gaz rares liquéfiés comme l'azote, l'argon ou l'hélium qui garantissent une bonne hydrostraticité sur un domaine plus large que les milieux précédents, mais dont la mise en œuvre est plus délicate. Nos pressions maximales étant de l'ordre de 20 GPa, nous n'avons pas effectué de chargement au gaz liquéfié.

Le choix du milieu transmetteur de pression doit être fait en fonction des mesures à effectuer. Dans notre travail, nous avons réalisé des mesures de spectroscopie Raman et d'absorption des rayons X. Nous avons testé plusieurs milieux tels que l'huile de silicone, un mélange (16 :4 :1) méthanol-éthanol-eau, le méthanol et le KBr. Les deux premiers milieux se sont révélés être très mal adaptés à nos mesures, du fait de leurs modes de vibrations nombreux ou mal positionnés (voir figure 6.4). Le mélange (16 :4 :1) méthanol-éthanol-eau, n'a par exemple pas été retenu, malgré son bon domaine d'hydrostaticité, à cause de la bande Raman présente vers 800 cm^{-1}, domaine que nous souhaitons sonder sur nos verres LBG.

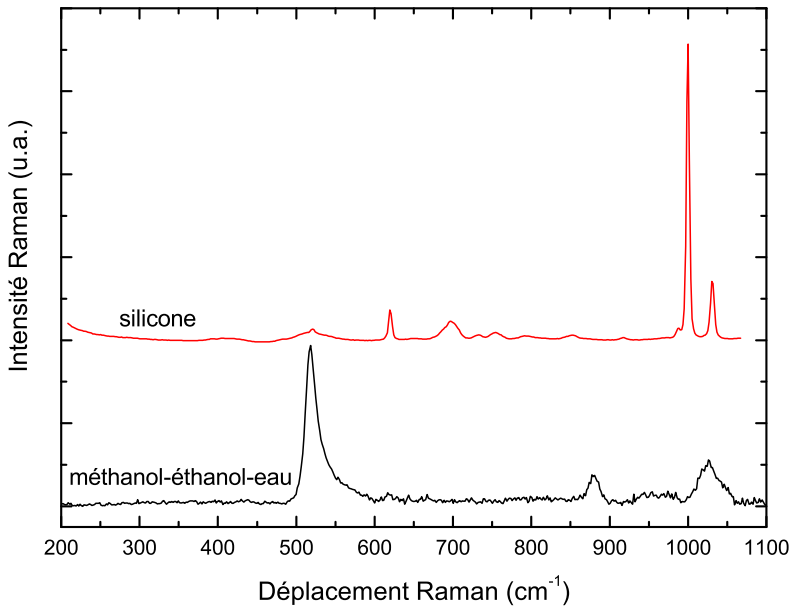


FIG. 6.4: Spectres Raman d'une huile de silicone et du mélange méthanol-éthanol-eau. Ces milieux transmetteurs de pression n'ont pas été retenus pour nos études en spectroscopie Raman *in situ*.

6.2 Hydrostaticité du milieu transmetteur de pression

6.2.1 Dans la littérature

Pour sonder l'hydrostaticité d'un milieu en fonction de la pression, nous pouvons soit mesurer la largeur des raies R_1 et R_2, soit répartir plusieurs rubis dans tout le volume expérimental et mesurer l'homogénéité des pressions. Piermarini et *al.* [111] ont étudié l'hydrostaticité de différents milieux suivant ces deux méthodes. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 6.1. Nous présentons également dans ce tableau les limites d'hydrostaticité mesurées par Mao et al. [112] au sein des gaz condensés.

Milieu	Limite d'hydrostaticité	Limite de quasi-hydrostaticité	Réf.
Solides			
AgCl, NaCl	<5 GPa		[111]
Liquides			
méthanol	8,6 GPa		[111]
(4 :1) méthanol :éthanol	10,4 GPa	$\simeq$ 20 GPa	[111]
(16 :3 :1) méthanol :éthanol :eau	14,5 GPa	$\simeq$ 20 GPa	[111]
Gaz			
hélium	11,8 GPa	>60 GPa	[112]
néon	4,7 GPa	16 GPa	[112]
argon	12 GPa	19 GPa	[112]

TAB. 6.1: Différents milieux transmetteurs de pression et leur limite d'hydrostaticité selon les références [111] et [112].

Même après leur solidification, certains milieux peuvent encore être considérés comme suffisamment mous pour garantir une bonne condition d'hydrostaticité, leur limite de plasticité restant faible devant la pression hydrostatique appliquée.

6.2.2 Expériences sur le méthanol

Les chargements aux gaz liquéfiés étant délicats à mettre en oeuvre et compte tenu de l'incompatibilité de certains milieux tels que ceux contenant de l'éthanol avec les spectres Raman de nos échantillons LBG, nous avons choisi d'utiliser du méthanol pur lors des mesures de spectroscopie Raman. Nous avons souhaité tester l'hydrostaticité de ce milieu transmetteur de pression auparavant. Nous adoptons pour cela une méthode similaire à celle utilisée par Piermarini et *al.* [111] qui consiste à éparpiller des grains de rubis dans tout le volume expérimental et à sonder la pression en différents points ainsi que la largeur à mi-hauteur de la raie R_1.

Les barres d'erreur verticales sur la figure 6.5 donnent une image de la dispersion des pressions mesurées en différents points (six points) en fonction de la pression. Toutes les valeurs de pression mesurées dans le volume expérimental sont comprises dans l'intervalle de fréquences correspondant à la barre d'erreur. Cet intervalle augmente lorsque la pression moyenne dans la cellule augmente. La pression qui figure en abscisse est celle appliquée sur le gaz dans le capillaire. La pression qui règne dans la cellule est donnée par la position de la raie R_1 et est donc reportée sur l'axe des ordonnées de droite.

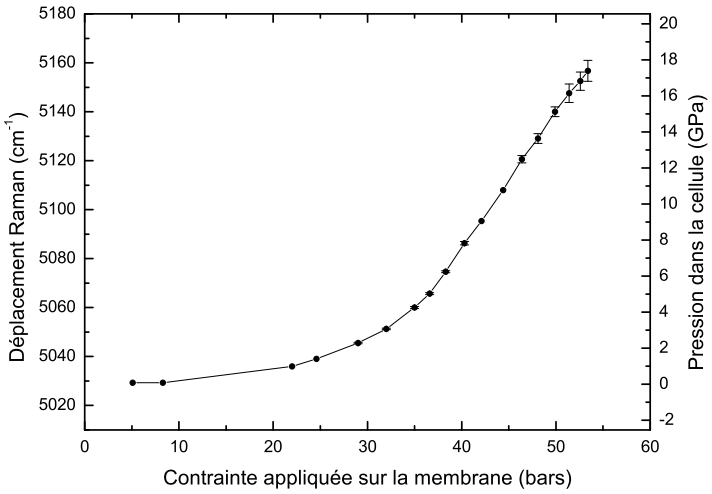


FIG. 6.5: Dispersion de la pression mesurée en différents points dans la cellule, donnée par la barre d'erreur. Cette dispersion augmente avec la pression moyenne. L'axe des abscisses donne la pression appliquée sur la membrane.

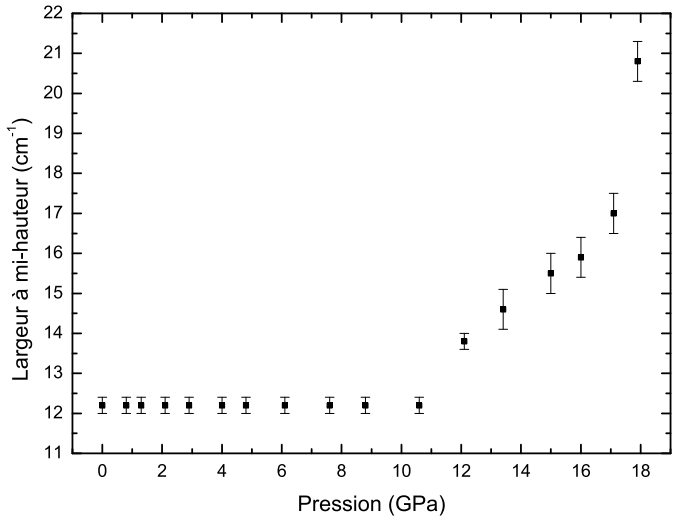


FIG. 6.6: Largeur à mi-hauteur de la raie R_1 du rubis, mesurée en fonction de la pression dans la cellule.

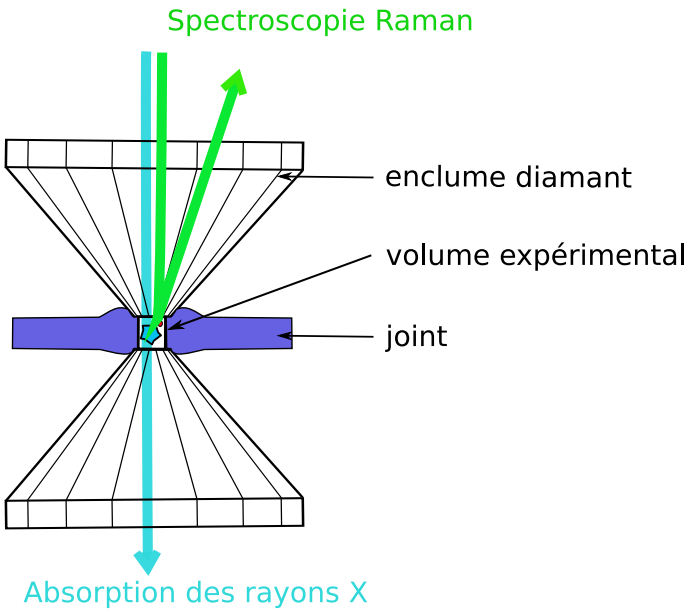


FIG. 6.7: Utilisation de la cellule à enclumes diamant lors de mesures *in situ* de spectroscopie Raman en géométrie de rétrodiffusion ou d'absorption des rayons X en géométrie de transmission.

Afin de compléter la détermination du caractère hydrostatique des contraintes appliquées, nous mesurons la largeur à mi-hauteur de la raie R_1 du rubis en fonction de la pression dans la cellule. Cette évolution est donnée sur la figure 6.6. Nous pouvons considérer d'après ces mesures que le méthanol assure des contraintes hydrostatiques jusqu'à 11 GPa. Pour des pressions supérieures, nous considérerons ce milieu comme quasi-hydrostatique (au moins jusqu'à 18 GPa). Ce choix s'appuie sur le fait que le doublet (visible sur la figure 6.3) reste résolu dans ce domaine de pressions.

6.3 Spectroscopie *in situ*

Spectroscopie Raman Les expériences de spectroscopie Raman *in situ* ont été réalisées avec le dispositif décrit dans la partie 2.1.2. L'utilisation d'un objectif de longue distance de travail permet de réaliser des mesures de micro-Raman, malgré l'encombrement de la cellule à enclumes diamant. La taille du spot laser est de l'ordre de quelques micromètres. Les expériences sont réalisées en configuration rétrodiffusion, comme indiqué sur la figure 6.7.

Spectroscopie d'absorption des rayons X Les expériences *in situ* sont réalisées en transmission. La pression est toujours connue grâce à la fluorescence des rubis, mesurée à l'aide d'un spectromètre et d'un laser hélium-néon, disposés de part et d'autre de la cellule le moment souhaité. Une photo de l'expérience est montrée sur la figure 6.8.

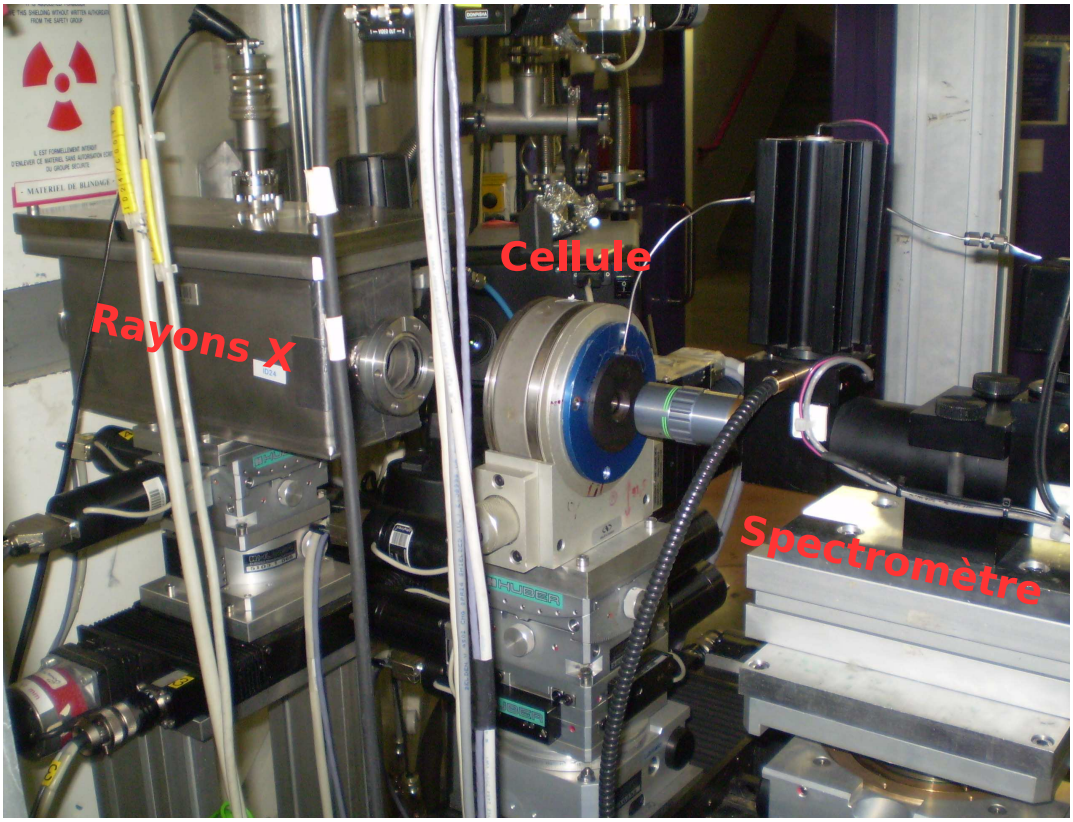


FIG. 6.8: Photographie du dispositif utilisé sur la ligne $ID_2 4$ de l'ESRF pour les expériences d'absorption de rayons X, lors de la mesure de la pression dans la cellule à l'aide du spectromètre.

Chapitre 7

Verre de silice soumis aux hautes pressions

Avant d'étudier le comportement du verre d'oxydes LBG sous hautes pressions, nous nous sommes attelés à étudier celui de la silice [1]. Outre le fait qu'il soit très abondant sur Terre et que ses propriétés intéressent les géophysiciens, le verre SiO_2 retient l'attention des chercheurs parce qu'il est chimiquement et structuralement simple. Ceci permet sa modélisation, qui peut parfois aboutir à des résultats contradictoires. Ce verre, de très loin le plus étudié, va nous permettre de valider notre dispositif expérimental en confrontant nos résultats à ceux obtenus dans la littérature. Il va aussi nous permettre d'appréhender les notions de déformation élastique, plastique et de polyamorphisme.

Sommaire

7.1 Spectre Raman de la silice à pression atmosphérique 116
7.2 Déformation élastique 117
7.3 Déformation plastique et polyamorphisme 120
7.3.1 Déformation plastique 120
7.3.2 Polyamorphisme 123
7.4 Conclusion 124

[1] Ces travaux, réalisés en duo avec T. Deschamps, seront présentés plus longuement dans la thèse de ce dernier [106].

7.1 Spectre Raman de la silice à pression atmosphérique

Les verres de silice peuvent être décrits par un réseau tri-dimensionnel de tétraèdres SiO_4 reliés entre eux par leurs sommets et formant des anneaux à plusieurs tétraèdres. Ces tétraèdres SiO_4 sont très réguliers. Le spectre de diffusion Raman dans les conditions ambiantes de température et de pression est représenté sur la figure 7.1. La bande centrée autour de 440 cm^{-1} et qui est dénommée bande principale (BP sur la figure 7.1) est attribuée aux vibrations d'étirement symétrique de l'atome d'oxygène dans la liaison intertétraèdre Si–O–Si. La largeur de cette bande à pression atmosphérique traduit la grande dispersion des angles intertétraèdres Si–O–Si. Des études de diffraction des rayons X et de neutrons réalisées sur la silice [113] ont permis de caractériser la structure de ce verre tétra-coordonné par une longueur de liaison Si–O et un angle O–Si–O bien définis et égaux respectivement à 1,62Å et 109˚. En revanche l'angle intertétraèdres Si–O–Si possède une large distribution, s'étendant de 120˚à 180˚avec une valeur moyenne autour de 144˚ [114]. Les bandes de défauts, nommées D_1 et D_2 et situées à 495 et 606 cm^{-1} résultent des modes de respiration des cycles formés respectivement par quatre et trois tétraèdres. La finesse de ces bandes provient du fait que ces vibrations sont fortement découplées du réseau [115]. La bande située à 800 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'étirement de la liaison Si–O.

Bien que les bandes D_1 et D_2 soient très intenses à pression ambiante, les simulations montrent que ce sont les anneaux à sept atomes de silicium qui sont les plus probables et non ceux à quatre et trois qui sont les plus actifs en Raman [116].

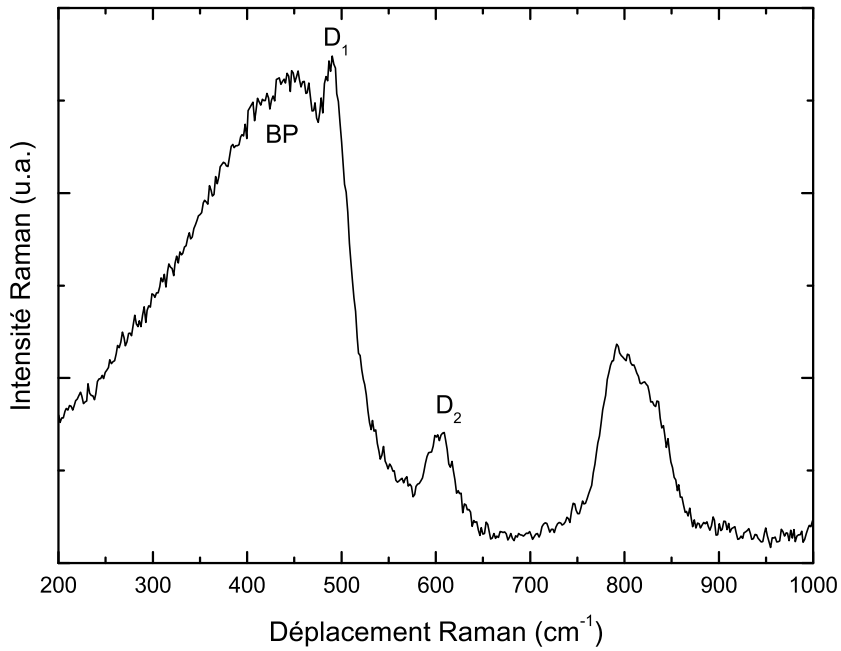


FIG. 7.1: Spectre Raman de la silice à pression atmosphérique.

7.2 Déformation élastique

Nous avons commencé notre étude de la densification de la silice en cellule enclumes diamant en nous limitant à des pressions inférieures à 10 GPa, afin de rester dans le domaine de déformation élastique. Nous avons effectué deux cycles successifs de compression-décompression sur le même échantillon pour lesquels les pressions maximales atteintes sont respectivement de 7,7 et 8,6 GPa. L'évolution des spectres Raman lors de la première compression est reportée sur la figure 7.2.

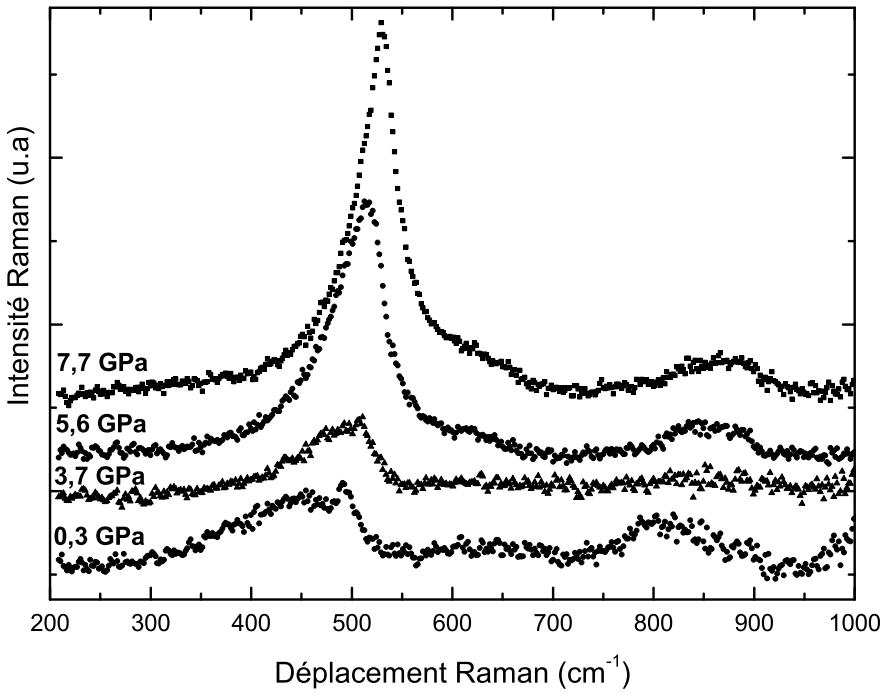


FIG. 7.2: Evolution des spectres Raman de la silice lors d'une compression en cellule enclumes diamant jusqu'à 7,7 GPa.

Nous observons sur ces spectres plusieurs effets de la pression :

* La bande principale se déplace vers les hautes fréquences, au point qu'elle ne peut plus être discernée de la bande D_1. Ce décalage s'explique par des angles Si–O–Si qui deviennent en moyenne plus fermés lorsque la pression augmente. La relation de Sen et Thorpe [117] permet d'évaluer cet angle moyen (égal à 144° à pression atmosphérique) à 136° à 8,6 GPa [2].

[2] Le modèle de Sen et Thorpe est un modèle simple qui relie la fréquence de vibrations à l'angle intertétraèdres θ par la relation :

$$\nu_{BP}^2 = \frac{\alpha}{M_O}(1+cos(\theta)) \tag{7.1}$$

où M_O est la masse molaire de l'oxygène égale à 16g/mol. Le paramètre α peut être évalué sachant que l'angle intertétraèdres vaut 144°dans la silice non densifiée.

De plus la distribution de cet angle est plus étroite, comme le révèle l'affinement de la bande principale lors d'une compression.

∗ Les bandes D_1 et D_2 se déplacent également vers les hautes fréquences, signe d'une déformation des anneaux à trois et quatre tétraèdres sous l'effet de la contrainte. Le plus faible déplacement de la bande D_2 par rapport à celui de la bande D_1 témoigne d'une plus grande rigidité des petits anneaux.

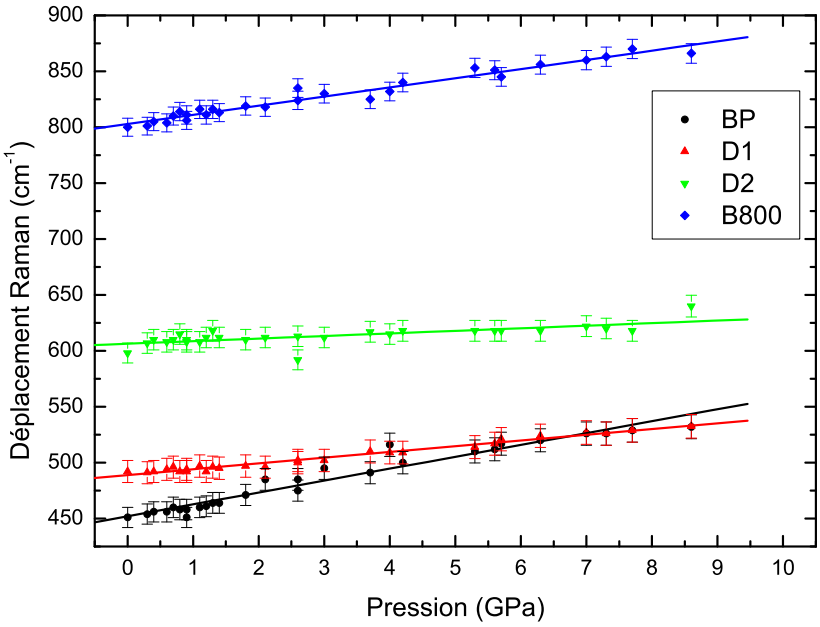


FIG. 7.3: Déplacements Raman des différentes bandes de la silice pendant les deux cycles de compression-décompression réalisés jusqu'à 8,6 GPa.

Sur la figure 7.3 sont reportés les déplacements des quatre bandes Raman de la silice comprises entre 400 et 1000 cm^{-1} sous l'effet de la pression. Nous n'avons pas différencié sur ce graphe les compressions des décompressions. En effet les points pris lors d'une montée ou d'une descente en pression se superposent. Le même chemin étant exactement emprunté lors de ces cycles, nous qualifions cette déformation d'élastique. Les déplacements mesurés et ajustés par une droite sont très proches de ceux obtenus par Sugiura *et al.* [82]. Le déplacement de la D_2 montre une pente très faible que nous pouvons attribuer à la grande rigidité des anneaux formés par trois tétraèdres par rapport à ceux constitués de quatre tétraèdres. Au-delà de 7 GPa, la bande principale et la D_1 se confondent. Les changements observés lors de compressions atteignant 8 GPa sont complètement réversibles. La figure 7.4 permet de comparer les spectres Raman obtenus aux pressions extrêmes (à pression atmosphérique et à 8,6 GPa) et permet de se rendre compte de l'augmentation de l'intensité de la bande principale ainsi que de la diminution de sa largeur, observations qui sont compatibles avec celles qui ont été faites par ailleurs [81, 82, 118]. Il est également intéressant de noter que le spectre de la silice obtenu autour de 8 GPa ressemble à celui d'un verre GeO_2 obtenu à

pression atmosphérique et dont l'angle intertétraèdres est faiblement distribué autour d'une valeur égale à 133°[119].

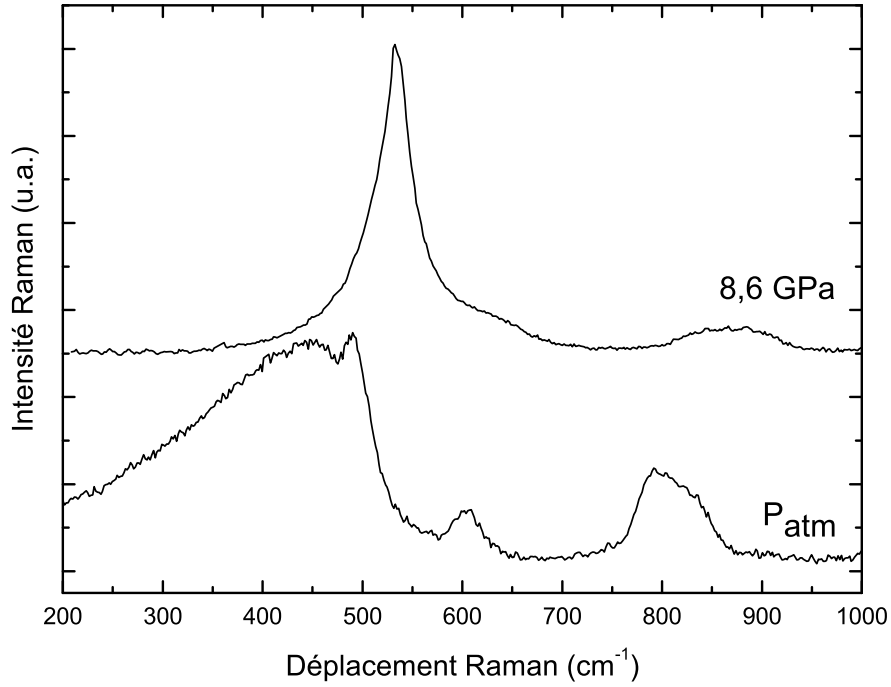


FIG. 7.4: Comparaison des spectres Raman de la silice de départ et de la silice densifiée dans la cellule enclumes diamant à 8,6 GPa.

Parce que l'évolution est complètement réversible jusqu'à environ 9 GPa, nous ne pouvons envisager un mécanisme impliquant des ruptures et des formations de liaisons. Les changements observés sont continus et relèvent plutôt d'une «fermeture» de tous les angles, d'un repliement des «anneaux» ouverts formés d'au moins six tétraèdres [81]. D'autre part des expériences de diffraction des rayons X réalisées sur la silice en cellule à enclumes diamant [120] permettent de rendre compte de l'évolution de l'ordre à moyenne distance dans la silice (sur une échelle des longueurs de l'ordre de 4,2 Å) sous l'effet de la pression. Ces auteurs n'ont trouvé aucun changement pouvant affecter cet ordre pour des pressions inférieures à 8 GPa. Nous pouvons par conséquent considérer avec eux que l'ordre moyen est préservé dans le domaine de déformation élastique.

Dans cette étude, nous avons délibérément ignoré les anomalies de la silice aux plus basses pressions qui font l'objet d'un travail à part entière [106].

7.3 Déformation plastique et polyamorphisme

7.3.1 Déformation plastique

La frontière pour laquelle la densification de la silice devient permanente se situe entre 8,5 et 10 GPa [121]. La densification permanente semble d'après des mesures Brillouin [122] être achevée vers 25 GPa puisqu'à partir de cette pression et jusqu'à 40 GPa, aucun signe de densification supplémentaire n'est visible.

Nous avons effectué un nouveau cycle de compression-décompression de la silice jusqu'à 17,9 GPa. Les spectres Raman que nous avons enregistrés lors de ce cycle sont montrés figure 7.5 et illustrent ce qui a déjà été observé par ailleurs : une diminution significative de l'intensité de la bande principale pour les plus hautes pressions. Polsky *et al.* [121] ont attribué cette diminution drastique d'intensité à une perte de symétrie due au changement de coordinences cinq et six, rendant les modes de vibration associés aux oxygènes pontants moins actifs en diffusion Raman. Des mesures Brillouin antérieures [122] ont mis en évidence la variation rapide de la vitesse du son dans la silice dans un domaine de pressions allant de 10 à 20 GPa. Ceci confirme qu'un changement structural majeur a lieu dans la silice à de telles pressions.

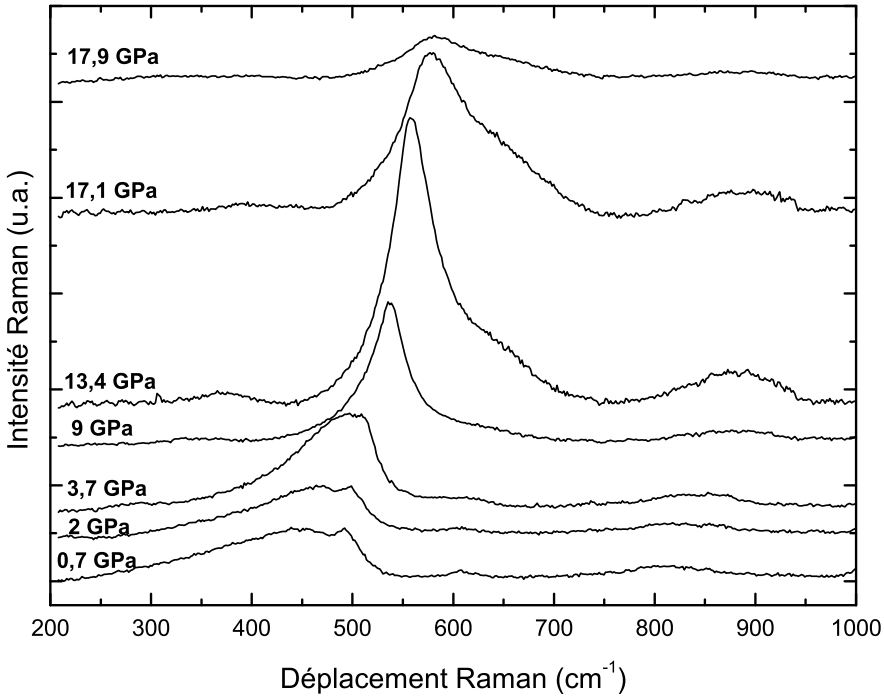


FIG. 7.5: Evolution des spectres Raman de la silice lors d'une compression en cellule enclumes diamant jusqu'à 18 GPa.

L'évolution du déplacement du maximum de la bande principale lors de la compression puis

de la décompression est représentée sur la figure 7.6. Nous remarquons que le chemin emprunté n'est pas le même lors de la montée et de la descente en pression, ce qui confirme le caractère permanent de la déformation. La densification permanente induite lors de ce cycle est évidente si nous comparons les spectres Raman à pression ambiante, mesurés avant et après ce cycle. Cette comparaison est faite sur la figure 7.7.

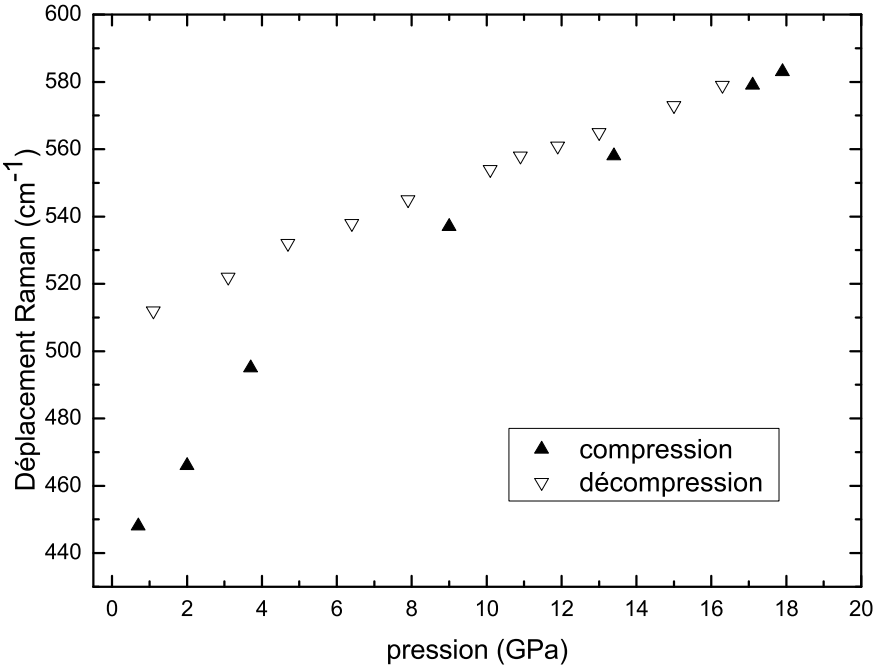


FIG. 7.6: Evolution de la position du maximum de la bande principale lors d'une compression (symboles pleins) jusqu'à 18 GPa, suivie d'une décompression (symboles vides).

L'augmentation de l'intensité de la bande D_2 sur le spectre Raman de la silice densifiée par rapport à la silice d'origine (voir figure 7.7), suggère que la distribution de la taille des anneaux a varié lors de ce cycle. L'interprétation donnée par Polsky *et al.* [121] est l'apparition d'oxygènes en coordinence trois (donc le silicium devient en coordinence cinq ou six) durant une compression au-dessus de 10 GPa. Pendant la décompression, ces oxygènes retournent en coordinence deux, restaurant le réseau tétracoordonné, qui diffère cependant du réseau de départ, car ce ne sont pas les mêmes liaisons qui se font et se défont. Ce processus serait plutôt en faveur d'anneaux de taille plus petite qui conduisent à une densification permanente [121].

Les mesures de diffraction X [120] confirment que pour des pressions supérieures à 10 GPa, l'ordre à moyenne distance diminue très largement. Pour des pressions supérieures à 28 GPa, la distance moyenne Si–O augmente, ce qui est le signe d'un changement de coordination du silicium. A 42 GPa, la longueur Si–O est très proche de celle obtenue dans le cristal de stishovite dans lequel le silicium est en coordinence six.

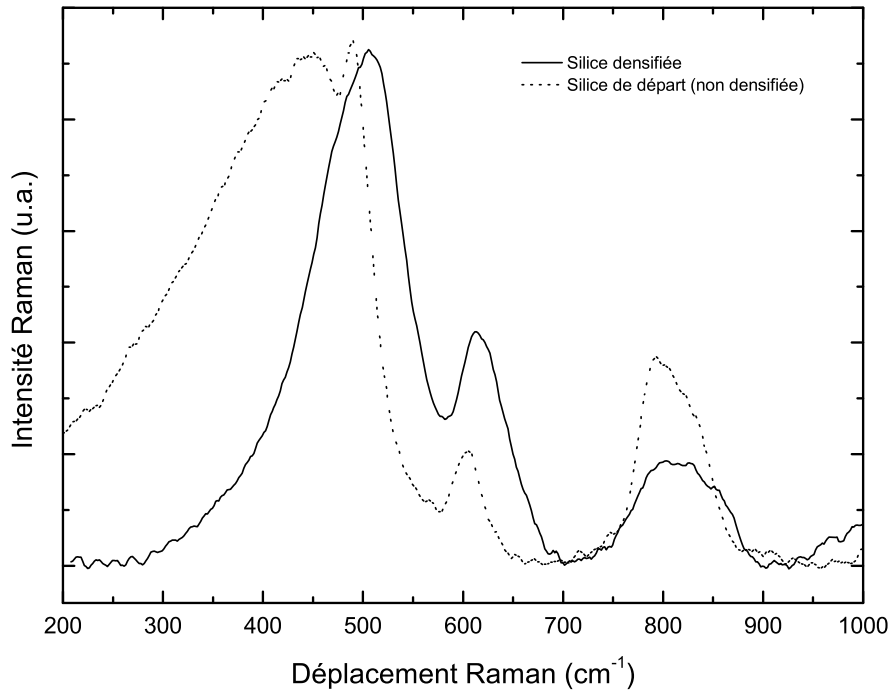


FIG. 7.7: Comparaison à pression ambiante des spectres Raman de la silice de départ et de la silice densifiée jusqu'à 18 GPa.

Bien qu'après une compression jusqu'à 18 GPa, le réseau semble redevenir tétracoordonné, des mesures Brillouin et Raman sur un échantillon de silice densifiée relatent un changement significatif de la structure du verre [122], [123]. D'après Sugai *et al.* [124], le nombre de coordinence du silicium augmenterait sous l'effet de la pression pour passer principalement de 4 à 6 [125] au-delà de 17 GPa. Pendant la décompression, la coordinence redeviendrait égale à quatre. Des mesures *in situ* [120] de diffraction des rayons X ont révélé que le nombre de coordinence du silicium augmente progressivement à partir de 8 GPa jusqu'à 6 vers 42 GPa mais aucune mesure n'a été réalisée lors de la décompression. Lin et al. [126] ont récemment effectué des expériences de diffusion Raman des rayons X au seuil K de l'oxygène sur des échantillons de silice. Ils ont mis en évidence la similitude entre les spectres Raman X du quartz (coordinence 4 du silicium) et de la silice maintenue à une pression inférieure à 10 GPa et celle entre la silice au-dessus de 22 GPa et de la stishovite (coordinence 6 du silicium). Ils ont également montré que ce changement de coordinence était réversible lors de la décompression. Si la pression excède 13 GPa, alors la densité du verre de silice de retour à pression ambiante se voit augmentée [122].

Les simulations de dynamique moléculaire de Della Valle et Venuti [127] aboutissent à des résultats en accord avec les observations expérimentales précédemment évoquées : la densification se traduit par un allongement très léger de la liaison Si–O et une diminution de l'angle intertétraèdres moyen Si–O–Si. Ces simulations indiquent de plus que c'est l'augmentation de la coordinence qui

est à l'origine de ces transformations structurales.

Pourtant d'après Susman et al. [128], les expériences de diffraction de neutrons réalisées sur des verres SiO_2 densifiés jusqu'à 16 GPa, l'ordre à courte distance varie très peu comparativement à l'ordre à moyenne distance.

Du point de vue des expérimentateurs, tout le monde semble s'accorder pour dire que l'augmentation de l'intensité de la D_2 lorsque la pression augmente, traduit l'augmentation du nombre d'anneaux à trois tétraèdres. L'interprétation qui en découle est que la pression favorise l'apparition d'anneaux de petites tailles. Cependant les simulateurs penchent plutôt en faveur de la conclusion contraire : de façon générale, les plus hautes densités sont associées à une plus grande proportion d'anneaux de grandes tailles [129, 130]. Huang et Kieffer [131] donnent l'exemple du quartz qui possède des anneaux à six et huit tétraèdres tandis que la cristobalite, forme moins dense, ne présente que des anneaux à six tétraèdres. Il est raisonnable de penser que les grands anneaux sont associées aux densités élevées, car ceux-ci peuvent s'enrouler sur eux-mêmes, tandis que les petits anneaux sont plus contraints.

7.3.2 Polyamorphisme

La plupart des expériences sur les amorphes montrent l'existence sous haute pression d'une phase de haute densité (hda phase [3]) mais qui retourne à pression ambiante à la phase de basse densité (lda phase [4]). Une revue détaillée est faite dans la référence [132]. Contrairement à cela et ainsi que le montre la figure 7.7, la silice possède deux états structuraux qui sont stables à pression atmosphérique, à condition que la pression appliquée ait été supérieure à 10 GPa. La phase hda est atteinte après un chargement à 25 GPa de l'échantillon de silice [122]. La densité a alors augmenté de 20% par rapport à la phase lda. Par analogie avec ce qui se passe dans les cristaux, susceptibles de montrer plusieurs formes cristallines et qualifiés ainsi de polymorphes, nous utilisons le terme «polyamorphisme» pour les verres.

La transition amorphe-amorphe observée dans la silice est graduelle et continue à température ambiante, ce qui exclut à première vue une transition du premier ordre. Pourtant certains auteurs plaident en faveur d'une telle transition en argumentant que celle-ci est cachée par sa cinétique très lente [133, 134]. Les phases lda (pour laquelle le silicium est en coordinence quatre) et hda (issue d'une densification) sont stables respectivement à basse et haute pression. D'après Lacks [133, 135], il existe une barrière entre ces deux minima d'énergie qu'une activation thermique permet de franchir. La figure 7.8 tirée de la référence [136] donne une illustration de l'évolution de l'énergie potentielle au cours de la compression : la hauteur de la barrière énergétique diminue, permettant lorsqu'elle s'annule au système de transiter de la phase lda à la phase hda. Cette instabilité mécanique permet au système de s'affranchir d'une activation thermique pour passer d'un état à l'autre.

A faible température [5] cette transition est cinétiquement défavorisée. La phase lda persiste donc dans un grand domaine de pressions, jusqu'à atteindre les limites de sa métastabilité. Les différents arrangements atomiques deviennent instables pour différentes pressions, ce qui rend le changement de structure continu.

[3] high density amorphous phase

[4] low density amorphous phase

[5] le qualificatif «faible» n'a pu être évalué par l'auteur. La valeur de la température en question dépend de la hauteur de cette barrière énergétique.

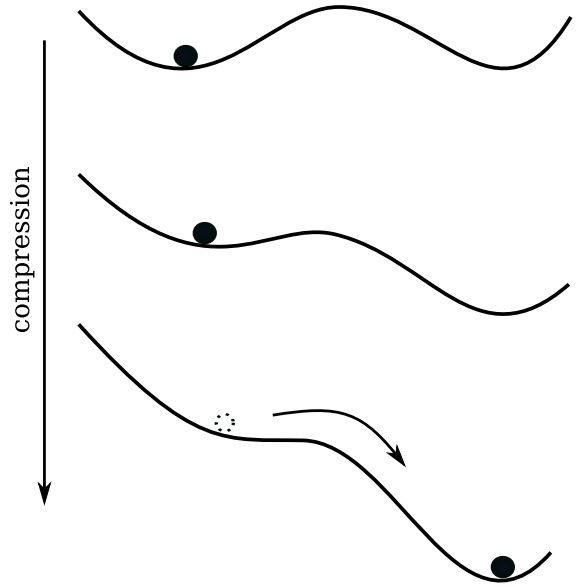


FIG. 7.8: Illustration schématique de l'évolution de l'énergie potentielle au cours de la compression du verre SiO_2. Le cercle représente la position du système.

Cette transition de phase est à mettre en parallèle avec la transition quartz⇝coesite [6] qui est du premier ordre et qui a lieu à 3 GPa pour une température de 1000 K [137]. Cependant à température ambiante, la phase quartz perdure jusqu'à 25 GPa avant de s'amorphiser [138].

7.4 Conclusion

Malgré la densité du verre qui augmente pour des compressions supérieures à 10 GPa, peu de changements à courte distance sont perceptibles sur l'échantillon densifié et revenu à pression atmosphérique : le silicium reste certainement tétra-coordonné et la longueur de la liaison a peu varié [128]. Il s'agirait plutôt d'un changement à une échelle d'ordre moyen, caractérisé en diffraction X et conduisant à l'augmentation du nombre d'anneaux à 3 membres (augmentation de la D_2), bien que ce point reste contesté par certains auteurs. L'ordre à courte distance varie cependant lors de ces transformations. Des liaisons se brisent et se forment. L'atome de silicium tend ainsi à augmenter sa coordinence jusqu'à six. Mais lors de la décompression, le verre retourne certainement très largement en coordinence quatre. La transition amorphe-amorphe se produisant entre les phases de basse densité (lda) et haute densité (hda) semble continue même si elle est qualifiée par certains de transition du premier ordre [133, 134].

[6] Dans ces deux phases cristallines, le silicium reste en coordinence quatre.

Chapitre 8

Verre LBG sous hautes pressions

Forts de nos expériences sur la silice, qui fait figure d'archétype des verres tétraédriques, nous avons choisi de densifier en cellule à enclumes diamant le verre LBG, qui comporte lui aussi des entités tétraédriques. L'étude de ce verre s'annonce plus complexe que celle de la silice puisque c'est un verre multicomposants qui n'a jamais été densifié par ailleurs. Nous nous appuierons donc dans une première partie sur les verres germanates, cousins des silicates, et borates qui ont fait l'objet de nombreuses études. L'avantage du verre LBG par rapport à la silice est de pouvoir être analysé en spectroscopie d'absorption des rayons X dans la cellule, ce qui est encore irréalisable au seuil du silicium et d'avoir ainsi accès à l'ordre à courte distance. Nous présentons dans ce chapitre les expériences réalisées en spectroscopie Raman et en absorption des rayons X. Nous tentons de donner une interprétation rendant compte des changements structuraux se produisant à des échelles d'ordres différents. Enfin nous présentons nos dernières expériences visant à mesurer l'effet de la pression sur le pic de Boson. Toutes nos expériences sont réalisées *in situ*.

Sommaire

8.1 Etude bibliographique : verres GeO_2 et B_2O_3 sous pression 126
8.1.1 Verres GeO_2 sous pression 126
8.1.2 Verres B_2O_3 sous pression 128
8.2 Spectroscopie Raman *in situ* du verre LBG 129
8.2.1 Déformation élastique 129
8.2.2 Déformation plastique et polyamorphisme 129
8.2.3 Discussion 133
8.2.4 Conclusion 136
8.3 Spectroscopie d'absorption des rayons X 137
8.3.1 Expérimentation et analyse des données 137
8.3.2 Résultats et interprétations 137
8.4 Synthèse des informations 143
8.4.1 Les différentes étapes 143
8.4.2 Elaboration d'un modèle 144
8.5 Pic de Boson 147
8.5.1 Origine du pic de Boson 147
8.5.2 Expérience 147
8.5.3 Résultats et interprétation 148
8.6 Conclusion du chapitre 152

8.1 Etude bibliographique : verres GeO_2 et B_2O_3 sous pression

8.1.1 Verres GeO_2 sous pression

Les verres GeO_2 ont, tout comme la silice, une structure à base de tétraèdres GeO_4 reliés entre eux par leurs sommets. Leur structure est similaire à celle du cristal de type quartz q-GeO_2, mais avec une distribution de l'angle Ge–O–Ge large du fait de l'absence d'ordre à longue distance par rapport au cristal. Les distances Ge–O et Ge–Ge s'élèvent respectivement à 1,74 et 3,18 Å, ce qui conduit à une valeur moyenne de l'angle intertétraèdre $\widehat{Ge-O-Ge}$ égale à 133°, avec une distribution de 121°à 147° [31]. L'angle intertétraèdre et sa distribution sont plus faibles que dans le verre SiO_2, ce qui résulte probablement de la présence d'un plus grand nombre d'anneaux à trois tétraèdres dans le verre GeO_2 [31]. Rappelons que dans les verres de silice, l'angle intertétraèdre moyen vaut 144°avec une distribution de 120 à 180° [121]. L'angle intratétraèdre $\widehat{O-Ge-O}$ est plus distordu que dans le cas des verres de silice, en raison du plus grand rayon atomique de Ge par rapport au Si, rendant plus de positions accessibles aux oxygènes premiers voisins. Les verres GeO_2 sont connus pour amorcer des changements irréversibles à des pressions plus faibles que celles nécessaires aux verres de silice (4 GPa contre 8 GPa). Sur l'intervalle 4-11 GPa, la réponse du verre GeO_2 n'est plus élastique et conduit à une réduction du volume de 30% [121]. Cette variation de volume est comparable à celle se produisant lors du passage sous pression de la structure quartz à la structure rutile du cristal GeO_2 [121] (respectivement q-GeO_2 et r-GeO_2). Des mesures XAS [1] sur le verre GeO_2 [139] ont montré que la longueur moyenne de la liaison Ge–O augmente de 1,74 à 1,84 Å et devient ainsi très proche de la longueur de liaison attendue lorsque le germanium est en coordinence six. Cette variation, interprétée comme un changement progressif de la coordinence du germanium, a lieu à partir de 5 GPa. L'évolution la plus rapide se situe entre 7 et 9 GPa. Puis au-dessus de 10 GPa, la distance Ge–O varie très peu. Ces auteurs postulent une transition amorphe-amorphe $4 \rightarrowtail 6$ qui serait du premier ordre [139, 119] alors que d'autres penchent en faveur d'un changement de coordinence progressif faisant intervenir le germanium en coordinence cinq [140].

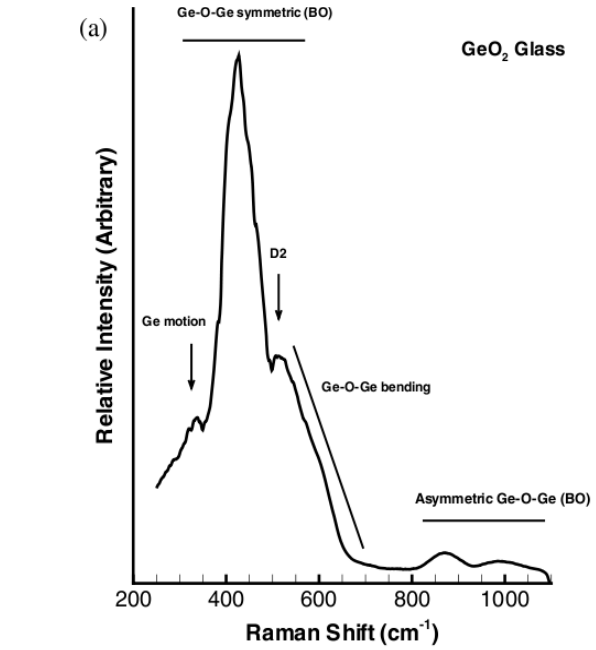
Lorsque la pression augmente, les bandes Raman (voir figure 8.1) du q-GeO_2 se déplacent vers les hautes fréquences avec des taux de variation ($\frac{\partial \omega_i}{\partial P}$) compris entre 3 et 10 cm^{-1}/GPa suivant les bandes [31].

En dessous de 4 GPa, la déformation du verre GeO_2 demeure élastique et se traduit par une diminution progressive de l'angle intertétraèdre Ge–O–Ge et par une distorsion des tétraèdres GeO_4 [119]. Les changements observés sur le verre en spectroscopie Raman concernent la bande principale située à 419 cm^{-1} (voir figure 8.1(a)) qui est attribuée aux vibrations d'élongation symétrique Ge–O–Ge correspondant au déplacement de l'atome d'oxygène dans le plan bissecteur de l'angle Ge–O–Ge [2]. Lors de la compression, cette bande à 419 cm^{-1} se décale vers les hautes fréquences, s'élargit et diminue en intensité. C'est la forte distorsion des tétraèdres qui permet d'expliquer la diminution progressive d'intensité de cette bande [119].

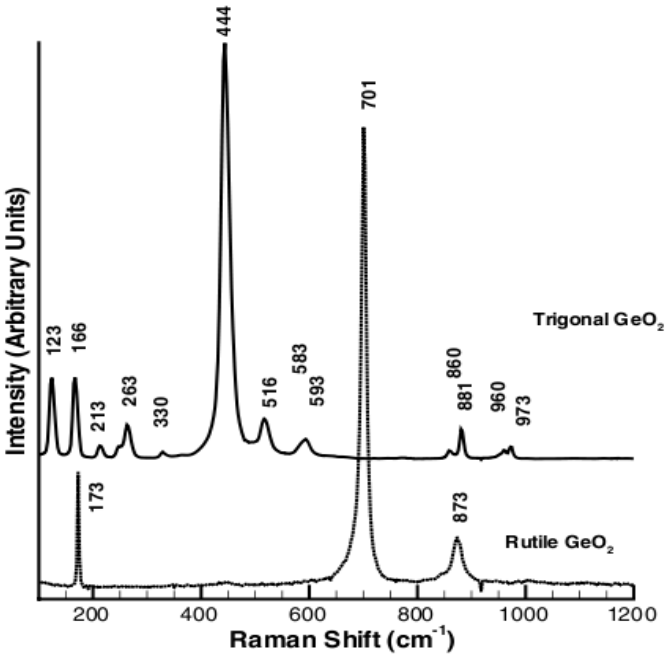
A partir de 5 GPa, les changements irréversibles sont visibles sur les spectres Raman [119]. La bande principale continue de s'élargir, de diminuer en intensité et de se déplacer vers les hautes fréquences, mais plus lentement. Une bande à 240 cm^{-1} apparait et augmente en intensité jusqu'à 13 GPa. Le changement de coordinence observé dans cette fenêtre de pressions ne se traduit donc pas par un changement radical du spectre Raman. Des simulations de dynamique moléculaire [141]

[1] X-ray Absorption Spectroscopy

[2] Cette bande est l'équivalent de la bande principale à 440 cm^{-1} dans SiO_2.



(a) v-GeO_2



(b) q-GeO_2 et r-GeO_2

FIG. 8.1: Spectres Raman (a) du verre GeO_2 et (b) des cristaux de structure type quartz q-GeO_2 et rutile r-GeO_2. Ces spectres sont issus de la référence [31].

ont montré que la structure du verre GeO_2 est dominée à faible pression par la présence d'anneaux formés de six ou sept tétraèdres GeO_4. Lorsque la pression augmente, les anneaux s'agrandissent (anneaux formés de sept, huit et plus tétraèdres) en devenant plus flexibles et s'arrangent de façon plus compacte. A plus haute pression, le germanium passe en coordinence six et des anneaux à 3 et 4 tétraèdres se forment en plus grand nombre. Ces mêmes anneaux caractérisent la forme cristalline rutile-GeO_2.

Les expériences d'EXAFS [139] ont montré que même après une compression de 23 GPa, la distance Ge–O redevient égale à pression atmosphérique à celle du départ. Bien qu'une hystérésis soit décrite lors de ce cycle, le changement de coordinence du germanium est qualifié de complètement réversible.

Le comportement du verre GeO_2 sous pression rappelle très fortement celui de la silice, qui montre une densification permanente lorsque l'échantillon est soumis à au moins 8 GPa, résultant d'un changement structural à moyenne et non à courte distance. Cependant même si ce changement de coordinence est réversible, il est certainement responsable de la densification permanente observée sur le verre GeO_2.

8.1.2 Verres B_2O_3 sous pression

Le verre B_2O_3 est constitué de triangles BO_3 [142]. Trois triangles BO_3 s'associent pour former un anneau boroxol B_3O_6. La structure globale du verre B_2O_3 consiste en un mélange d'entités élémentaires (les triangles BO_3) et d'anneaux boroxol. Le spectre Raman du verre B_2O_3 présente une bande de très grande intensité par rapport au reste du spectre, située à 808 cm^{-1} et de faible largeur à mi-hauteur (15 cm^{-1}) [143]. L'origine de cette bande est attribuée aux anneaux boroxol dont la vibration est fortement découplée de celle du réseau. Cette bande Raman diminue en intensité et ne peut plus être observée à partir de 14 GPa puis elle réapparaît après la décompression à sa position initiale mais avec une intensité au moins cinq fois plus faible [144]. Ces mesures Raman viennent compléter des mesures Brillouin qui avaient déjà suggéré que la transformation à de telles pressions était irréversible [145]. Les expériences Raman indiquent que les anneaux boroxols disparaissent sous l'effet de la pression et réapparaissent en moins grand nombre. Ce réarrangement structural, interprété comme un changement de coordinence $3 \rightarrowtail 4$ du bore, est continu pendant la compression, alors que lors de la décompression se produit un changement brutal vers 3 GPa, visible sur les mesures de la vitesse longitudinale du son en fonction de la pression [146]. Cette discontinuité de la vitesse du son lors de la décompression porte la signature d'une transition du premier ordre $4 \rightarrowtail 3$ de la coordinence du bore.

La transition entre la phase cristalline α-B_2O_3 (dans laquelle le bore est tri-coordonné) vers la phase β-B_2O_3 (dans laquelle le bore est tétra-coordonné) se produit à température ambiante vers 2 GPa [147], ce qui est proche de la pression à laquelle se produit la discontinuité dans le verre B_2O_3. Mais une cristallisation du verre est exclue étant donnée que la vitesse du son après le cycle est identique à celle avant le cycle.

L'étude par RMN du verre B_2O_3 a confirmé la présence de bore tétra-coordonné dont la proportion augmente avec la pression et a montré que la proportion d'anneaux de boroxol augmente jusqu'à 2 GPa puis diminue pour des pressions allant jusqu'à 6 GPa [148].

8.2 Spectroscopie Raman *in situ* du verre LBG

8.2.1 Déformation élastique

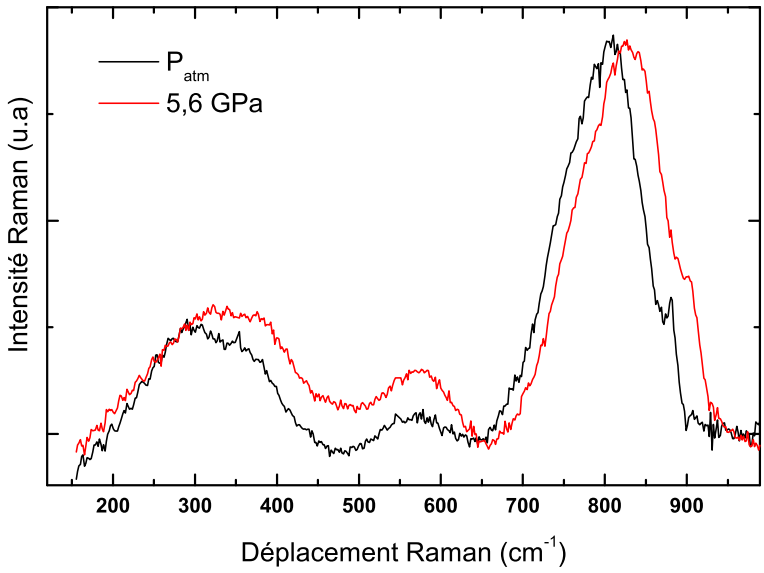
Notre étude sur les verres LBG a commencé par l'application de pressions inférieures à 6 GPa. La figure 8.2(a) montre l'influence de la pression sur le spectre Raman. Nous remarquons un net décalage de la totalité du spectre Raman vers les hautes fréquences. Nous allons cependant appuyer notre étude essentiellement sur la bande située vers 800 cm^{-1} (que nous appellerons par la suite bande principale). L'attribution de cette bande aux modes de vibrations a été traitée dans la partie 2.1.3.2. Rappelons simplement que cette bande regroupe les modes d'étirement des liaisons B–O et Ge–O dans lesquelles bore et germanium sont en coordinence quatre. La pression ayant pour effet de faire varier les longueurs de liaison, cette bande est susceptible de se modifier. D'autre part, cette bande est la plus intense et la moins large, ce qui facilite l'observation d'un quelconque changement.

Nous avons fait subir au même échantillon, deux cycles successifs de compression-décompression jusqu'à des pressions maximales respectivement égales à 5,6 puis 4,6 GPa. La pression a pour effet de décaler la bande principale vers les hautes fréquences, sans toutefois modifier la largeur et l'intensité de cette bande. Le spectre Raman de l'échantillon revenu à pression atmosphérique ne montre aucune modification par rapport au spectre initial. Nous avons reporté sur le graphe de la figure 8.2(b), l'évolution de la position de la bande principale en fonction de la pression pour ces deux cycles de pression-décompression. Les chemins empruntés par le système se superposent aussi bien lors des compressions que des décompressions, ce qui indique que la déformation est élastique dans cet intervalle de pressions.

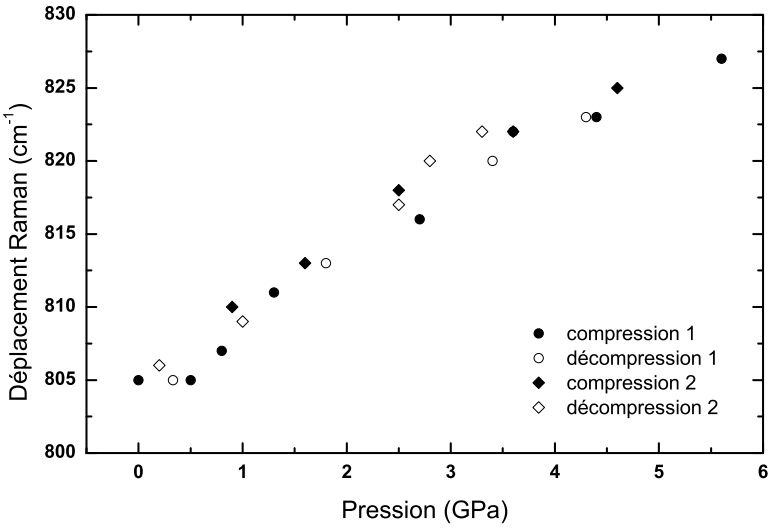
De façon analogue à ce qui se produit dans les verres GeO_2, nous attribuons ce décalage de la bande principale avec la pression aux distorsions des tétraèdres GeO_4 et BO_4 et à une diminution des longueurs de liaison lors des compressions.

8.2.2 Déformation plastique et polyamorphisme

Au cours des deux expériences suivantes, nous avons souhaité explorer le domaine de déformation plastique du verre LBG. En supposant un comportement proche de celui du verre GeO_2, nous avons estimé qu'une pression de 10 GPa devait être suffisante. Sur deux chargements différents, nous avons augmenté la pression jusqu'à 10 et 18,9 GPa et noté l'évolution de la bande principale en fonction de la pression. Quelques spectres Raman enregistrés au cours de la compression jusqu'à 18,9 GPa puis de la décompression sont donnés figure 8.3. Nous remarquons aisément à l'aide de ces spectres l'évolution singulière de la bande principale avec la pression : celle-ci se décale d'abord vers les hautes fréquences puis vers les basses fréquences alors que la pression continue d'augmenter.



(a)



(b)

FIG. 8.2: (a) : Spectres Raman du verre LBG à 5,6 GPa et à l'ambiante, (b) Position de la bande Raman à 800 cm^{-1} en fonction de la pression pour deux cycles successifs de compression-décompression.

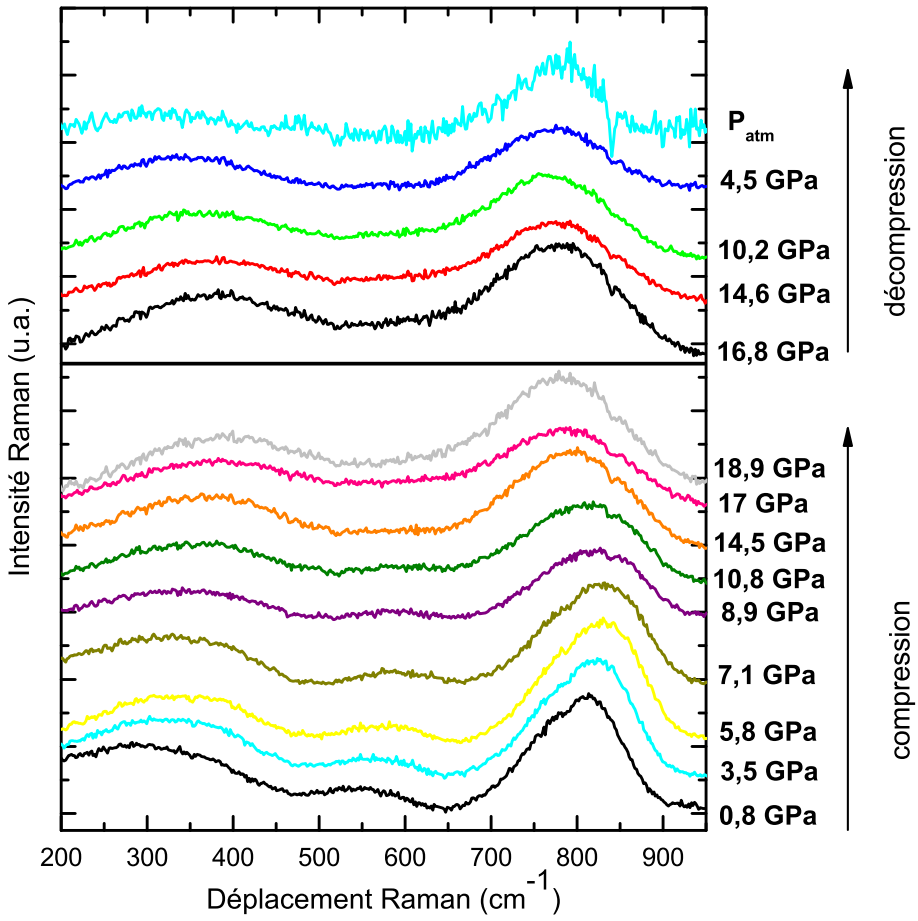


FIG. 8.3: Evolution des spectres Raman du verre LBG mesurés *in situ* lors d'une compression atteignant 18,9 GPa et suivie d'une décompression.

L'évolution du maximum de la bande à 800 cm^{-1} est reprise sur le graphe de la figure 8.4, où sont superposés les résultats obtenus pour les deux expériences. Les points coïncident parfaitement jusqu'à 10 GPa, pression à laquelle est amorcée la descente en pression pour la première expérience. Les deux expériences montrent en effet un changement de pente survenant vers 7,5 GPa, alors que la pression est toujours croissante. La décompression achève d'écrire une boucle d'hystérésis qui est fermée pour une compression jusqu'à 10 GPa et ouverte pour une compression jusqu'à 18,9 GPa. Nous reviendrons ultérieurement sur les conséquences que cela induit.

Les spectres Raman donnés figure 8.3 permettent également de suivre les évolutions des bandes situées à 280 et 550 cm^{-1}. Nous observons que la bande centrée à 280 cm^{-1} se décale de façon monotone vers les hautes fréquences, et varie peu en intensité. La bande centrée à 550 cm^{-1}, attribuée aux modes de déformation angulaire impliquant des oxygènes pontants (voir section 2.1.3.2), semble montrer une tendance similaire. De faible intensité initialement, celle-ci de-

vient rapidement imperceptible car noyée par les bandes qui l'entourent et qui s'en rapprochent progressivement. De façon plus quantitative, nous avons reporté la position de la bande centrée à 280 cm^{-1} sur le graphe figure 8.4. Cette bande évolue linéairement avec la pression et suit le même chemin lors de la montée et de la descente en pression.

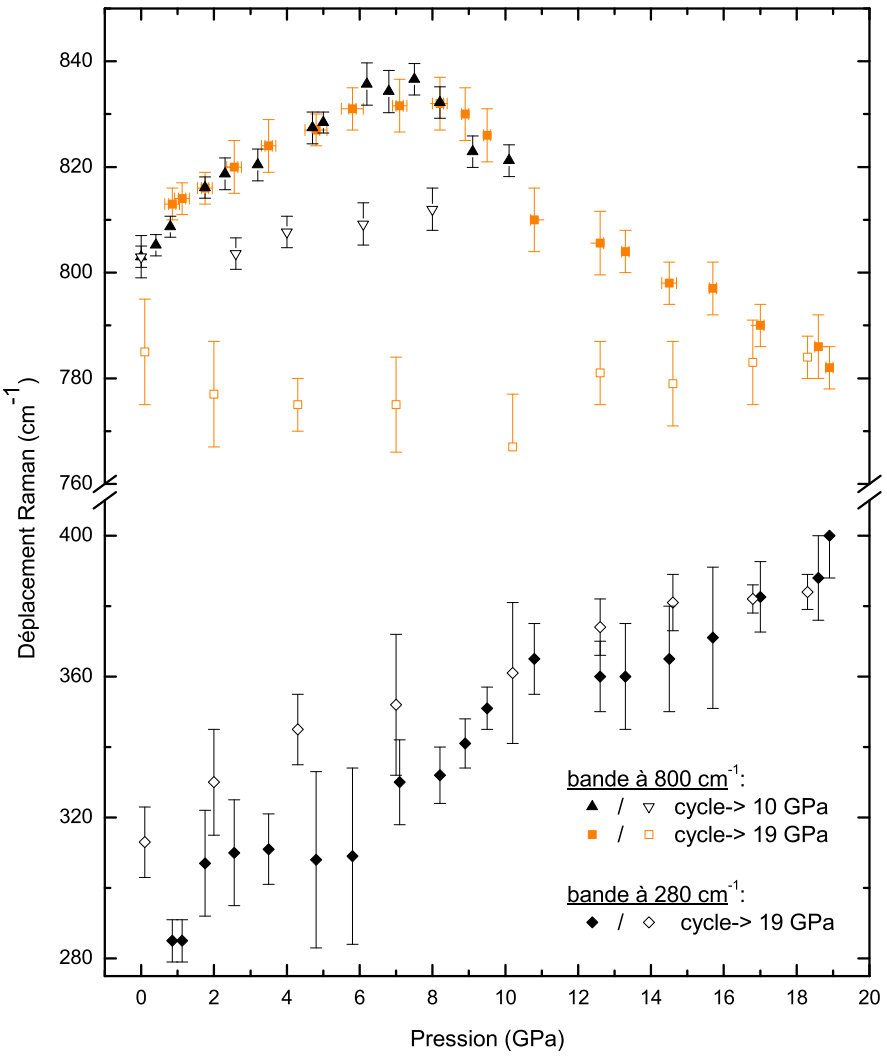


FIG. 8.4: Evolution de la position de la bande Raman à 800 cm^{-1} en fonction de la pression lors d'un cycle pour lequel la pression atteint 18,9 GPa (symboles carrés) et superposée à un autre cycle atteignant une pression de 10 GPa (symboles triangulaires). Evolution de la bande à 280 cm^{-1} (losanges) lors du chargement à 18,9 GPa. Les symboles pleins se rapportent à la phase de compression et les symboles vides à la phase de décompression.

Sur le graphe figure 8.5 sont reportés afin d'être mieux comparés, les spectres Raman du verre

LBG à des pressions clefs : à pression atmosphérique, avant compression et à 18,9 GPa, au maximum de la compression. Un fait remarquable par rapport au cas de la silice, est la faible différence qu'il existe entre le spectre à haute pression et celui à pression ambiante de l'échantillon densifié. Cette faible relaxation lors de la décompression est visible sur la figure 8.4 montrant une position quasiment constante de la bande principale quelque soit la pression lors de la décompression à partir de 18,9 GPa jusqu'à pression atmosphérique. Le spectre obtenu à pression atmosphérique est très bruité. Il est pour cette raison accompagné du spectre, très similaire, obtenu à 2 GPa et de meilleure qualité sur la figure 8.5. Ces résultats mettent en évidence la propriété singulière de ces verres de présenter sous des conditions ambiantes de température et de pression des structures amorphes différentes et stables, obtenues avant et après une densification. Ceci est qualifié de «polyamorphisme» et a déjà été rencontré dans le cas de la silice.

La forme des courbes d'hystérésis obtenues à partir de la position du maximum de la bande à 800 cm^{-1}, laissent supposer qu'une pression supérieure à 10 GPa est nécessaire pour faire apparaître à pression atmosphérique une structure différente de celle d'origine. La compression à 10 GPa semble être réversible, même si des chemins différents sont empruntés lors de la montée et de la descente en pression. En revanche, la courbe d'hystérésis ouverte, lorsque la pression maximale atteint 18,9 GPa, montre que la densification est permanente.

Nous avons également étudié le comportement sous pression du cristal $LaBGeO_5$. Les raies fines et attribuées sans ambiguité au paragraphe 2.1.3.1 peuvent être susceptibles de nous aider dans la compréhension des phénomènes impliqués. Nous avons réalisé un chargement jusqu'à 18,3 GPa et les évolutions en fonction de la pression des raies les plus importantes sont données figure 8.6. Elles montrent qu'à la différence du verre, la transformation induite par la pression est complètement réversible. Nous pouvons comparer les taux de variation de la fréquence avec la pression ($\frac{\partial \omega_i}{\partial P}$) des raies à 805 et 870 cm^{-1} du cristal avec celui de la bande principale du verre. Ces valeurs sont respectivement de $3,3 \pm 0,2$ cm^{-1}/GPa et de $3,8 \pm 0,2$ cm^{-1}/GPa pour le cristal et de $3,6 \pm 0,4$ cm^{-1}/GPa pour le verre (avant 7,5 GPa). Les valeurs très proches ainsi obtenues entre le verre et le cristal (qui ne contient que du bore et du germanium en coordinence quatre), suggèrent qu'en dessous de 7,5 GPa, l'effet de la contrainte consiste principalement à déformer les tétraèdres GeO_4 et BO_4. Les valeurs obtenues sont tout à fait comparables à celles trouvées pour le cristal q-GeO_2 sous pression [31]. Ajoutons enfin en comparaison qu'une compression hydrostatique supérieure à 30 GPa du α-quartz est nécessaire pour induire une déformation permanente du cristal [149], alors qu'une pression supérieure à 12 GPa suffit pour induire une irréversibilité dans le cas du verre de silice. Le cristal $LaBGeO_5$ et le verre LBG montrent un comportement analogue à celui du quartz et de la silice. Ceci illustre le fait que les transitions polyamorphiques dans les verres semblent se produire à des valeurs de pression beaucoup plus faibles que les transitions polymorphiques dans les cristaux.

8.2.3 Discussion

Nous avons vu dans cette partie une évolution singulière des spectres Raman du verre LBG avec la pression. Le changement de pente se produit dans un domaine de pressions (entre 7 et 8 GPa) proche de celui pour lequel a lieu le changement de coordinence dans les verres GeO_2 [139]. Il est par conséquent légitime de penser qu'un changement aussi radical sur les spectres Raman pourrait témoigner d'une modification structurale majeure telle qu'un changement de la coordinence du germanium passant de quatre à six. Cette transformation peut de plus être facilitée par la présence de nombreux oxygènes non pontants dans le verre LBG qui évitent au réseau de briser

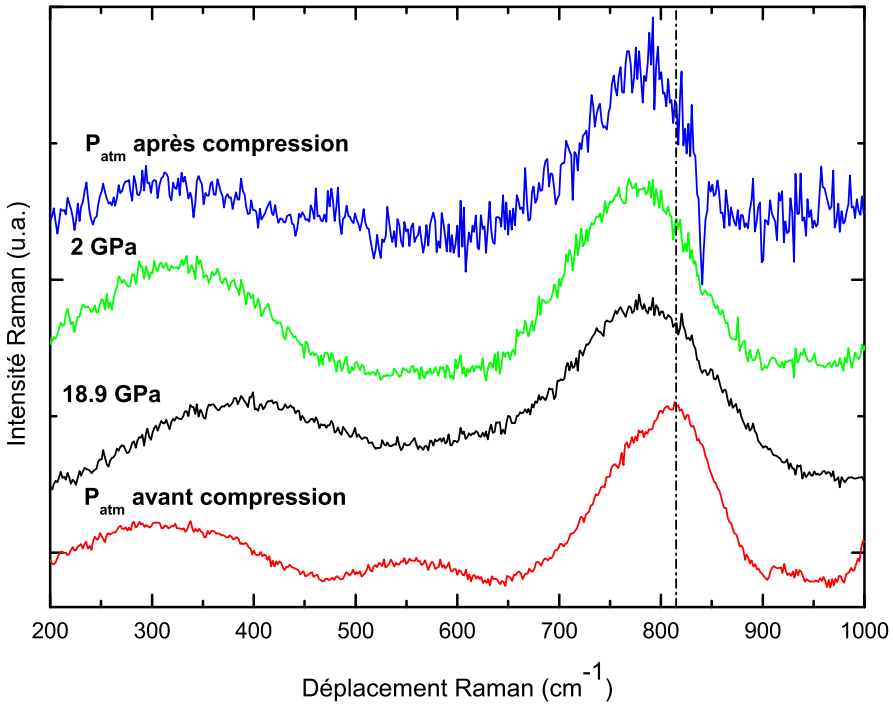


FIG. 8.5: Spectres Raman obtenus aux pressions extrêmes et montrant les structures non densifiée (avant compression) et densifiées, obtenue à la pression maximale de 18,9 GPa et qui ne se relaxent que légèrement pendant la décompression pour donner un spectre Raman à pression ambiante très ressemblant au spectre obtenu à 18,9 GPa.

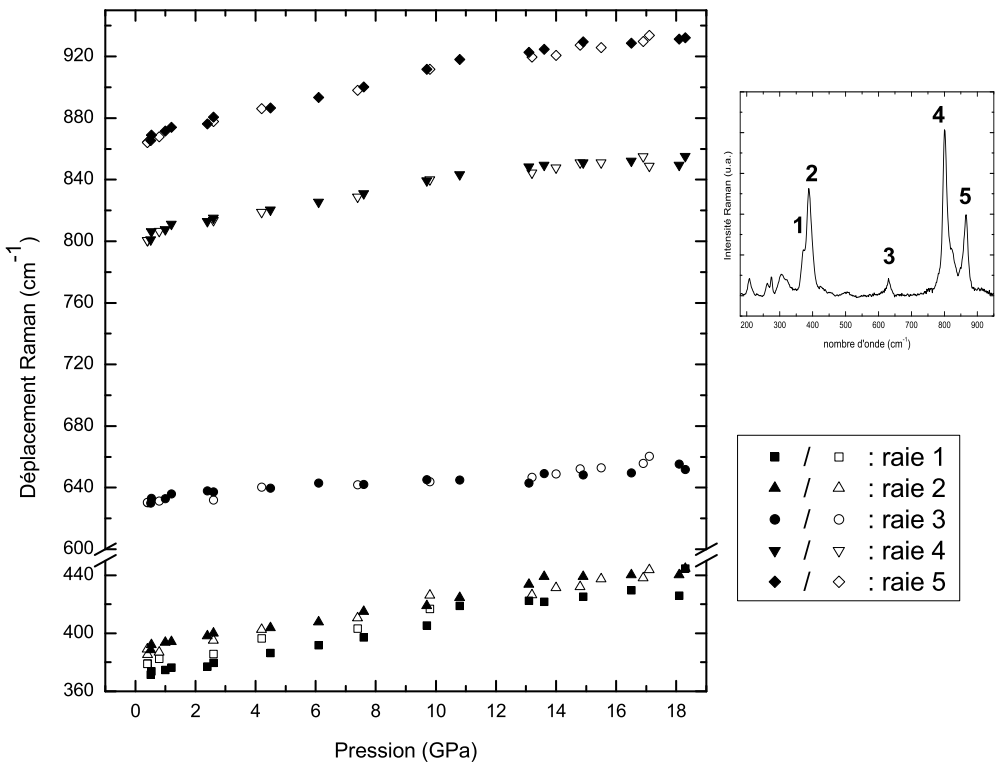


FIG. 8.6: Evolution des principales raies Raman du cristal $LaBGeO_5$ en fonction de la pression. Les raies dont il est question sont rappelées dans l'encart en-haut à droite. Les symboles pleins sont associés à la phase de compression et les symboles vides à celle de la décompression.

de nombreuses liaisons pour assurer cette transition. Nous ne pouvons également exclure la possibilité d'un changement de coordinence du bore tri ou tétra-coordonné. Deux raisons nous font penser que cette modification ne permet pas d'expliquer le brusque changement de pente observé :

- le bore en coordinence trois peut être présent sous forme d'anneaux boroxol responsables d'un mode de vibration vers 808 cm^{-1}. Nous avons vu dans la partie 2.1.3.2 que si tel est le cas, alors le bore tri-coordonné est contenu en très faible quantité. D'autre part, le passage de la coordinence trois à quatre se fait de façon continue [146], ce qui ne semble pas pouvoir s'appliquer au brusque changement de pente observé vers 7,5 GPa.
- Le bore tétra coordonné, contrairement au germanium, ne possède que des oxygènes pontants si nous nous référons à la structure cristalline correspondante. Il semble donc plus contraignant au bore de changer de coordinence car ceci nécessite de rompre de nombreuses liaisons.

La pression entraine une diminution des longueurs de liaisons. Des mesures de diffraction X sur la silice ont montré par exemple que la distance moyenne Si–O diminue légèrement jusqu'à 8 GPa [120], tant que le silicium reste tétra-coordonné. Nous interprétons donc le cycle d'hystérésis décrit par la bande à 800 cm^{-1} en fonction de la pression. Le déplacement Raman de cette bande, vers les plus grands nombres d'onde dans un premier temps, traduit une réduction des longueurs de liaisons B–O et/ou Ge–O. Mais lorsque l'angle intertétraèdre a diminué au point que la répulsion entre les cations Ge et B devient prépondérante, les longueurs de liaisons augmentent. Ceci est rendu possible par un changement de coordinence du germanium et/ou du bore.

L'évolution réversible avec la pression observée pour la bande à 280 cm^{-1}, attribuée aux modes de vibration La–O, tient du fait que le lanthane ne participe pas aux anneaux, mais assure seulement une cohésion entre eux par l'intermédiaire de liaisons ioniques avec les oxygènes. Les changements structuraux impliquant ces modes de vibration restent donc limités. Les distances interatomiques devenant plus faibles, ces liaisons tendent à se rigidifier.

8.2.4 Conclusion

Nous avons étudié dans cette section le comportement totalement inconnu jusqu'alors du verre d'oxydes multi-composants LBG. En explorant un domaine de pressions allant jusqu'à 19 GPa, nous avons déformé élastiquement (jusqu'à 5,6 GPa) puis plastiquement ce verre. Les courbes d'hystérésis ouvertes ou fermées décrites par ce verre, mettent en évidence l'existence d'une déformation respectivement permanente ou non. Les modes qui ont pu être observés en Raman sont caractérisés par un taux $\frac{\partial \omega_i}{\partial P}$ positif jusqu'à 7,5 GPa. Le paramètre de Grüneisen moyen défini section 5.1.2.3 reste positif pour une compression jusqu'à 19 GPa.

Le changement de pente associé à la bande à 800 cm^{-1} à cette pression retient notre attention puisque nous n'avons pas eu connaissance d'un phénomène analogue dans la littérature. Afin d'élucider les mécanismes responsables des modifications structurales induites par pression, nous avons besoin d'observer le verre LBG différemment. Ce verre se prête parfaitement à des mesures *in situ* d'absorption des rayons X au seuil du germanium, qui doivent nous permettre de confirmer (ou infirmer) si un changement de coordinence du germanium a lieu au cours de la compression. Ces expériences font l'objet de la partie suivante.

8.3 Spectroscopie d'absorption des rayons X

8.3.1 Expérimentation et analyse des données

Sauf mention contraire, le milieu transmetteur de pression utilisé dans la cellule à enclumes diamant est du méthanol. Nous avons réalisé plusieurs chargements du verre LBG soumis à des pressions allant jusqu'à 17 GPa. Les mesures d'absorption des rayons X sont obtenues *in situ* ce qui réduit fortement la fenêtre accessible en énergie. La cellule doit être positionnée de façon à éliminer un maximum de pics de diffraction de Bragg des diamants. Une fenêtre de 200 eV a ainsi pu être obtenue au seuil K du germanium. Entre chaque série d'expériences, nous mesurons le spectre du verre LBG *ex situ* sur la ligne ID24 pour le comparer au spectre mesuré sur la ligne BM29 qui est déjà calibrée en énergie, ce qui nous permet de calibrer le signal obtenu sur ID24 en énergie. Afin de convertir facilement les pixels en énergie sur l'axe des abscisses, nous utilisons le programme de calibration développé par M. Ruffoni [150]. Les spectres calibrés sont normalisés à l'aide du programme Athena [151] et nous en extrayons le signal EXAFS (se reporter à la partie 2.2.3). La position de l'énergie de seuil E_0 est déterminée au niveau du point d'inflexion de la montée du seuil. Cette valeur est de l'ordre de 11107 eV.

8.3.2 Résultats et interprétations

8.3.2.1 Evolution des spectres d'absorption avec la pression

Les spectres d'absorption normalisés en fonction de la pression sont présentés figure 8.7. La pression maximale atteint 17 GPa. Les spectres changent de manière significative au niveau du XANES et très légèrement au niveau de la première oscillation EXAFS. L'absence de structure fine résultant d'un ordre à longue portée dans le spectre XANES, confirme que l'échantillon reste parfaitement amorphe tout au long du cycle en pression. Les changements que nous observons lors de la compression sont les suivants :

- La position de la raie blanche se décale vers les hautes énergies. L'écart maximum par rapport à la position initiale est de 2,5 eV à une pression de 17 GPa.
- L'épaulement situé entre 11115 et 11140 eV s'atténue.
- La première oscillation EXAFS se décale très légèrement vers les faibles énergies.

Après décompression, le spectre est légèrement différent du spectre de départ.

8.3.2.2 Le milieu transmetteur de pression

Les spectres montrés figure 8.7 ont été obtenus avec du méthanol comme milieu transmetteur de pression pour se placer exactement dans les mêmes conditions que les expériences de spectroscopie Raman. Or l'utilisation du mélange (16 :4 :1) méthanol-éthanol-eau qui garantit des conditions d'hydrostaticité sur une plus large gamme de pressions [152], ne perturbe pas les mesures d'absorption de rayons X. Après avoir vérifié que les spectres enregistrés sont identiques d'un milieu à l'autre, dans la limite de l'incertitude des mesures expérimentales, nous avons utilisé le mélange (16 :4 :1) méthanol-éthanol-eau. La comparaison des enregistrements réalisés avec les deux milieux est donnée figure 8.8 où nous avons reporté le déplacement de la raie blanche en fonction de la pression. Les deux courbes se superposent, ce qui valide le fait que des conditions de quasi-hydrostaticité sont bien respectées avec le méthanol comme milieu transmetteur de pression.

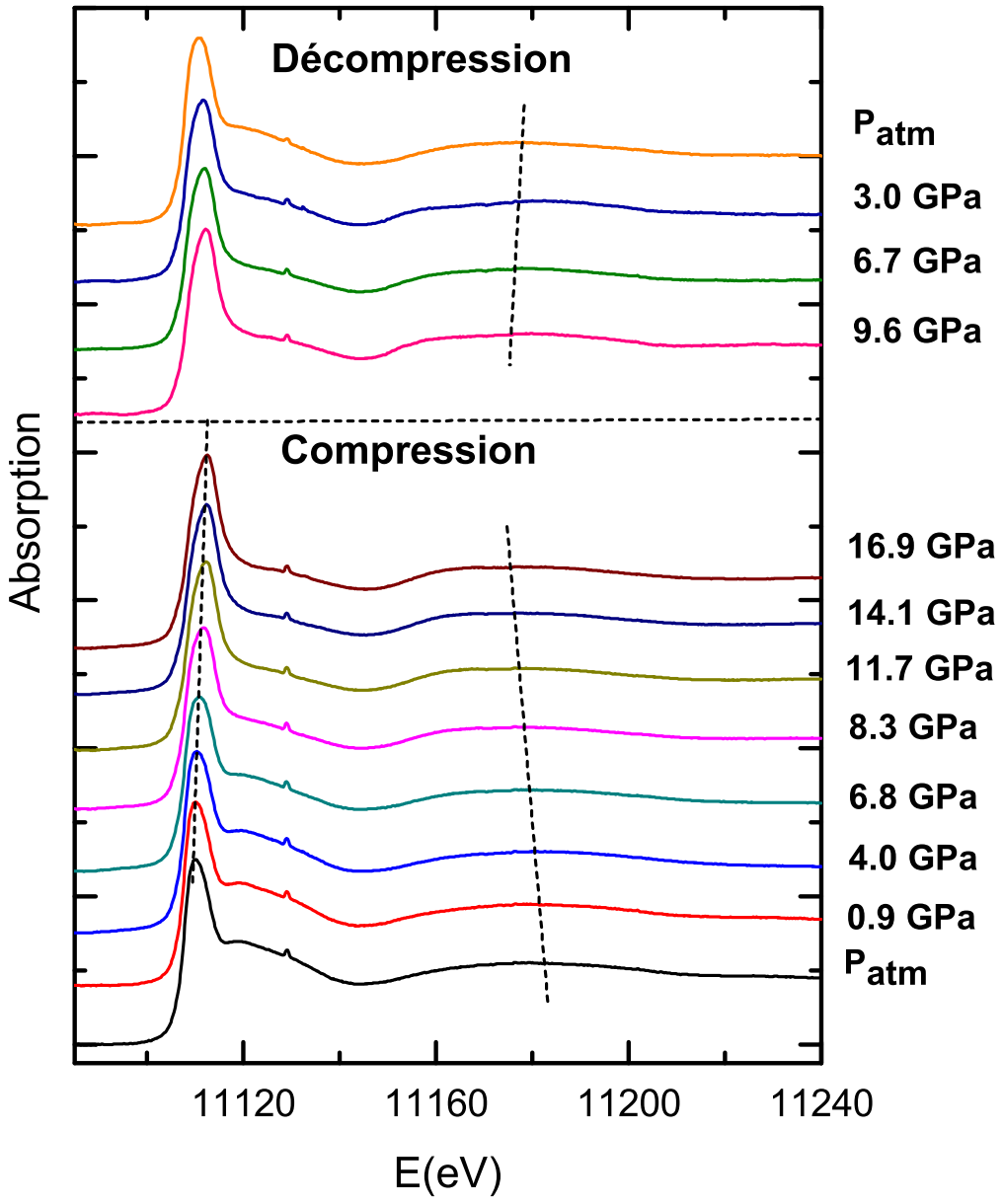


FIG. 8.7: Evolution des spectres XANES normalisés et de la première oscillation EXAFS mesurés au seuil K du germanium sur le verre LBG en fonction de la pression.

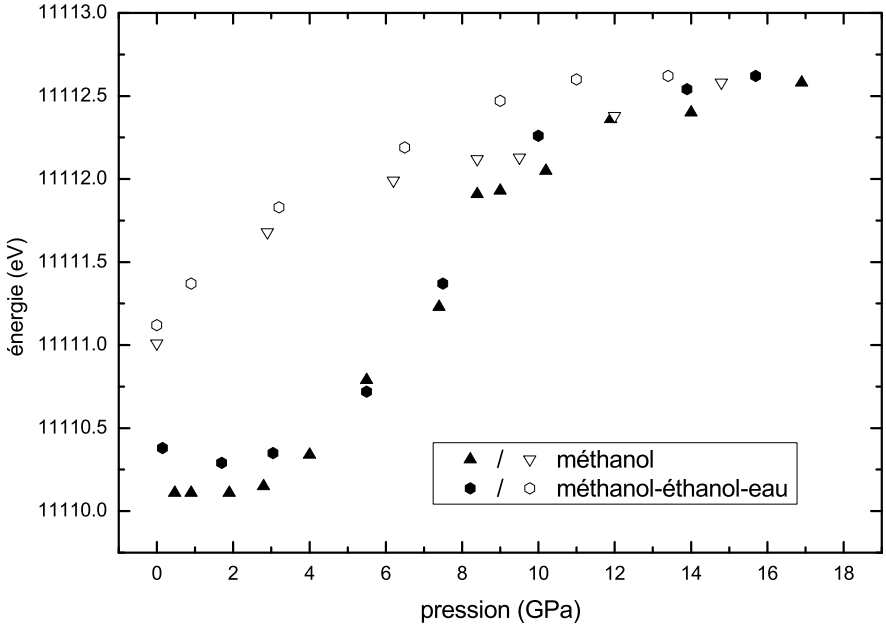


FIG. 8.8: Evolution de la position de la raie blanche en fonction de la pression pour le verre LBG densifié en cellule à enclumes diamant. Deux milieux transmetteurs de pression sont utilisés : le méthanol et le mélange (16 :4 :1) méthanol-éthanol-eau.

8.3.2.3 Mise en évidence du changement de coordinence

Les spectres XANES de deux références, GeO_2 de structure quartz (q-GeO_2) et GeO_2 de structure rutile (r-GeO_2), sont présentés figure 8.9 afin d'être comparés aux spectres XANES de nos échantillons. Dans ces phases cristallines, le germanium est soit en coordinence 4 (q-GeO_2) soit en coordinence 6 (r-GeO_2). La partie XANES du q-GeO_2 montre une raie blanche plutôt fine puis trois résonances notées A, B et C. La résonance C est attribuée à la diffusion du photo-électron à l'intérieur du tétraèdre [153] tandis que les résonances A et B proviennent d'interactions au-delà du tétraèdre. La partie XANES de r-GeO_2 est caractérisée par une raie blanche plus intense, plus large et décalée vers les hautes énergies (+2,5 eV par rapport à la raie blanche de q-GeO_2). Dans le verre LBG à pression ambiante, nous remarquons que la raie blanche est à la même énergie que dans le q-GeO_2 et qu'une résonance large, étant donné le désordre structural, semble englober les résonances A, B et C observées sur le cristal q-GeO_2.

Lorsque la pression augmente, le spectre XANES du verre LBG évolue vers celui du cristal r-GeO_2. Ainsi que le montre la figure 8.9, la raie blanche du verre devient plus intense et se décale vers les hautes énergies. Pour la pression maximale de 17 GPa, la raie blanche se situe à la même énergie que celle du r-GeO_2. L'atténuation de la résonance large du verre nous laisse penser que celle-ci est liée à la disparition progressive des tétraèdres GeO_4.

Pour conclure, les similitudes existant entre les spectres XANES du verre LBG sous pression et les références choisies (q-GeO_2 et r-GeO_2) mettent directement en évidence le changement de

coordinence 4 ⟼ 6 du germanium dans le verre. D'autre part, le décalage vers les basses énergies de la première oscillation EXAFS témoigne de l'allongement de la liaison Ge–O qui accompagne la formation des octaèdres GeO_6 au cours de la transformation.

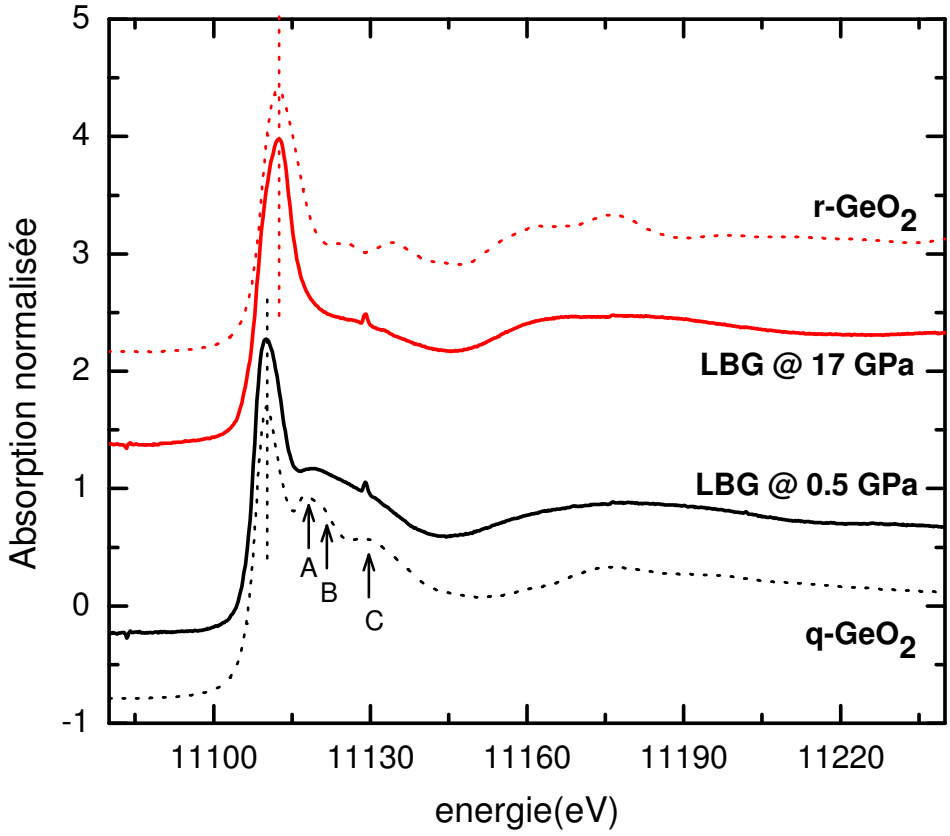


FIG. 8.9: Spectres XANES du verre LBG obtenus aux pressions extrêmes (P_{atm} et 17 GPa) et comparés à ceux des références choisies : q-GeO_2 et r-GeO_2 à pression atmosphérique.

8.3.2.4 Modélisation des spectres XANES

A priori le changement de coordinence 4 ⟼ 6 du germanium peut s'opérer suivant ces deux hypothèses :

- ‡ Le passage entre le tétraèdre et l'octaèdre est direct. Au cours de la transformation, les deux sites coexistent et la proportion d'octaèdres augmente progressivement.
- ‡ Le passage du tétraèdre à l'octaèdre s'accompagne de la formation d'une espèce intermédiaire dans laquelle le germanium est en coordinence 5. Au cours de cette transformation, les trois sites coexistent.

En l'absence de données d'absorption des rayons X pouvant servir de référence au germanium en coordinence cinq, nous avons étudié la première hypothèse. Afin de la tester, les spectres XANES aux pressions intermédiaires sont exprimés comme une combinaison linéaire des composantes à basse (pression atmosphérique) et haute (17 GPa) pressions. La composante à basse pression est représentative de la coordinence quatre exclusive du germanium, tandis que celle à haute pression est représentative de la coordinence six. En effet, si nous nous basons sur la position de la raie blanche, nous remarquons que celle-ci n'augmente plus à partir 16 GPa (d'après les deux expériences réalisées figure 8.8) et qu'elle coïncide avec la position de la raie de la référence r-GeO_2. Nous supposons donc que la transformation est complète sur le domaine de pressions exploré.

Une procédure d'ajustements par moindres carrés est réalisée pour toutes les pressions à l'aide du programme Athena [151]. Un exemple de cet ajustement est donné figure 8.10. Le spectre expérimental est superposé au spectre simulé qui résulte de la somme des deux composantes multipliées par un coefficient.

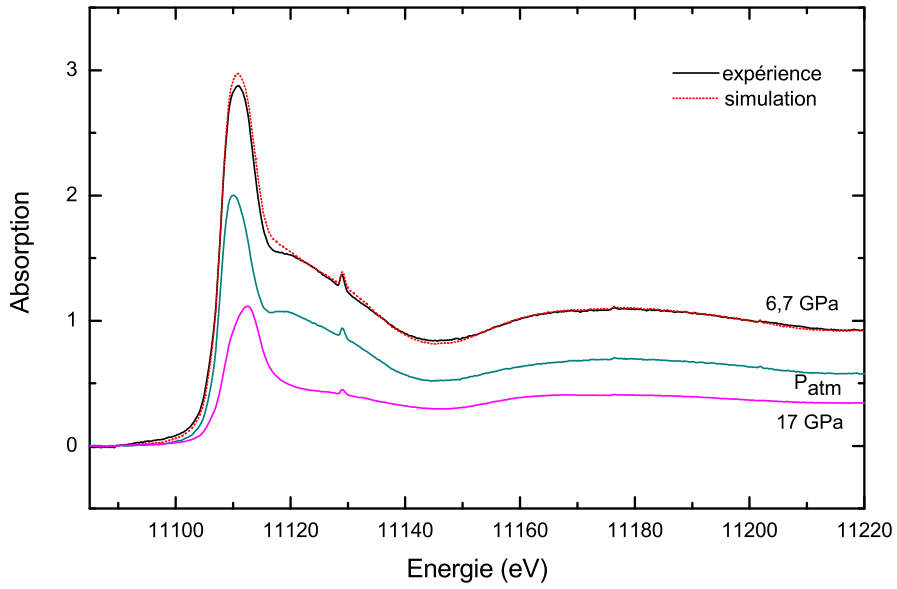


FIG. 8.10: Exemple de modélisation d'un spectre XANES obtenu à une pression intermédiaire. Celui-ci est vu comme une combinaison linéaire des spectres XANES mesurés aux pressions extrêmes (P_{atm} et 17 GPa).

Les coefficients obtenus au cours de cette simulation nous permettent de connaître l'avancement de la transformation entre l'état initial et l'état final. Cet avancement est donné figure 8.11. Nous considérons d'après ce qui a été observé précédemment, qu'à partir de 16 GPa, la totalité du germanium se trouve en coordinence six. Par conséquent, nous pouvons assimiler l'avancement de transformation à la proportion de germanium en coordinence six dans le verre. La figure 8.11 montre que le changement de coordinence est le plus efficace entre 6 et 9 GPa puis sature à partir de

13 GPa. Lors de la décompression, la proportion de germanium en coordinence 6 reste constante au début et diminue progressivement à partir de 11 GPa. Une courbe d'hystérésis est de nouveau observée avec un retour lent à la coordinence 4. Notons que ce retour n'est pas complet. Une proportion de l'ordre de 25% de germanium en coordinence 6 persiste à pression atmosphérique. La courbe d'hystérésis ouverte observée expérimentalement (figure 8.8) peut donc être interprétée par un changement permanent de l'ordre à courte distance. Les spectres enregistrés à pression atmosphérique avant et après le cycle en pression sont donnés figure 8.12 et présentent des différences au niveau de la position et de la forme de la raie blanche et de la résonance très atténuée pour l'échantillon densifié. Un décalage très fin de la première oscillation EXAFS vers les faibles énergies est toujours perceptible sur cet échantillon.

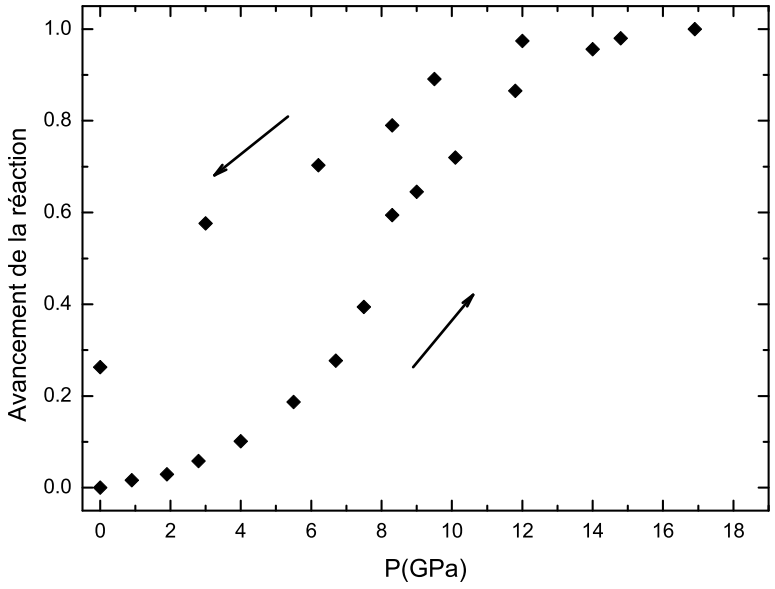


FIG. 8.11: Avancement de la transformation en fonction de la pression. Cet avancement est déterminé à partir de la modélisation du XANES à deux composantes.

Une dernière expérience a consisté à refaire ce même essai afin de récupérer l'échantillon densifié pour l'analyser *ex situ* et avoir ainsi accès à une fenêtre en énergie plus large. Ceci nous permettrait d'analyser le signal EXAFS pour en extraire les paramètres distance moyenne Ge–O et nombre moyen de coordinence du germanium. En raison de la difficulté qu'il existe pour récupérer l'échantillon, cette expérience n'a pas pu être réalisée de manière satisfaisante jusqu'ici mais est programmée dans une prochaine série de mesures à l'ESRF.

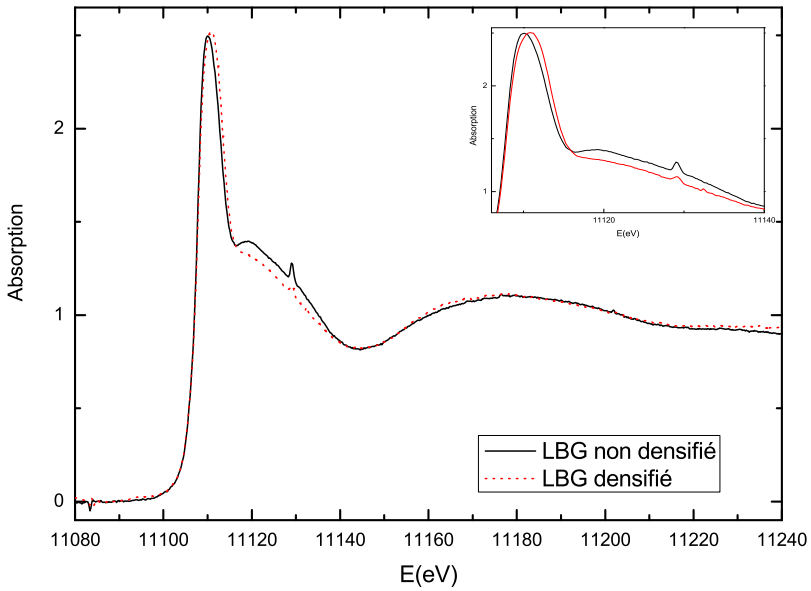


FIG. 8.12: Spectres d'absorption X obtenus avant et après une compression à 17 GPa.

8.4 Synthèse des informations

8.4.1 Les différentes étapes

Le modèle supposant un mélange de sites tétraédriques et octaédriques nous a permis d'ajuster efficacement des spectres XANES pour l'ensemble des pressions explorées. Nous ne sommes pas en mesure pour autant de rejeter l'intervention d'une espèce dans laquelle le germanium serait en coordinence 5.

Sous réserve que le cycle en pression soit assez lent, la courbe décrivant la proportion de germanium en coordinence 6 en fonction de la pression est une courbe d'hystérésis ouverte qui met en évidence une modification structurale permanente de l'ordre à courte distance. Le changement de pente observé en diffusion Raman correspond aux pressions pour lesquelles le passage supposé de la coordinence $4 \rightarrowtail 6$ du germanium est le plus rapide (point d'inflexion sur la courbe d'hystérésis). Nous tentons de faire le lien entre les expériences de spectroscopies Raman et d'absorption des rayons X.

Premier stade de la compression Dans un premier temps se déroule une compression élastique du matériau dont les effets se traduisent par une diminution de l'angle intertétraèdre et par une diminution des longueurs de liaison. Sur les spectres Raman, le décalage de la bande principale vers les hautes fréquences est révélateur d'une liaison Ge–O plus rigide.

Changement de coordinence à la compression L'interprétation sous-tendue par la figure 8.11 indique que le changement de coordinence commence dès les faibles pressions (2 à 3 GPa). Bien

que macroscopiquement la contrainte soit uniformément répartie, nous imaginons que ce changement se produise au niveau des zones très contraintes à une échelle locale, du fait des fluctuations locales de densité ou de constantes élastiques.

Les résultats récents de simulation par dynamique moléculaire de la silice [154] sont en accord avec cette approche inhomogène et locale de la déformation. La contrainte globale augmentant, de plus en plus d'atomes de germanium changent leur coordinence. De moins en moins d'atomes restant disponibles pour cette transformation, la courbe figure 8.11 s'infléchit et atteint un plateau vers 14 GPa.

Changement de coordinence à la décompression La proportion de germanium en coordinence 6 diminue avec la pression et le retour à la coordinence 4 s'amorce. Cependant le chemin de décompression n'est pas le même aussi bien en spectroscopie Raman qu'en absorption des rayons X : ce ne sont pas les mêmes tétraèdres et les mêmes anneaux de tétraèdres qui se reforment. L'arrangement des voisins après décompression est donc différent de l'arrangement initial. Le retour en coordinence 4 n'est pas complet et l'arrangement structural obtenu à 19 GPa semble être figé lors de la décompression, étant donnée la faible évolution du spectre Raman figure 8.5. Si nous admettons que le polyamorphisme consiste en l'existence pour un même composé de structures vitreuses différentes à pression et température ambiantes, nous pouvons considérer que le polyamorphisme du verre LBG après compression sous hautes pressions a été montré.

8.4.2 Elaboration d'un modèle

A la lumière des résultats précédents, nous essayons d'interpréter le changement de pente observé en spectroscopie Raman figure 8.4. Pour cela nous considérons un modèle élémentaire de «combinaisons linéaires» dans lequel nous distinguons trois bandes Raman sous la bande large centrée à 800 cm^{-1} :

- une bande centrée autour de 780 cm^{-1}, associée au bore en coordinence quatre ($^{[4]}B$) et issue de la déconvolution de la bande Raman du verre à pression atmosphérique montrée section 2.1.3.2.
- une bande centrée autour de 820 cm^{-1}, associée au germanium en coordinence quatre ($^{[4]}Ge$) et issue de la déconvolution de la bande Raman du verre à pression atmosphérique montrée section 2.1.3.2.
- une bande centrée autour de 700 cm^{-1}, associée au germanium en coordinence six ($^{[6]}Ge$). En effet, cette bande est très intense sur le spectre de diffusion Raman du cristal r-GeO_2 et nous pouvons penser (même si cela n'a pas été observé sur les verres GeO_2 en compression) qu'une signature visible en spectroscopie Raman de ce changement de coordinence $4 \rightarrowtail 6$ serait l'apparition de cette bande.

Chacune des trois précédentes bandes est modélisée par une fonction gaussienne. Les largeurs et intensités relatives des bandes à 780 cm^{-1} et 820 cm^{-1} sont données par la déconvolution de la bande à 800 cm^{-1} réalisée section 2.1.3.2. Nous supposons qu'à pression atmosphérique, le verre LBG ne contient pas de germanium en coordinence six, donc l'intensité de la bande à 700 cm^{-1} est nulle.

Bande associée au $^{[4]}B$ Au cours de la compression, nous faisons l'hypothèse que le bore ne change pas de coordinence, donc que la bande centrée autour de 780 cm^{-1} ne change pas d'inten-

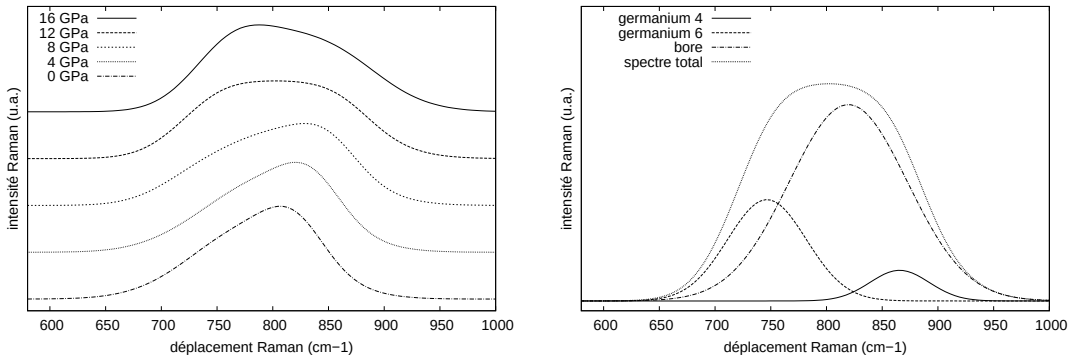


FIG. 8.13: *Gauche* : simulation des spectres Raman du verre LBG lors de la compression, d'après un modèle de combinaisons linéaires. *Droite* : exemple de déconvolution de la bande centrée à 800 cm^{-1} par trois gaussiennes relatives au bore en coordinence 4 et au germanium en coordinences 4 et 6.

sité. Cette bande se déplace néanmoins sous l'effet de la pression vers les hautes fréquences. Ce déplacement est caractérisé par le taux $\frac{\partial \omega_i}{\partial P}$, mesuré sur le cristal $LaBGeO_5$ [3] figure 8.6 et estimé à 3,3 cm^{-1}/GPa. Nous supposons de plus que la largeur de cette bande reste égale à la largeur initiale.

Bande associée au $^{[4]}$Ge Le germanium change sa coordinence d'après les mesures d'absorption des rayons X et la proportion de germanium hexa-coordonné par rapport à celle tétra-coordonnée est donnée par le graphe figure 8.11. L'intensité de cette bande est supposée proportionnelle au nombre de sites dans lequel le germanium est en coordinence quatre. Nous supposons de plus que cette bande centrée autour de 820 cm^{-1} à pression atmosphérique se déplace avec la pression suivant le taux $\frac{\partial \omega_i}{\partial P}$ égal à 3,8 cm^{-1}/GPa d'après le graphe de la figure 8.6 correspondant au cristal $LaBGeO_5$. Nous négligeons également l'élargissement de cette bande avec la pression.

Bande associée au $^{[6]}$Ge De façon analogue, nous faisons l'hypothèse que la bande relative au germanium en coordinence six se déplace avec un taux $\frac{\partial \omega_i}{\partial P}$ du même ordre de grandeur que la bande associée au $^{[4]}$Ge en fonction de la pression. Nous ajustons l'activité Raman de ce mode et la largeur de la bande avec les courbes expérimentales. Ces deux paramètres une fois réglés sont laissés fixes pour toutes les pressions.

En faisant une combinaison linéaire de ces trois bandes, nous pouvons reproduire la bande principale des spectres expérimentaux. Le coefficient relatif au $^{[4]}$B est fixé alors que celui relatif aux espèces $^{[4]}$Ge et $^{[6]}$Ge varie et est donné par la figure 8.11 (la somme des deux vaut un). Les spectres simulés lors de la compression sont donnés figure 8.13. En évaluant la position du maximum d'intensité sur les spectres simulés, nous traçons l'évolution de la bande à 800 cm^{-1} en fonction de la pression (figure 8.14).

Le modèle décrit ci-dessus nous permet de comprendre la raison pour laquelle nous pouvons

[3] L'étude du cristal $LaBGeO_5$, nous permet de suivre séparément les bandes relatives au bore et au germanium.

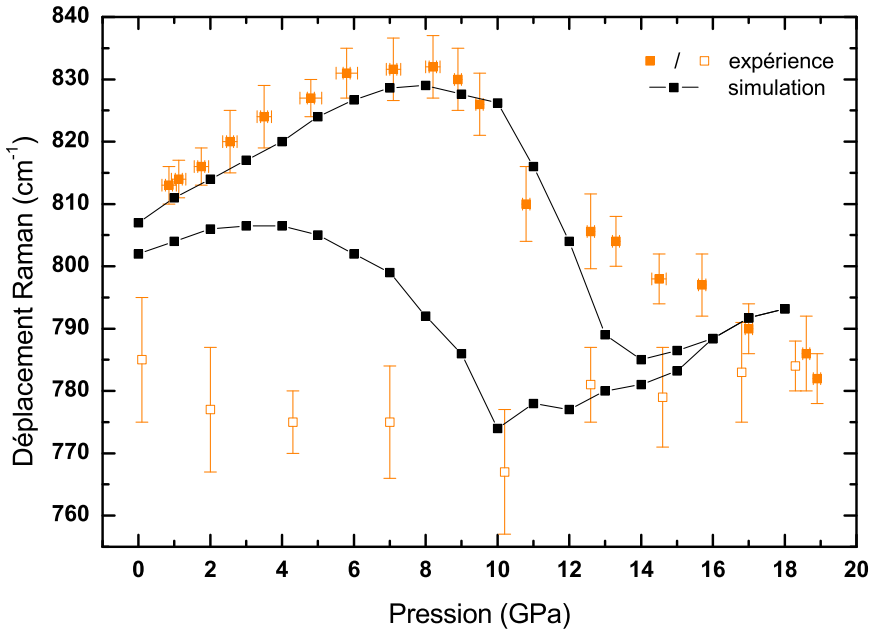


FIG. 8.14: Simulation de la position de la bande Raman à 800 cm^{-1} en fonction de la pression, comparée aux données expérimentales.

attribuer le changement de pente visible en spectroscopie Raman au changement de coordinence du germanium. Ce modèle n'a pas la prétention d'apporter la preuve de ce qui est avancé, mais simplement de nous aider à la compréhension d'un mécanisme microscopique possible. D'autre part, ses limites sont évidentes lors de la décompression : nous ne parvenons pas à reproduire les données expérimentales. Ceci porte à croire que bien d'autres facteurs interviennent. Nous avons par exemple exclu un changement de coordinence du bore et nous avons associé à chaque bande une coordinence spécifique. Enfin, ce modèle repose sur l'apparition d'une troisième bande, ce qui n'a pas été démontré expérimentalement.

8.5 Pic de Boson

8.5.1 Origine du pic de Boson

La diffusion Raman d'un matériau désordonné fait apparaître aux basses fréquences une bande appelée «pic de Boson». Cette bande centrée vers 60 cm^{-1} dans les verres inorganiques est propre aux matériaux désordonnés et n'a pas d'équivalent dans les cristaux. Le pic de Boson est une conséquence de l'excès de densité d'états de vibrations et constitue une caractéristique universelle des verres. Le modèle développé au laboratoire par Duval et al. [155] repose sur le concept d'une structure vitreuse non continue : la présence d'inhomogénéités élastiques d'extension nanométrique serait à l'origine de ce pic. Cette hypothèse est née de la comparaison des spectres de diffusion Raman basses fréquences des verres et des matériaux hétérogènes contenant des nanoparticules [156]. Les phonons sont diffusés par ces inhomogénéités élastiques, ce qui entraîne une forte diminution de leur libre parcours moyen et augmente la densité d'états vibrationnels dans un certain domaine de fréquences.

Le pic de Boson trouverait donc son origine dans la présence de fluctuations des constantes élastiques : à l'intérieur de domaines dont la forme est *a priori* mal définie, les atomes sont plus fortement liés entre eux que les atomes situés à l'extérieur. Ces régions dans laquelle la cohésion est plus forte ne sont pas ordonnées. Le désordre y est simplement plus compact.

8.5.2 Expérience

Les expériences de diffusion Raman basses fréquences ont été réalisées avec T. Deschamps à l'Institut de Physique du Globe de Paris, dans l'équipe de Daniel Neuville à l'aide d'un spectromètre Jobin-Yvon T64000. La mesure de la diffusion Raman aux faibles fréquences (typiquement 60 cm^{-1} pour le pic de Boson) est délicate et nécessite un spectromètre bien réglé, de façon à ce que la raie Rayleigh ne masque pas le pic de Boson. Nous avons mesuré *in situ* la diffusion Raman des verres LBG en cellule à enclumes diamant lors d'une compression jusqu'à 15 GPa puis lors de la décompression. Le milieu transmetteur de pression utilisé est du bromure de potassium considéré comme quasi-hydrostatique dans ce domaine de pressions [157]. Les spectres bruts, obtenus entre 20 et 170 cm^{-1}, ont été corrigés [4] avant d'être exploités et sont présentés figure 8.15.

[4] Nous avons soustrait la diffusion par l'air qui donnait systématiquement le même signal sur tous les spectres. Cette correction a permis d'améliorer le rapport signal/bruit. Nous n'avons pas soustrait de ligne de base.

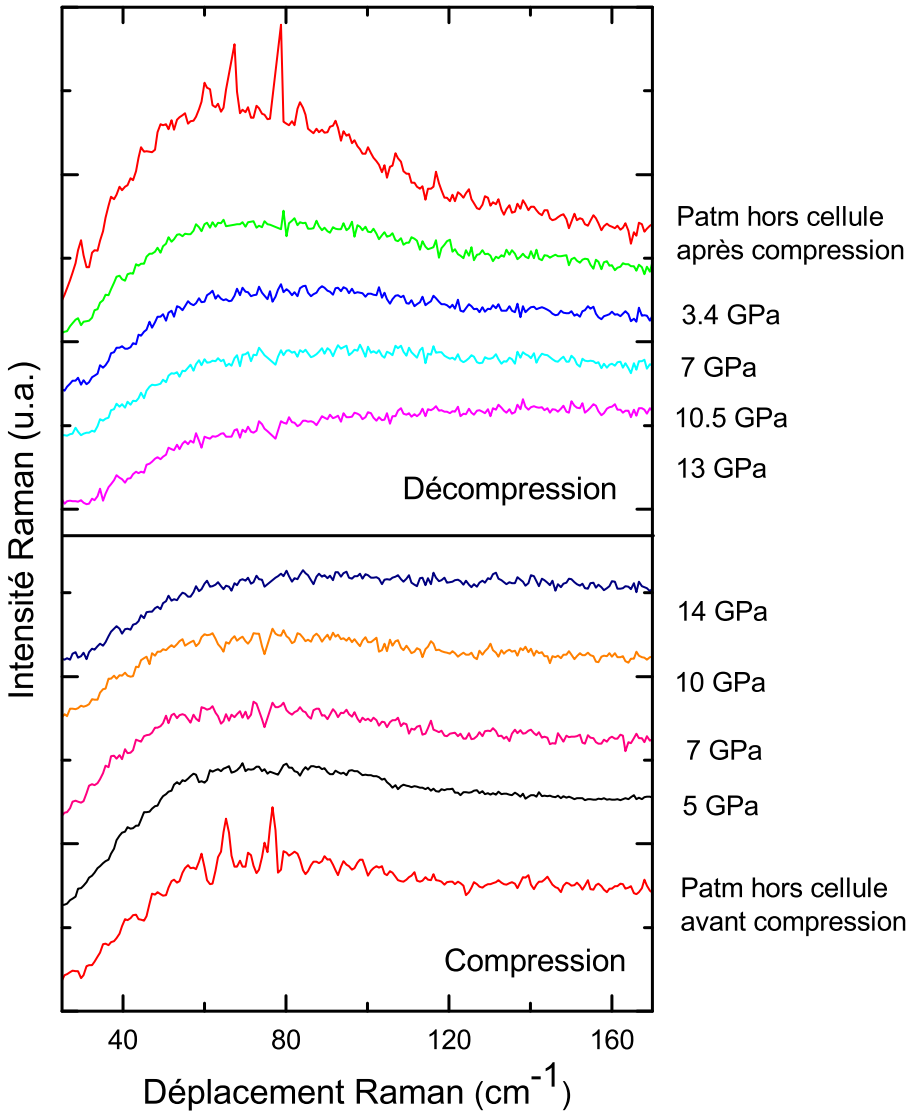


FIG. 8.15: Evolution des spectres Raman obtenus entre 20 et 170 cm^{-1} sur le verre LBG en fonction de la pression.

8.5.3 Résultats et interprétation

Nous avons estimé la position du maximum d'intensité du pic de Boson par une procédure systématique.

La courbe retraçant l'évolution de cette position en fonction de la pression est donnée figure 8.16. Ces mesures réalisées *in situ* sur les verres LBG montrent que le pic de Boson varie très peu dans un premier temps. Un léger décalage vers les basses fréquences est constaté lorsque

la pression augmente, puis vers les hautes fréquences lorsque la pression dépasse 7 GPa. Pendant la décompression, le pic de Boson se déplace de façon monotone vers les basses fréquences, sans toutefois revenir à sa position initiale à pression atmosphérique.

Afin d'être comparées, les intensités sont normalisées sur la valeur atteinte à 170 cm^{-1}, comme l'illustre la figure 8.17. Par souci de clarté, nous n'avons représenté que quelques courbes qui ont été obtenues lors de la décompression. L'évolution de l'intensité du pic de Boson avec la pression est donnée figure 8.18. Lors de la compression, l'intensité du pic de Boson diminue. L'évolution s'inverse lors de la décompression. L'intensité du pic de Boson enregistrée à pression atmosphérique sur l'échantillon ayant subi le chargement, est plus importante que l'intensité mesurée avant le chargement.

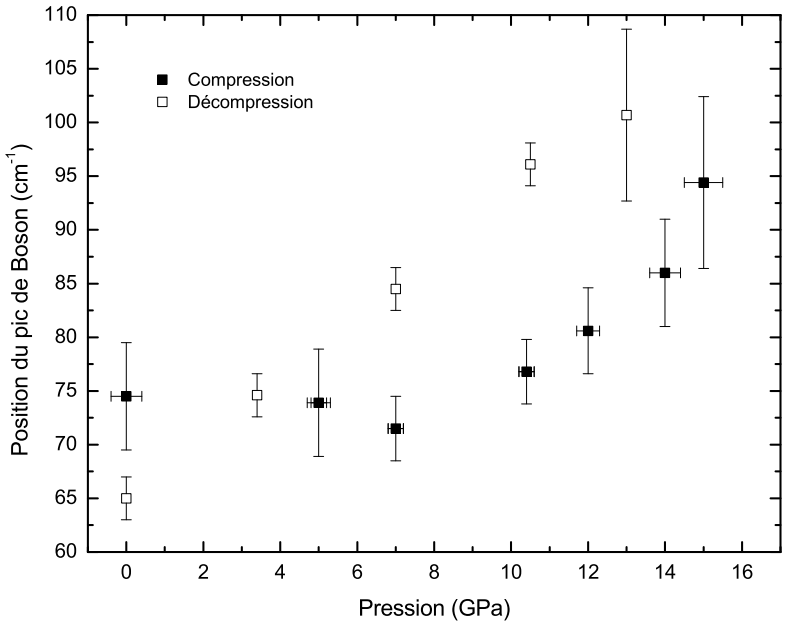


FIG. 8.16: Positions du pic de Boson du verre LBG en fonction de la pression. Les symboles pleins correspondent à la phase de compression et les symboles vides à celle de décompression.

Les évolutions obtenues en fonction de la pression sont conformes aux résultats expérimentaux trouvés dans la littérature et concernant les verres SiO_2 et GeO_2 [158, 124, 159, 160] ainsi qu'aux simulations de dynamique moléculaire [161] : lorsque la pression augmente, le pic de Boson se déplace vers les hautes fréquences et son intensité diminue.

Position du pic de Boson Rappelons que le pic de Boson est attribué à la vibration collective de domaines de dimension nanométrique. La position du pic de Boson ω_{BP} permet de remonter à la longueur de corrélation L_c, qui est une indication de l'ordre à une échelle intermédiaire. La relation entre ces deux grandeurs est donnée avec l'équation (8.1) dans laquelle v_t désigne la

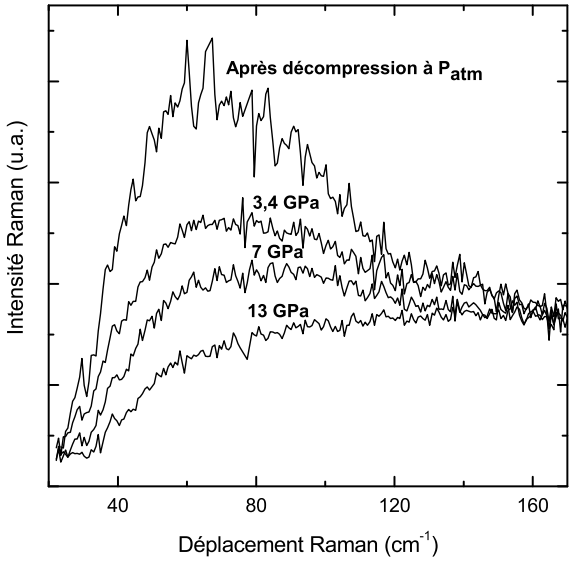


FIG. 8.17: Evolution des spectres Raman basse fréquence lors de la décompression. Cette figure illustre la manière dont ont été normalisés ces spectres.

vitesse transverse du son dans le matériau et c la célérité de la lumière. S est un facteur de forme environ égal à 0,85, dans l'hypothèse simplificatrice d'entités pseudo-sphériques.

$$\omega_{BP} \cong \frac{S \times v_t}{L_c \times c} \tag{8.1}$$

L'équation (8.1) montre que le déplacement du pic de Boson doit être corrigé par l'évolution de la vitesse du son en fonction de la pression, avant d'être interprété par une variation de longueur de corrélation. Des mesures Brillouin du LBG sous pression sont prévues afin de connaître l'évolution de la vitesse du son. Des mesures *ex situ* de diffusion Raman basse fréquence réalisées sur la silice ont montré à l'aide de la relation 8.1 que la longueur de corrélation, initialement égale à 19 Å, diminue et atteint une valeur de 14 Å après un chargement à 18 GPa [158]. Cette diminution est interprétée par l'auteur comme une conséquence du désordre qui augmente, en raison du mélange des différentes coordinations du silicium. En effet, la pression à partir de laquelle cette longueur commence à diminuer est la même que celle à laquelle les coordinences du silicium se mêlent.

L'effet du changement de coordinence sur la position du pic de Boson est également visible sur les verres GeO_2 : à partir de 6 Gpa, le pic de Boson se décale vers les hautes fréquences et se stabilise ensuite rapidement [158]. L'ensemble de ces mesures étant réalisé *ex situ*, celles-ci permettent seulement d'indiquer la tendance prise par la position du pic de Boson sous l'effet de la pression. Hemley et al. [81] qui ont réalisé des mesures *in situ* sur la silice constatent en combinant leurs données de diffraction des rayons X et de diffusion Raman, que le décalage du pic de Boson enregistré *in situ* est bien plus important que celui reporté par Sugai ($\Delta\nu \backsimeq 150 cm^{-1}$ *in situ* contre 24 cm^{-1} *ex situ* pour une compression d'une vingtaine de GPa). Ces auteurs contestent de plus le fait que la pression doive avoir atteint le seuil de densification permanente pour que le pic de Boson

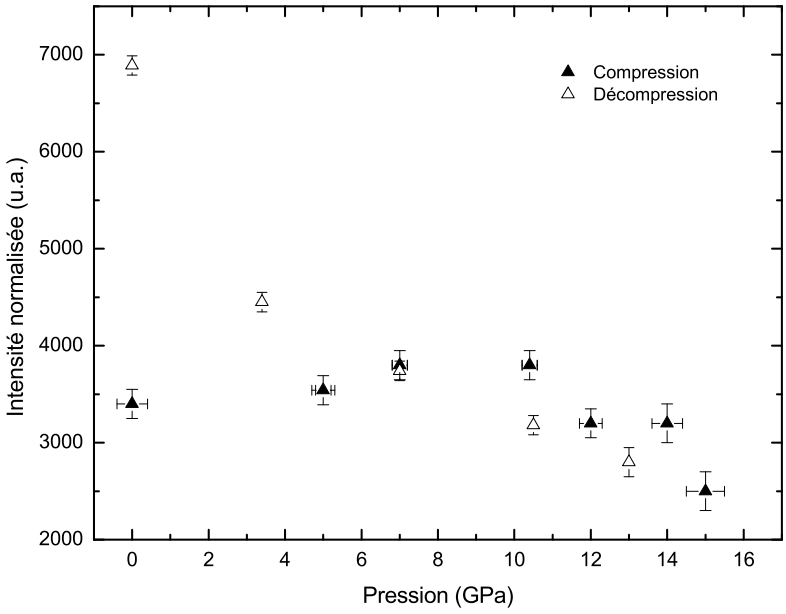


FIG. 8.18: Evolution en fonction de la pression de l'intensité du pic de boson pour un chargement de 15 GPa. Les symboles pleins correspondent à la phase de compression et les symboles vides à celle de la décompression.

se déplace vers les hautes fréquences [160]. Les changements qu'ils observent commencent bien en deçà de la pression pour laquelle le changement de coordinence débute. Hemley et *al.* concluent qu'aucune corrélation n'existe entre la position du pic de Boson et le changement de coordinence. Pourtant il semble admis que le pic de Boson entretient un lien étroit avec le changement de structure à une échelle d'ordre moyen [162]. Nos expériences soutiennent l'hypothèse de Sugai : le changement de coordinence du germanium que nous avons précédemment mis en évidence semble avoir un effet sur le pic de Boson : une rupture de pente est nettement visible vers 7 GPa figure 8.16. En opposition, le décalage du pic de Boson lors de la décompression est très régulier.

Intensité du pic de Boson La tendance générale de l'intensité du pic de Boson d'après la figure 8.18 est de diminuer avec la pression. D'après le modèle, cette évolution traduit l'affaiblissement du contraste d'élasticité existant entre les inhomogénéités nanométriques initialement plus denses car plus cohésives et le reste du milieu [163]. Lors de la décompression, l'intensité évolue de façon régulière et revient à pression atmosphérique à un niveau supérieur au niveau initial. Cette évolution peut être interprétée dans le cadre du modèle basé sur la présence d'inhomogénéités : celles-ci, après avoir donné l'impression de disparaître à haute pression, se reforment et leur densité contraste encore plus avec celle du reste du milieu. Nous pouvons émettre l'hypothèse qu'à l'intérieur des nano-domaines, une coordinence plus élevée assurerait une structure plus compacte, alors que le reste du verre a retrouvé la coordinence quatre initiale. Une autre interprétation consisterait à dire que le verre obtenu après le cycle de compression-décompression est moins dense que le verre initial, ce qui explique le plus grand contraste observé.

8.6 Conclusion du chapitre

Les expériences de spectroscopies Raman et d'absorption des rayons X (XAS) en cellule à enclumes diamant nous ont permis d'observer pour la première fois le comportement sous pression du verre d'oxydes multicomposant LBG. Ce comportement est caractérisé en spectroscopie Raman par un changement de pente vers 7,5 GPa, dont l'interprétation qui consiste à dire qu'un changement de coordinence du germanium se produit, est confirmée par les mesures XAS. Nous avons développé un modèle élémentaire de «combinaisons linéaires» qui nous permet d'avancer une explication pour le changement de pente singulier visible en spectroscopie Raman. Nous ne pouvons cependant pas exclure un changement de coordinence du bore. Nous envisageons de mener des expériences *in situ* de RMN du bore afin de collecter plus d'informations. L'étude de la diffusion Raman nous a aussi permis de montrer que dans ce domaine de fréquences, la constante de Grüneisen moyenne était positive. Nous avons également montré que pour des chargements au cours desquels la pression est suffisamment élevée [5], la structure recouvrée à pression atmosphérique par le verre diffère de la structure initiale. Ce verre permet donc d'illustrer le phénomène de polyamorphisme. Les dernières expériences consacrées à la diffusion basse-fréquence, ont montré que la position et l'intensité du pic de Boson peuvent être modifiées sous pression et qu'elles sont liées au désordre structural à une échelle d'ordre intermédiaire. Une interprétation reposant sur le modèle du réseau non continu a pu être donnée à partir des résultats obtenus.

[5] Nous n'avons pas pu établir la limite du domaine élastique. D'après l'ensemble des expériences effectuées, nous pouvons seulement dire que celle-ci est comprise entre 10 et 15 GPa.

Conclusions et perspectives

Au cours de ce travail, nous nous sommes consacrés à l'étude du système vitreux de composition molaire 25% La_2O_3-25% B_2O_3-50% GeO_2 (LBG), des points du vue optique et structural. En effet, ce verre, très peu étudié jusqu'alors, avait déjà montré qu'une non linéarité du second ordre pouvait être créée par une méthode de «poling thermique» [1]. Ce verre pouvait aussi se prêter à des expériences d'irradiations laser que nous souhaitions développer au laboratoire, avec l'intention d'inscrire des guides d'onde. D'autre part, il nous est apparu intéressant d'observer pour la première fois le comportement de ce verre sous haute pression en cellule à enclumes diamant. En effet, les verres LBG sont constitués d'unités tétraèdriques qui les rapprochent des verres SiO_2 et GeO_2, très largement étudiés. Ces verres de référence, de composition simple, pouvaient nous guider dans notre interprétation des changements structuraux induits par pression sur le verre LBG multi-composant donc *a priori* plus complexe. Avoir accès à ces effets de pression nous donnait en plus l'occasion de relier les modifications de propriétés optiques à des modifications de structure.

Au cours de ce travail, nous avons cherché à allier la spectroscopie Raman à la spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS), afin de sonder les propriétés structurales du verre. Avant d'envisager toute modification de la structure du verre, nous avons dû détailler, à partir de la littérature et en faisant le rapprochement avec la structure cristalline correspondante de type stillwellite, les spectres Raman et XAS du verre initial en conditions normales de température et de pression. Dans le chapitre 2 nous avons notamment attribué les bandes Raman visibles entre 200 et 1200 cm^{-1} et montré que le germanium était en coordinence quatre.

La première modification induite dans le système vitreux LBG que nous avons étudié, concerne les propriétés optiques. Nous avons en effet cherché à créer une non-linéarité dans ce verre au moyen du poling thermique. Pour cela, nous avons développé une cellule de poling, permettant de chauffer et d'appliquer une haute tension à un échantillon maintenu sous vide. Afin de mesurer la non-linéarité des verres après ce traitement de poling thermique, nous avons installé les bases de l'expérience des franges de Maker. La diffusion Raman polarisée s'est aussi avérée être un moyen utile pour montrer qualitativement l'anisotropie induite.

La susceptibilité non-linéaire d'ordre deux, que nous avons mise en évidence dans les verres peut être interprétée par un phénomène de migration des charges qui conduit à la création d'un champ électrique statique $\vec{E}_{DC}$ et/ou par un phénomène d'orientation d'entités polarisables dans la direction du champ électrique appliqué. Les résultats expérimentaux présentés au chapitre 4, que nous avons modélisés, montrent que la susceptibilité non-linéaire d'ordre deux n'est pas restreinte dans une couche non-linéaire de quelques micromètres d'épaisseur, mais qu'elle est créée dans tout le volume de l'échantillon. Ce résultat est favorable à un mécanisme d'orientation des dipôles qui serait prépondérant. La caractérisation de l'anisotropie des verres LBG a été rendue difficile par

son caractère non permanent, que nous avons découvert tardivement. Ce phénomène qui disparaît au cours du temps à température ambiante soulève d'autres questions relatives au mécanisme, que nous n'avons pas pour l'instant élucidées.

Une étude *in situ* du processus de poling permettrait cependant d'approfondir les mécanismes impliqués et de mettre à profit la cellule construite au laboratoire dans cette intention. L'expérience des franges de Maker, une fois calibrée, permettra d'extraire la valeur de la susceptibilité $\chi^{(2)}$ et de procéder à une étude plus systématique des conditions nécessaires pour briser l'isotropie du verre.

Une autre méthode envisagée pour modifier cette fois, très localement, les propriétés optiques du verre, est l'irradiation au moyen d'un laser ultraviolet qui délivre des impulsions dans le domaine des nanosecondes. L'expérience est développée au chapitre 5. Nous avons pour cela mis en place un dispositif expérimental permettant de focaliser le faisceau laser sous la surface du verre, grâce à un microscope UV, sans dégrader la surface de l'échantillon. Afin de mieux caractériser les modifications induites, nous avons augmenté la proportion de matériau irradié par le tracé de «voxels». Nous avons pu mettre en évidence par diffusion Raman polarisée et par diffusion de rayons X aux petits angles la présence d'une anisotropie. Le résultat marquant de cette étude est d'avoir mis en évidence la possibilité d'inscrire des guides d'onde dans les verres LBG. L'élévation de l'indice de réfraction qui en découle a deux origines qui sont rassemblées dans la relation de Lorenz-Lorentz : la variation de l'indice résulte des variations conjointes de la densité et de la polarisabilité du verre. Une augmentation de l'indice ne résulte pas forcément d'une augmentation de la densité et inversement. L'étude de la constante de Grüneisen peut apporter un élément de réponse. Les résultats obtenus semblent écarter un mécanisme d'origine thermique et plaident plutôt en faveur d'un mécanisme d'origine photolytique, conduisant à une variation de volume. Cependant l'étude par spectroscopie Raman n'a révélé aucun changement notable sur la structure du verre LBG irradié, alors que cette méthode avait fait preuve d'efficacité pour sonder la silice irradiée. Les changements structuraux au sein des verres LBG, sont certainement faibles, de l'ordre ou inférieurs à la résolution du spectromètre Raman utilisé.

L'origine de l'anisotropie observée reste à déterminer : s'agit-il d'entités polarisables qui s'orientent suivant la polarisation du faisceau incident ou bien d'une variation de volume anisotrope ? D'autre part, savoir si un phénomène d'expansion ou de densification se produit au niveau des irradiations nous permettrait d'avancer dans la compréhension des mécanismes mis en jeu. Une observation de la surface du verre au moyen d'un microscope à force atomique permettrait d'avoir accès aux modifications du relief et ainsi d'évaluer le taux de densification, sous réserve qu'il n'y ait pas d'ablation laser.

Les effets de la pression sont supposés participer au mécanisme évoqué ci-dessus et conduisent à une variation de l'indice de réfraction. Afin de mettre en relation les propriétés optiques et structurales, par l'intermédiaire de la constante de Grüneisen par exemple, nous nous sommes consacrés à l'étude du verre LBG sous hautes pressions. Cette étude succède à celle réalisée au chapitre 7 sur les verres de silice qui sont un modèle des verres formés à base de tétraèdres et qui permet de jeter les bases du comportement du verre sous pression, caractérisé à des échelles d'ordre à moyenne et courte distances.

Ces deux échelles sont accessibles par les spectroscopies utilisées (Raman et XAS). Nous explorons pour la première fois les comportements élastique et plastique du système vitreux LBG dans un domaine de pressions qui s'étend jusqu'à 19 GPa à température ambiante. Lors des cycles de compression-décompression, des courbes d'hystérésis ouvertes peuvent être décrites dans le

cas de déformations plastiques. Une propriété remarquable du verre est qu'il peut exister sous une forme différente stable à pression et température ambiantes, après avoir subi une compression jusqu'à une pression suffisamment élevée. Une singularité observée sur les spectres Raman est le déplacement non monotone de la bande Raman à 800 cm^{-1} en fonction de la pression. Un changement de pente est ainsi observé vers 7,5 GPa. Nous avons attribué à ce phénomène un changement de coordinence du germanium qui passerait de quatre à six. Les mesures XAS réalisées par la suite ont permis de confirmer cette hypothèse. Ces expériences ont également mis en évidence que ce changement était progressif avec une efficacité maximale entre 7 et 8 GPa. Les données XANES nous ont permis de modéliser le changement de coordinence du germanium, directement du tétraèdre à l'octaèdre et d'en déduire la proportion de sites octaédriques au cours de la transformation. La possibilité de la coordinence cinq n'est pour autant pas exclue comme étape intermédiaire.

Notre étude pourra être complétée par des expériences de RMN du bore, afin de savoir si cet atome est lui aussi soumis à un changement de coordinence dans ce domaine de pressions. La mesure de la densité du verre est une étape nécessaire pour interpréter nos données expérimentales. Nous envisageons des mesures Brillouin sous pression afin de poursuivre notre analyse de la variation de position du pic de Boson en terme de tailles des inhomogénéités. Nous pourrons à cette occasion mesurer l'indice de réfraction *in situ* et établir le lien direct entre les propriétés optiques et structurales.

En conclusion, cette étude nous a fait entrevoir la richesse des mécanismes structuraux impliqués dont la compréhension requiert une grande patience étant donnée leur complexité.

Bibliographie

[1] V. CALIFANO, *Etude structurale de verres d'oxydes pour l'optique non linéaire : croissance de nanostructures et effet d'un champ électrique*. Thèse doctorat, Université Claude Bernard-Lyon1, 2005.

[2] U. OSTERBERG et W. MARGULIS, « Dye laser pumped by Nd :YAG laser pulses frequency doubled in a glass optical fiber », *Opt. Lett.*, vol. 11, p. 516–, août 1986.

[3] K. O. HILL, Y. FUJII, D. C. JOHNSON et B. S. KAWASAKI, « Photosensitivity in optical fiber waveguides : Application to reflection filter fabrication », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 32, p. 647–649, mai 1978.

[4] P. BRIDGMAN et I.SIMON, « Effects of Very High Pressures on Glass », *Journal of Applied Physics*, vol. 24, p. 405, 1953.

[5] G. MOREY, *The Properties of Glass*. USA Reinhold Publishing Corporation, 1938.

[6] W. ZACHARIASEN, « The atomic arrangement in glass », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 54, p. 3841, 1932.

[7] J. T. RANDALL, H. ROOKSBY et B. COOPER, « The diffraction of x-rays by vitreous solids and its bearing on their constitution », *Nature*, vol. 125, p. 458, 1930.

[8] S. ELLIOTT, « Medium-range structural order in covalent amorphous solids », *Nature*, vol. 354, p. 445–452, 1991.

[9] I. KRATOCHVILOVA-HRUBA, I. GREGORA, J. POKORNY, S. KAMBA, Z. ZIKMUND, J. PETZELT, M. CERNANSKY, V. STUDNICKA, V. N. SIGAEV et E. N. SMELYANSKAYA, « Vibrational spectroscopy of $LaBSiO_5$ glass and glass-crystal composites », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 290, p. 224–230, sept. 2001.

[10] P. C. BURNS, F. C. HAWTHORNE, D. J. MACDONALD, G. della VENTURA et G. PARODI, « The crystal structure of stillwellite », *Can Mineral*, vol. 31, no. 1, p. 147–152, 1993.

[11] L. CHI, H. CHEN, H. ZHUANG et J. HUANG, « Crystal structure of $LaBSiO_5$ », *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 252, p. l12–l15, mai 1997.

[12] A. RULMONT et P. TARTE, « Lanthanide borogermanates $LnBGeO_5$: Synthesis and structural study by X-ray diffractometry and vibrational spectroscopy », *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 75, p. 244–250, août 1988.

[13] M. B. SMIRNOV, A. V. MENSCHIKOVA, I. KRATOCHVILOVA-HRUBA et Z. ZIKMUND, « Lattice dynamics and phase transition in $LaBGeO_5$ », *physica status solidi (b)*, vol. 241, p. 1017–1025, 2004.

[14] V. N. SIGAEV, E. V. LOPATINA, P. D. SARKISOV, A. MAROTTA et P. PERNICE, « Non-isothermal crystallization of La_2O_3-B_2O_3-$2GeO_2$ glasses », *Thermochimica Acta*, vol. 286, p. 25–31, sept. 1996.

[15] J. ZARZYCKI, *Les verres et l'état vitreux.* Masson, 1982.

[16] P. GUPTA, H. JAIN, D. WILLIAMS, O. KANERT et R. KUECHLER, « Structural evolution of $LaBGeO_5$ transparent ferroelectric nano-composites », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 349, p. 291–298, 2004.

[17] M. TAIBI, J. ARIDE et A. BOUKHARI, « Characterization of borogermanates $LnBGeO_5$ in crystalline and glass forms Ln = (La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) », *Annales de Chimie Science des Matériaux*, vol. 23, p. 285–288, 1998.

[18] J. SANDERCOCK, « High resolution, high contrast Fabry-Perot spectrometer », rap. tech., US Patent, 1977.

[19] B. STEPHANIDIS, *Modes de vibration de nano-objets : des nanoparticules métalliques aux virus biologiques*. Thèse doctorat, Université Claude Bernard-Lyon 1, 2008.

[20] H. VERWEIJ et J. BUSTER, « The structure of lithium, sodium and potassium germanate glasses, studied by Raman scattering », *Journal of non-crystalline solids*, vol. 34, p. 81–99, 1979.

[21] L. G. HWA, J. SHIAU et S. SZU, « Polarized Raman scattering in lanthanum gallogermanate glasses », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 249, no. 1, p. 55–61, 1999.

[22] E. KAMITSOS et G. CHRYSSIKOS, « Borate glass strusture by Raman and infrared spectroscopies », *Journal of molecular structure*, vol. 247, p. 1–16, 1991.

[23] S. S. BAIA L., Iliescu T. et K. W., « Raman and IR spectroscopic studies of manganese doped GeO_2-Bi_2O_3 glasses », *Journal of molecular structure*, vol. 599, p. 9–13, 2001.

[24] V. CALIFANO, B. CHAMPAGNON, E. FANELLI, P. PERNICE, V. SIGAEV, D. ZAKHARKIN, V. SAKHAROV et P. BASKOV, « Anisotropy in extruded lanthanum borogermanate glasses ? Structural study by Raman spectroscopy », *Philosophical Magazine*, vol. V84, p. 1639–1644, juin 2004.

[25] M. GRIONI, A. SAN MIGUEL et C. LAMBERTI, *Applications of synchrotron radiation*. Editions frontieres, 1999.

[26] *in www.bmsc.washington.edu.*

[27] M. NEWVILLE, « Consortium for advanced radiation sources ».

[28] C. COHEN-TANNOUDJI, B. DIU et F. LALOÉ, *Mécanique quantique*. Hermann, 1992.

[29] D. E. SAYERS, E. A. STERN et F. W. LYTLE, « New technique for investigating noncrystalline structures : Fourier analysis of the extended x-ray absorption fine structure », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 27, p. 1204–, nov. 1971.

[30] J. J. REHR et R. C. ALBERS, « Theoretical approaches to x-ray absorption fine structure », *Rev. Mod. Phys.*, vol. 72, p. 621–, juil. 2000.

[31] M. MICOULAUT, L. CORMIER et G. HENDERSON, « The structure of amorphous, crystalline and liquid GeO_2 », *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 18, p. 753–784, 2006.

[32] W. C. HUANG, H. JAIN et G. MEITZNER, « The structure of potassium germanate glasses by exafs », *Journal of non-crystalline solids*, vol. 196, p. 155–161, 1996.

[33] D. L. PRICE, M. L. SABOUNGI et A. C. BARNES, « Structure of vitreous germania », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 81, p. 3207–3210, 1998.

[34] I. LEDOUX, « Optique non linéaire quadratique », *in Techniques de l'Ingenieur*.

[35] P. A. FRANKEN, A. E. HILL, C. W. PETERS et G. WEINREICH, « Generation of optical harmonics », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 7, no. 4, p. 118–, 1961.

[36] J.-Y. COURTOIS, « Optique non linéaire. », *in Optique : Collection de la Société Française d'Optique (SFO)*.

[37] T. FUJIWARA, M. TAKAHASHI et A. J. IKUSHIMA, « Second-harmonic generation in germanosilicate glass poled with ArF laser irradiation », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 71, no. 8, p. 1032–1034, 1997.

[38] R. H. STOLEN et H. W. K. TOM, « Self-organized phase-matched harmonic generation in optical fibers », *Opt. Lett.*, vol. 12, p. 585–, août 1987.

[39] P. G. KAZANSKY, A. KAMAL et P. S. J. RUSSELL, « High second-order nonlinearities induced in lead silicate glass by electron-beam irradiation », *Opt. Lett.*, vol. 18, p. 693–, mai 1993.

[40] L. J. HENRY, B. V. MCGRATH, T. G. ALLEY et J. J. KESTER, « Optical non linearity in fused silica by proton implantation », *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 13, 1996.

[41] R. A. MYERS, N. MUKHERJEE et S. R. J. BRUECK, « Large second-order nonlinearity in poled fused silica », *Opt. Lett.*, vol. 16, no. 22, p. 1732, 1991.

[42] B. ANTONYUK, « All optical poling of glasses », *Optics Communications*, vol. 181, p. 191–195, 2000.

[43] Y. SASAKI et Y. OHMORI, « Phase-matched sum-frequency light generation in optical fibers », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 39, p. 466–468, sept. 1981.

[44] U. OSTERBERG et W. MARGULIS, « Experimental studies on efficient frequency doubling in glass optical fibers », *Optics Letters*, vol. 12, 1987.

[45] V. N. SIGAEV, A. B. MAMONOV, P. PERNICE, A. ARONNE, S. Y. STEFANOVICH et A. A. BUSH, « Pyroelectric composites based on $LaBSiO_5$ stillwellite », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 20, p. 1225–1229, août 2000.

[46] V. N. SIGAEV, P. D. SARKISOV, P. PERNICE, A. ARONNE, A. M. DATSENKO, S. Y. STEFANOVICH, V. I. FERTIKOV, O. A. POZHOGIN et D. A. ZAKHARKIN, « Surface and bulk stillwellite textures in glasses of the La_2O_3-B_2O_3-GeO_2 system », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 24, no. 6, p. 1063–1067, 2004.

[47] I. HRUBÁ, S. KAMBA, J. PETZELT, I. GREGORA, Z. ZIKMUND, D. IVANNIKOV, G. KOMANDIN, A. VOLKOV et B. STRUKOV, « Optical Phonons and Ferroelectric Phase Transition in the $LaBGeO_5$ Crystal », *Physica status solidi (b)*, vol. 214, p. 423–439, 1999.

[48] Y. TAKAHASHI, Y. BENINO, T. FUJIWARA et T. KOMATSU, « Second harmonic generation in transparent surface crystallized glasses with stillwellite-type $LaBGeO_5$ », *J. Appl. Phys.*, vol. 89, p. 5282–5287, mai 2001.

[49] Y. TAKAHASHI, Y. BENINO, V. DIMITROV et T. KOMATSU, « Transparent surface crystallized glasses with optical non-linear $LaBGeO_5$ crystals », *Journal of Non-Cristalline Solids*, vol. 260, p. 155, 1999.

[50] P. G. KAZANSKY et P. S. J. RUSSEL, « Thermally poled glass : frozen-in electric field or oriented dipoles ? », *Optics Communications*, vol. 110, p. 611–614, sept. 1994.

[51] N. MUKHERJEE, R. A. MYERS et S. R. J. BRUECK, « Dynamics of second-harmonic generation in fused silica », *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 11, p. 665–, avril 1994.

[52] T. G. ALLEY, S. R. J. BRUECK et R. A. MYERS, « Space charge dynamics in thermally poled fused silica », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 242, p. 165–176, déc. 1998.

[53] T. G. ALLEY, S. R. J. BRUECK et M. WIEDENBECK, « Secondary ion mass spectrometry study of space-charge formation in thermally poled fused silica », *J. Appl. Phys.*, vol. 86, p. 6634–6640, déc. 1999.

[54] H. TAKEBE, P. G. KAZANSKY et P. S. J. RUSSELL, « Effect of poling conditions on second-harmonic generation in fused silica », *Optics Letters*, vol. 21, p. 468, 1996.

[55] A. von HIPPEL, E. P. GROSS, J. G. JELATIS et M. GELLER, « Photocurrent, space-charge buildup, and field emission in alkali halide crystals », *Phys. Rev.*, vol. 91, p. 568–, août 1953.

[56] T. M. PROCTOR et P. M. SUTTON, « Static space-charge distributions with a single mobile charge carrier », *J. Chem. Phys.*, vol. 30, p. 212–220, jan. 1959.

[57] Y. QUIQUEMPOIS, *Création et caractérisation d'une susceptibilité non linéaire d'ordre 2 dans les verres massifs et dans les fibres optiques à base de silice.* Thèse doctorat, Université des sciences et technologies de Lille, 1999.

[58] R. ADAIR, L. L. CHASE et S. A. PAYNE, « Nonlinear refractive-index measurements of glasses using three-wave frequency mixing », *J. Opt. Soc. Am. B*, vol. 4, p. 875, juin 1987.

[59] P. BUTCHER et D. COTTER, *The Elements of Nonlinear Optics*. Cambridge University Press, 1990.

[60] A. LE CALVEZ, E. FREYSZ et A. DUCASSE, « A model for second harmonic generation in poled glasses », *The European Physical Journal D - Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics*, vol. 1, p. 223–226, fév. 1998.

[61] Z. XU, L. LIU, Y. FEI, P. YANG, Z. HOU, L. XU, W. WANG, J. W. LIM, M. AFFATIGATO et S. FELLER, « Nonuniform bulk second-order optical nonlinearity in $PbO\text{-}B_2O_3$ glass », *Applied Physics Letters*, vol. 77, p. 70, 2000.

[62] Y. XI, Z. XU, Z. HOU, L. LIU, L. XU, W. WANG, M. AFFATIGATO et S. FELLER, « Second-order optical nonlinearity in bulk PbO/B_2O_3 glass », *Optics Communications*, vol. 210, p. 367–373, sept. 2002.

[63] V. NAZABAL, E. FARGIN, B. FERREIRA, G. LE FLEM, B. DESBAT, T. BUFFETEAU, M. COUZI, V. RODRIGUEZ, S. SANTRAN, L. CANIONI et L. SARGER, « Thermally poled new borate glasses for second harmonic generation », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 290, p. 73–85, sept. 2001.

[64] S. GU, M. Z., T. H., L. C., H. H., Z. X. et G. Y., « Second-harmonic generation in the thermal/electrical poling (100-x)GeS_2. x(0.5Ga_2S_3. 0.5CdS) chalcogenide glasses », *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2007.

[65] M. DUSSAUZE, E. FARGIN, M. LAHAYE, V. RODRIGUEZ et F. ADAMIETZ, « Large second-harmonic generation of thermally poled sodium borophosphate glasses », *Opt. Express*, vol. 13, p. 4064–4069, 2005.

[66] P. D. MAKER, R. W. TERHUNE, M. NISENOFF et C. M. SAVAGE, « Effects of dispersion and focusing on the production of optical harmonics », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 8, p. 21–22, Jan 1962.

[67] J. JERPHAGNON et S. K. KURTZ, « Maker fringes : A detailed comparison of theory and experiment for isotropic and uniaxial crystals », *Journal of Applied Physics*, vol. 41, p. 1667–1681, 1970.

[68] FRANCON, *Vibrations lumineuses, optique cohérente.* DUNOD, 1970.

[69] M. GUIGNARD, *Verres et vitrocéramiques infrarouges à base de chalcogénures pour l'optique non linéaire de second ordre*. Thèse doctorat, Université de Rennes, 2005.

[70] G. ORIGLIO, A. BOUKENTER, S. GIRARD, N. RICHARD, M. CANNAS, R. BOSCAINO et Y. OUERDANE, « Irradiation induced defects in fluorine doped silica », *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, vol. article in press, 2008.

[71] V. K. TIKHOMIROV, K. E. ASATRYAN, T. V. GALSTIAN, R. VALLEE et A. B. SEDDON, « Photoinduced birefringence in tellurite glasses », *Applied Physics Letters*, vol. 84, p. 4263–4265, 2004.

[72] F. GOUTALAND, M. MORTIER, B. CAPOEN, S. TURRELL, M. BOUAZAOUI, A. BOUKENTER et Y. OUERDANE, « Uv-assisted crystallisation of tellurite and germanate-based glasses », *Optical Materials*, vol. 28, p. 1276–1279, 2006.

[73] S. MEKHLOUF, A. BOUKENTER, M. FERRARI, F. GOUTALAND, N. OLLIER et Y. OUERDANE, « UV assisted local crystallization in Er^{3+} doped oxy-fluoride glass », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 353, p. 506–509, 2007.

[74] T. HONMA, Y. BENINO, T. FUJIWARA, T. KOMATSU et R. SATO, « Nonlinear optical crystal-line writing in glass by yttrium aluminum garnet laser irradiation », *Applied Physics Letters*, vol. 82, p. 892–894, 2003.

[75] T. HONMA, Y.BENINO, T.FUJIWARA, T.KOMATSU et R.SATO, « Technique for writing of nonlinear optical single-crystal lines in glass », *Applied Physics Letters*, vol. 83, p. 2796, 2003.

[76] W. AVANSI, V. MASTELARO et M. ANDREETA, « Laser induced modification on 40BaO-45B_2O_3-15TiO_2 glass composition », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 352, p. 3398–3403, 2006.

[77] H. EBENDORFF-HEIDEPRIEM, « Laser writing of waveguides in photosensitive glasses », *Optical Materials*, vol. 25, p. 109–115, 2004.

[78] D. MILANESE, A. FU, C. CONTARDI, E. TAYLOR et M. FERRARIS, « Photosensitivity and directly uv written waveguides in an ion exchangeable bulk oxide glass », *Optical Materials*, vol. 18, p. 295, 2001.

[79] A. FAVRE, E. LEE, V. APOSTOLOPOULOS, C. GAWITH, C. TAI, E. TAYLOR, Y. KONDO et F. KOIZUMI, « Fabrication and characterization of UV-written channel waveguides in Bi_2O-based glass », *Optical Materials*, vol. 27, p. 7, 2004.

[80] M. BORN et E. WOLF, *Principles of Optics*. Cambridge University Press, 1999.

[81] R. HEMLEY, H. MAO, P. BELL et B. MYSEN, « Raman Spectroscopy of SiO_2 Glass at High Pressure », *Physical Review Letters*, vol. 57, p. 750, 1986.

[82] H. SUGIURA et T. YAMADAYA, « Raman scattering in silica glass in the permanent densification region », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 144, p. 151–158, 1992.

[83] C. TAN et J. ARNDT, « The mean polarizability and density of glasses », *Physica B*, vol. 229, p. 217, 1997.

[84] C. Z. TAN, J. ARNDT et H. S. XIE, « Optical properties of densified silica glasses », *Physica B : Condensed Matter*, vol. 252, p. 28–33, juil. 1998.

[85] A. K. MAIRAJ, C. RIZIOTIS, A. M. CHARDON, P. G. R. SMITH, D. P. SHEPHERD et D. W. HEWAK, « Development of channel waveguide lasers in Nd^{3+}-doped chalcogenide (Ga :La :S) glass through photoinduced material modification », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, p. 3708–3710, nov. 2002.

[86] K. TANAKA, « Photoexpansion in As_2S_3 glass », *Phys. Rev. B*, vol. 57, p. 5163–, mars 1998.

[87] C. CONTARDI, E. TAYLOR et A. FU, « Study of UV-written channels in lead silicate glasses », *Journal of Non-Cristalline Solids*, vol. 291, p. 113, 2001.

[88] R. SRAMEK, F. SMEKTALA, W. XIE, M. DOUAY et P. NIAY, « Photoinduced surface expansion of fluorozirconate glasses », *Journal of Non-Cristalline Solids*, vol. 277, p. 39, 2000.

[89] C. M. HARTWIG et J. VITKO, « Raman spectroscopy of molecular hydrogen and deuterium dissolved in vitreous silica », *Phys. Rev. B*, vol. 18, p. 3006, oct. 1978.

[90] J. CHAN, T. HUSER, S. RISBUD et D. KROL, « Structural changes in fused silica after exposure to focused femtosecond laser pulses », *Optics Letters*, vol. 26, p. 1726–1728, 2001.

[91] V. MARTINEZ, *Influence des effets thermiques et mécaniques sur la relaxation structurale des préformes et des fibres optiques à base de silice. Etude par diffusion de la lumière et par diffusion des rayons X*. Thèse doctorat, Université Claude Bernard-Lyon1, 2004.

[92] V. K. TIKHOMIROV et S. R. ELLIOTT, « Model for photoinduced anisotropy and its dark relaxation in chalcogenide glasses », *Phys. Rev. B*, vol. 51, p. 5538–, fév. 1995.

[93] A. V. KOLOBOV, V. LYUBIN, T. YASUDA et K. TANAKA, « Photoinduced anisotropic conversion of bonding and lone-pair electrons in As_2S_3 glass », *Phys. Rev. B*, vol. 55, p. 23, jan. 1997.

[94] C. FIORI et R. A. B. DEVINE, « Evidence for a wide continuum of polymorphs in a-SiO_2 », *Phys. Rev. B*, vol. 33, p. 2972–, fév. 1986.

[95] F. PIAO, W. OLDHAM et E. HALLER, « Ultraviolet-induced densification of fused silica », *Journal of Applied Physics*, vol. 87, p. 3287, 2000.

[96] B. POUMELLEC, P. GUENOT, I. RIANT, P. SANSONETTI, P. NIAY, P. BERNAGE et J. BAYON, « UV induced densification during Bragg grating inscription in Ge :SiO_2 preforms », *Optical Materials*, vol. 4, p. 441–449, 1995.

[97] N. F. BORRELLI, D. C. ALLAN et R. A. MODAVIS, « Direct measurement of 248- and 193-nm excimer-induced densification in silica-germania waveguide blanks », *Optical Society of America*, vol. 16, p. 1672–1679, 1999.

[98] E. M. DIANOV, V. G. PLOTNICHENKO, V. V. KOLTASHEV, Y. PYRKOV, N. H. KY, H. G. LIMBERGER et R. P. SALATHE, « UV-irradiation-induced structural transformation of germanoscilicate glass fiber », *Opt. Lett.*, vol. 22, p. 1754–1756, déc. 1997.

[99] L. ZHENG, J. C. LAMBROPOULOS et A. W. SCHMID, « Molecular dynamics study of uv-laser-induced densification of fused silica. ii. effects of laser pulse duration, pressure, and temperature, and comparison with pressure-induced densification », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 351, p. 3271–3278, oct. 2005.

[100] L. ZHENG, J. C. LAMBROPOULOS et A. W. SCHMID, « Uv-laser-induced densification of fused silica : a molecular dynamics study », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 347, p. 144–152, 2004.

[101] J. WONG, J. FERRIERA, E. LINDSEY, D. HAUPT, I. HUTCHEON et J. KINNEY, « Morphology and microstructure in fused silica induced by high fluence ultraviolet 3ω (355 nm) laser pulses », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 352, p. 255–272, mars 2006.

[102] A. KUBOTA, M.-J. CATURLA, J. S. STOLKEN et M. D. FEIT, « Densification of fused silica due to shock waves and its implications for 351 nm laser induced damage », *Optics Express*, vol. 8, p. 611, 2001.

[103] S. G. DEMOS, L. M. SHEEHAN et M. R. KOZLOWSKI, « Spectroscopic investigation of SiO_2 surfaces of optical materials for high-power lasers », *in Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, vol. 3933, (San Jose, CA, USA), p. 316–320, SPIE, juin 2000.

[104] H. SUGIURA, R. IKEDA, K. KONDO et T. YAMADAYA, « Densified silica glass after shock compression », *J. Appl. Phys.*, vol. 81, p. 1651–1655, fév. 1997.

[105] A. WOOTTON, B. THOMAS et P. HARROWELL, « Radiation-induced densification in amorphous silica : A computer simulation study », *J. Chem. Phys.*, vol. 115, p. 3336–3341, août 2001.

[106] T. DESCHAMPS, *Etude de la densification de verres à base de silice*. Thèse doctorat, Université Claude Bernard- Lyon1, 2009.

[107] P. CORDIER, J. C. DOUKHAN, E. FERTEIN, P. BERNAGE, P. NIAY, J. F. BAYON et T. GEORGES, « TEM characterization of structural changes in glass associated to Bragg grating inscription in a germanosilicate optical fibre preform », *Optics Communications*, vol. 111, p. 269–275, oct. 1994.

[108] A. JAYARAMAN, « Diamond anvil cell and high-pressure physical investigations », *Reviews of Modern Physics*, vol. 55, p. 65–108, 1983.

[109] J. C. CHERVIN, B. CANNY, J. M. BESSON et P. PRUZAN, « A diamond anvil cell for IR microspectroscopy », *Review of Scientific Instruments*, vol. 66, no. 3, p. 2595–2598, 1995.

[110] H. MAO, J. XU et P. BELL, « Calibration of the ruby pressure jauge to 800 kbar under quasihydrostatic conditions », *Journal of Geophysical Research*, vol. 91, p. 4673–4676, 1986.

[111] G. PIERMARINI, S. BLOCK, J. BARNETT et R. FORMAN, « Calibration of the pressure dependance of the R1 Ruby fluorescence line to 195 kbar », *Journal of Applied Physics*, vol. 46, p. 2774, 1975.

[112] H. K. MAO, A. MAO et P. BELL, *Abstracts of the 8th AIRAPT Conference*, vol. 2. 1982.

[113] R. L. MOZZI et B. E. WARREN, « The structure of vitreous silica », *Journal of Applied Crystallography*, vol. 2, no. 4, p. 164–172, 1969.

[114] R. A. B. DEVINE, R. DUPREE, I. FARNAN et J. J. CAPPONI, « Pressure-induced bond-angle variation in amorphous SiO_2 », *Phys. Rev. B*, vol. 35, p. 2560–, fév. 1987.

[115] F. L. GALEENER, R. A. BARRIO, E. MARTINEZ et R. J. ELLIOTT, « Vibrational decoupling of rings in amorphous solids », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 53, p. 2429–, déc. 1984.

[116] L. HUANG et J.KIEFFER, « Amorphous-amorphous transitions in silica glass.i. reversible transitions and thermomechanical anomalies », *Physical ReviewB*, vol. 69, p. 224203, 2004.

[117] P. N. SEN et M. F. THORPE, « Phonons in AX_2 glasses : From molecular to band-like modes », *Phys. Rev. B*, vol. 15, p. 4030, avril 1977.

[118] P. MCMILLAN, B.PIRIOU et R.COUTY, « A Raman study of pressure-densified vitreous silica », *Journal of Chemical Physics*, vol. 81, p. 4234, 1984.

[119] D. J. DURBEN et G. H. WOLF, « Raman spectroscopic study of the pressure-induced coordination change in GeO_2 glass », *Phys. Rev. B*, vol. 43, p. 2355–2363, Jan 1991.

[120] C. MEADE, R. J. HEMLEY et H. K. MAO, « High-pressure x-ray diffraction of SiO_2 glass », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 69, p. 1387–1390, Aug 1992.

[121] C. H. POLSKY, K. H. SMITH et G. H. WOLF, « Effect of pressure on the absolute Raman scattering cross section of SiO_2 and GeO_2 glasses », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 248, p. 159–168, juin 1999.

[122] A. POLIAN et M.GRIMSDITCH, « Room-Temperature densification of a-SiO_2 versus pressure », *Physical ReviewB*, vol. 41, p. 6086, 1990.

[123] M. GRIMSDITCH, « Polymorphism in Amorphous SiO_2 », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 52, p. 2379–2381, Jun 1984.

[124] S. SUGAI et A.ONODERA, « Medium-Range Order in Permanently Densified SiO_2 and GeO_2 Glass », *Physical Review Letters*, vol. 77, p. 4210, 1996.

[125] Q. WILLIAMS et R. JEANLOZ, « Spectroscopic evidence for pressure-induced coordination changes in silicate glasses and melts », *Science*, vol. 239, no. 4842, p. 902–905, 1988.

[126] J. LIN, H. FUKUI, D. PRENDERGAST, T. OKUCHI, Y. Q. CAI, N. HIRAOKA, C. YOO, A. TRAVE, P. ENG, M. Y. HU et P. CHOW, « Electronic bonding transition in compressed SiO_2 glass », *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, vol. 75, no. 1, p. 012201, 2007.

[127] R. G. DELLA VALLE et E. VENUTI, « High-pressure densification of silica glass : A molecular-dynamics simulation », *Phys. Rev. B*, vol. 54, p. 3809–, août 1996.

[128] S. SUSMAN, K. J. VOLIN, D. L. PRICE, M. GRIMSDITCH, J. P. RINO, R. K. KALIA, P. VASHISHTA, G. GWANMESIA, Y. WANG et R. C. LIEBERMANN, « Intermediate-range order in permanently densified vitreous SiO_2 : A neutron-diffraction and molecular-dynamics study », *Phys. Rev. B*, vol. 43, p. 1194–, jan. 1991.

[129] C. MARIANS et L. HOBBS, « Network properties of crystalline polymorphs of silica », *Journal of Non Crystalline Solids*, vol. 124, p. 242, 1990.

[130] L. STIXRUDE et M. S. T. BUKOWINSKI, « Atomic structure of SiO_2 glass and its response to pressure », *Phys. Rev. B*, vol. 44, p. 2523, août 1991.

[131] L. HUANG et J.KIEFFER, « Amorphous-amorphous transitions in silica glass. ii. irreversible transitions and densification limit », *Physical ReviewB*, vol. 69, p. 224204, 2004.

[132] P. F. MCMILLAN, M. WILSON et M. C. WILDING, « Polyamorphism in aluminate liquids », *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 15, no. 36, p. 6105–6121, 2003.

[133] D. J. LACKS, « First-order amorphous-amorphous transformation in silica », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 84, p. 4629, mai 2000.

[134] Y. INAMURA, Y. KATAYAMA, W. UTSUMI et K. FUNAKOSHI, « Transformations in the Intermediate-Range Structure of SiO_2 Glass under High Pressure and Temperature », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 93, p. 015501, juin 2004.

[135] D. J. LACKS, « Localized mechanical instabilities and structural transformations in silica glass under high pressure », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 80, p. 5385, 1998.

[136] M. ROBERTS, J. WIENHOFF, G. K. et L. D.J., « Structural transformations in silica glass under high pressure », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 281, p. 205–212, 2001.

[137] F. R. BOYD et J. L. ENGLAND, « The Quartz-Coesite Transition », *Journal of Geophysical Research*, vol. 65, p. 749, fév. 1960.

[138] R. J. HEMLEY, A. P. JEPHCOAT, H. K. MAO, L. C. MING et M. H. MANGHNANI, « Pressure-induced amorphization of crystalline silica », *Nature*, vol. 334, p. 52–54, juil. 1988.

[139] J. P. ITIE, A. POLIAN, G. CALAS, J. PETIAU, A. FONTAINE et H. TOLENTINO, « Pressure-induced coordination changes in crystalline and vitreous GeO_2 », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 63, p. 398–401, Jul 1989.

[140] M. GUTHRIE, C. A. TULK, C. J. BENMORE, J. XU, J. L. YARGER, D. D. KLUG, J. S. TSE, H.-k. MAO et R. J. HEMLEY, « Formation and structure of a dense octahedral glass », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 93, p. 115502–, sept. 2004.

[141] M. MICOULAUT, X. YUAN et L. HOBBS, « Co-ordination and intermediate-range order alterations in densified germania », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 353, p. 1961–1965, juin 2007.

[142] P. JOHNSON, « A neutron diffraction investigation of the structure of vitreous boron trioxide », *Journal of Non Crystalline Solids*, vol. 50, p. 281–311, août 1982.

[143] F. L. GALEENER, G. LUCOVSKY et J. MIKKELSEN, « Vibrational spectra and the structure of pure vitreous B_2O_3 », *Physical Review B*, vol. 22, p. 3983, 1980.

[144] M. GRIMSDITCH, A. POLIAN et A. WRIGHT, « Irreversible structural changes in vitreous B_2O_3 under pressure », *Physical Review B*, vol. 54, p. 152, 1996.

[145] M. GRIMSDITCH, R. BHADRA et Y. MENG, « Brillouin scattering from amorphous materials at high pressures », *Phys. Rev. B*, vol. 38, p. 7836–7838, Oct 1988.

[146] J. NICHOLAS, S. SINOGEIKIN, J. KIEFFER et J. BASS, « A high pressure brillouin scattering study of vitreous boron oxide up to 57 gpa », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 349, p. 30–34, déc. 2004.

[147] J. D. MACKENZIE et W. F. CLAUSSEN, « Crystallization and phase relations of boron trioxide at high pressures », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 44, no. 2, p. 79–81, 1961.

[148] S. LEE, M. K., Y. FEI, G. CODY et B. MYSEN, « Structure of B2O3 glass at high pressure : a ^{11}B solid-state NMR study », *Physical Review Letters*, vol. 94, p. 165507, 2005.

[149] K. J. KINGMA, R. J. HEMLEY, H. MAO et D. R. VEBLEN, « New high-pressure transformation in α-quartz », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 70, p. 3927–3930, Jun 1993.

[150] M. RUFFONI et R. PETTIFER, « Calibrations of spectra from dispersive XAS beamlines », *Journal of Synchrotron Radiation*, vol. 13, p. 489–493, 2006.

[151] B. RAVEL et M. NEWVILLE, « Athena, artemis, hephaestus : data analysis for x-ray absorption spectroscopy using ifeffit », *Journal of Synchrotron Radiations*, vol. 12, p. 537, 2005.

[152] G. PIERMARINI, S. BLOCK et J. BARNETT, « Hydrostatic limits in liquids and solids to 100 kbar », *Journal of Applied Physics*, vol. 44, p. 5377, 1973.

[153] O. MAJERUS, L. CORMIER, D. NEUVILLE, L. GALOISY et G. CALAS, « The structure of SiO_2-GeO_2 glasses : A spectroscopic study », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 354, p. 2004–2009, avril 2008.

[154] F. LÉONFORTE, A. TANGUY, J. WITTMER et J. BARRAT, « Inhomogeneous elastic response of silica glass », *Physical Review Letters*, vol. 97, p. 055501, 2006.

[155] E. DUVAL, A. BOUKENTER et T. ACHIBAT, « Vibrational dynamics and the structure of glasses », *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 2, no. 51, p. 10227–10234, 1990.

[156] E. DUVAL, A. BOUKENTER et B. CHAMPAGNON, « Vibration Eigenmodes and Size of Microcrystallites in Glass : Observation by Very-Low-Frequency Raman Scattering », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 56, p. 2052–, mai 1986.

[157] P. GILLET, J. MALÉZIEUX et J. P. ITIE, « Phase changes and amorphization of zeolites at high pressures : The case of scolecite and mesolite », *American Mineralogist*, vol. 81, p. 651–657, 1996.

[158] S. SUGAI, H. SOTOKAWA, D. KYOKANE et A. ONODERA, « Bose peak in the Raman spectra of densified SiO_2 and GeO_2 glass under high pressure », *Physica B : Condensed Matter*, vol. 219-220, p. 293–295, avril 1996.

[159] Y. INAMURA, M. ARAI, O. YAMAMURO, A. INABA, N. KITAMURA, T. OTOMO, T. MATSUO, S. M. BENNINGTON et A. C. HANNON, « Peculiar suppression of the specific heat and boson peak intensity of densified SiO_2 glass », *Physica B : Condensed Matter*, vol. 263-264, p. 299–302, mars 1999.

[160] R. J. HEMLEY, C. MEADE et H. MAO, « Comment on "Medium-Range Order in Permanently Densified SiO_2 and GeO_2 Glass" », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 79, p. 1420–, août 1997.

[161] P. JUND et R. JULLIEN, « Densification effects on the Boson peak in vitreous silica : a molecular-dynamics study », *Journal of Chemical Physics*, vol. 113, p. 2768, 2000.

[162] Y. INAMURA, M. ARAI, N. KITAMURA, S. M. BENNINGTON et A. C. HANNON, « Intermediate-range structure and low-energy dynamics of densified SiO_2 glass », *Physica B : Condensed Matter*, vol. 241-243, p. 903–905, déc. 1997.

[163] E. DUVAL, S. ETIENNE, G. SIMEONI et A. MERMET, « Physical aging effect on the Boson peak and heterogeneous nanostructure of a silicate glass », *Journal of Non Cristalline Solids*, vol. 352, p. 4525–4530, 2006.

Etude du verre d'oxydes LBG : des propriétés optiques non linéaires au comportement sous haute pression

La possibilité d'induire une susceptibilité non-linéaire d'ordre deux dans les verres a été démontrée en 1991 sur des verres de silice, par la méthode du ńpoling thermiqueż. La susceptibilité créée reste cependant peu élevée. Dans le cadre de cette thèse, notre intérêt s'est porté sur un verre à base d'oxydes de lanthane, bore et germanium (LBG), dont les propriétés optiques laissaient entrevoir de grandes possibilités. Des dispositifs expérimentaux ont été développés au cours de ce travail afin de créer et de caractériser l'anisotropie induite dans le verre LBG par ńpolingż thermique. Les effets d'irradiation laser UV nano-secondes en vue de l'inscription de guides d'onde sont également étudiés. La possibilité de changer localement l'indice de réfraction et la structure du verre nous a conduits à étudier pour la première fois le comportement de ce verre sous pression.

Le verre comprimé en cellule à enclumes diamant est étudié *in situ* par spectroscopies Raman et d'absorption des rayons X (XAS). Nous mettons à jour un comportement singulier de ce verre sous pression par diffusion Raman : des cycles d'hystérésis ouverts ou fermés, peuvent être décrits et montrent une évolution non monotone d'une bande Raman en fonction de la pression. Les mesures XAS confirment un changement de coordinence partiellement irreversible du germanium. Si la pression appliquée est suffisamment élevée, les changements structuraux induits sont permanents et stables à pression atmosphérique.

Study of the oxydes LBG glass : from its non linear optical properties to its behaviour under high pressure

The possibility to induce a second-order non-linearity in glasses was prouved in 1991 on silica glasses, thanks to a thermal poling process. The susceptibility created in this manner remains weak. We have therefore studied another oxydes glass (LBG). We developped experimental set up allowing us to create and to characterize the anisotropy induced by thermal poling in LBG glass. The effects of laser UV nanosecond irradiations with the aim of writing waveguides are also studied. The opportunity to vary locally the refractive index and the structure of the glass, leads us to observe the behaviour of LBG glass under high pressures. The glass, densified in diamond anvil cell is studied in situ by Raman and X-rays absorption spectroscopies (XAS). We put forward a singular behaviour of this glass under pressure by Raman scattering : hysteresis curves, closed or opened are described, showing a non monotonous Raman shift of a band as a function of pressure. XAS measurements confirmed that a partiel irreversible germanium coordination number occured. If the applied pressure is high enough, structural modifications are permanent and steady at ambient pressure.

DISCIPLINE : Physique

MOTS-CLES

Verres d'oxydes, Optique non linéaire, Poling thermique, Irradiations laser nanosecondes, Spectroscopie Raman, Spectroscopie d'absorption des rayons X, Hautes pressions, Coordinence.

LABORATOIRE DE RECHERCHE : Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents- UMR 5620 CNRS/UCBL, Domaine scientifique de la Doua, Université Claude Bernard-Lyon 1, bâtiment Alfred Kastler, 10 rue André-Marie Ampère, 69622 Villeurbanne Cedex, France.